

Magneto-optische Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften von Graphen und Graphit durch sub-Terahertz-Spektroskopie

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

Vorgelegt von

Dominik Bloos

aus Esslingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. Joris van Slageren
Mitberichter:	Prof. Ph.D. Peer Fischer
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Dr. h.c. Guido Schmitz

Tag der mündlichen Prüfung: 28. März 2019

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom September 2014 bis Januar 2019 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart gefertigt.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit mit dem Titel „Magneto-optische Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften von Graphen und Graphit durch sub-Terahertz-Spektroskopie“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken wurden als solche kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den vielen sichtbaren und den unsichtbaren Menschen danken, welche zum Gelingen dieser Arbeit ihren Anteil beitrugen und damit den kooperativen Charakter der Wissenschaft schön zur Geltung bringen:

Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren herzlichen Dank für die intensive Betreuung, die gute Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die umfangreiche Hilfe mit Rat und Tat, auf welche man immer zählen konnte.

Auch ein herzliches Dankeschön Herrn Prof. Peer Fischer und Herrn Prof. Guido Schmitz für die Übernahme des Mitberichts und des Prüfungsvorsitzes.

Ebenso herzlichen Dank meinem Betreuer Dr. Petr Neugebauer für die gute Betreuung und die Überlassung der sehr interessanten Fragestellung.

Meinem Kooperationspartner Dr. Jan Kunc von der Karls-Universität Prag vielen Dank für die vielen Stunden der wertvollen Zeit, welche wir mit Messungen und vielen schönen Diskussionen über Physik verbrachten.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe van Slageren vielen Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Raphael Marx und Ing. Michal Kern für die stets freundliche Hilfe und gute Zusammenarbeit. Ein herzliches Dankeschön auch meinen Bachelor- und Master-Studenten Christina Abele, Louise Kaeswurm und Yannick Thiebes.

Den Mitarbeitern des U. S. Naval Research Laboratory und der George Mason University in Virginia, darunter A. Nath, R. L. Myers-Ward, K. Daniels, M. DeJarld und K. Gaskill vielen Dank für die herausragenden Graphenproben, die Raman- und Hall-Effektcharakterisierung und für die Herstellung des Hall-Elementes. Den Werkstätten des Institutes für Physikalische Chemie vielen Dank für die Herstellung der Probenhalter und die Hilfe bei elektrischen und mechanischen Fragestellungen. Monika Ubl vom Mikrostrukturlabor des 4. Physikalischen Instituts vielen Dank für die Reparatur der Hall-Elementkontakte.

Zu guter letzt sei noch die Feststellung erlaubt, dass wenn ich in dieser Arbeit etwas Neues sehen und über diese Welt lernen konnte, dann weil ich - frei nach Isaac Newton - auf den Schultern von Riesen stand! Damit auch ein herzliches Dankeschön den unzähligen Ungenannten, welche durch ihre Vorarbeiten oder auf die eine oder andere Weise ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abstract	X
1 Einleitung	1
2 Spektroskopie und elektrische Leitfähigkeit von 2D-Systemen	6
2.1 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie	6
2.2 Elektrische Leitfähigkeit	8
2.3 Bandstrukturen und effektive Massen	10
2.4 Landau-Niveaus und Schubnikow-de-Haas-Oszillationen	12
2.5 Schwache Lokalisierung	21
2.6 Elektronenspin- & Zyklotronresonanzen	22
2.7 Großflächige Materialeigenschaften	24
3 Proben und verwendete Messgeräte	27
3.1 Verwendete Messgeräte	27
3.2 Verzeichnis der Proben	28
4 Quasi-optische Magnetospektroskopie	31
4.1 Quasi-optische Übertragung von Strahlung	31
4.2 Beschreibung des Spektrometers	37
4.3 Reduzierung von Stehwellen in der Frequenzdomäne	42
4.4 2D-Magnetospektroskopiekarten	47
4.5 Fabry-Pérot-Resonator	50
4.6 Zusammenfassung	51
5 Magneto-optische Messungen an Monolagen- und Bilagengraphen	53
5.1 Einleitung und Motivation	53
5.2 Elektronische Eigenschaften von Graphen	54
5.3 Herstellung von Graphen	59
5.4 Raman Spektroskopie von Graphen	61
5.5 Magneto-optische Untersuchungen von quasi-freistehendem Monolagengraphen .	63
5.5.1 Experimenteller Aufbau und Probe	63

5.5.2	Magneto-optische Untersuchung des verwendeten Substrates	67
5.5.3	Vergleich von Hall-Elementmessungen mit Spektroskopie	67
5.5.4	Polarisierungsabhängigkeit	76
5.5.5	Frequenzabhängigkeit	79
5.6	Magneto-optische Untersuchung der Pufferlage	83
5.6.1	Probe	84
5.6.2	Schubnikow-de-Haas Oszillationen	85
5.6.3	Nicht-oszillatorisches Hintergrundsignal	88
5.7	Magneto-optische Untersuchung von Bilagengraphen	90
5.7.1	Probe	90
5.7.2	Schubnikow-de-Haas Oszillationen	93
5.7.3	Nicht-oszillatorisches Hintergrundsignal	94
5.8	Zusammenfassung	96
6	Magneto-optische Messungen an Graphit	99
6.1	Elektronische Eigenschaften von Graphit nahe der Fermi-Energie	100
6.2	Probenbeschreibung und Messbedingungen	104
6.3	sub-THz-Spektrum	105
6.3.1	Frequenzabhängigkeit der Quantenoszillationen	109
6.3.2	Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationen	112
6.4	Zusammenfassung	113
7	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	120
A	Anhang	i
A.1	Datenverarbeitung und Magnetfeld-Hysterese	i
A.2	Messprogramm	iii

Abkürzungsverzeichnis

AFM Rasterkraftmikroskop (engl. „atomic force microscope“)

arb. u. willkürliche Einheit (engl. „arbitrary unit“)

BF Pufferlage (engl. „buffer“)

BLG Bilagengraphen

CVD Chemische Gasphasenabscheidung (engl. „chemical vapor deposition“)

CW Dauerstrich (engl. „continous wave“)

db Nicht abgesättigte Bindung (engl. „dangling bond“)

DC Gleichspannung (engl. „direct current“)

dHvA de-Haas-van-Alphen

DOS Zustandsdichte (engl. „density of states“)

ESR Elektronenspinresonanz

FFT Schnelle Fourier-Transformation (engl. „fast Fourier transformation“)

HEM Hall-Elementmessung

HOPG „highly ordered pyrolytic graphite“

LASER „light amplification by stimulated emission of radiation“

LK Lifshitz-Kosewicz

LL Landau-Niveau (engl. „Landau level“)

MLG Monolagengraphen

PID Proportional-Integral-Differential

PL Parish und Littlewood

QFBLG Quasi-freistehendes Bilagengraphen

QFMLG Quasi-freistehendes Monolagengraphen

SdH Schubnikow-de-Haas

SWM Slonczewski, Weiss und McClure

TEMPOL 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl

VTI Kryostat (engl. „variable temperature insert“)

ZBD „zero-bias detector“

ZR Zyklotronresonanz

Abstract

Since its discovery by Isaac Newton in the 17th century spectroscopy has become a valuable and versatile tool for scientific research. The aim of this thesis is to contribute to the development and application of continuous-wave(CW)-sub-THz spectroscopy in graphene and graphite systems. Motivated by the measurement of cyclotron resonances of weakly coupled graphene on graphite with record mobilities of $\mu \approx 10\,000\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ measured on a spectrometer similar to the one used in this work [1], the application of sub-THz spectroscopy was extended to measurements of natural and artificial graphite, as well as various man-made graphene samples to investigate the electrical transport properties of these materials in the sub-THz range. For example, the roadmap of graphene applications names graphene-based transistors and photodetectors as candidates to compete against Si and Ge in these applications in the twenties or thirties of this century. Si and Ge could be even replaced if high quality graphene can be produced in reliable ways (that means charge carrier mobilities of $\mu > 20\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ must be reliably achievable) [2]. In addition, the production must be compatible with processes in modern semiconductor technology and it must be possible to produce graphene on a large scale (wafer size) with homogeneous properties. Hence the determination of the homogeneity of the electrical transport properties plays a key role for electronic applications. To this end, in this Thesis, magneto-optical sub-THz spectroscopy was applied to study the electrical transport properties of graphene and graphite providing insight into the mobility-limiting criteria of the production of graphene.

To assess the potential of magneto-optical methods, the applicability of well-known models of the magneto-conductivity in the intra-level limit in the sub-THz frequency range is investigated. Additionally it was investigated whether the various phenomena of electrical transport properties in the quantum limit are visible. Measurements in the quantum limit offer the advantage of being able to measure both, classical transport properties and the lifetime of the quantum states, where the latter is the more important property in nanoelectronic applications. Beyond these questions, this Thesis also presents improvements of the sub-THz spectrometer itself. Traditionally, measurements of CW-sub-THz-spectroscopy are performed by sweeping the magnetic field at a constant frequency. However sweeping the frequency instead provides some advantages. Among others, the measurements are much faster, which means that spectra can be recorded in a much shorter time. It has already been shown that unwanted standing waves in the system lead to a reduction in the quality of spectra in the frequency domain, which is a potential disadvantage of frequency-swept methods [3]. In this Thesis, the spectrometer

was improved to suppress standing waves and the latter were further investigated. The final contribution to the improvement of the spectrometer was the investigation of the quality factor of a quasi-optical Fabry-Pérot-resonator designed for the spectrometer by Dr. Petr Neugebauer [4].

The most important results of this thesis are summarized below and the contribution to the scientific progress is shown. The results are divided into three parts. In the first part the work on improvement of the spectrometer is presented. Subsequently, the application of sub-THz spectroscopy to graphene and in the last part the application to graphite is demonstrated.

To improve measurements in the frequency domain, an additional quasi-optical isolator was introduced into the detector arm of the spectrometer with the aim to reduce standing waves in the system. This significantly increased the quality of spectra measured in the frequency domain. To assess the improvement, electron spin resonance (ESR) spectra of the model system ^{14}N -TEMPO were measured. It was found that the signal-to-standing-wave ratio improved by an order of magnitude. The reduction of standing waves in the system was an important step to enable measurements of 2D-(field/frequency)maps of spectroscopic signals. Using a sample of ^{14}N -TEMPO the possibility to obtain the accessible spectroscopic information in a 2D-map measured in a much shorter timescale than a comparable field domain measurement was demonstrated. Spectra resulting from extraction from a 2D-map were compared to conventionally measured spectra and no significant differences were found. This fact underlines the suitability of using 2D-maps to obtain spectroscopic information and the possibility to record 2D-maps in a wide range of frequencies has already led to a first publication [5]. In addition, the reduction of standing waves in the system was an essential step in the further development of CW-sub-THz-spectroscopy towards rapid-scan-spectroscopy, which can be used to access the dynamic properties of spin systems. Based on the results of this work, the first scientific results have already been achieved [6]. Finally the Fabry-Pérot resonator developed for the spectrometer by Dr. Petr Neugebauer was examined and showed an increase of signal intensity by an order of magnitude. This is state of the art [7].

In the second part of the thesis the application of magneto-optical sub-THz spectroscopy to the investigation of the electrical transport properties of the new 2D material graphene was demonstrated. In this work, the combination of a powerful magnet (15 T) with the possibility to reach low temperatures (down to 1.5 K) led to the first direct spectroscopic measurement of Shubnikov-de-Haas oscillations in graphene and the first systematic investigations in the CW-sub-THz-range of the magneto-optical properties of graphene in the quantum limit.

The transport properties of intercalated quasi-free-standing monolayer graphene, as well as a buffer layer sample consisting of graphitic sp^3 -carbon with presence of strongly coupled monolayer graphene here and there and intercalated quasi-free-standing bilayer graphene were explored. It was possible to detect many well-known electrical transport phenomena, including quantum oscillations (such as Shubnikov-de Haas oscillations), weak (anti) localization and in addition to the classical magneto-conductivity signatures of linear magneto-conductivity. Simultaneous measurements of sub-THz spectroscopy and Hall-bar measurements of Shubnikov-de

Haas oscillations have shown that contact measurements of the transport properties (without correction methods) tend to over-estimate the mobilities, since these measurements are preferentially sensitive to conductive channels between the contacts. In particular, this happens in systems with high anisotropy of the transport properties. Since the DC condition $\omega\tau \ll 1$, where ω is the angular frequency of the electromagnetic radiation and τ is the scattering time, is still valid in these spectroscopic measurements, the measured data can be directly compared to DC properties. The quantum mobility μ_q obtained by Hall-bar measurements showed values about twice as large as the values determined by spectroscopy. The measured quantity in spectroscopy is the conductivity and not the resistivity, which is the reason why not only the quantum mobility, but also the transport mobility μ_t plays a role. To obtain a reasonable quantity for comparison purposes, in the case of spectroscopic measurements the assumption $\mu_q = \mu_t$ was made to determine the upper limit of quantum mobility. Therefore sub-THz spectroscopy is a valuable tool for the critical determination of transport properties, especially on large scales.

The classical non-oscillatory background of the spectra can be very well described by a Drude-Lorentz model using an effective transport mobility. The effective transport mobility showed smaller values than the quantum mobility, while theoretical only $\mu_q < \mu_t$ is allowed. The non-oscillatory contributions to the background signal are therefore apparently more complex than assumed in current theories. Since the spectroscopic signal originates from the entire sample (and the environment), it can be assumed that not only graphene contributes to the electrical conductivity, but also the surroundings. Nevertheless, the effective transport mobility is a factor that correlates with transport mobility and is therefore suitable for comparison purposes in terms of sample quality. The application of the DC models for the weak (anti) localization showed similar problems. It was not possible to properly describe the data by this model. It remains an open question to what extent the buffer layer below the measured graphene samples contributes to the measured signal. The broadband sub-THz-spectrometer also allowed performing a measurement of the frequency dependence of the Shubnikov-de Haas oscillations for the various graphene systems. Depending on the interaction between graphene and substrate, irradiation by sub-THz radiation leads to hot charge carriers. This must be taken into account while determining the electrical transport properties by spectroscopy. Nonetheless it also provides interesting information for the application of these systems at very high frequencies. In addition, an orientation-dependent measurement was carried out by utilizing the linear polarization of the radiation, which is very difficult to perform with contact methods: sub-THz spectroscopy was used to determine the influence of the terraces and edges of the SiC substrate on the transport properties of the graphene. As one would expect, the effective transport mobility in the direction of the terraces showed higher values than perpendicular to the terraces. For the quantum mobility the picture was not quite clear, but also the validity of the assumption $\mu_q = \mu_t$ is questionable here. Since the terraces in SiC should show a larger influence on the transport mobility than on the quantum mobility, it is most likely also the modulation of the ratio μ_t/μ_q , which is the measured quantity. Determining the influence of

the terraces using the contact method is a difficult and time-consuming task [8]. In addition, it was possible to show successful sub-THz measurements of a fragmented conductive surface in a buffer layer graphene system. Here it was demonstrated that already graphene partially grown on the terraces gives rise to Shubnikov-de Haas oscillations. This is a measurement which is not possible by contact methods without microscopic determination of conductive areas in advance. In quasi-free-standing bilayer graphene a transition from classical magneto-conductivity to a linear one was found in accordance with predictions of the model developed by Parish und Littlewood [9, 10].

In the last part of the thesis, the application of the sub-THz spectroscopy to graphite was demonstrated. Here the investigation of a system entering the ($\omega\tau = 1$)-limit of the DC approximation is possible. The measurements showed a clear deviation from the intra-level dominated DC transport properties. At the point when the frequencies of the electromagnetic wave become large enough to excite transitions between different Landau-levels, for example cyclotron resonances (ZR) can be detected. Cyclotron Resonances are not covered by the models used for electrical conductivity in the DC-limit, but effective masses and scattering times can be extracted from them. However, the cyclotron properties are only partially comparable to transport properties, since electron-electron interactions have a different influence in systems with parabolic band structures [11, 12]. While a quantitative description was not possible in this thesis, the influence of the ($\omega\tau = 1$)-limit was phenomenologically demonstrated in the obtained spectra. From a comparison of cyclotron resonances with the presence of quantum oscillations in graphite it was possible to draw the conclusion, that gaseous adsorbates, such as oxygen or water, introduce Coulomb scattering and thus lead to weaker quantum oscillations.

In summary, contributions to the improvement of the sub-THz spectrometer were presented in this thesis and the useful application of sub-THz spectroscopy at low temperatures and high magnetic fields for the contactless determination of the electrical transport properties of graphene in the quantum limit could be successfully demonstrated. Sub-THz spectroscopy is thus a fast and simple method for determining the transport properties of 2D systems. The power of spectroscopy is particularly evident in the determination of large scale electrical transport properties. This is a key requirement for improving the production of graphene in wafer scale with full area homogeneity of transport properties. In addition, this technique can be used to address measurements that would be difficult or impossible by using contacts.

In order to further improve the understanding of sub-THz spectroscopy and to clarify the open questions, the interaction between the electromagnetic radiation, the sample holders and graphene will need to be explored by calculations and simulations. In particular, the clarification of contributions to the effective transport mobility is of vital interest, since the independent determination of transport and quantum mobility in a measurement is a powerful tool for investigating scattering in the studied systems. In addition, the validity of the equations used for DC measurements on homogeneous systems has to be critically examined, both with regard to the frequency response and with regard to the influence of inhomogeneities. For this purpose, further spectroscopic measurements on different graphene systems are necessary in order to

achieve a sufficiently large statistical basis, which allows precise and robust conclusions.

Spectroscopy also allows contactless recording of spatially resolved maps of electrical transport properties. A microscope in the sub-THz range would thus provide valuable information for basic physical research and the production of graphene, in particular in combination with other microscopic methods. At the moment sub-THz spectroscopy is used to work on improving manufacturing processes in collaboration with research groups which are producing graphene. However, due to the heating of the charge carriers by the radiation, it is more advantageous to operate at the lowest possible frequencies in order to measure the electrical transport properties. It should be noted, that the application of the presented sub-THz spectroscopy is not limited to graphene but can generally be applied to 2D systems. Thus, sub-THz spectroscopy is a valuable addition to the repertoire of measurement techniques and can advance the growth of graphene and other 2D materials on a wafer scale and the development of future nanoelectronics.

Kapitel 1

Einleitung

Spektroskopie bei sub-Terahertz (THz)-Frequenzen ist ein Teilgebiet der Spektroskopie in welchem über viele naturwissenschaftliche Fachbereiche hinweg, wertvolle Einsichten in unsere Welt gewonnen werden. Die Bandbreite reicht von der Astronomie, beispielsweise bei der Erforschung von Molekülen im interstellaren Medium - und man erinnere sich an die poetischen Worte Carl Sagens: „Wir alle bestehen aus Sternenstaub!“- über die Biologie, bei der Erforschung der Struktur und Dynamik von Proteinen und Desoxyribonukleinsäure (DNS), der Chemie, bei der Untersuchung der Struktur von Verbindungen und Festkörpern, bis zur (Festkörper-)Physik bei der Untersuchung von Bandstrukturen und elektronischen Eigenschaften von Systemen. Landläufig werden die großen Fragen der Physik wohl eher in der Astronomie oder der Teilchenphysik gesucht. Gibt es bewohnbare Planeten außer dem unseren? Was ist die Natur der Gravitation? Was ist die Natur der dunklen Energie? Was ist die Natur von Higgs-Bosonen und was ist die Physik bei extrem hohen Energien? Zwar weniger präsent in der Wahrnehmung, kann aber gerade auch die Festkörperphysik mit der Entdeckung faszinierender, physikalischer Phänomene glänzen. Erinnert sei an die Entdeckung der Supraleitung (auch bei hohen Temperaturen) oder die Entdeckung von 2D-Materialien und topologischer Isolatoren. Darüber hinaus haben letztgenannte Phänomene auch einen gewaltigen, praktischen Nutzen, z. B. in der Vision effizienterer, kohlenstoffbasierter Elektronik. Damit erheben sie sich über die reine Grundlagenforschung und versprechen ihren Teil zur Lösung der gegenwärtigen Probleme der Menschheit beizutragen.

Mit einigem Recht vermag Graphen als der Prototyp der Klasse der 2D-Materialien genannt werden. Wenngleich wohl schon jeder, der jemals mit einem Bleistift aus Graphit geschrieben hat, insgeheim Graphen isoliert hat, und die physikalischen Eigenschaften des Graphen schon lange bekannt waren, gelang die reproduzierbare Isolierung und der Nachweis erst 2004 durch Novoselov und Geim, was 2010 mit dem Nobelpreis für Physik honoriert wurde [13]. Während wohl schon die meisten der fundamentalen Eigenschaften von Graphen anhand mikrometergroßer Flocken untersucht und entdeckt worden sind, besteht weiterhin ein Bedarf an großflächigem Graphen für industrielle Anwendungen [2]. Für Anwendungen in der Elektronik oder in elektro-optischen Bauteilen ist dabei eine genügend gute Flächenhomogenität der elektrischen Transporteigenschaften in Wafermaßstäben (cm^2) sicher zu stellen. Zum gegenwärtigen Stand

der Forschung bedeutet dies, dass die Produktionsverfahren für Graphen verbessert werden müssen. Hier vermag sub-THz-Spektroskopie eine wertvolle Rolle zu spielen. Wenn die verwendeten Frequenzen der zur Anregung benutzten elektromagnetischen Strahlung gering genug sind, damit keine Interband-Übergänge angeregt werden, können über Intraband-Übergänge direkt die elektrischen Transporteigenschaften gemessen werden. Konventionell werden elektrische Transporteigenschaften mit Kontaktverfahren, wie Hall-Element- oder Feldeffektmessungen, bestimmt.

Spektroskopische Verfahren haben gegenüber Kontaktverfahren aber einige Vorteile. So sind sie beispielsweise nicht-invasiv und können zudem sehr schnell durchgeführt werden, da auf jegliche Zusatzarbeit zur Messung wie z. B. die Präparation von zuverlässigen Kontakten, verzichtet werden kann. Dies führt nicht nur zu einer deutlichen Beschleunigung und Vereinfachung der Probenvorbereitung, sondern es besteht überdies auch nicht die Gefahr, dass die zu untersuchende Probe beispielsweise durch Photoresist, welches in lithographische Verfahren verwendet wird, verunreinigt und die intrinsischen Transporteigenschaften verändert werden [14]. Ein unbedingter Vorteil ist auch, dass die untersuchten Proben für andere Experimente oder zur Produktion von Bauelementen verwendet werden können, sich das Verfahren also zur Probencharakterisierung eignet. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Graphen von großem Interesse, da auf nicht-invasive Weise, einfach und schnell, die elektrischen Transporteigenschaften einer Probe bestimmt werden können. Dies ermöglicht eine Rückmeldung zur Verbesserung der Produktionsprozesse und stellt außerdem eine Möglichkeit zur Qualitätssicherung der erhaltenen Proben dar. Während die sub-THz-Spektroskopie in der Zeitdomäne in den letzten Jahren schon mit einigen Erfolgen aufwarten konnte, wie beispielsweise der Messung orts aufgelöster Karten der elektrischen Transporteigenschaften in Graphenproben (z. B. [15, 16]) ist die Anwendung der Dauerstrich-sub-THz-Spektroskopie weniger gut entwickelt. Die Anwendung von Dauerstrichspektroskopie verfügt dabei gegenüber Messungen in der Zeitdomäne über komplementäre Vorteile, da sie nur die statischen, spektroskopischen Eigenschaften misst, was auf der einen Seite bei genügend geringen Frequenzen eine direkte Vergleichbarkeit mit physikalisch viel besser verstandenen DC-Eigenschaften möglich macht, als auch auf der anderen Seite die physikalische Modellierung der Ergebnisse vereinfacht und damit genauer und zuverlässiger macht. Auch sind spektroskopisch Untersuchungen möglich die mit Kontaktverfahren nicht oder nur schwer durchführbar sind, wie beispielsweise das bereits erwähnte Erstellen orts aufgelöster, zweidimensionaler Karten der Leitfähigkeit, das Messen von Anisotropien in der Leitfähigkeit oder die Messung nicht geschlossener Flächen. Insbesondere das Erstellen von orts aufgelösten Karten der elektrischen Leitfähigkeit ist gerade bei der Probenherstellung von besonderem Interesse, da auf diese Weise Inhomogenitäten in einer Probe aufgespürt und untersucht werden können.

Erreichen die Frequenzen der elektro-magnetischen Strahlung die $(\omega\tau = 1)$ -Grenze, ist die DC-Näherung nicht mehr gültig und im Quantenlimit $(\omega_c\tau > 1)$ ist der elektrische Transport nicht nur durch Intra- sondern auch immer mehr durch Interniveau-Übergänge geprägt. Hier ist ω die Kreisfrequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle, ω_c die Zyklotronfrequenz der

Ladungsträger und τ die Streuzeit der Ladungsträger. In 2D-Materialien und -Systemen wird diese Grenze aufgrund der hohen Ladungsträgermobilitäten¹ schnell erreicht. Für die Entwicklung von elektronischen Hochfrequenzbauteilen, wie beispielsweise opto-elektronischen Mixern für die Hochgeschwindigkeitskommunikation, um nur ein Beispiel zu nennen [18], ist das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Bereich deshalb von großem Interesse. Das Interesse teilt auch die Grundlagenforschung, so lassen sich im Magnetfeld Zyklotronresonanzen (ZR) anregen, woraus sich effektive Massen und Lebensdauern der Ladungsträgerzustände bestimmen lassen, wenn die Frequenzen groß genug sind [19]. Allerdings sind die bestimmten Eigenschaften bei parabolischen Bandstrukturen nur bedingt mit Eigenschaften aus Messungen der elektrischen Transporteigenschaften zu vergleichen, da Elektron-Elektron-Wechselwirkungen nach Kohn's Theorem einen unterschiedlichen Einfluss auf die Lebensdauern in beiden Methoden haben [11, 12, 20]. Messungen mit hinreichend hohen Frequenzen bieten außerdem die Möglichkeit wegen des Skin-Effekts² insbesondere Oberflächenschichten von Materialien anzusprechen, was beispielsweise bei der Untersuchung topologischer Isolatoren und topologischer Oberflächenzustände vorteilhaft ist.

Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist einen Beitrag zur Entwicklung und Anwendung der Dauerstrich(CW)-sub-THz-Spektroskopie in den Systemen Graphen und Graphit zu leisten. Angetrieben durch die Messung von Zyklotronresonanzen von schwach gekoppeltem Graphen mit Rekordmobilitäten von $\mu \approx 10\,000\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf Graphit an einem Spektrometer, ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten [1], wurde die Anwendung der sub-THz-Spektroskopie ausgeweitet auf Messungen von Graphit und verschiedenen künstlich hergestellten Graphenproben, um die elektrischen Transporteigenschaften dieser Materialien im sub-THz-Bereich zu untersuchen. Die „Roadmap“ der industriell greifbaren Graphenapplikationen nennt beispielsweise Transistoren oder Photodetektoren als potentielle Kandidaten mit Si und Ge in diesen Anwendungen schon in den zwanziger bis dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts zu konkurrieren und sogar zu ersetzen, falls hochqualitatives Graphen auf zuverlässigen Wegen hergestellt werden kann (d. h. Ladungsträgermobilitäten von $\mu > 20\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ müssen zuverlässig erreichbar sein) [2]. Zudem müssen die Produktionsverfahren kompatibel zu Prozessen in der modernen Halbleitertechnik sein und in der Lage sein Graphen auf großen Skalen (Wafermaßstab) mit homogenen Eigenschaften herzustellen. Die Bestimmung der Homogenität der elektrischen Transporteigenschaften kommt hierbei für elektronische Anwendungen eine Schlüsselrolle zu. Daher wird in dieser Arbeit der Frage nachgegangen inwieweit magneto-optische sub-THz-Spektroskopie geeignet ist, einen wertvollen Beitrag zur Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften von Graphen und Graphit zu leisten und Einsichten in die mobilitätslimitierenden Kriterien der Graphenherstellung zu bieten. Hierzu soll untersucht werden ob die Anwendbarkeit bekannt-

¹Zum Vergleich: in Graphen sind schwach temperaturabhängige Mobilitäten von $> 10^7\text{ cm}^2/\text{Vs}$ möglich [1], während die stark temperaturabhängige Mobilität für Elektronen in Si Werte von $> 10^4\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 90 K erreicht [17].

²Skin-Effekt ist der Name für das Phänomen, dass aufgrund der Dämpfung des elektromagnetischen Feldes in Materialien mit hoher Leitfähigkeit, die Stromdichte für hohe Frequenzen auf die Oberfläche des Leiters konzentriert wird.

ter Modelle der elektrischen Magnetleitfähigkeit im Intraniveau-Limit in diesem Frequenzbereich gegeben ist und ob die verschiedenen Phänomene der elektrischen Transporteigenschaften im Quantenlimit in diesem Frequenzbereich sichtbar sind bzw. der Bereich des elektrischen Intraniveau-Transports bereits verlassen wird. Messungen im Quantenlimit bieten hierbei den Vorteil nicht nur klassische Transporteigenschaften messen zu können, sondern darüber hinaus auch die für nanoelektronische Zwecke wichtigere Lebenszeit der Quantenzustände. Das Quantenlimit kann bei den in Graphen erreichbaren Mobilitäten schon im Erdmagnetfeld auftreten [1]. Für ein repräsentatives Beispiel werden die spektroskopisch erhaltenen Daten mit einer simultan gemessenen DC-Hall-Elementmessung verglichen. Unverständene Aspekte in den Ergebnissen der Dauerstrich-sub-THz-Spektroskopie werden zur Diskussion gestellt. Über die festkörperphysikalischen Fragen hinaus werden in dieser Arbeit auch Verbesserungen des sub-THz-Spektrometers vorgestellt. Werden traditionell Messungen der CW-sub-THz-Spektroskopie bei konstanter Frequenz und durchstimmbarem Magnetfeld durchgeführt, bietet die Fixierung des Magnetfeldes und die Veränderung der Frequenz einige Vorteile. Unter anderem sind die Messungen wesentlich schneller, was bedeutet, dass sich Spektren in wesentlich kürzerer Zeit aufnehmen lassen. Es wurde schon in der Diplomarbeit des Autors gezeigt, dass unerwünschte Stehwellen im System zu einer Reduzierung der Qualität von Spektren in der Frequenzdomäne führen [3]. In dieser Arbeit wird die in der Diplomarbeit aufgezeigte Lösung des Problems in die Tat umgesetzt und das Stehwellenmuster im System weiter untersucht. Als letzter Beitrag zur Verbesserung des Spektrometers wird untersucht, inwieweit ein eigens designeder und entworfener Fabry-Pérot-Resonator das von einer Probe resultierende Signal zu verbessern vermag.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Hintergründe der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie und der elektrischen Leitfähigkeit, insbesondere deren Quantenphänomene bei tiefen Temperaturen und im Magnetfeld, eingeführt. Außerdem enthält dieses Kapitel eine Kurzeinführung in die ESR-Spektroskopie. Im sich anschließenden Kapitel 3 werden die für diese Arbeit wichtigen Proben und Messgeräte vorgestellt. Der Ergebnisteil der Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil, Kapitel 4, wird das quasi-optische Spektrometer und die in dieser Arbeit geleisteten Verbesserungen daran vorgestellt. Daran schließen sich die magneto-optischen Untersuchungen an Graphensystemen in Kapitel 5 an. Zunächst wird hier in die besonderen elektronischen und elektrischen Eigenschaften von Graphen eingeführt und außerdem ein Kurzüberblick über die Herstellung und die Raman-Spektroskopie von Graphen gegeben, wobei letztere zur Probencharakterisierung verwendet wurde. Daran anschließend werden die Ergebnisse eines Vergleichs simultan gemessener spektroskopischer Schubnikow-de-Haas-Oszillationen mit Oszillationen, gemessen durch ein Hall-Element diskutiert. Die Ergebnisse von frequenz-, polarisations- und temperaturabhängigen Messungen werden vorgestellt. Anhand der Messungen von Pufferlagen- und Bilagengraphensystemen wird demonstriert, dass durch spektroskopische Messungen alle Phänomene der elektrischen Leitfähigkeit zugänglich sind, welche auch durch Kontaktverfahren

gefunden werden können und zusätzlich werden Messungen demonstriert, welche auf spektroskopischem Wege wesentlich einfacher und genauer durchzuführen sind. Namentlich sind dies Messungen der Anisotropie der Transporteigenschaften und die Messung nicht geschlossener leitfähiger Flächen. Zum Abschluss werden im letzten Teil, Kapitel 6, die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung von Graphit nahe der ($\omega\tau = 1$)-Grenze vorgestellt, an welchem die DC-Näherung seine Gültigkeit verliert. Hierzu werden nach einer kurzen Einführung in die elektrischen und elektronischen Besonderheiten des Graphits Messungen der magneto-optischen Absorptionseigenschaften unter verschiedenen Bedingungen vorgestellt.

Kapitel 2

Spektroskopie und elektrische Leitfähigkeit von 2D-Systemen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die spektroskopischen Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften von zweidimensionalen Systemen, mit einem besonderen Augenmerk auf das 2D-Material Graphen, erläutert. Zunächst wird einführend die allgemeine Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie betrachtet (Kapitel 2.1), welche in der Hauptsache [21] folgt. Sich daran anschließend wird die elektrische Leitfähigkeit eingeführt (Kapitel 2.2) und Bandstrukturen und spektroskopische Übergänge besprochen (Kapitel 2.3). Nun werden die in die dieser Arbeit maßgeblichen Phänomene der Oszillationen im elektrischen Längstransport eingeführt (Kapitel 2.4), welche in den Kapiteln 5 & 6 hauptsächlich untersucht werden. Zudem werden für diese Arbeit weniger wichtige, aber dennoch sichtbare Phänomene in den sub-THz-Spektren, wie schwache Lokalisierung (Kapitel 2.5) und Zyklotronresonanzen (ZR, Kapitel 2.6) eingeführt, welche sowohl in Graphen als auch Graphit auftreten. Zusammen mit den ZR wird auch auf das in den quasi-optischen Mikrowellenmessungen nicht elektrisch, sondern magnetisch zu verstehende Phänomen der Elektronenspinresonanz (ESR) eingegangen. ESR an ^{14}N -TEMPOL wird in Kapitel 4.2 zur Charakterisierung der Änderungen am Spektrometer verwendet, zudem sind in den sub-THz-Spektren bisweilen ESR-Signale zu finden. Abschließend werden Phänomene in der Leitfähigkeit näher beleuchtet, welche sich in großflächigen Systemen zeigen (Kapitel 2.7). Dies ist von Wichtigkeit beim Verständnis von Abweichungen der Erwartungen an die spektroskopisch bestimmten Messwerte in den Kapiteln 5 & 6, insbesondere aber für Kapitel 5.7.3. Soweit nicht anders vermerkt, folgt diese Einführung dem Lehrbuch „Festkörperphysik“ von S. Hunklinger [22].

2.1 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie

Eine elektromagnetische Welle, welche auf ein Material mit der Leitfähigkeit σ einwirkt, erzeugt durch die elektrische Feldstärke E der Welle einen Strom j im Material. Freie Leitungselektro-

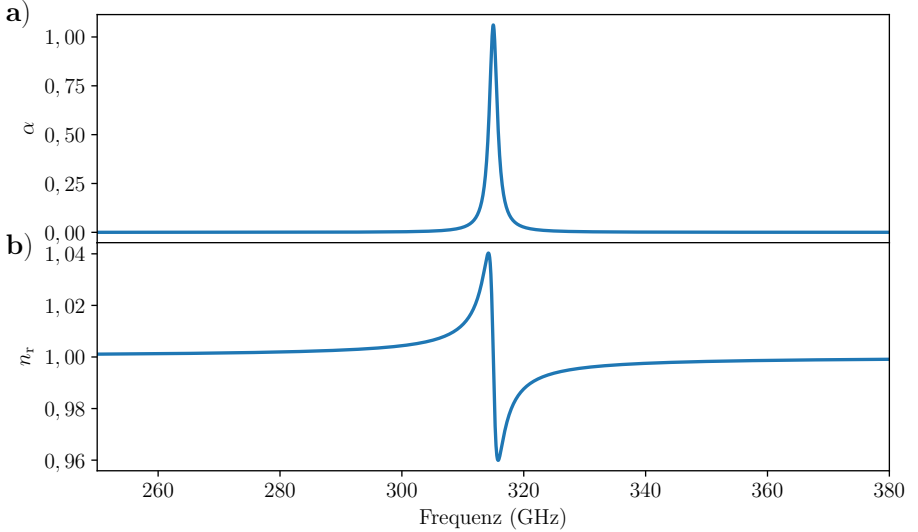


Abbildung 2.1: a) Die Absorption eines Systems: Berechneter Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega) = 2k_0\kappa(\omega)$ einer Absorption bei 315 GHz. b) Die Dispersion eines Systems: zu a) korrespondierender Realteil des Brechungsindex $n_r(\omega)$.

nen, deren Rückstellkraft im Gegensatz zu den gebundenen Atomelektronen vernachlässigbar ist, liefern bei genügend hohen Frequenzen den Hauptteil zum komplexen Brechungsindex

$$n = n_r - i\kappa. \quad (2.1)$$

Der Realteil des Brechungsindex n_r beschreibt die Phasenverzögerung einer Welle beim Durchgang durch das Medium, während der Imaginärteil κ die Absorption des Materials beschreibt. Der komplexe Brechungsindex steht mit der Permeabilität μ und der Permittivität ε in folgendem Zusammenhang

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu}. \quad (2.2)$$

Die Permittivität und die Permeabilität sind hierbei ein Maß für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische bzw. magnetische Felder. Während die durch eine ESR ausgelöste Änderung der Permeabilität des untersuchten Materials Grund für eine Absorptionsresonanz ist, kann in nichtmagnetischen leitenden Materialien $\mu = 1$ gesetzt werden. Die Brechzahl vereinfacht sich dann zu $n \approx \sqrt{\varepsilon}$ und beschreibt lediglich die elektrischen Eigenschaften des Materials. Findet eine Absorption statt erfährt die Intensität I gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes die Abnahme

$$I = I_0 \exp(-\alpha\Delta z), \quad (2.3)$$

wobei I_0 die Intensität vor der Absorption ist, Δz die zurückgelegte Strecke im Material und α den Absorptionskoeffizienten, welcher mit $\alpha = 2k_0\kappa$ in Beziehung steht, wobei $k_0 = \omega/c$ ist

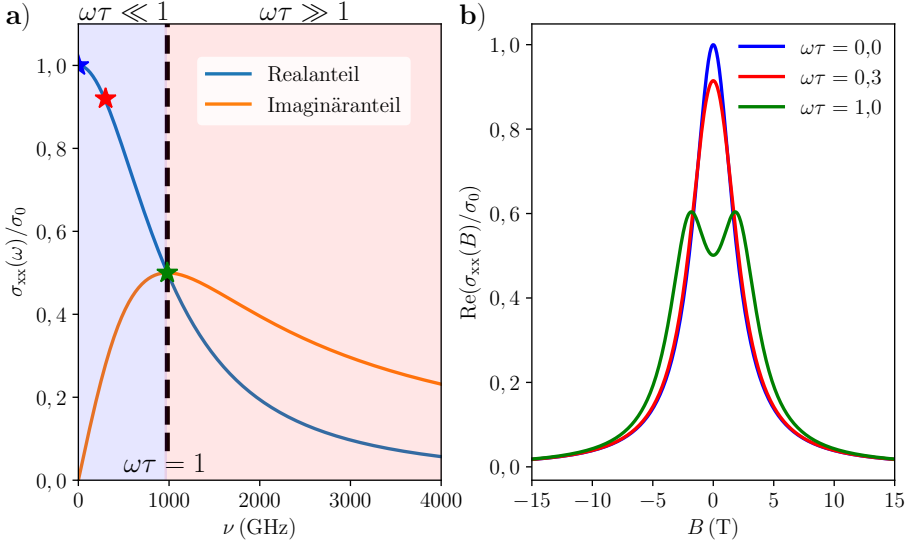


Abbildung 2.2: a) Die frequenzabhängige und komplexe longitudinale Leitfähigkeit $\sigma_{xx}(\omega)$ eines Systems nach Gleichung 2.5, für $m_{\text{eff}} = 0,057m_e$, $\mu = 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $B = 0 \text{ T}$. Der Bereich $\omega\tau \ll 1$, in welchem der Realteil der Leitfähigkeit dominiert, ist blau hinterlegt. Der Relaxationsbereich $\omega\tau \gg 1$ ist orange hinterlegt. Die drei mit Sternen hinterlegten Frequenzen wurden für die Berechnung der $\omega\tau$ für b) ausgewählt. b) Nach Gleichung 2.5 berechneter Realteil der longitudinalen Leitfähigkeit für verschiedene $\omega\tau$ über dem Magnetfeld.

und ω die Kreisfrequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle. Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit eines Materials kann der Zusammenhang

$$\begin{aligned}
 n_r^2 - \kappa^2 &= 1 - \frac{\text{Im}(\sigma)}{\omega\epsilon_0} = 1 - \frac{\text{Re}(\sigma)}{\epsilon_0/\tau} \\
 2n_r\kappa &= \frac{\text{Im}(\sigma)}{\epsilon_0\omega^2\tau} = \frac{\text{Re}(\sigma)}{\omega\epsilon_0}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

entwickelt werden [21]. Hier ist τ die Streuzeit der Ladungsträger und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials bestimmt also die Absorption eines leitenden, nichtmagnetischen Materials und daher eignen sich Absorptionsmessungen zur Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften.

2.2 Elektrische Leitfähigkeit

In diesem Unterkapitel werden die notwendigen Grundlagen zur elektrischen Leitfähigkeit von Materialien nach dem Drude-Lorentz-Modell eingeführt. Da in der sub-THz-Spektroskopie die longitudinale Leitfähigkeit σ_{xx} den dominierenden Anteil an der gemessenen Absorption ausmacht, wird im Folgenden darauf verzichtet, die transversale Leitfähigkeit σ_{xy} zu besprechen. Für Details hierzu sei auf die Literatur verwiesen [22]. Longitudinal und transversal sind im

Hinblick auf die Richtung des im Material induzierten elektrischen Feldes zu verstehen.

Im Drude-Lorentz Modell lässt sich für ein senkrecht zum 2D-System stehendes Magnetfeld der Leitfähigkeitstensor nach

$$\boldsymbol{\sigma}(\omega) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{(1 - i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\tau^2} \begin{pmatrix} 1 - i\omega\tau & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 - i\omega\tau \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

darstellen [23, 24], wobei in einem isotropen System $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$ gilt. Hier ist $\sigma_0 = ne\omega_c\tau/B$ die DC-Leitfähigkeit, τ die Streuzeit, $\omega_c = eB/m_{\text{eff}}$ die Zyklotronfrequenz und m_{eff} die effektive Masse der Ladungsträger (vgl. Kapitel 2.3). Im Fall kleiner Frequenzen $\omega\tau \ll 1$ vereinfacht sich der Tensor zu

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2\tau^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

also kann der Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 2.2 a), $\text{Im}(\sigma_{xx}) \ll \text{Re}(\sigma_{xx})$. Die ohmsche Dämpfung P_{Probe} des elektrischen Feldes durch die Wechselwirkung mit den Ladungsträgern einer untersuchten Probe vermag daher bei $\omega\tau \ll 1$ durch

$$P_{\text{Probe}} = \int_{V_{\text{Probe}}} (\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) dV_{\text{Probe}} = \text{Re}(\sigma_{xx}) \int_{V_{\text{Probe}}} \mathbf{E}^2 dV_{\text{Probe}} \quad (2.7)$$

beschrieben zu werden [25], wobei die Stromdichte $\mathbf{j} = \text{Re}(\sigma_{xx})\mathbf{E}$ verwendet wurde. \mathbf{E} ist der Tensor des durch die Strahlung auf die Probe wirkenden elektrischen Feldes. Die durch die Leitfähigkeit der Probe hervorgerufene Verlustleistung ist proportional zur longitudinalen Leitfähigkeit und damit kann für die absorbierte Mikrowellenleistung A in guter Näherung angenommen werden $A \propto \text{Re}(\sigma_{xx})$ [25, 26]. Das Verhalten der longitudinalen Leitfähigkeit nach Gleichung 2.5 ist in Abbildung 2.2 b für verschiedene Werte von $\omega\tau$ berechnet. Die longitudinale Leitfähigkeit fällt mit steigendem Magnetfeld ab, da die Ladungsträger aufgrund der auf sie wirkenden Lorentzkraft abgelenkt werden und damit weniger zum Ladungstransport beitragen. Selbst für Bereiche $\omega\tau \lesssim 1$ behält die Annahme in guter Näherung seine Gültigkeit. Erst bei $\omega\tau \approx 1$ kommt es zu signifikanten Abweichungen vom DC-Verhalten und die Leitfähigkeit zeigt ein Maximum bei endlichem magnetischem Feld.

In sub-THz-spektroskopischen Experimenten lässt sich der Tensor 2.6 unter der Bedingung $\omega\tau \ll 1$ und unter der Bedingung dass lediglich die longitudinale Leitfähigkeit detektiert wird weiter zu

$$A \propto \text{Re}(\sigma_{xx}) = \sigma_0 \frac{1}{1 + (\omega_c\tau)^2} = \frac{ne}{B} \frac{\omega_c\tau}{1 + (\omega_c\tau)^2} \quad (2.8)$$

vereinfachen, wobei $\sigma_0 = ne\omega_c\tau/B$ verwendet wurde.

Der zugehörige Widerstandstensor zu Tensor 2.6 ergibt sich durch Inversion des Leitfähigkeits-

tensors zu

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} = \boldsymbol{\sigma}^{-1} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau \\ -\omega_c \tau & 1 \end{pmatrix} = \frac{B}{ne} \begin{pmatrix} \frac{1}{\omega_c \tau} & 1 \\ -1 & \frac{1}{\omega_c \tau} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Auch hier gilt für ein isotropes System $\rho_{xx} = \rho_{yy}$ und $\rho_{yx} = -\rho_{xy}$. Für sehr kleine Werte von τ oder $B = 0$ T, also $\omega_c \tau \ll 1$ (vgl. Diskussion in Kapitel 2.4) und Abbildung 2.7), verschwinden die nicht-diagonalen Tensorelemente und es gilt die klassische Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Widerstand von $\rho_{xx} \propto \sigma_{xx}^{-1}$. Damit ergibt sich für den longitudinalen spezifischen Widerstand für geringe magnetische Felder

$$\rho_{xx} = \sigma_{xx}^{-1} = \frac{B}{ne} \frac{1}{\omega_c \tau} = \frac{m_{\text{eff}}}{ne^2 \tau} \quad (2.10)$$

und dieser ist damit im Gegensatz zur Magnetoleitfähigkeit nicht abhängig vom magnetischen Feld.

Im Bezug auf das magnetische Feld sind sowohl die longitudinale Leitfähigkeit nach Gleichung 2.8, als auch der spezifische Widerstand nach Gleichung 2.10 spiegelsymmetrisch. Bei Inhomogenitäten in der Leitfähigkeit können jedoch die longitudinalen und transversalen Beiträge nicht mehr sauber voneinander getrennt werden und liegen gemischt vor. Dies äußert sich zum Beispiel darin, dass das Maximum der Leitfähigkeit nicht mehr bei einem verschwindenden, sondern einem endlichen magnetischen Feld auftritt und der Magnetwiderstand keinen konstanten Wert mehr aufweist. Um die einzelnen Beiträge voneinander zu separieren, können Messungen nach folgender Gleichung symmetrisiert werden, um die longitudinalen Beiträge von den transversalen zu trennen [27]:

$$\rho_{xx}^{\text{sym}} = \frac{\rho_{xx}(B) + \rho_{xx}(-B)}{2}. \quad (2.11)$$

$$\sigma_{xx}^{\text{sym}} = \frac{\sigma_{xx}(B) + \sigma_{xx}(-B)}{2}. \quad (2.12)$$

Hierbei sind $\rho_{xx}(B)$ und $\sigma_{xx}(B)$ die Messdaten mit dem gemessenem Magnetfeld und $\rho_{xx}(-B)$ und $\sigma_{xx}(-B)$ die Messdaten mit invertiertem Magnetfeld.

2.3 Bandstrukturen und effektive Massen

Die Bandstruktur eines Systems beschreibt die möglichen Zustände von Ladungsträgern und damit die elektronische Struktur eines Systems. Sie ist damit ein zentrales Konzept zur Beschreibung vieler Materialeigenschaften wie der thermischen und optischen Eigenschaften und nicht zuletzt der elektrischen Leitfähigkeit. Die Bandstruktur ist die Dispersionsrelation der Elektronen im Gitterpotential des Festkörpers. Die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ eines quasi-freien Elektrons (d. h. das Gitterpotential ist $V_G \approx 0$) besitzt unter Annahme von Periodizität der

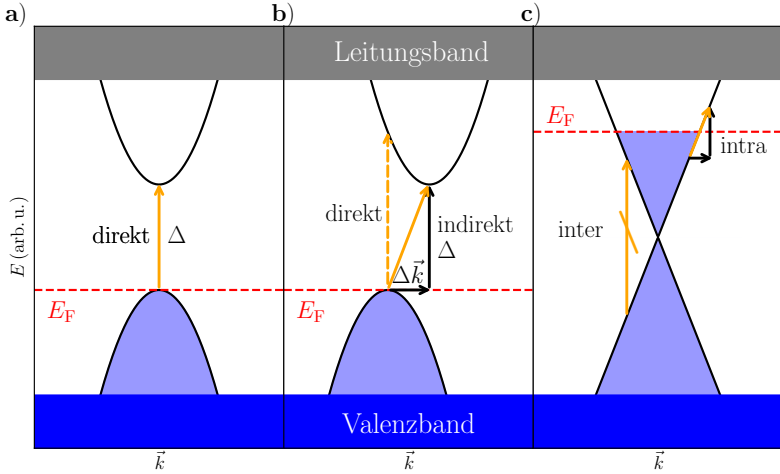


Abbildung 2.3: Valenz- und Leitungsbandern verschiedener Dispersionsrelationen (parabolisch und linear). Die Fermie-Energie ist jeweils rot eingezeichnet und die besetzten Zustände sind blau hinterlegt. a) Direkter Interbandübergang (orange) bei einer Bandlücke Δ . b) Indirekter Interbandübergang für Bänder, welche um $\Delta \vec{k}$ zueinander verschoben sind (orange). Der höherenergetische, direkte Bandübergang ist ebenso gezeigt (orange-gestrichelt). c) Intra- und Interbandübergänge in einem System ohne Bandlücke. Die Fermie-Energie liegt im Leitungsband. Direkte Übergänge sind nur für $E_{\text{Anregung}} > 2E_F$ möglich.

Eigenwerte folgende einfache Form:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad (2.13)$$

wobei \vec{k} der Wellenvektor und $m = m_e$ die Masse des Elektrons ist. Für den eindimensionalen Fall sind beispielhaft Dispersionsrelationen in Abbildung 2.3 a & b gezeigt. Kann das Gitterpotential nicht mehr vernachlässigt werden, kann im einfachsten Fall bei genügend geringen Energien dennoch die Näherung des quasi-freien Elektrons angenommen werden, wobei die Abweichung durch Einführung einer effektiven Masse m_{eff} ausgedrückt wird (beispielsweise im Bereich niedriger Ladungsträgerdichten und Hochsymmetriebereichen in Gruppe III–V oder Gruppe IV Halbleitern [24]). Die inverse, effektive Masse kann hier als zweite Ableitung der Dispersionsrelation definiert werden. Berücksichtigt man eine mögliche Anisotropie ergibt dies [22, 24]:

$$\frac{1}{m_{\text{eff},ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.14)$$

Die effektive Masse ist demnach eine Konstante, welche das korrespondierende Band beschreibt und nicht von Ladungsträgerdichten oder externen Feldern abhängt, sondern allein durch die Krümmung der Dispersionsrelation bestimmt wird.

Für eine lineare Dispersionsrelationen $E = v_F \hbar \vec{k} = v_F \vec{p}$ mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F und dem Impuls \vec{p} , wie beispielsweise in Graphen (vgl. Abbildung 2.3 c und Kapitel 5.2),

muss eine allgemeinere Definition der effektiven Masse verwendet werden [24, 28]. Wird der Ladungsträger als Wellenpaket betrachtet, führt dies zur Lösung

$$m_{\text{eff}} = \frac{\vec{p}}{dE/d\vec{p}} \quad (2.15)$$

Für eine lineare Dispersionsrelation ergibt sich damit $m_{\text{eff}} = \vec{p}/v_F = E/v_F^2$.

Die Zustände der Bandstruktur sind in einem System mit Ladungsträgern bis zur Fermi-Energie gefüllt. Energiebänder unterhalb der der Fermi-Energie werden in Halbleitern Valenz- und oberhalb Leitungsbänder genannt (vgl. Abbildung 2.3). Übergänge von Ladungsträgern sind zwischen den Bändern bei optischer und thermischer Anregung möglich. Liegen Valenz- und Leitungsband im Impulsraum an gleicher Stelle ist eine direkte Interbandanregung möglich, soweit die thermische oder optische Energie größer als die evtl. Bandlücke ist, also $E_{\text{Anregung}} > \Delta$ (Abbildung 2.3 a). Liegen die Bänder nicht direkt übereinander, sondern sind durch einen Wellenvektor $\Delta\vec{k}$ getrennt, muss nicht nur genügend Energie zur Anregung vorhanden sein, sondern muss auch eine zusätzliche Impulsübertragung erfolgen. Dies ist ein indirekter Bandübergang (Abbildung 2.3 b). Die Impulsübertragung kann beispielsweise durch Phononen erfolgen. Durch den zusätzlichen Einfluss der Phononen ist dieser sehr viel weniger wahrscheinlich als ein direkter $\Delta\vec{k} = 0$ Prozess. Direkte Anregungen sind auch hier weiterhin möglich, erfordern aber mehr Energie. Liegt die Fermi-Energie nicht zwischen zwei Bändern sind auch innerhalb eines Bandes Intradbandübergänge möglich (Abbildung 2.3 c). Diese sind bei sehr geringen Anregungsenergien für den Ladungstransport verantwortlich. Liegt die Fermi-Energie im Valenz- oder Leitungsband ergibt sich für direkte Anregungen noch eine weitere Einschränkung. Da direkte Übergänge nur von besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände erfolgen können, sind für Energien $E_{\text{Anregung}} < 2E_F$ Übergänge durch die sog. Fermi-Blockade nicht möglich. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Anregungsenergien ($0,3\text{meV} < E_{\text{Anregung}} < 2,5\text{meV}$, daher $E_{\text{Anregung}} \approx k_B T$) und Systemen ist durchweg der Fall von Intradbandübergängen realisiert, so dass direkte und indirekte Interbandübergänge keine Rolle spielen.

2.4 Landau-Niveaus und Schubnikov-de-Haas-Oszillationen

Ein freies Elektron läuft in einem äußerem Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft auf einer Kreisbahn. Wird ein freies Elektronengas einem Magnetfeld ausgesetzt quantisieren die Elektronenbahnen und bilden die sogenannten Landau-Niveaus. Für eine quantenmechanische Beschreibung kann die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar\nabla + e\vec{A} \right)^2 \psi = E\psi \quad (2.16)$$

mit dem Vektorpotenzial $\vec{A} = (0, xB, 0)$ verwendet werden, wenn das Magnetfeld senkrecht zum untersuchten 2D-System steht (z -Richtung). Mit dem Landau-Ansatz $\psi = \tilde{\psi}(x) \exp(-i(k_y y + k_z z))$ ergibt sich hieraus die Lösung für einen harmonischen Oszillator, dessen Eigenwerte aus

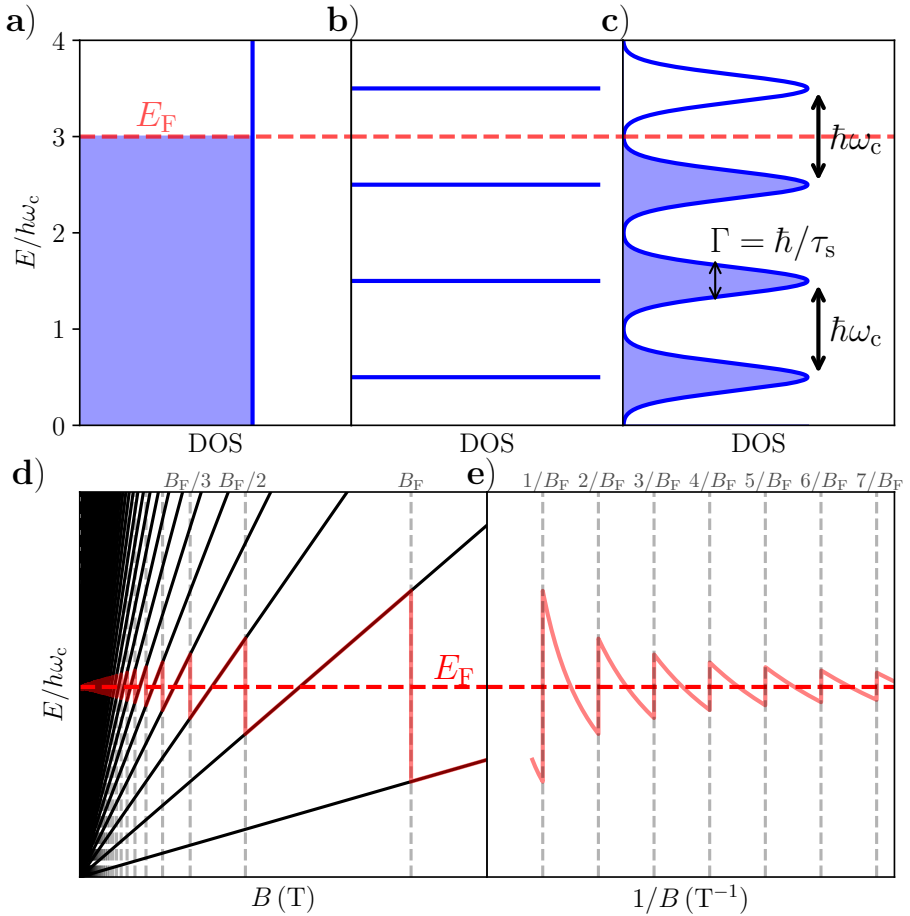


Abbildung 2.4: a-c) Energie eines zweidimensionalen Elektronengases mit parabolischer Bandstruktur über der Zustandsdichte. Die Fermi-Energie ist in rot eingezeichnet und besetzte Niveaus sind blau hinterlegt. Während die Zustandsdichte ohne äußeres Magnetfeld konstant ist (a), wird die Zustandsdichte im Magnetfeld quantisiert (b). c) Landau-Niveaus unter Berücksichtigung endlicher Lebensdauern (Streuung). Bei Annahme von gaußförmigen Niveaus kann die Halbwertsbreite mit $\Gamma = \hbar/\tau$ beschrieben werden. Unabhängig vom Einfluss der Streuung ist der Abstand der Landau-Niveaus, $\hbar\omega_c$. d) Entwicklung der Landau-Niveaus nach Gleichung 2.18 im Magnetfeld mit eingezeichneter Fermi-Energie. Da die Niveau-Entartung proportional zum Magnetfeld ist springt die Fermi-Energie für höhere Magnetfelder bei $B_F/(l+1)$ zu Landau-Niveaus niedrigerer Quantenzahl. e) Fermi-Energie im inversen Feld. Für hohe Quantenzahlen $l \gg 1$ wird die Fermi-Energie stabilisiert.

der Quantenmechanik bekannt sind:

$$E = E_l + E(k_z) = \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{\text{eff}}}, \quad (2.17)$$

wobei l die Quantenzahl des Landau-Niveaus ist. Außerdem gilt für ein 2D-System $k_z = 0$, daher

$$E_l = \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad (2.18)$$

Die energetische Lage der verschiedenen Landau-Niveaus unterscheidet sich jeweils um $\delta E = \hbar\omega_c$. Die Quantisierung der Elektronenbahnen um die Fermi-Fläche entspricht einer Quantisierung der Zustandsdichte. Die Situation ist in Abbildung 2.4 a-c nochmals verdeutlicht. Ohne magnetisches Feld (in Abhängigkeit von der Bandstruktur) ist die Zustandsdichte für die Ladungsträger nicht quantisiert (Abbildung 2.4 a). Dies ändert sich beim Anlegen eines magnetischen Feldes in z -Richtung und die Zustandsdichte der Ladungsträger wird in diskrete Landau-Niveaus quantisiert. Ohne Verbreiterung der Niveaus durch Streuprozesse ergibt sich aus einer konstanten Zustandsdichte eine Serie von δ -Funktionen im Abstand von $\delta E = \hbar\omega_c$ (Abbildung 2.4 b). Vergrößert man das magnetische Feld, vergrößert sich der Abstand zwischen den Niveaus. Die Quantisierung ändert die Verteilung der Zustandsdichte, nicht aber die Anzahl der Zustände, daher bleibt die Fläche unterhalb der Zustandsdichte, unabhängig von einer Quantisierung durch das Magnetfeld, gleich. Jedes Landau-Niveau weist einen Entartungsgrad von $g_e = g_s eBL^2 \hbar^{-1}$ auf, wobei $g_s = 2$ die Entartung durch verschiedene Spinzustände ist und L die Kantenlänge der Probe. Das oberste besetzte Niveau wird hierbei durch die Fermi-Energie E_F festgelegt.

Wird die endliche Lebensdauer τ der Ladungsträger berücksichtigt, ergibt sich eine Verbreiterung der Landau-Niveaus um $\Gamma = \hbar/\tau$ (Abbildung 2.4 c). Daher kann die Quantisierung der Zustandsdichte im magnetischen Feld nur in Proben mit hinreichend guter Kristallqualität beobachtet werden. Um unterscheidbare Landau-Niveaus beobachten zu können, muss die Bedingung $\omega_c \tau > 1$ erfüllt sein, das heißt die Lebensdauer der Zustände und damit die Ladungsträgermobilität $\mu = e\tau/m_{\text{eff}}$ muss groß genug sein.

Die Entwicklung der Landau-Niveaus nach Gleichung 2.18 ist in Abbildung 2.4 d dargestellt. Die Energie der Landau-Niveaus steigt linear mit steigendem Feld an. Aufgrund der Entartung für ein Landau-Niveau, $g_e = 2eB\hbar^{-1}$, ist das Landau-Niveau mit $l = 0$ für ein Feld $B > \hbar N/2e$ das einzig besetzte Niveau, wobei N die Anzahl an Ladungsträgern im System ist. Daher ist bei $T = 0$ K hier die Fermi-Energie $E_F = \hbar\omega_c/2$. Wird das magnetische Feld verringert, springt die Fermi-Energie bei einem Feld von $B_F = \hbar N/2e$ in das nächsthöhere Landau-Niveau $l = 1$, da $l = 0$ vollbesetzt ist. Wird es weiter verringert findet immer bei $B_F/(l + 1)$ ein Sprung zum nächsthöheren Landau-Niveau statt (Abbildung 2.4 d rote Kurve). Die Sprünge in der Fermi-Energie passieren hierbei periodisch im inversen Feld für Landau-Niveaus mit niedriger Quantenzahl l (Abbildung 2.4 e). Für Landau-Niveaus $l \gg 0$ strebt die Fermi-Energie einem konstanten Wert entgegen.

Die Oszillationen in der Zustandsdichte sind im rein thermodynamischen de-Haas-van-

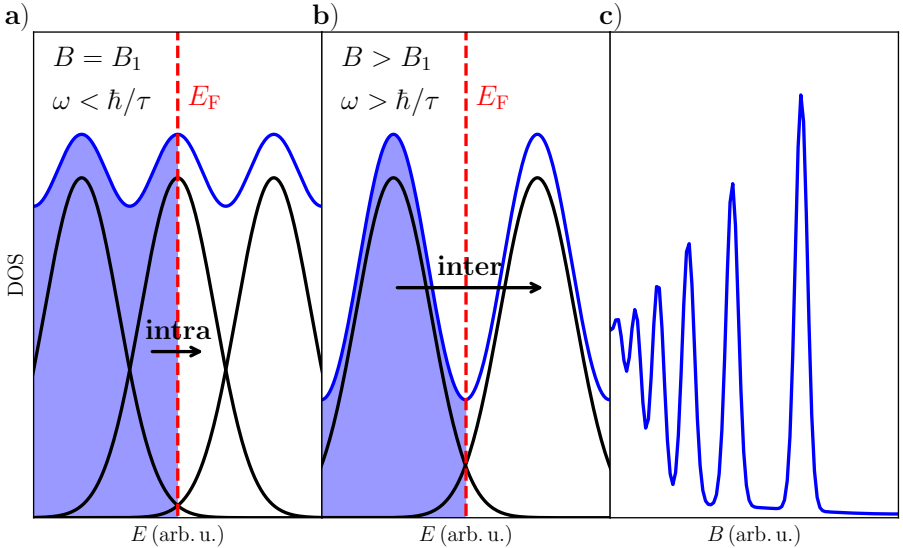


Abbildung 2.5: a+b) Zustandsdichte der Landau-Niveaus mit endlicher Lebensdauer (schwarz) und die Summe der Niveaus (blaue Kurve) für ein Magnetfeld $B = B_1$ in a) und $B > B_1$ in b) über der Energie. Die Fermi-Energie ist in rot eingezeichnet und besetzte Niveaus sind blau hinterlegt. Ein möglicher Intraniveau-Übergang für eine Energie $\omega < \hbar/\tau$ ist in a) und ein möglicher Interniveau-Übergang für eine Energie $\omega > \hbar/\tau$ ist in b) eingezeichnet. c) Entwicklung der Zustandsdichte der Landau-Niveaus im Magnetfeld unter Berücksichtigung der Niveauentartung.

Alphen(dHvA)-Effekt, den Oszillation der Magnetisierung eines Materials im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen, direkt sichtbar. Die Oszillationen lassen sich auch im Schubnikow-deHaas(SdH)-Effekt im Ladungstransport finden [29]. Letzteres ist der Name für die Oszillation des longitudinalen Widerstandes in einem Magnetfeld bei genügend tiefen Temperaturen und einer genügend guten Ladungsträgermobilität eines Materials. Qualitativ lassen sich die Oszillationen im longitudinalen Widerstand einsehen, wenn man bedenkt, dass die Wahrscheinlichkeit eines Elektrons gestreut zu werden proportional zur Anzahl an verfügbaren Zuständen ist. Diese wiederum ergeben sich aus der Faltung der Zustandsdichte mit der Fermi-Dirac-Verteilung. Daher wird die Streuwahrscheinlichkeit erhöht, wenn ein Landau-Niveau die Fermi-Energie überstreicht. Wenn die Fermi-Energie hingegen zwischen zwei Landau-Niveaus liegt, ist dementsprechend nur eine geringe Streuwahrscheinlichkeit zu erwarten. Im Gegensatz zum dHvA-Effekt ist der SdH-Effekt daher aber lediglich ein indirektes Maß für die Zustandsdichte, da hier nicht nur die Anzahl der für Streuprozesse zur Verfügung stehenden Zustände eine Rolle spielen, sondern auch die Anzahl und Art von Streuzentren im Material. In einem perfekten Kristall ohne Streuzentren bei $T = 0$ K wäre daher kein SdH-Effekt zu erwarten.

Mit der elektrischen Leitfähigkeit σ steht die Zustandsdichte über die Streuzzeit τ in Verbindung (vgl. Gleichung 2.8). Ein Übergang zwischen dem klassischen Verhalten der Leitfähigkeit in einem zweidimensionalen Elektronengas und den SdH-Oszillationen ist zu erwarten, wenn der Unterschied in der energetischen Lage der Landau-Niveaus größer ist, als die Halbwerts-

breite derselben, also $\hbar\omega_c > \hbar/\tau$ bzw. $\omega_c\tau > 1$. Die Situation ist in Abbildung 2.5 gezeigt. In Abbildung 2.5 a ist die Zustandsdichte bei einem Magnetfeld $\omega_c\tau > 1$ dargestellt. Die Landau-Niveaus (schwarz) überlagern sich zu Oszillationen in der Zustandsdichte (blau). Wird das Magnetfeld weiter erhöht, erhöht sich nach Gleichung 2.18 auch der energetische Abstand zwischen den Landau-Niveaus (Abbildung 2.5 b). Die Landau-Niveaus überstreichen also bei einer Vergrößerung des Magnetfeldes nacheinander die (bei genügend hohen Quantenzahlen der Landau-Niveaus, vgl. Abbildung 2.4) energetisch fixierte Fermi-Energie. Die Veränderung der Zustandsdichte im Magnetfeld ist in Abbildung 2.5 c. dargestellt. Nach Gleichung 2.18 gilt unter Berücksichtigung, dass Ladungstransport nahe der Fermi-Energie stattfindet $B = E_F m_{\text{eff}} ((l + 1/2)\hbar e)^{-1}$ für die Position der Landau-Niveaus im Magnetfeld. Der Abstand zwischen den Landau-Niveaus ist im inversen Feld konstant. Um SdH-Oszillationen sehen zu können, gilt nicht nur $\omega_c\tau > 1$, sondern die Temperatur muss auch so niedrig sein, dass sich eine möglichst scharfe Fermi-Kante ausbildet, sodass die Oszillationen nicht verschmiert werden und damit die Bewegung der Ladungsträger nicht durch Phononen gestört wird. Dies führt zur weiteren Bedingung $\hbar\omega_c \gg k_B T$.

Während die bisherigen Überlegungen auf Ladungstransport nahe der Fermi-Energie beschränkt waren (also $\hbar\omega \ll E_F$), ist es interessant den Einfluss größerer Anregungsenergien auf die Oszillationen des longitudinalen Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit näher zu beleuchten. Untersucht man die beiden Grenzfälle $\hbar\omega \ll \hbar/\tau$ und $\hbar\omega \gg \hbar/\tau$ findet sich folgendes:

- $\hbar\omega \ll \hbar/\tau$: Ladungstransport nahe der Fermi-Energie und damit Messung von intra-Landau-Niveau-Übergängen der Ladungsträger (vgl. Abbildung 2.5 a).
- $\hbar\omega \gg \hbar/\tau$: Übergänge von Energien, welche nicht notwendigerweise nahe der Fermi-Energie liegen und damit keine Messung von intra-Landau-Niveau-Übergängen, sondern von inter-Landau-Niveau-Übergängen der Ladungsträger (vgl. Abbildung 2.5 b).

Für die Untersuchung von SdH-Oszillationen mit sub-THz-Spektroskopie ergibt sich damit folgende Implikation: Erst wenn die Zustandsdichte aufgrund eines Magnetfeldes ab $\omega_c\tau > 1$ quantisiert wird, sind Oszillationen im DC-Fall zu sehen. Für die Anregungsenergie muss aber die Bedingung $\hbar\omega \ll \hbar/\tau$ erfüllt bleiben, sonst folgen die Oszillationen nicht der Zustandsdichte der Landau-Niveaus und im Grenzfall von nicht überlappenden Landau-Niveaus sind keine erreichbaren Zustände vorhanden, also findet keine Absorption von Strahlung statt. Nach Kürzen und Umstellen ergibt sich für die Sichtbarkeit von SdH-Oszillationen in der sub-THz-Spektroskopie die resultierende Bedingung $\omega\tau \ll 1$, welche schon aus Kapitel 2.2 bekannt ist. Für $\omega\tau \gg 1$ ergibt sich der Bereich der inter-Landau-Niveau-Übergänge mit Zyklotronresonanzen (vgl. Kapitel 2.6) und in einem Bereich von $\omega\tau \approx 1$ sind sowohl SdH-Oszillationen als auch Zyklotronresonanzen zu sehen.

Quantitativ lassen sich Schubnikow-de-Haas-Oszillationen für $\omega\tau \ll 1$ mit folgender Formel als Überlagerung einer nicht-oszillatorischen Hintergrundleitfähigkeit σ_{xx} mit einer oszillatorischen Quantenkorrektur $\Delta\sigma_{xx}$ beschreiben [25]

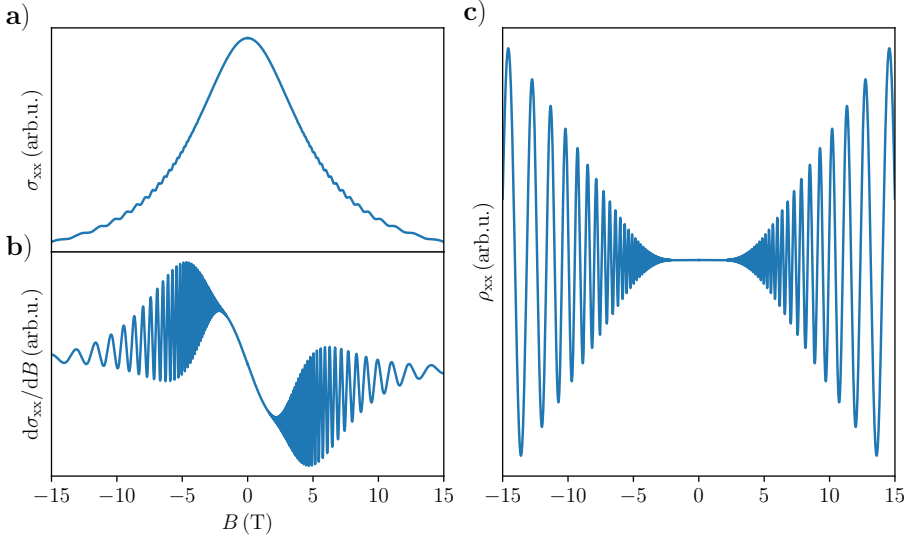


Abbildung 2.6: Diese Beispielwerte sind berechnet nach Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20 für die Parameter $\mu_q = \mu_t = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $m_{\text{eff}} = 0,059m_e$, $E_F = 400 \text{ meV}$ und $T = 5 \text{ K}$ (ähnlich den wichtigsten Messbedingungen und Systemen in dieser Arbeit). Der Einfachheit halber wurde $\sigma_0 = 1$ gesetzt. a) Die longitudinale Leitfähigkeit. b) Die zu a) korrespondierende Ableitung. Dies entspricht dem zu erwartenden Signal in einer feldmodulierten sub-THz-Messung. c) Der longitudinale spezifische Widerstand.

$$\sigma_{\text{xx}}(B) = \sigma_{\text{xx}} + \Delta\sigma_{\text{xx}} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau_t)^2} \left(1 + \frac{(\omega_c\tau_t)^2}{1 + (\omega_c\tau_t)^2} \times 4D(x) \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau_s}\right) \cos\left(2\pi\frac{E_F}{\hbar\omega_c} - \psi\right) \right). \quad (2.19)$$

Hier sind τ_t die Transportstreuzeit, τ_s die Lebensdauer des Quantenzustandes (Landau-Zustand) und ψ ist Berry's Phase. Diese ist für Schrödinger-Fermionen $\psi = 0$ und für Dirac-Fermionen π . Für die Resistivität ergibt sich nach Invertierung des Leitfähigkeitstensors entsprechend [25, 30]:

$$\rho_{\text{xx}}(B) = \rho_{\text{xx}} + \Delta\rho_{\text{xx}} = \frac{1}{\sigma_0} \left(1 + 4D(x) \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c\tau_s}\right) \cos\left(2\pi\frac{E_F}{\hbar\omega_c} - \psi\right) \right). \quad (2.20)$$

In beiden Fällen ist

$$D(x) = X / \sinh(X) = \frac{2\pi^2 k_B T / \hbar\omega_c}{\sinh(2\pi^2 k_B T / \hbar\omega_c)} \quad (2.21)$$

der Faktor, welcher die thermische Dämpfung der SdH-Oszillationen bei Temperaturen $T > 0 \text{ K}$ beschreibt. Zur besseren Vorstellung wie Messwerte aussehen müssen, insoweit Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20 gültig sind, sind in Abbildung 2.6 exemplarisch berechnete Kurven gezeigt.

Vor der Erklärung der einzelnen Beiträge sei zunächst das Verhältnis von τ_t und τ_s diskutiert

[25, 31]. Die Transportstreuzeit ergibt sich aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt der Streuung $\sigma_{\text{sc}}(\theta)$ nach

$$\frac{1}{\tau_t} \propto \int_{-\pi}^{+\pi} \sigma_{\text{sc}}(\theta)(1 - \cos \theta) d\theta, \quad (2.22)$$

wobei θ der Streuwinkel ist. Der Faktor $(1 - \cos \theta)$ entsteht dadurch, dass die Geschwindigkeitskomponente eines Ladungsträgers in der ursprünglichen Richtung um einen Faktor $\cos \theta$ abgeschwächt wird. Daher ist für die Transportstreuzeit vor allem Streuung um große Winkel maßgeblich, während kleine Streuwinkel eine untergeordnete Rolle spielen. Für herkömmlichen elektrischen Transport zwischen Elektroden ist dies die maßgebliche Lebensdauer, welche die gemessene Mobilität der Ladungsträger dominiert. Die Situation ändert sich drastisch, wenn es um die Quantenlebensdauer geht, welche die Lebensdauer der Landau-Zustände ist. Hier ist jegliche Streuung gleichermaßen von Bedeutung:

$$\frac{1}{\tau_s} \propto \int_{-\pi}^{+\pi} \sigma_{\text{sc}}(\theta) \cos \theta d\theta, \quad (2.23)$$

Während Metalle und Halbleiter dem ordinären Verhalten $\tau_t/\tau_s \approx 1$ folgen und durch eine einfache Streuzeit τ beschrieben werden können¹, trifft dies in zweidimensionalen Systemen wie GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen und Graphen nicht mehr zu. In Graphen z. B. ist das Verhältnis $\tau_t/\tau_s \approx 2$ favorisiert, da Rückstreuung verboten ist, aber für kleine Ladungsträgerdichten ($n \lesssim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) ist eine Änderung zum ordinären Verhalten möglich [32, 33]. In GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen werden beispielsweise sogar Verhältnisse von $\tau_t/\tau_s > 10$ beobachtet [25, 34].

Die Quantenkorrektur der Leitfähigkeit besteht aus drei wichtigen Beiträgen. Zwei davon beschreiben die Entwicklung der Oszillationsamplitude im magnetischen Feld und der Temperatur. Der Faktor $D(x)$, welcher die temperaturabhängige Dämpfung der SdH-Oszillationen beschreibt, wurde bereits vorgestellt, siehe Gleichung 2.21. Aus diesem lassen sich bei Annahme einer vernachlässigbaren Änderung der Streuzeiten im beobachteten Temperaturbereich die effektiven Massen der Ladungsträger mit einer Auftragung der Oszillationsamplitude $A(T)$ normiert auf eine Referenzamplitude $A(T_{\text{Ref}})$ bestimmen. Da dann alle Anteile in Gleichung 2.20 bis auf der Temperaturdämpfungsfaktor konstant sind, ergibt sich [25]

$$\frac{A(T)}{A(T_{\text{Ref}})} = \frac{D(T)}{D(T_{\text{Ref}})} = \frac{T \sinh(2\pi^2 k_B T_{\text{Ref}} / \hbar \omega_c)}{T_{\text{Ref}} \sinh(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)} \quad (2.24)$$

Durch numerische Anpassung der Gleichung an die Messwerte kann wegen $\omega_c = eB/m_{\text{eff}}$ die effektive Masse bestimmt werden.

Die Entwicklung der Oszillationsamplitude bei gegebener Temperatur im Magnetfeld wird durch den Dingle-Faktor $\exp(-\pi/\omega_c \tau_s)$ beschrieben. Maßgeblich für diesen Faktor ist die größere

¹Die effektive Wechselwirkung von Elektronen und Defekten sind in Metallen und 3D-Halbleitern durchweg von geringer Reichweite (aufgrund der effektiven Abschwächung des elektrischen Feldes selbst ein ansonsten langreichweitiges Coulomb-Potential). Dies führt zu isotroper Streuung an den kurzreichweitigen Streuzentren und damit zu keiner Bevorzugung der Vorwärtsstreuung, daher $\tau_t = \tau_s$ [32]

Überlappung der Landau-Niveaus bei größeren Quantenzahlen und kleinen Feldern. Ist die Ladungsträgertemperatur und die effektive Masse bekannt, können aus einer Auftragung von $A(T)$ über dem Magnetfeld B die Lebensdauern τ_s und τ_t im Falle einer Leitfähigkeitsmessung bestimmt werden:

$$A(B) = k_{\text{MW}} \times \frac{(\omega_c \tau_t)^2}{1 + (\omega_c \tau_t)^2} \times 4D(x) \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c \tau_s}\right) \quad (2.25)$$

Das Verhältnis von τ_s und τ_t muss jedoch vorher bekannt sein. Der Korrekturfaktor k_{MW} beschreibt hier nicht nur die Leitfähigkeit ohne magnetisches Feld σ_0 , sondern auch sub-THz spezifische Parameter wie die effektive, elektrische Feldstärke der Strahlung an der Probenposition. Eine ungleichmäßige Stärke des elektrischen Feldes in der Probe durch den Skin-Effekt, kann für 2D-Systeme in der Regel vernachlässigt werden [25]. Für Materialien wie Graphit vermag dieser jedoch eine Rolle zu spielen. Der Skin-Effekt wird in dieser Arbeit auch durch den Korrekturfaktor berücksichtigt. In Messungen des Widerstandes geht nur die Quantenlebensdauer ein und so kann diese direkt aus der Amplitude der SdH-Oszillationen bestimmt werden:

$$A(B) = k \times 4D(x) \exp\left(-\frac{\pi}{\omega_c \tau_s}\right) \quad (2.26)$$

Der spezifische Widerstand ist hier der gemessene Widerstand R bestimmt über $R = V/I \times k_{\text{geo}}$, wobei $k_{\text{geo}} = wt/b$ ist, mit w der Breite des gemessenen Kanals, t der Dicke des Kanals und b dem Abstand zwischen den Messkontakten einer Hall-Elementanordnung. Der Korrekturfaktor k beschreibt hier nicht nur nicht-oszillatorische Beiträge wie $\rho_0 = 1/\sigma_0$, sondern auch die eben genannten geometrischen Proportionalitätsfaktoren.

Der dritte Beitrag und der letzte Term in den beiden Gleichungen 2.19 & 2.20 ist der Term $\cos(2\pi E_F/\hbar\omega_c - \psi)$ und beschreibt den oszillatorischen Charakter. Über die Zustandsdichte eines zweidimensionalen Elektronengases $g_0 = g_s g_v m_{\text{eff}}/2\pi\hbar^2$ und $E_F = n_{2D}/g_0$ ergibt sich

$$n_{2D} = g_v g_s \frac{e}{h} \left(\Delta \frac{1}{B}\right)^{-1}. \quad (2.27)$$

Hier sind g_s und g_v die Spin- und K -Punkt-Entartung (in Graphen, vgl. Kapitel 5.2), n_{2D} die Ladungsträgerdichte und $(\Delta(1/B))^{-1}$ ist die Oszillationsfrequenz der SdH-Oszillationen im inversen Feld. Trägt man also die Positionen der Minima der SdH-Oszillationen über das inverse magnetische Feld auf, erhält man aus der Steigung die Fermi-Energie und aus dem Achsenschnitt für eine Extrapolierung auf $\lim_{1/B \rightarrow 0}$ lässt sich Berry's Phase bestimmen. Die Notation von Berry's Phase ist in dieser Arbeit $\psi = 0,5$ für $\psi = 0,5 \times 2\pi$ und $\psi = 0,0$ für $\psi = 0 \times 2\pi$ bzw. $\psi = 1 \times 2\pi$.

Zum Abschluss soll an dieser Stelle noch der Phasenzusammenhang der oszillatorischen Komponenten in Leitfähigkeits- und Widerstandsmessungen besprochen werden. Wie bereits besprochen sind die Oszillationen in der Zustandsdichte mit Oszillationen in der Streuzeit τ in Verbindung zu bringen, durch welche die Zustandsdichte in die Leitfähigkeit eingeht. Überstreicht ein Landau-Niveau die Fermi-Energie, werden die Streuzeiten gering. Liegt die

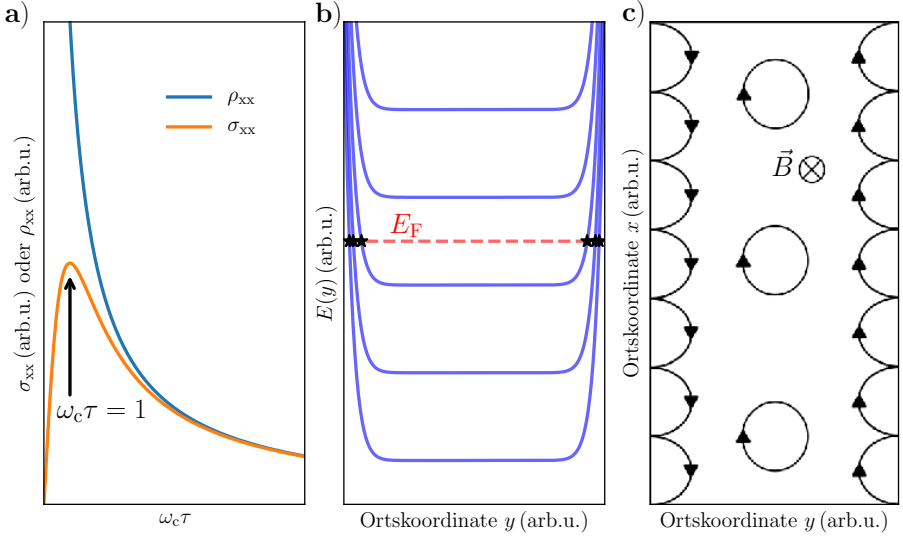


Abbildung 2.7: a) Berechnete Abhängigkeit der longitudinalen Leitfähigkeit σ_{xx} und des spezifischen Längswiderstands ρ_{xx} vom Faktor $\omega_c \tau \propto B$. Während für $\omega_c \tau < 1$ die Leitfähigkeit und der Widerstand antiproportional zueinander sind, also $\rho_{xx} \propto \sigma_{xx}^{-1}$, verändert sich der Zusammenhang ab Feldern von $\omega_c \tau > 1$ in eine Proportionalität, also $\rho_{xx} \propto \sigma_{xx}$. b) Landau-Niveaus in einer Probe endlicher Ausdehnung. Zu den Probenrändern hin (hier die Graphikränder) steigen die Landau-Niveaus steil zum Vakuumpotential hin an, schneiden die Fermi-Energie (rot) und bilden 1D-Randkanäle (schwarz). c) Schematische Darstellung der Trajektorien der Ladungsträger. Im Inneren der Probe sind geschlossene Zyklotronbahnen der Ladungsträger möglich. Am Probenrand werden die Ladungsträger elastisch reflektiert.

Fermi-Energie zwischen zwei Niveaus werden die Streuzeiten groß. Für $\omega_c \tau > 1$ gilt damit sowohl nach Gleichung 2.8 als auch nach Gleichung 2.10 Proportionalität zu $\omega_c \tau$. In Abbildung 2.7a sind die Leitfähigkeit und der Widerstand über $\omega_c \tau \propto B$ aufgetragen. Deutlich ist der Umkehrpunkt in der Leitfähigkeit bei $\omega_c \tau = 1$ zu erkennen, ab welchem Widerstand und Leitfähigkeit antiproportional zu magnetischem Feld und Streuzeit werden, d. h. $\sigma_{xx} \propto 1/\tau$ und $\rho_{xx} \propto 1/\tau$. Oszilliert nun die Zustandsdichte, d. h. oszilliert die Streuzeit bei Feldern $\omega_c \tau > 1$, finden die Oszillationen von Leitfähigkeit und Widerstand in Phase statt. Im Fall von nicht überlappenden Fermi-Niveaus (d. h. τ wird unendlich) nehmen sowohl σ_{xx} als auch ρ_{xx} den Wert null an. Diese zunächst kontraintuitive Feststellung bedeutet, dass die Ladungsträger nicht durch das elektrische Längsfeld E_x durch die Probe getrieben werden, sondern durch das vom anliegenden Magnetfeld bewirkte Hall-Feld E_y . Anschaulich lässt sich dies durch das Randkanalmodell verstehen, in welchem die Probenränder einbezogen werden. Im Inneren einer Probe (vgl. Bildmitte in Abbildung 2.7 b & c) können Ladungsträger in einem senkrecht zur Probe stehenden Magnetfeld ungestörte Zyklotronbahnen auf den bereits diskutierten Landau-Niveaus vollziehen und liefern auf diese Weise keinen Beitrag zum Ladungstransport zwischen zwei Elektroden in der Längsrichtung x . An den Probenrändern (die Ränder der Abbildungen 2.7 b & c) hingegen steigt die Energie der Landau-Niveaus zum Vakuumpotential außerhalb

der Probe hin stark an. Daher werden diese an den Probenrändern auch zwischen zwei Landau-Niveaus von der Fermi-Energie geschnitten, womit Ladungstransport an den Probenrändern in eindimensionalen Randkanälen ermöglicht wird. Die Ladungsträger können hierbei keine vollen Zyklotronbahnen mehr vollziehen, sondern werden an den Rändern elastisch reflektiert („skipping orbits“, Abbildung 2.7 c) und trotz Streuung werden sie durch das Magnetfeld weiter in eine Richtung getrieben und Rückstreuung wird unterdrückt. Ein durch eine Elektrode in den Randkanal eingetretenes Elektron muss sich daher bis zur nächsten Elektrode weiterbewegen. Der Ladungstransport ist somit quasi-ballistisch und kann, falls keine Defekte oder Verunreinigungen in der Kristallstruktur dazu führen, dass von einem Probenrand zum anderen inelastisch gestreut werden kann zu widerstandsfreiem (trotz $\sigma_{xx} = 0!$) Ladungstransport führen. Zusammenfassend bedeutet dies für SdH-Oszillationen, dass die Minima und Maxima der Oszillationen, völlig unabhängig davon ob die Leitfähigkeit oder der Widerstand gemessen wird, immer bei denselben Feldern erscheinen.

2.5 Schwache Lokalisierung

Ein Quanteneffekt, welcher sich bei geringen magnetischen Feldern ($\omega_c\tau \ll 1$) manifestiert, ist die schwache Lokalisierung. Schwache Lokalisierung wurde in Graphen schon durch magneto-optische Studien untersucht [35]. In Graphen kann die schwache Lokalisierung durch die folgende Gleichung für die Quantenkorrektur in der Leitfähigkeit [36]

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_{lr}}\right) \right] \quad (2.28)$$

und für die Quantenkorrektur im Widerstand [37]

$$\Delta\rho(B) = -\frac{e^2\rho^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_{lr}}\right) \right] \quad (2.29)$$

beschrieben werden. Hier ist $F(z) = \ln(z) + \Psi(1/2 + 1/z)$, wobei Ψ die Digamma-Funktion ist. Es gilt $B_{\phi,lr} = \hbar/4eL_{\phi,lr}^2$, wobei L_ϕ die Kohärenzlänge, L_{lr} die Reichweite für langreichweitige Streuung und L_i die Reichweite für „Intervalley“-Streuung (Streuung zwischen den K -Punkten in Graphen, vgl. Kapitel 5.2) ist. In Abbildung 2.8 a-c sind exemplarisch nach den Gleichungen 2.28 & 2.29 berechnete Kurven zu sehen. Das Kohärenzfeld B_ϕ bestimmt die Krümmung der Kurve in Abbildung 2.8 a & b bzw. den Abstand des Maximums bzw. Minimums zueinander in der Ableitung in Abbildung 2.8 c und ist daher eine recht genau zu bestimmende Größe, während $B_{i,lr}$ mit großer Unsicherheit behaftet sind [35]. Außerdem bestimmt im Wesentlichen die Kohärenzlänge die Stärke und Breite der schwachen Lokalisierung. Die schwache Lokalisierung äußert sich in einem Ansteigen des Widerstandes hin zu geringeren Magnetfeldern (Abbildung 2.8 a), bzw. ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 2.8 b). Verstehen lässt sich dies durch Störzentren im untersuchten System, sodass der Ladungstransport nicht mehr ballistisch, sondern diffus stattfindet. Wird ein Ladungsträger derart gestreut, dass er an seinen

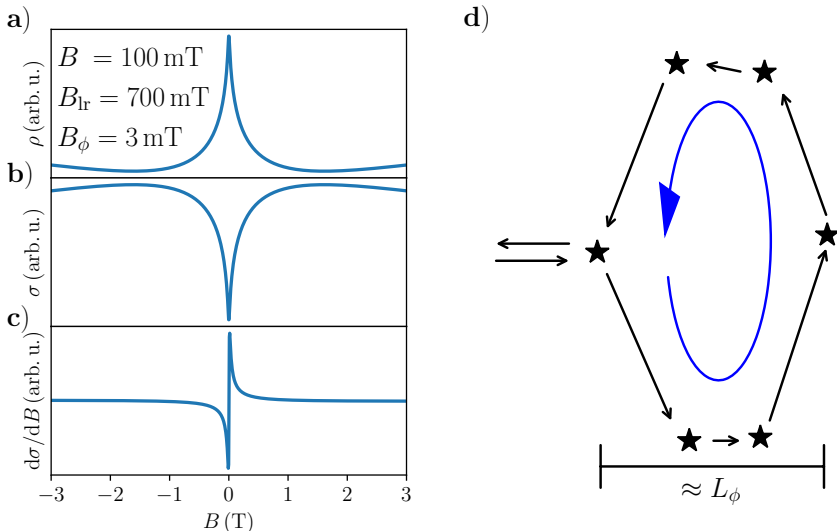


Abbildung 2.8: a) Nach Gleichung 2.29 berechnete schwache Lokalisierung für den Parametersatz $B_i = 100$ mT, $B_{\text{lr}} = 700$ mT und $B_{\phi} = 3$ mT. b) Leitfähigkeit nach Gleichung 2.28 für denselben Parametersatz. c) Ableitung von b). Dies ist das zu erwartende Signal in einer magneto-optischen sub-THz-Messung mit Feldmodulation. d) Zeitumkehrvarianter, geschlossener Streupfad, welcher zur Schwachen Lokalisierung beiträgt. Die Kohärenzlänge L_{ϕ} ist angedeutet.

Ausgangspunkt zurückgelangt, vermag dieser mit sich selbst zu interferieren (Abbildung 2.8 d). Dies führt bei Zeitumkehrvarianz im System zu kohärenter Rückstreuung, wobei sich die Beiträge des ankommenden und rückstreuenden Pfades gleichphasig überlagern, woraus sich eine um den Faktor zwei höhere Wahrscheinlichkeit für Rückstreuung ergibt. Die Zeitumkehrvarianz wird durch ein angelegtes Magnetfeld gestört, wodurch dieser Effekt durch ein stärkeres Magnetfeld abgeschwächt wird. Naturgemäß erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für schwache Lokalisierung desto niedrigdimensionaler das untersuchte System ist.

2.6 Elektronenspin- & Zyklotronresonanzen

Bei der Elektronenspinresonanz (ESR) und der Zyklotronresonanz (ZR) handelt es sich um komplementäre Eigenschaften, welche sich auch (in den einfachen Fällen) formal ähnlich beschreiben lassen, nur ist die ESR ein magnetischer Effekt, die ZR ein elektrischer. Dementsprechend ist die magnetische Feldkomponente eingestrahlter elektromagnetischer Strahlung für die ESR von Bedeutung, die elektrische für die ZR und der physikalische Ursprung ist dabei ein gänzlich anderer. In Abbildung 2.9 sind beide Effekte zusammengefasst und sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

Wird ein paramagnetisches Ion oder Molekül in ein Magnetfeld gebracht, kann es aufgrund der Aufhebung der energetischen Entartung (Zeeman-Effekt) der beiden Spinzustände $m_s =$

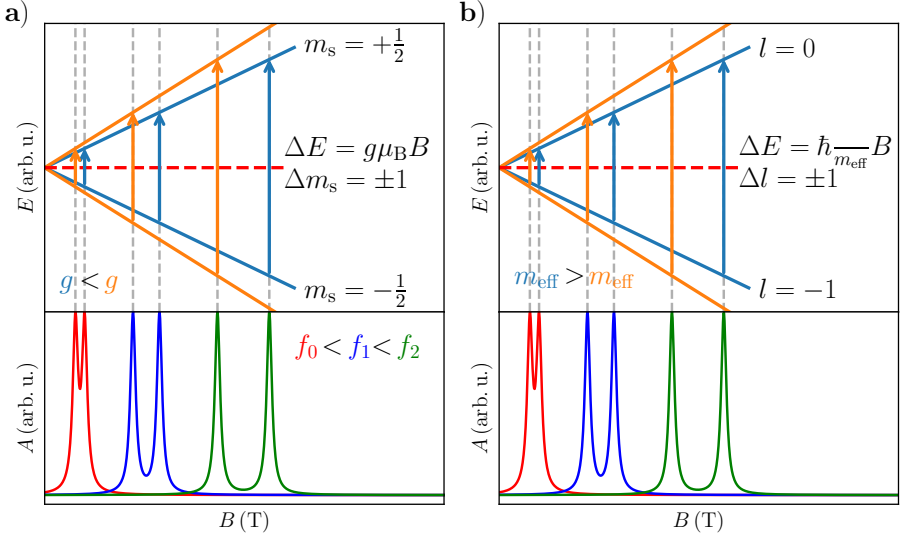


Abbildung 2.9: a) ESR aktive Energieniveaus eines einfachen Systems (beispielsweise eines quasi-freien Elektrons) mit zwei nah beieinanderliegenden g -Werten. Mögliche Übergänge für verschiedene Frequenzen sind eingezeichnet. Unterhalb der Niveaus sind mögliche resultierende Spektren gezeigt. b) ZR aktive Landau-Niveaus mit nah beieinanderliegenden effektiven Massen m_{eff} . Auch hier sind mögliche Übergänge für verschiedene Frequenzen und ein mögliches, resultierendes Spektrum gezeigt.

$+1/2$ (α -Spin) und $m_s = -1/2$ (β -Spin) elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich absorbieren. Diese Situation ist in Abbildung 2.9 a dargestellt. Die Energieniveaus lassen sich dabei durch

$$E_{\alpha,\beta} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B \quad (2.30)$$

beschreiben, wobei g der g -Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und B das auf das paramagnetische Zentrum wirkende magnetische Feld ist. Für die Absorption gilt dann $\Delta E_{\text{ESR}} = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B = \hbar\omega$, also $\Delta E_{\text{ESR}} \propto B$. Auswahlregel ist $\Delta m_s = \pm 1$. Üblicherweise wird aufgrund der Verwendung von Resonatoren bei einer konstanten Frequenz das Magnetfeld durchgestimmt und eine Absorptionsresonanz tritt immer genau dann auf, wenn die genannte Resonanzbedingung erfüllt ist. Da auch $\Delta E_{\text{ESR}} \propto g \propto \omega$ gilt, ist es vorteilhaft bei ähnlichen g -Werten in einem System (beispielsweise bei Anisotropie) höhere Frequenzen zu verwenden, um eine bessere Trennung der Signale und damit mehr Informationsfülle zu erreichen (vgl. Abbildung 2.9 a). Verfügt ein Atom in der Nähe eines paramagnetischen Zentrums über einen Kernspin $I \neq 0$, führt dies durch die Wechselwirkung des Kern- und Elektronenspins, welcher das lokale Magnetfeld am paramagnetischen Zentrum verändert, zu einer weiteren Aufspaltung der Spektrallinien. Das anliegende Feld ist also nicht mehr das äußere Magnetfeld, sondern $B_{\text{lokal}} = B + am_I$, mit der Hyperfeinkopplungskonstanten a und dem spinmagnetischen Moment des Kerns m_I . Diese Aufspaltung liefert $(2nI + 1)$ -Linien im Spektrum. Hier ist n die Zahl der äquivalenten Kerne. Zusätzlich können Spin-Bahn-Kopplungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu Aufspaltung

gen ohne Magnetfeld führen. Für eine weitergehende Lektüre zur ESR sei auf die Literatur verwiesen (z. B. [38] oder [39]).

Im Folgenden wird für die ZR ein zweidimensionales System vorausgesetzt. Für den dreidimensionalen Fall (Azbel'-Kaner-ZR) sei auf die Literatur verwiesen (z. B. [22, 40]). Während die ESR ein magnetisches Phänomen ist, das auf der Absorption durch Elektronenspins beruht, ist die ZR ein elektrisches Phänomen, das auf der Absorption von Strahlung durch Ladungsträger beruht. Wird ein Ladungsträger in ein magnetisches Feld gebracht, wird es aufgrund der Lorentzkraft auf eine Kreisbahnen gezwungen, wobei die möglichen Elektronenbahnen nach Gleichung 2.18 quantisiert sind (siehe Kapitel 2.4). Die möglichen Zustände gehorchen wie in der ESR auch einer Proportionalität $E_{\text{ZR}} \propto B$ für ein zweidimensionales Elektronengas (Abbildung 2.9 b). Für die Absorptionsresonanz gilt entsprechend (z. B. für die Niveaus $l = 0$ und $l = -1$) $\Delta E_{\text{ZR}} = \hbar\omega_c = \hbar\omega$, also muss die eingestrahlte Frequenz ω der Zyklotronfrequenz ω_c entsprechen:

$$\omega = \omega_c = \frac{eB}{m_{\text{eff}}} \quad (2.31)$$

Auswahlregel ist $\Delta l = \pm 1$. Es gibt für alle möglichen Übergänge zwischen den Landau-Niveaus also (im einfachsten Fall) lediglich ein resonantes Feld. Aus der Messung von Zyklotronresonanzen lassen sich effektive Massen und die Lebensdauern der zugrunde liegenden Landau-Niveaus ableiten. Für die Lebensdauern bestimmt durch ZR-Spektroskopie gilt hier aber die Besonderheit, dass nach Kohn's Theorem [20] Coloumb-Wechselwirkungen bei parabolischen Bandstrukturen keinen Einfluss auf die Position oder Lebensdauern der ZR-Absorptionslinien haben, also sind diese nicht direkt mit Lebensdauern zu vergleichen, welche beispielsweise aus SdH-Oszillationen bestimmt werden. In der Regel erscheinen ZR Resonanzen bei recht geringen Feldern. Für eine ZR von einem Ladungsträger mit einer relativ hohen effektiven Masse von $m_{\text{eff}} = 0,5m_e$ beispielsweise erscheint die ZR bei einer Frequenz von $\nu = 320$ GHz bei $B_{\text{ZR}} \approx 5,7$ T. In den in dieser Arbeit untersuchten Systemen ist die effektive Masse in der Regel $m_{\text{eff}} < 0,1m_e$ und daher ist $B_{\text{ZR}} < 1,1$ T. Bei 320 GHz erscheint das ESR-Signal des freien Elektrons hingegen bei einem Feld von $B_{\text{ESR}} \approx 11,2$ T. Auch für die ZR gilt $\Delta E_{\text{ZR}} \propto \omega$, weshalb es auch hier vorteilhaft ist zur Auflösung ähnlicher effektiver Massen (z. B. bei Anisotropie) höhere Frequenzen zu verwenden. Grundbedingung für das Erscheinen von ZR ist die Ausbildung von Landau-Niveaus, also gilt auch hier wie im Fall der SdH-Oszillationen $\omega_c\tau \gg 1$ (vgl. Kapitel 2.4). Außerdem gilt aber für die verwendete Frequenz im deutlichen Unterschied die Randbedingung $\omega\tau \gg 1$, damit die Interniveau-Übergänge zwischen verschiedenen Landau-Niveaus angeregt werden können. Daher werden üblicherweise ZR Experimente im Infraroten durchgeführt. Eine gute Übersicht über ZR-Spektroskopie ist in [19] zu finden.

2.7 Großflächige Materialeigenschaften

Während Gleichung 2.10 für kleine, homogene Systeme gilt, ist die Situation auf großen Skalen komplexer. Durch die Beschränkung auf kleine Probengrößen im μm -Maßstab wird interessante Physik bei niedrigen Energien (d. h. großen Wellenlängen) unterdrückt [41]. Ein

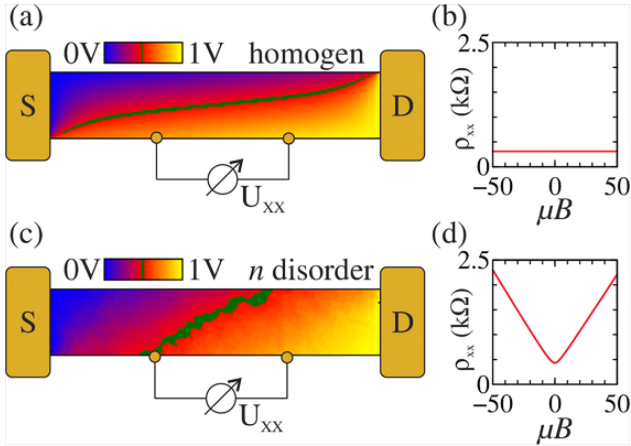


Abbildung 2.10: a) Karte des elektrischen Potentials eines homogenen 2D-Leiters bei $\omega_c\tau = 30$ zwischen zwei Elektroden (S = „Source“, D = „Drain“). b) Longitudinaler Widerstand von a) „gemessen“ bei den eingezeichneten Punkten. c) Karte des elektrischen Potentials eines 2D-Leiters bei $\omega_c\tau = 30$ mit inhomogener, flacher Ladungsverteilung. d) Longitudinaler Widerstand von c). Diese Abbildung stammt aus [41], mit freundlicher Genehmigung ©2017 by WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.

Beispiel ist das Erscheinen eines linearen Magnetwiderstandes in einem System mit Inhomogenitäten. Ein guter Überblick hierzu ist in [41] gegeben. In Abbildung 2.10 sind Simulationen im Quantenlimit $\omega_c\tau > 1$ gezeigt (aus [41]). In einem homogenen System (Abbildungen 2.10 a & b) bilden sich magnetfeldunabhängige Äquipotentiallinien zwischen den beiden Elektroden S („Source“) und D („Drain“) aus, auf welchen der magnetfeldunabhängige Stromfluss beruht. Die Bereiche der Elektroden zeigen den Kurzschluss der Hall-Spannung durch die metallenen Kontakte, während sich eine Hall-Spannung in der Mitte der Probe aufbaut. Der Widerstand ρ_{xx} ist magnetfeldunabhängig, wie Gleichung 2.20 erwarten lässt. Diese Situation ändert sich wenn Unordnung in das System eingebracht wird, beispielweise in Form von Mobilitäts- oder Ladungsträgerdichtefluktuationen (Abbildungen 2.10 c & d). Es zeigen sich keine Äquipotentiallinien zwischen den Elektroden mehr und der Widerstand ρ_{xx} zeigt eine lineare Magnetfeldabhängigkeit - festgestellt in diversen Materialien [42, 43], aber auch in (vornehmlich Bilagen/Mehrlagen)-Graphen [44, 45]. Für die elektrischen Eigenschaften von großskaligen Systemen bedeutet dies, dass bei gegebener Inhomogenität natürlich die Wahrscheinlichkeit ein homogenes System zu erhalten mit steigender Probengröße sinkt.

Zur Erklärung des Phänomens des linearen Magnetwiderstandes liegt der klassische Mechanismus der Mischung von longitudinalen und transversalen Beiträgen des Stromflusses in inhomogenen Systemen nahe. Ein Modell, welches von Parish und Littlewood (PL-Modell [9, 10]) vorgeschlagen wurde, modelliert ein Material als ein Mosaik aus Scheiben mit vier Kontakten (van-der-Pauw ähnlich) und vermag Vorhersagen für das Auftreten von linearem Magnetwiderstand zu treffen. Als wichtigste seien genannt der Wechsel zwischen normalem und linearem Magnetwiderstand ab einem Feld von $B \approx 1/\langle\mu\rangle$ für $\Delta\mu/\langle\mu\rangle < 1$, wobei $\langle\mu\rangle$ die mittlere Mo-

bilität der Ladungsträger im System beschreibt und $\Delta\mu$ ein Maß für Mobilitätsfluktuationen im System ist, oder $B \approx 1/\Delta\mu$ wenn $\Delta\mu/\langle\mu\rangle > 1$. Auch wenn gegenwärtig zumeist Mobilitätsfluktuationen die dominierende Rolle zugeschrieben werden, vermögen auch Ladungsträgerdichtefluktuationen und Polykristallinität eines Systems ähnliche Ergebnisse zu liefern [45]. Naturgemäß ist es im Wesentlichen die Transportmobilität, auf welche die großskaligen Inhomogenitäten einen Einfluss haben, da hier größere freie Weglängen erreicht werden, aber in Systemen mit einem Verhältnis von $\tau_t/\tau_s \approx 1$ ist auch ein ähnlicher Einfluss auf die Quantenlebensdauer und damit auf Quantenphänomene wie SdH-Oszillationen zu erwarten. Detaillierte Untersuchungen zu dieser Fragestellung stehen noch aus.

Kapitel 3

Proben und verwendete Messgeräte

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Messgeräte und Proben der Übersichtlichkeit halber inklusive der wichtigsten Eigenschaften aufgelistet. Die Graphenproben wurden vom U. S. Naval Research Laboratory in Washington hergestellt, wo auch die Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie und Raumtemperatur-Hall-Effektmessungen in van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt wurden.

3.1 Verwendete Messgeräte

Raman-Spektroskopie (Washington)

Die Messungen wurden an einem Thermo DXRxi Raman-Spektrometer (Hersteller: Thermo Fisher Scientific Inc.) mit 532 nm LASER (9,6 mW) bei einer Auflösung von etwa $0,6 \mu\text{m}$ ($100\times$ -Objektiv) durchgeführt. Die gemessenen Raman-Karten der Halbswertbreite der 2D-Bande von charakteristischen Probenausschnitten verfügte über eine Größe von $80 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Die prozentuale Abdeckung für verschiedene Signale wurde mittels eines selbstgeschriebenen Python-Skriptes vorgenommen. Es wurde bei Raumtemperatur an Luft gemessen.

Raumtemperatur-Hall-Effektmessungen (Washington)

Die Messungen wurden an einem selbstgebauten 4-Punkt-Standard-Hall-Effektmesssystem (in van-der-Pauw-Messgeometrie) bei Raumtemperatur und Strömen von $I < 100 \mu\text{A}$ durchgeführt. Bestimmt wurden hiermit die Transportmobilität μ_t , die Ladungsträgerdichte n und das Verhältnis von horizontalem zu vertikalem Widerstand $f = R_h/R_v$, welcher durch das Durchtauschen der Messkontakte bestimmt wird und ein Maß für die Leitfähigkeitshomogenität in der Probe ist.

Rasterkraftmikroskopie (Stuttgart)

Die Messungen wurden an einem AFM Veeco Dimension 3100 (Hersteller: Bruker Corporation) bei Raumtemperatur auf einem optischen Tisch, aber ansonsten ohne speziellen Schutz vor

Umgebungseinflüssen durchgeführt.

sub-THz-Spektroskopie (Stuttgart)

Die Messungen wurden an einem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung ist in Kapitel 4.2 oder in [5] zu finden.

3.2 Verzeichnis der Proben

^{14}N -TEMPOL

Zur leichten Handhabung wurde ^{14}N -TEMPOL (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) in einen nicht ESR-aktiven Polystyrol-Trägerfilm eingebettet. Hierzu wurde zunächst die entsprechende Menge an Probensubstanz an ^{14}N -TEMPOL (Herkunft: Sigma-Aldrich) abgewogen und in ein Schnappdeckelglas überführt. Anschließend wurde Polystyrol (Herkunft: Sigma-Aldrich) abgewogen und ebenso in das Schnappdeckelglas gegeben. Zu diesem Gemenge wurde etwas Toluol (~ 1 mL) gegeben und zum Erreichen der vollständigen Auflösung aller Substanzen alles über Nacht stehen gelassen.

Am nächsten Tag wurde die nun vollständig klare, viskose Lösung mit einem Spatel gerührt und weitere 2 Stunden stehen gelassen. Nun wurden mit einem Spatel kleine Tropfen der Lösung auf ein Glaträger getupfelt, wobei die Breite des Tropfens in weitem Rahmen durch die Menge an viskoser Lösung eingestellt werden konnte. Hierbei wurden Durchmesser von 5 mm anvisiert. Der Objektträger wurde dann mit den Protofilmen eine weitere Nacht stehen gelassen, damit das Lösungsmittel Toluol abdampfen konnte. Zurück blieben transparente, leicht von der Glasoberfläche zu entfernende Filme.

Quasi-Freistehendes Monolagengraphen

- **Probenname:** C1160516-QFS MLG

Rezept: 1160105

- Herstellung: Semi-isolierendes (0001)-6H-SiC-Substrat (Hersteller: II-VI, Inc., Verschnittwinkel: $0,1^\circ$). Temperaturrampe nach 1555°C bei 5 slm H_2 und 200 mbar Druck. Wechsel zu Ar für 1 min 45 sec während die Temperatur auf 1560°C erhöht wurde. Während der Abkühlung wurde ab 1000°C das Ar durch H_2 ersetzt und die Probe für 60 min bei diesen Bedingungen belassen.
- Raumtemperatur-Hall-Effektmessung (van-der-Pauw): Die Messung ergab eine Transportmobilität von $\mu_t = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Ladungsträgerdichte von $n_{2D} = 1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und ein Verhältnis von horizontalem zu vertikalem Widerstand $f = R_h/R_v \approx 0,82$.
- Kontrollmessung des Widerstandes vor der sub-THz-Messung: $R < 1 \text{ kOhm/mm}$ bei Raumtemperatur.

- Raman-Spektroskopie: Die Messungen sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Starke G- und 2D-Bande sind zu sehen. Etwa 80 % der Probe sind mit Monolagengraphen bedeckt, der Rest mit Bilagengraphen.

- Probenname: C1161215-QFS MLG

Probenname in dieser Arbeit: QFMLG- β

Rezept: 1160105

- Herstellung: Gleiches Rezept wie C1160516-QFS MLG.
- Raumtemperatur-Hall-Effektmessung (van-der-Pauw): Die Messung ergab eine Transportmobilität von $\mu_t = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.
- Kontrollmessung des Widerstandes vor der sub-THz-Messung: $R < 1 \text{ kOhm/mm}$ bei Raumtemperatur.
- Raman-Spektroskopie: Die Messungen sind den in Abbildung 5.5 gezeigten sehr ähnlich, daher wurde auf eine Darstellung verzichtet. Starke G- und 2D-Bande sind zu sehen. Etwa 80 % der Probe sind mit Monolagengraphen bedeckt, der Rest mit Bilagengraphen.

Pufferlagengraphen

Probenname: C1161003-Buffer Layer

- Herstellung: Semi-isolierendes (0001)-6H-SiC-Substrat (Hersteller: II-VI, Inc., Verschnittwinkel: $0,1^\circ$). Temperaturrampe nach 1555°C bei 5 slm H_2 und 200 mbar Druck. Wechsel zu Ar für 1 min 45 sec während die Temperatur auf 1560°C erhöht wurde. Abkühlung in Argon bis 800°C .
- Raumtemperatur-Hall-Effektmessung (van-der-Pauw): Die Messung ergab eine Transportmobilität von $\mu_t = 10,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Ladungsträgerdichte von $n_{2D} = 5,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und ein Verhältnis von horizontalem zu vertikalem Widerstand $f = R_h/R_v \approx 0,87$.
- Kontrollmessung des Widerstandes vor der sub-THz-Messung: $R > 100 \text{ kOhm/mm}$ bei Raumtemperatur.
- Raman-Spektroskopie: Die Messungen sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Schwache G- und 2D-Bande sind zu sehen. Etwa 80 % der Probe sind mit Monolagengraphen bedeckt, der Rest mit graphitischen Vorstufen.

Quasi-Freistehendes Bilagengraphen

Probenname: C116121-QFS BLG

Rezept: 1150313

- Herstellung: Semi-isolierendes (0001)-6H-SiC-Substrat (Hersteller: II-VI, Inc., Verschnittwinkel: $0,02^\circ$). Temperaturrampe nach 1400°C bei 50slm Ar. Abkühlung in Argon bis 1050°C . Während der Abkühlung wurde ab 1000°C das Ar durch H_2 ersetzt und die Probe für 60 min stehen gelassen.
- Raumtemperatur-Hall-Effektmessung (van-der-Pauw): Die Messung ergab eine Transportmobilität von $\mu_t = 3300\text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Ladungsträgerdichte von $n_{2\text{D}} = 9,8 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ und ein Verhältnis von horizontalem zu vertikalem Widerstand $f = R_h/R_v \approx 0,97$.
- Kontrollmessung des Widerstandes vor der Messung: $R < 1\text{ kOhm/mm}$ bei Raumtemperatur.
- Raman-Spektroskopie: Die Messungen sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Starke G- und 2D-Bande sind zu sehen. Etwa 85% der Probe sind mit Bilagengraphen bedeckt, der Rest mit Bilagen-/Multilagen-Gemischen bzw. Multilagen.

Graphit

In dieser Arbeit wurden verschiedene Proben von natürlichem Flockengraphit aus verschiedenen Quellen, bezogen von NGS Trading & Consulting GmbH und HOPG der Goodfellow GmbH gemessen. Die Proben wurden unter dem Auflichtmikroskop nach optischen Kriterien vorsortiert. Es wurden Flocken mit einem Durchmesser von etwa 2mm aussortiert mit einem möglichst glatten Aussehen. Das HOPG wurde vor einer Messung exfoliiert.

Kapitel 4

Quasi-optische Magnetospektroskopie

Spektroskopie bei Mikrowellen/sub-Terahertz-Frequenzen bei starken Magnetfeldern und tiefen Temperaturen ist ein wertvolles Werkzeug für die Untersuchung von Materialeigenschaften und Quantenphänomenen. Die Bandbreite von zugänglichen Phänomenen ist sehr breit und beinhaltet alle möglichen Varietäten von magnetischen und elektrischen Phänomenen, welche mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung zu treten vermögen. Werden traditionell Messungen der CW-sub-THz-Spektroskopie in der ESR- und ZR-Spektroskopie bei konstanter Frequenz und durchstimmbarem Magnetfeld durchgeführt, bietet die Fixierung des Magnetfeldes und die Veränderung der Frequenz einige Vorteile. Unter anderem sind die Messungen wesentlich schneller, was beispielsweise die Möglichkeit bietet 2D-Karten von spektroskopischen Signalen innerhalb kurzer Zeit aufzunehmen. Problematisch ist die Empfindlichkeit der resultierenden Spektren auf Stehwellen im System.

In diesem Kapitel wird das sub-THz-Spektrometer beschrieben, mit dem die wesentlichen Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zunächst werden die quasi-optische Übertragung von Strahlung und die quasi-optischen Komponenten eingeführt. Eine gute Zusammenfassung des Forschungsstandes zur quasi-Optik kann in [7] gefunden werden. Anschließend werden das Spektrometer und die wichtigsten Probenhalter vorgestellt, darunter der Probenhalter, welcher für die simultanen Transportmessungen in Kapitel 5.5 verwendet worden ist und der Probenhalter für 5 mm-Presslinge mit dem die restlichen Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Im Anschluss werden die Beiträge dieser Arbeit zur Verbesserung des Spektrometers diskutiert, insbesondere die Reduzierung der Stehwellen im System und die ersten Messungen von 2D-Karten von spektroskopischen Signalen anhand des Modellsystems ^{14}N -TEMPOL. Als letzte Verbesserung des Spektrometers wird die Evaluierung des Fabry-Pérot-Resonator-Probenhalters vorgestellt.

4.1 Quasi-optische Übertragung von Strahlung

Die Übertragung von elektromagnetischer Strahlung in Hohlleitern wird für höhere Frequenzen immer verlustbehafteter. Beträgt in einem WR-90 Hohlleiter der Verlust bei 10 GHz 0,108 dB/m, steigt dieser Wert für höhere Frequenzen und erreicht bei einem WR-10 Hohlleiter bei 90 GHz

bereits schon 2,69 dB/m [46]. Die Übertragung elektromagnetischer Strahlung bei Frequenzen > 100 GHz gelingt daher verlustfreier bei einer Übertragung im freien Raum. Sub-THz-Strahlung lässt sich über ähnliche Techniken, welche von der Optik her bekannt sind, beeinflussen (daher „quasi“-Optik). Elegant beschreiben lässt sich sub-THz-Strahlung durch das Konzept des Gauß-Strahls [7]. Neben der verlustfreieren Übertragung durch quasi-optische Bauelemente, ist auch die Breitbandigkeit der Komponenten von großem Vorteil für die Realisierung eines Spektrometers, welches in der Frequenzdomäne arbeitet.

Der Gauß-Strahl

Die paraxiale oder auch gaußsche Optik erlaubt eine einfache Beschreibung der Ausbreitung eines elektromagnetischen Strahls durch Vereinfachung der zu Grunde liegenden Maxwell-Gleichungen für konstante Frequenzen, solange die Divergenz des Strahls gegenüber der Ausbreitungsachse gering bleibt ($\lesssim 30^\circ$) [7]. Zur einfachen Beschreibung des Strahls kann man das Modell des Gauß-Strahles verwenden (graphisch zusammengefasst in Abbildung 4.1). Phänomenologisch gesprochen zeigt die Intensität der elektromagnetischen Strahlung im Querschnitt eine Gaußkurve (vgl. Abbildung 4.1 a). Mathematisch beschrieben werden kann der Gauß-Strahl durch

$$E(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2\right) \exp\left(-ik \frac{r^2}{2R(z)}\right) \exp(-i(kz - \phi(z))), \quad (4.1)$$

wobei E_0 das elektrische Feld und w_0 der Strahlradius im Ursprung sind. Die Strecke z ist gemessen in Richtung der Ausbreitungsachse und r ist die Distanz gemessen senkrecht zu dieser. Der erste Teil der Gleichung, $E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\left(\frac{r}{w(z)}\right)^2\right)$, beschreibt die Form und die Amplitude des Strahls. Für $w(z)$ siehe Gleichung 4.2. In Abbildung 4.1 a ist die Querschnittsamplitude eines Gauß-Strahles für verschiedene z exemplarisch dargestellt. Für hohe Werte von z verbreitert sich die Welle ($w(z)$ steigt) und die Amplitude sinkt, dargestellt in Abbildung 4.1 b. Der zweite Teil der Gleichung, $\exp\left(-ik \frac{r^2}{2R(z)}\right)$, ist der radiale Phasenfaktor, welcher die Phasenverzögerung des Strahls hervorgerufen durch die Krümmung (vgl. Krümmungsradius $R(z)$, Gleichung 4.3) desselben beschreibt (vgl. Abbildung 4.1 c) und der dritte und letzte Teil beschreibt die longitudinale Phase des Strahls, welche in Gauß-Strahlen beobachtet wird. Der Strahlradius $w(z)$ (definiert bei $I/I_0 = 1/e$) beschreibt das transversale Profil der Strahlung und ist durch

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (4.2)$$

gegeben. Hier ist z_R die Rayleigh-Länge $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$. Wird $z \gg z_R$ (Fernfeldnäherung, $z \ll z_R$ ist die Nahfeldnäherung) nähert sich der Verlauf des Strahlradius einer Geraden $w(z) \propto z$, was aus der Strahlenoptik wohlbekannt ist. Den einschließenden Winkel dieser Geraden mit der Achse der Ausbreitungsrichtung z nennt man die Divergenz des Strahls $\theta \approx \arctan(w_0/z_R)$. Sofort erkennt man den Kompromiss der hier eingegangen werden muss: Bei einer starken

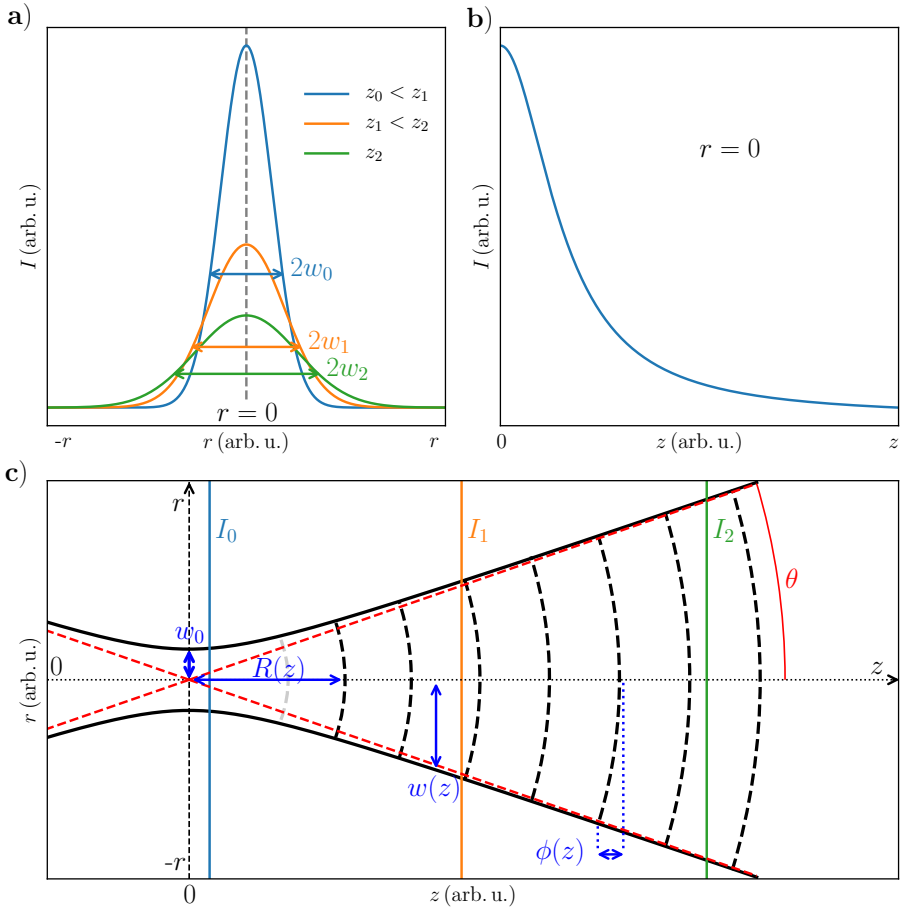


Abbildung 4.1: a) Nach Gleichung 4.1 berechnete Entwicklung der Intensität $I(r, z) = \frac{1}{2}c_0\epsilon_0|E(r, z)|^2$ des Gaußstrahls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung für verschiedene Werte von z . Die Strahldurchmesser $2w(z)$ sind jeweils eingezeichnet. b) Intensitätsentwicklung entlang der Ausbreitungsrichtung für $r = 0$. c) Schematische Darstellung des Gaußstrahles. Die Deutung des Krümmungsradius $R(z)$, des Strahlradius $w(z)$, der Gouy-Phase $\phi(z)$ und der Divergenz θ sind eingezeichnet. w_0 ist der Radius des Strahles im Ursprung. Die Intensitätsverläufe an den eingezeichneten Werten für z sind in a) gezeigt.

Fokussierung (w_0 ist klein), wird die Divergenz des Strahles groß und es muss ein Kompromiss zwischen Fokussierung und Reichweite eines Strahles gefunden werden. Der Krümmungsradius $R(z)$ beschreibt die Krümmung der Wellenfront in Abhängigkeit von z

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right). \quad (4.3)$$

Bei $z = 0$ wird der Krümmungsradius unendlich, was bedeutet, dass hier ebene Wellenfronten vorliegen. Die Phase $\phi(z)$ in Gleichung 4.1 wird Gouy-Phase genannt und ist die Wellenphase des Gauß-Strahls

$$\phi(z) = \arctan \left(\frac{z}{z_R} \right). \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.1 c ist der Zusammenhang der genannten Größen graphisch dargestellt. Der Gauß-Strahl divergiert ab seinem Fokuspunkt, daher muss dieser regelmäßig refokussiert werden um über größere Strecken übertragen werden zu können. Unter Berücksichtigung des Konzeptes des Gauß-Strahls lassen sich die genauen Abstände und Positionen der Elemente der quasi-Optik zur Auslegung des Spektrometers berechnen. Das Auftreten von höheren Moden des Gauß-Strahles kann bei korrekter Auslegung verhindert werden. Für detailliertere Informationen sei auf die Literatur verwiesen (z. B. [7, 47]).

Quasi-optische Komponenten

Vor der Beschreibung des für diese Arbeit genutzten quasi-optischen sub-THz-Spektrometers folgt hier eine kurze Einführung in die wichtigsten seiner quasi-optischen Bauelemente, welche zum Bau desselben verwendet wurden. Es wurde eine Übertragung der elektromagnetischen Strahlung durch den freien Raum gewählt, lediglich innerhalb des Probenstabes, welcher in den Magneten eingeführt wird, erfolgt eine Übertragung durch überdimensionierte, gerillte Hohlleiter (engl.: „corrugated waveguides“). Die hier aufgezählten Bauelemente haben ihre klassischen Analoga in der Optik, deren Funktion sie für den Bereich der sub-THz-Strahlung übernehmen.

Spiegel

Das wohl wichtigste Bauelement ist der quasi-optische Spiegel, sowohl in fokussierender (parabolischer), als auch in lediglich reflektierender (flacher) Ausführung. In seiner fokussierenden Ausführung muss dieser regelmäßig in den Strahlengang eingebracht werden, um den Strahl regelmäßig zu refokussieren. Gegenüber Linsen, welche mitunter auch in quasi-optischen Systemen verwendet werden, verfügen Spiegel über den Vorteil, dass die Dispersion des Strahles vernachlässigbar ist, Spiegel also wesentlich breitbandiger eingesetzt werden können. Im vorliegenden Spektrometer werden Spiegel sogar in einem breiten Bereich von 0,08 THz - 1,1 THz eingesetzt. Außerdem ist die Extinktion von Spiegeln, wesentlich geringer, was eine verlustfreie Übertragung erlaubt.

Polarisatoren

Polarisatoren sind im wesentlichen Bauelemente, welche lediglich eine Polarisierung der einstrahlenden elektromagnetischen Welle passieren lassen. Im Bereich der sub-THz-Strahlung eignen sich zu diesem Zweck Gitter aus gespannten Metalldrähten. Während copolare Strahlung (der elektrische Feldvektor zeigt in die Richtung der Drähte) reflektiert wird, vermag kreuzpolare Strahlung (Feldvektor senkrecht zu den Drähten) ungehindert zu passieren. Die Polarisatoren sind in Abbildung 4.2 a & b schematisch dargestellt.

Faraday-Rotatoren

Faraday-Rotatoren sind Platten aus einem Material, welches einen Faraday-Effekt auf sub-THz-Strahlung ausübt. Hierbei wird die Polarisationsrichtung der Strahlung um einen gewissen Winkel α gedreht. Die Drehrichtung ist hierbei immer dieselbe, unabhängig aus welcher Richtung die Strahlung einfällt. Der Drehwinkel ergibt sich aus der Dicke d des Materials und seiner Verdet-Konstante V [21]

$$\alpha = d \times V \times B. \quad (4.5)$$

Es ist also für eine Drehung der Polarisierung ein Magnetfeld B notwendig. Soll kein dauerndes externes Magnetfeld eingesetzt werden, sind permanent-magnetische Materialien wie Hexaferrite notwendig, deren Magnetisierung parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes sein muss. In dem vorgestellten Spektrometer werden nur 45°-Faraday-Rotatoren eingesetzt. Um den Drehwinkel möglichst genau einzuhalten, sind die Rotatoren aufgrund von Dispersion lediglich in bestimmten Frequenzbändern einzusetzen und dem jeweiligen Band anzupassen, da die Verdet-Konstante von der Wellenlänge der Strahlung abhängig ist [21]

$$V(\lambda) = -\frac{e}{m_e} \frac{\lambda}{c} \frac{dn}{d\lambda}. \quad (4.6)$$

Hier ist $dn/d\lambda$ die Dispersion des Materials und λ die Wellenlänge.

Isolatoren

Quasi-optische Isolatoren können erhalten werden, wenn ein 45°-Faraday-Rotator mit mindestens einem Polarisator gekoppelt wird. Während eingehende Strahlung ungehindert passieren kann (lediglich die Polarisationsrichtung wird um 45° gedreht), gilt dies aufgrund der Eigenschaft von Faraday-Rotatoren immer in die gleiche Richtung zu drehen für Strahlung, welche von der anderen Seite stammt nicht. Der Isolator wirkt also als eine Art quasi-optischer Diode, welche lediglich Strahlung in einer Richtung hindurch lässt. Die Funktion eines Isolators ist in Abbildung 4.2c auch nochmals graphisch verdeutlicht. Strahlung ausgehend von Port A (rot) mit einer in Bezug auf den ersten Polarisator kreuzpolaren Polarisation wird ungehindert durchgelassen, durch den Faraday-Rotator um 45° gedreht und von dem anschließenden 45°-Polarisator ebenso ungehindert durchgelassen. Strahlung welche von Port B ausgehend mit einer 45°-Polarisation (blau) durch den unteren Polarisator gelangt, wird durch den Faraday-

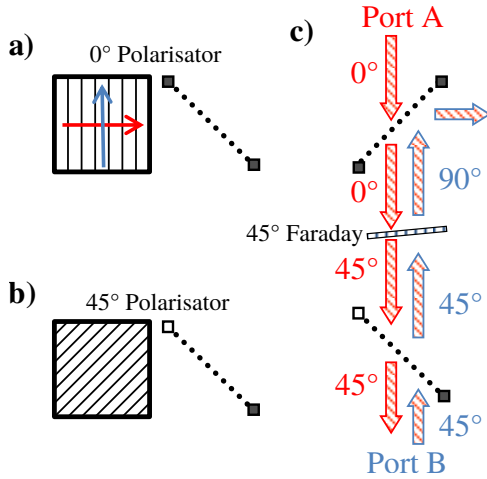


Abbildung 4.2: a) Schematische Darstellung und das im nachfolgenden verwendete Symbol des 0° -Polarisators. Die rot markierte Polarisation vermag den Polarisator zu passieren, die blaue wird reflektiert. b) 45° -Polarisator. c) Quasi-optischer Isolator. Neben den die Strahlung symbolisierenden Pfeilen ist der aktuelle Winkel der Polarisationsrichtung in Bezug auf Port A vermerkt.

Rotator abermals um 45° gedreht, womit jetzt also die Polarisation 90° in Bezug auf den ersten Polarisator beträgt und damit copolar reflektiert wird. Üblicherweise werden die Polarisatoren und Faraday-Rotatoren schräg in den Strahlengang eingebracht um Stehwellen zu verhindern.

Überdimensionierte, gerillte Hohlleiter

Überdimensionierte Hohlleiter mit einer gerillten Wandstruktur sind nicht nur in der Leistungsübertragung von Mikrowellen, sondern auch im Hochfrequenzbereich das Mittel der Wahl um möglichst verlustfrei zu übertragen. Um Verluste durch den Skin-Effekt minimal zu halten, ist im Gegensatz zu herkömmlichen Hohlleitern die Wand gerillt und als Material werden auch lediglich Materialien mit einer sehr guten Leitfähigkeit verwendet, wie z. B. Kupfer oder Silber. Die Tiefe der eingebrachten Rillen beträgt $d = \lambda/4$ und die Periode beträgt typischerweise $p < \lambda/3$ [7]. Insbesondere für höhere Frequenzen werden die Längenskalen sehr klein, und die Herstellung derartiger Hohlleiter stellt einen sehr schwierigen und damit teuren Prozess dar. Der Durchmesser des Hohlleiters a sollte ein Vielfaches der Wellenlänge betragen, also $a \gg \lambda$. Beträgt die Wellenlänge $\lambda = 4d$ wird eine nahezu verlustfreie Übertragung erreicht [7]. Praktisch werden gute Übertragungsverluste und eine ausgezeichnete Polarisationsstabilität (gleiche Übertragungseigenschaften für verschiedene Polarisationen) erreicht, wenn ein Verhältnis von $a = 0,35\lambda/4$ bis $a = 1,75\lambda/4$ eingehalten wird [48]. Obleich diese Form von Hohlleitern im Grundsatz frequenzabhängig sind, lassen sich dennoch dank der Überdimensionierung breitbandige Übertragungen erreichen. Durch die guten Übertragungseigenschaften auch gegenüber höheren Moden sind diese Hohlleiter aber recht instabil in Bezug auf Störungen der Geometrie.

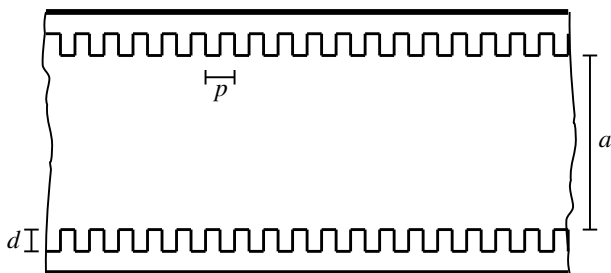


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines überdimensionierten, gerillten Hohlleiters.

Dies lässt sich allerdings gezielt einsetzen, um beispielsweise Hornantennen mit spezifischen Abstrahlcharakteristika zu erreichen [7].

4.2 Beschreibung des Spektrometers

Im Folgenden wird das magneto-optische sub-THz-Spektrometer beschrieben, welches in der Hauptsache für die Messungen dieser Arbeit verwendet wurde. Erweiterungen und Verbesserungen welche im Zuge dieser Arbeit am Spektrometer vorgenommen wurden, werden in späteren Kapiteln beschrieben, siehe Kapitel 4.3 & 4.5. Der hier beschriebene Stand ist der Aufbau, welcher standardmäßig für Routinemessungen verwendet wird. Dies gilt auch für die magneto-optischen Messungen der Kapitel 5 & 6. Eine weitergehende Beschreibung des Spektrometers ist [5] zu entnehmen. Es wird in Reflexion bzw. Doppeltransmission gemessen.

Mikrowellenerzeugung

Zur Erzeugung der für die Experimente notwendigen Mikrowellen/sub-THz-Strahlung wurden Geräte der Firma Virginia Diodes, Inc. verwendet. Das notwendige Mikrowellensignal wurde durch einen computergestützten Frequenzgenerator VDIS0049 mit einer Bandbreite von 8 – 20 GHz bereitgestellt. Daran anschließend sorgten ein Verstärker- und Frequenzvervielfacher AMC und diverse Frequenzverdoppler und -tripler für die Erzeugung einer Strahlung mit einer Bandbreite von 80 – 1100 GHz, bei einer frequenzabhängigen Ausgangsleistung [5]. Im normalerweise für Standardmessungen verwendeten Triplerband von 250 – 380 GHz beträgt die Ausgangsleistung etwa 1 mW. Im niedrigsten Band 80 – 110 GHz erreicht die mögliche Ausgangsleistung ≈ 12 mW, während diese im höchsten Band 800 – 1100 GHz lediglich $\approx 0,01$ mW beträgt. Die Strahlung ist linear polarisiert. Zur effizienten Abstrahlung in den freien Raum wurden für den jeweiligen Frequenzbereich angepasste Hornantennen der Firma Thomas Keating, Ltd. verwendet.

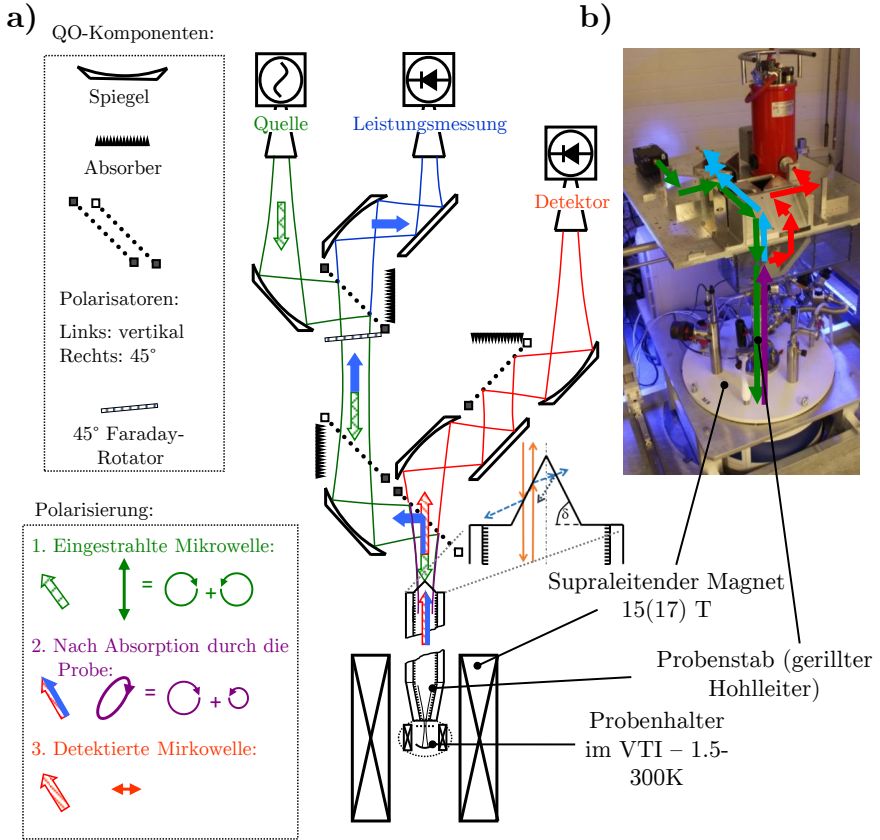


Abbildung 4.4: a) Schematischer Aufbau des verwendeten sub-THz-Spektrometers. Die verschiedenen quasi-optischen Komponenten und der Strahlengang inkl. Polarisation sind eingezeichnet. b) Photographie des Spektrometers mit eingezeichnetem Strahlengang. Nach [5] mit Genehmigung der PCCP-Eigner.

Strahlführung und Probenstab

Die Strahlführung des Spektrometers ist zusammenfassend in Abbildung 4.4 dargestellt und basiert auf quasi-optischer Übertragung im freien Raum. Die quasi-Optik wurde von Thomas Keating, Ltd. geplant und gebaut. Parabolische Spiegel sorgen in regelmäßigen Abständen für eine Refokussierung des Strahles. Nach der Abstrahlung der sub-THz-Strahlung durch eine dem Frequenzband angepasste Hornantenne erfolgt copolare Reflexion an einem Polarisator, woraufhin die Polarisation der Strahlung um 45° durch einen Faraday-Rotator gedreht wird. Anschließend erfolgt kreuzpolarer Durchgang durch einen weiteren 45°-Polarisator, welcher für eine definierte Polarisation sorgt. Die Polarisatoren und der Faraday-Rotator bilden hierbei einen Isolator. Schließlich wird durch einen parabolischen Spiegel auf den Probenstab fokussiert, wobei nochmals copolar an einem weiteren 45°-Polarisator reflektiert wird. Innerhalb des

Magneten/VTI ist eine Übertragung im freien Raum nicht mehr möglich und daher wird ein überdimensionierter, gerillter Hohlleiter für den Probenstab verwendet. Zur besseren Fokussierung auf den Probenstab ist der Tisch, auf welchem die quasi-Optik angebracht ist, dreipunktjustierbar. Der Probenstab besteht aus einem Hohlleiter (18 mm Durchmesser) mit etwa 1,8 m Länge, welcher am oberen Ende mit einem gewinkelten Teflonfenster abgeschlossen ist (gewinkelt zur Vermeidung von Stehwellen im System [3]) und am unteren Ende mit einer Hornantenne die Strahlung auf einen Durchmesser von 5 mm fokussiert. Hier schließen sich die Probenhalter an, welche im nächsten Kapitel besprochen werden. Der Strahlengang bis zu diesem Punkt ist in Abbildung 4.4 grün eingezeichnet und die Polarisierung ist linear.

Zunächst wird der Fall keiner Wechselwirkung der Strahlung mit einer Probe besprochen (blauer Strahlengang in Abbildung 4.4). Die Strahlung wird in diesem Falle entweder von der Probe selbst oder von einem darunter liegenden, goldbeschichteten Spiegel bei unveränderter Polarisierung reflektiert, bis diese wieder den Faraday-Rotator durchtritt und um weitere 45° in der Ursprungsrichtung gedreht wird. Nun erfolgt kreuzpolare Transmission durch den ersten Polarisator und die Strahlung, welche nicht mit einer Probe interagiert kann daher entweder bei Bedarf gemessen werden oder durch einen Absorber beseitigt werden, um Stehwellen im System zu verhindern (und die Quelle vor Rückstrahlung zu schützen).

Nun wird der Fall der Wechselwirkung mit einer Probe näher beleuchtet (roter Strahlengang in Abbildung 4.4). In diesem Falle tritt eine zirkulare Polarisationskomponente stärker in Wechselwirkung mit der Probe als die andere, was zu einer Aufhebung der linearen Polarisierung führt. Trifft die reflektierte Strahlung nun nach Austritt aus dem Probenstab auf den nächsten 45° -Polarisator wird der Strahl in einen co- und einen kreuzpolaren Anteil getrennt. Der copolare Signalanteil wird reflektiert und wird analog zu dem bereits besprochenen Fall in den Leistungsmessarm geführt. Der kreuzpolare Anteil der Strahlung hingegen passiert den Polarisator und gelangt in den Detektorarm. Die Polarisierung wird nochmals durch einen 45° -Polarisator definiert und anschließend auf den Detektor fokussiert. Die Isolierung zwischen dem co- und kreuzpolaren Signal ist 30 dB, was die Menge an Strahlung, welche zum Detektor gelangt, signifikant reduziert. Dies führt dazu, dass im Vergleich mit einer reinen Reflexionsmessung das mit der Probe interagierende Signal gegenüber dem unbeeinflussten Signal wesentlich erhöht wird. Dieses Prinzip wird Detektion im Induktionsmodus (engl.: „induction mode detection“) genannt.

Probenhalter

Für die in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurden drei verschiedene Probenhalter verwendet, wobei eine einfache Austauschbarkeit gegeben war. Am Ende des Probenstabes wurde auf einen Durchmesser von 5 mm fokussiert (vgl. Abbildung 4.5 a). Daran schlossen sich die Probenhalter an, wobei die weitere Strahlführung durch den Oberbau mit einem Röhrchen aus Neusilber (Innendurchmesser 5 mm) erfolgte. Um den eigentlichen Probenhalter herum wurde die Modulationsspule montiert. In diese konnten die verschiedenen Probenhaltereinsätze eingeschraubt werden. Der Standardprobenhaltereinsatz für die meisten Messungen in dieser

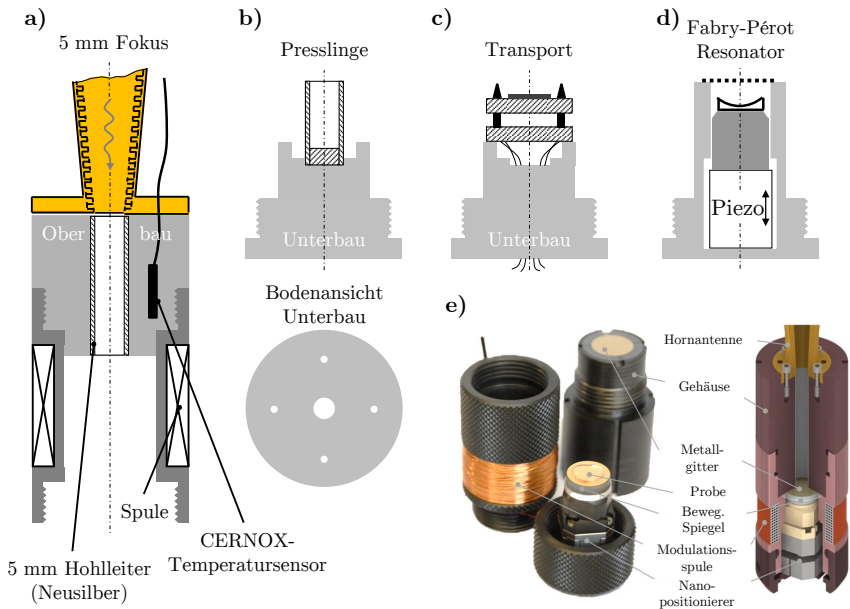


Abbildung 4.5: a) Schematische Darstellung des Endes des Probenstabes mit Oberbau des Probenhalters und Modulationsspule. Es wird auf 5 mm Durchmesser fokussiert. b) oben: Querschnitt des Pellet-Probenhalters. Unten: Bodenansicht des Unterbaus mit Löchern zur besseren Umströmung mit Heliumgas. c) Schematische Darstellung des Transporteinsetzes. Die Kabel konnten durch das Loch im Unterbau hinausgeführt werden. d) Schematische Darstellung des Fabry-Pérot-Resonator-Einsatzes. e) Photographie des Fabry-Pérot-Resonators mit Erläuterung der wichtigsten Komponenten. Nach [5] mit Genehmigung der PCCP-Eigner.

Arbeit (insbesondere in der Frequenzdomäne) war der Probenhaltereinsatz für Presslinge (Abbildung 4.5 b). Dieser besteht im wesentlichen aus einem weiteren Röhrchen aus Neusilber, welcher durch einen goldbeschichteten Aluminiumspiegel abgeschlossen ist. Üblicherweise wurde die Probe auf dem Spiegel durch Ankleben mit Vakuumfett fixiert. Es wurden Löcher im Unter- und Oberbau vorgesehen, so dass eine bessere Umströmung der Probe mit Helium gewährleistet war. Der Transporteinsetz, welcher in dieser Arbeit für simultane Transport- und spektroskopische Messungen verwendet wurde, wird in Kapitel 5.5.1 näher besprochen. Dieser wurde auf den Unterbau für Presslinge aufgelegt und konnte dann zwischen dem Probenhalterober- und Unterbau eingeklemmt werden, wobei die Löt pins als Abstandhalter fungierten. Die Kabel konnten durch ein Loch im Unterbau herausgeführt werden. Außerdem wurde als ein letzter Beitrag dieser Arbeit zur Verbesserung des Spektrometers ein von Dr. Petr Neugebauer designter Fabry-Pérot-Resonator untersucht. Zu Details zum Resonatordesign siehe dessen Doktorarbeit [4]. Eine schematische Zeichnung des semi-konfokalen Resonators ist in Abbildung 4.5 d gegeben und eine Photographie mit einer Erläuterung der wichtigsten Komponenten

in Abbildung 4.5 e. Der Resonator besteht im wesentlichen aus einem halbdurchlässigen Spiegel (Quarzglas mit Goldbeschichtung in Form eines induktiven Metallnetzes) und einem konkaven, goldbeschichteten Spiegel (Firma Thorlabs, Inc.), welcher auf einem Nanopositionierer (piezobasiert, Firma Attocube Systems AG) montiert war. Dieser konnte mit einem Kontrollgerät Attocube ANC300 angesteuert werden. Der konkave Spiegel konnte damit in der optischen Achse verschoben werden (Hubdistanz: 2,5 mm; Genauigkeit: < 100 nm). Die Ergebnisse der Charakterisierung des Fabry-Pérot-Resonators werden in Kapitel 4.5 vorgestellt. Die Probenhalter wurden aus den Materialien VESPEL SP21 und SP22 gefertigt und verfügten über Möglichkeiten zur Kabelführung. Ein kalibrierter CERNOX-Temperatursensor (Firma: Lake Shore Cryotronics, Inc.) nahe der Probenposition wurde zur Messung der Probentemperatur verwendet. Der Probenhalter und die Einsätze wurden von Dr. Petr Neugebauer entworfen, lediglich der Transporteinheit ist Teil dieser Arbeit.

Kryostat und Magnet

Die zu messende Probe wurde in den Probenhalter am Probenstab montiert und in einen Durchflusskryostaten (VTI, „Variable Temperature Insert“) eingebracht. Dieser war in einem supraleitenden Solenoid-Magneten montiert. Sowohl Kryostat als auch Magnet stammen von der Firma Oxford Instruments Ltd. Magnetische Felder bis zu ± 15 T bei Durchstimmraten von 1 T/min waren möglich. Der Durchflusskryostat wurde bei niedrigem Druck betrieben, was Temperaturen von 1,6 K – 300 K erreichbar machte. Zur Steuerung des Magneten wurde ein Magnetsteuergerät MercuryIPS und zur Steuerung des Kryostaten ein PID-Regler und Temperaturmessgerät MercuryITC des Herstellers Oxford Instruments Ltd. verwendet.

Detektoren und Datenerfassung

Für die Detektion der Strahlung wurde standardmäßig ein InSb „Hot-Electron“-Bolometer QFI/XBI der Firma QMC Instruments Ltd. bei Heliumtemperaturen (4,2 K) verwendet. Unbedingter Vorteil eines Bolometers gegenüber Halbleiterdetektoren, basierend auf einer Schottky-Diode sind seine Breitbandigkeit (sinnvoller Frequenzbereich 60 – 1500 GHz) und seine hohe Sensitivität. Das InSb-Bolometer erreicht Messgeschwindigkeiten von etwa 1 MHz bei 3 dB Abschwächung was es erlaubt das Signal zu modulieren, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Zusätzlich konnten Halbleiterdetektoren der Firma Virginia Diodes Inc. verwendet werden (ZBD, Schottky-diodenbasierter „Zero-Bias Detector“). Die Sensitivität ist bei diesen allerdings um einen Faktor 10 bis 100 schlechter als bei einem Bolometer. Grundsätzlich vermögen ZBDs allerdings höhere Messgeschwindigkeiten von bis zu 40 GHz zu erreichen. Nachteil der Detektoren ist, dass diese auf ein Frequenzband angepasst sind und dementsprechend getauscht werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wurden die ZBDs lediglich für Messungen im Leistungsmessarm in Zusammenhang mit der Evaluierung des Fabry-Pérot-Resonators verwendet.

Sinnvollerweise wurde in den sub-THz-Messungen das Magnetfeld moduliert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Andere Möglichkeiten wären Frequenzmodulation und Amplitudenmodulation, aber diese Modulationsarten zeigen den Nachteil, dass nicht

nur das Probensignal selbst moduliert wird, sondern auch alle anderen im System anwesenden Störungen, wie beispielsweise Stehwellen, welche damit auch im Messsignal erscheinen. Zur Modulation des Magnetfeldes wurde um den Probenhalter eine Spule angebracht, womit das Magnetfeld im kHz-Bereich moduliert werden konnte. Die Amplitude ist hierbei limitiert durch die Leistungsverluste innerhalb der Spule, welche zu einer Aufwärmung der zu messenden Probe führen. Je nach Wunschtemperatur ist deshalb ein Kompromiss zwischen Modulationsfrequenz, Modulationsamplitude und Proben temperatur zu finden. Üblicherweise wurden bei Standardmessungen in dieser Arbeit Werte von etwa 1 kHz Modulationsfrequenz verwendet, wobei darauf geachtet wurde kein Vielfaches der Netzfrequenz von 50 Hz zu nutzen. Das zur Modulation notwendige Sinus-Signal wurde von einem Lock-In-Verstärker SR830 der Firma Stanford Research zur Verfügung gestellt. Dieses wurde über einen Audio-Verstärker L-1400 der Firma InterM auf die notwendigen Stromstärken verstärkt. Der Modulationsstrom wurde permanent durch ein Digitalmultimeter DMM4040 der Firma Tektronix, Inc. gemessen. Das Detektorsignal des Messarmes wurde dem Lock-In-Verstärker zugeführt, also bandpassgefiltert, verstärkt und anschließend im Computer weiterverarbeitet. Das Signal des ZBD wurde direkt einer computergestützten Analog-Digital-Wandlerkarte zugeführt. Zur Steuerung des Spektrometers und Messung der Spektren wurde ein eigens geschriebenes LabVIEW-Programm verwendet (Näheres in Anhang A.2).

4.3 Reduzierung von Stehwellen in der Frequenzdomäne

Traditionell werden Messungen in der CW-sub-THz-Spektroskopie in der Felddomäne ausgeführt, was bedeutet, dass die Frequenz konstant gehalten und das Magnetfeld durchgestimmt wird. Historische Gründe sind hierfür, dass durchstimmbare sub-THz-Quellen erst in den letzten Jahren technisch realisiert werden konnten. Überdies bieten Messungen in der Felddomäne den Vorteil, dass das Vorhandensein von Stehwellen im System keinen direkten Einfluss auf ein gemessenes Spektrum hat (wenn die absolute Strahlungsleistung in erster Näherung vernachlässigt werden kann). Lediglich ist eine gute Messfrequenz mit guter Strahlungsleistung im Spektrometer nicht mehr allein anhand der Ausgangsleistung der Quelle abzulesen, sondern wird durch die Stehwellen moduliert, was das empirische Auffinden von guten Messfrequenzen notwendig macht. Supraleitende Magneten lassen sich außerdem abseits vom absichtlichen Quenchen der Supraleitung nur mit einer begrenzten Geschwindigkeit durchstimmen. Im schlimmsten Fall vermag eine zu schnelle Änderung des Magnetfeldes die Supraleitung durch lokale Erwärmung der Spulen durch Wirbelströme zusammenbrechen zu lassen. Technisch realisierbare Durchstimmraten sind $\lesssim 1 \text{ T/min}$ (höhere sind durch „Field-Cycling“-Magnete möglich, allerdings bei limitierter Feldstärke und Proben volumen). Damit sind Messungen in der Felddomäne prinzipbedingt langsam und kostspielig, wird der Verbrauch an flüssigem Helium pro Messung bedacht. Neben dem Vorteil, dass in einem Spektrum in der Frequenz- also in der Energiedomäne potentielle Übergänge proportional zu den Übergangsenergien dargestellt werden, bieten Messungen in der Frequenzdomäne außerdem den Vorteil, dass Messungen, dank

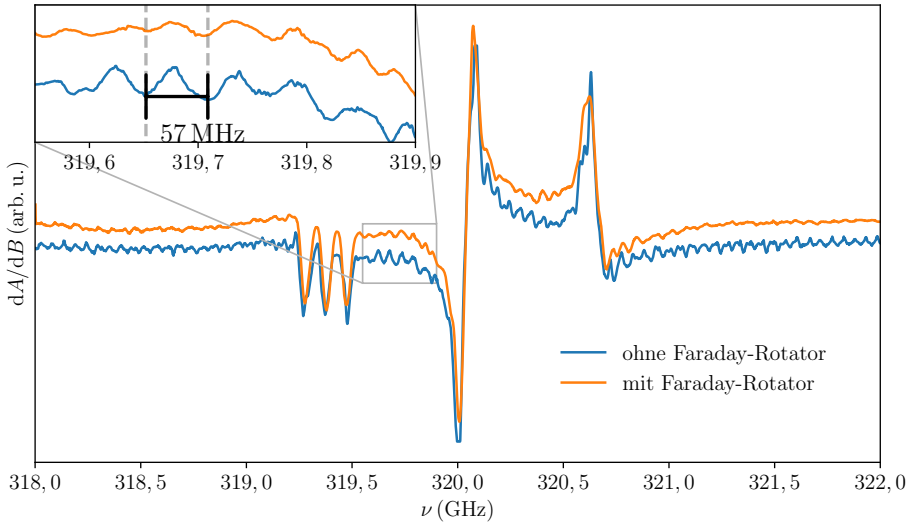


Abbildung 4.6: Normierte Beispielspektren von $100\ \mu\text{m}$ ^{14}N -TEMPOL in einer Polystyrolmatrix, gemessen bei 60 K und 11,385 T. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Ordinatenachse verschoben. Das blaue Spektrum wurde ohne zusätzlichen Faraday-Rotorator im Detektorarm gemessen, das orange mit. In der Vergrößerung oben links ist deutlich die Periodizität der Oszillationen in der Basislinie von $\Delta\nu \approx 57\ \text{MHz}$ zu erkennen.

schneller sub-THz-Quellen (Raten von über 300 000 THz/s sind möglich [6]), wesentlich schneller ausgeführt werden können. Manche Materialien zeigen auch Absorptionen ohne Magnetfeld im sub-THz-Frequenzbereich und so kann in diesen Fällen in der Frequenzdomäne ein Spektrum gänzlich ohne Magnetfeld aufgezeichnet werden, was den apparativen Aufwand für ein solches Spektrometer gewaltig reduziert. Gelangen die Durchstimmraten in den Bereich der Lebensdauer der spektroskopisch zugänglichen Zustände sind nicht nur die statischen, sondern auch die dynamischen Eigenschaften zugänglich („Rapid-Scan“-Messungen [6]). Wie bereits angedeutet bereiten aber frequenzabhängige Stehwellen im System Probleme, da diese für eine periodische Modulation des Messsignals sorgen und dieses auch unter Umständen an Intensität deutlich zu übertreffen vermögen. Ein Beispielspektrum von ^{14}N -TEMPOL aufgenommen in der Frequenzdomäne ist in Abbildung 4.6 gezeigt (orange Messung). Deutlich sind Oszillationen mit einer Periodizität von $\Delta\nu \approx 57\ \text{MHz}$ zu erkennen, die von der eingestrahlten Frequenz ν , nicht aber von der Zeit abhängen. Daher sind tiefergehende Untersuchungen des Spektrometers in Bezug auf Stehwellen im System unerlässlich, sollen Messungen schwacher Signale in der Frequenzdomäne durchgeführt werden. Während in der Diplomarbeit des Autors bereits erste Verbesserungen zur Eliminierung von Stehwellen im System vorgenommen wurden (beispielsweise die Einführung eines gewinkelten Teflonfensters im Probenstab) und Untersuchungen bezüglich des Ursprunges der Stehwellen vorgenommen wurden [3], konnten erst in dieser Arbeit entsprechende Gegenmaßnahmen im Spektrometer getroffen werden. Im Folgenden sollen die Ursprünge der Stehwellen, welche in Messungen sichtbar sind, aufgezeigt werden, und de-

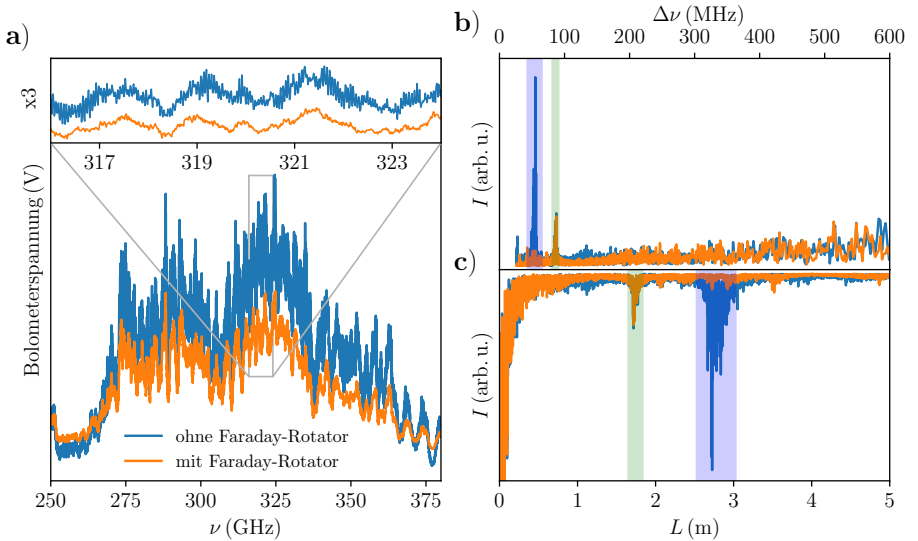


Abbildung 4.7: Direkte Messung des Bolometersausganges mittels computergestützter Messkarte. Der Frequenzbereich von 250 GHz – 380 GHz wurde innerhalb von 100 ms überstrichen und 10 Spektren wurden aufsummiert. Es wurde bei 2 T, 30 K und einer eingebauten ^{14}N -TEMPOL Probe gemessen. a) Strahlungsleistung aufgetragen über der Frequenz, jeweils ohne (blau) und mit (orange) zusätzlich eingebautem Faraday-Rotator im Detektorarm. b & c) FFT der Messung aus a) aufgetragen über der Periode $\Delta\nu$ bzw. der Stehwellenlänge L . Die Bereiche der deutlich sichtbaren Signale sind farblich hinterlegt. Die FFT der Messung mit zusätzlichem Faraday-Rotator wurde um 3 dB leistungskorrigiert, um direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

monstriert werden wie es gelang, durch Einfügen eines zusätzlichen quasi-optischen Isolators die dominierenden Stehwellen zu beseitigen.

Während magnetfeld-modulierte Messungen oder die Modulation der Frequenz in Vielfachen der Stehwellenperiodizität (hier $\Delta\nu \approx 57$ MHz) bereits relativ effiziente Möglichkeiten bieten einige Stehwellen in Messungen zu unterdrücken [3], gelangen diese Möglichkeiten z. B. bei Signalen, welche eine Halbwertsbreite geringerer oder ähnlicher Breite wie die Periode der Stehwellen haben, an ihre Grenze. Außerdem schwanken die Positionen der Stehwellen in Abhängigkeit von der genauen Position des Probenstabes, also sind diese ohne Referenzmessung auch nicht trivial herauszurechnen. Ein Verhindern der Stehwellen schon in ihrer Entstehung ist daher der bessere Weg, insbesondere in der Aussicht von sehr schnellen Messungen bei denen nicht mehr moduliert werden kann (z. B. „Rapid-Scan“). Wird das Detektorsignal am Bolometer ohne Lock-In-Verstärkung und Modulation abgegriffen, repräsentiert dies direkt die frequenzabhängige Strahlungsleistung. Wird eine derartige Messung vorgenommen ergibt sich Abbildung 4.7 a (blaue Messung). Sofort ist ein dominantes „Rauschen“ zu erkennen; dies sind die Stehwellen. Wird eine FFT dieses Signals durchgeführt ergibt sich Abbildung 4.7 b. Die

Frequenz $f = 1/\Delta\nu$ der Basislinienoszillationen kann über

$$L = \frac{1}{2}cf = \frac{1}{2} \frac{c}{\Delta\nu} \quad (4.7)$$

in die Länge L umgerechnet werden, welche der Halbwellenlänge einer Stehwelle und damit der Distanz entspricht, über welche sich eine Stehwelle im System aufbaut (Abbildung 4.7 c). Sie ist damit ein hilfreiches Maß, um den Ursprung einer Stehwelle über Längenvergleiche möglicher Stehwellen im Spektrometer herauszufinden. Abbildung 4.7 c kann sofort entnommen werden, dass bei einer Stehhalbwellenlänge von $L \approx 2,8\text{ m}$ ein dominantes und bei $L \approx 1,8\text{ m}$ ein weniger dominantes ($I(2,8\text{ m}) \approx 4 \times I(1,8\text{ m})$) Signal auftritt. Durch Vergleich mit den Längenskalen im Spektrometer (vgl. Abbildungen 4.4 & 4.8) lässt sich mit diesen Wert auch sofort eine Zuordnung vornehmen: Die Stehwelle mit $1,8\text{ m}$ entspricht in sehr guter Näherung der Länge des Probenstabes. Die Stehwelle mit $2,8\text{ m}$ hingegen deckt sich sehr gut mit der Distanz des Spiegels (bzw. der Probe) zum Detektor bzw. der Distanz Spiegel-Quelle. Der letzte Fall lässt sich ausschließen, da der quasi-optische Isolator, welcher die Messung im Leistungsmessarm ermöglicht, das Ausbilden einer Stehwelle verhindert.

Zunächst wird die Beseitigung der Stehwelle Spiegel-Detektor besprochen. Diese entsteht, da sowohl der Spiegel unterhalb der Probe als auch der Detektor (das Bolometer) axial aufeinander ausgerichtet sind. Strahlung kann daher so reflektiert werden, dass sich eine frequenzabhängige Stehwelle ausbildet. Die Beseitigung ist in diesem Fall durch Einführung eines quasi-optischen Isolators in den Detektorarm recht einfach durchzuführen. Ein 45° -Polarisator ist schon vorhanden, also reicht lediglich das Einfügen eines gegenüber dem Strahlengang leicht gekippten Faraday-Rotators aus, um einen Isolator zu erhalten (vgl. Abbildungen 4.8). Dies führt dazu, dass die vom Bolometer reflektierte Strahlung auf einen Absorber gelenkt werden kann und sich keine Stehwellen mehr ausbilden.

Wird nun analog zum bereits besprochenen Fall eine Messung des Bolometersignales ohne Modulation in der Frequenzdomäne durchgeführt, ergeben sich die orangenen Messkurven in Abbildung 4.7. Wie anhand der FFT sofort nachvollzogen werden kann, ist das Signal bei $2,8\text{ m}$ nicht mehr vom Grundrauschpegel des Spektrometers zu unterscheiden, was den Ursprung Spiegel-Detektor dieser Stehwelle nochmals unterstreicht. Das kleinere Signal bei $1,8\text{ m}$ bleibt unbeeinflusst. Wie Abbildung 4.7 a zu entnehmen, führt das Einfügen des Faraday-Rotators allerdings zu einer Abschwächung des gemessenen Signales um $\approx 3\text{ dB}$, was aber genau der Erwartung entspricht. Für Messungen in der Felddomäne wird daher weiterhin auf den Faraday-Rotator im Detektorarm verzichtet, was allerdings das Auffinden guter Messfrequenzen, wie eingangs erwähnt, zu einem nicht immer trivialen Fall macht.

Zum Schluss soll in Kürze das letzte aus dem Grundrauschen des Spektrometers herausstechende Signal bei $L \approx 1,8\text{ m}$ besprochen werden. Die Länge entspricht in sehr guter Näherung der des Probenstabes, womit der Ursprung in einer Stehwelle im Probenstab zu suchen ist. Ob diese Stehwelle durch eine bessere Kopplung des Probenstabes an die restliche quasi-Optik reduziert werden kann, oder der Ursprung nur in einem Impedanzsprung an der Grenzfläche des Probenstabes mit dem freien Raum unterhalb des Teflonfensters zu suchen ist, bleibt künftigen

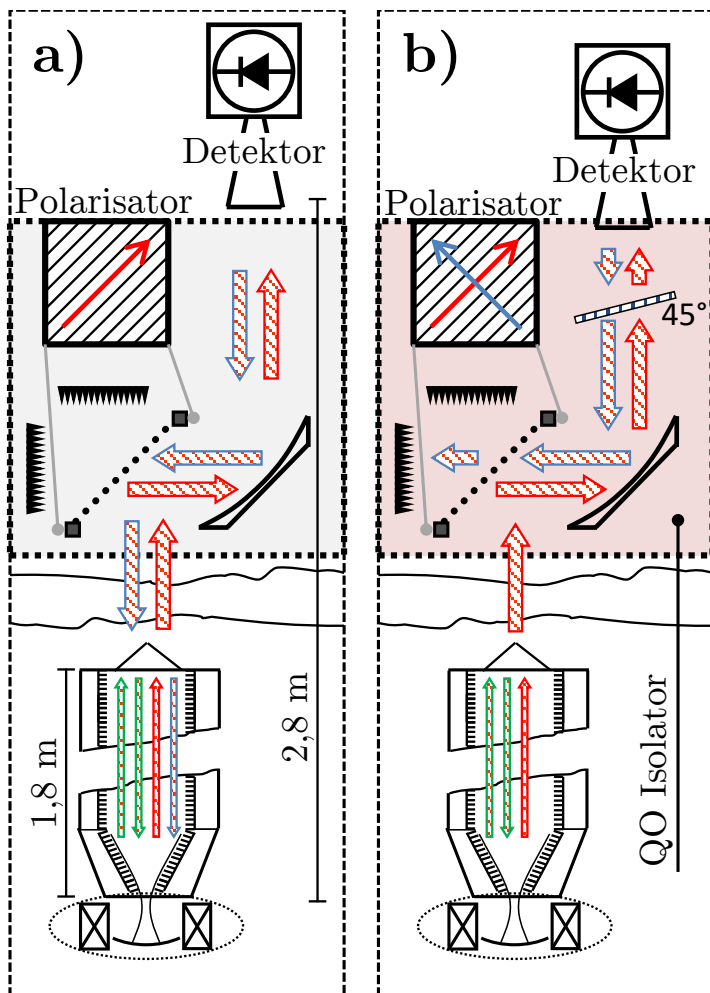


Abbildung 4.8: a) Schematische Darstellung des bisherigen Aufbaus des Detektorarms. Mögliche Stehwellen bei $L \approx 1,8$ m sind in grün und bei $L \approx 2,8$ m in rot/blau eingezeichnet. Die Polarisation der Strahlung am Polarisator ist angedeutet, es wird copolar reflektiert. b) Neuer Aufbau des Detektorarms. Es wurde ein 45° -Faraday-Rotator leicht gekippt gegenüber der Strahlachse eingebaut. Dieser bildet mit dem bereits vorhandenen Polarisator einen quasi-optischen Isolator. Während die von der Probe kommende Strahlung copolar am Polarisator reflektiert wird, wird die vom Bolometer zurückreflektierte Strahlung (blau) nach zweimaliger Drehung durch den Faraday-Rotator kreuzpolar durchgelassen und an einem Absorber absorbiert.

Untersuchungen vorbehalten. Interessanterweise ist in Abbildung 4.7 c auch ein sehr schwaches Signal bei $L \approx 1$ m zu erkennen, wenn man die Messungen mit und ohne zusätzlichen Faraday-Rotator vergleicht. Dies entspricht der Distanz Probenstaben-Detektor und ist ein weiterer (wenn auch schwacher) Hinweis auf eine schlechte Kopplung der Strahlung zum Probenstab.

Wird nun ein Beispielspektrum von ^{14}N -TEMPOL aufgenommen zeigt sich im direkten Vergleich zu vor und nach Einbau des zusätzlichen Faraday-Rotators in Abbildung 4.6 eine deutliche Abschwächung der Stehwellen in der Messung. Festzuhalten ist aber, dass die Amplitude der Stehwellen zwar deutlich abgenommen hat, aber weiterhin gut sichtbar ist. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass die zur Messung des Spektrums angewandte Modulation das Grundrauschen des Spektrometers unter den in Abbildung 4.7 gezeigten Wert reduziert und dort offenbar immer noch Stehwellen existieren. Möglicherweise würde das Einfügen eines zusätzlichen vertikalen Polarisators zwischen dem neuem Faraday-Rotator und dem Detektor eine zusätzliche Abschwächung der Stehwellen im Detektorarm bewirken, indem nochmals eine definierte Polarisation hergestellt wird. Für die Messung von Spektren in der Frequenzdomäne bedeutet die erreichte Verbesserung allerdings schon eine signifikante Verbesserung und erlaubt weitaus störungsärmere Messungen als zuvor.

4.4 2D-Magnetospektroskopiekarten

Die Möglichkeit schnelle Messungen in der Frequenzdomäne ohne signifikante Basislinienoszillationen durchzuführen, führt natürlich auch zu neuen Möglichkeiten. Während es bisher üblich war zur genauen Charakterisierung von Verbindungen bei vielen verschiedenen Frequenzen Spektren in der Felddomäne aufzunehmen (z. B. [49]), kann nun im Prinzip die gesamte spektroskopisch zugängliche Information in Form einer 2D-Karte gemessen und dargestellt werden. Die Messzeit für eine solche Karte fällt dank schneller Messungen in der Frequenzdomäne hinreichend kurz aus. In Abbildung 4.9 ist eine in der Frequenzdomäne gemessene Beispielkarte der ESR-Signale von ^{14}N -TEMPOL gezeigt. Auch ordinäre Spektren der Feld- oder Frequenzdomäne können aus der Karte extrahiert werden, indem die jeweilige Spalte oder Zeile der Datenmatrix extrahiert und angezeigt wird. Die hier gezeigte Karte wurde in einem Zeitrahmen von etwa einer Stunde aufgenommen. Im Grundsatz vermag eine gesamte Karte eines Frequenzbandes innerhalb der Zeit aufgenommen werden, welche notwendig ist um ein Spektrum in der Felddomäne aufzuzeichnen.

Im Folgenden werden einige Besonderheiten des Messens von 2D-Karten erläutert. Da die Ansteuerung des Magneten ähnliche oder sogar längere Zeiträume benötigt als eine Messung in der Frequenzdomäne dauert, ist es günstiger während der Messung einer 2D-Karte das Magnetfeld vom Start- permanent bis zum Zielfeld durchzustimmen. Die limitierenden Faktoren, welche ein schrittweises Verändern des Magnetfeldes verhindern, um bei konstanten Feldern zu messen, sind zum Einen die Zeit, welche benötigt wird, um von einem Computerprogramm aus das Magnetsteuergerät zu kontrollieren (≈ 10 ms), als auch die Zeit die der interne PID-Regler des Magnetsteuergerätes benötigt, um den Strom durch die Magnetspule auf einen konstan-

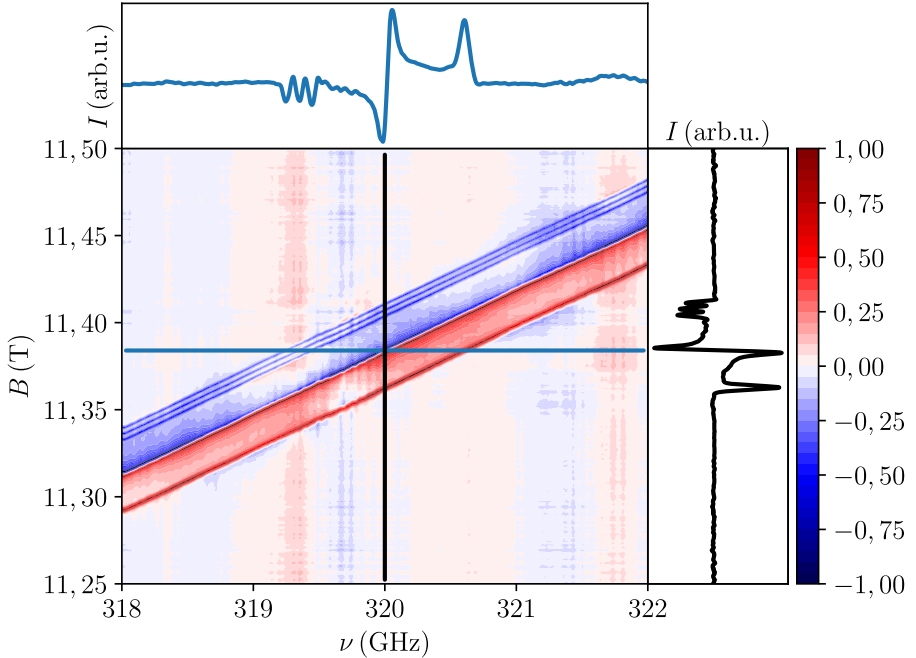


Abbildung 4.9: Beispiel einer 2D-Karte von $100 \mu\text{mol } ^{14}\text{N-TEMPO}$ in einer Polystyrolmatrix, gemessen bei 60 K und einer Änderungsrate des Magnetfeldes von $0,005 \text{ T/min}$. Die Modulationsfrequenz war $29,87 \text{ kHz}$ bei einem Modulationsfeld von 8 G und die Zeitkonstante 1 ms . Der Frequenzbereich von 4 GHz wurde innerhalb von 100 ms überstrichen und es wurden pro Messpunkt zur Datenreduktion 7 Spektren aufaddiert. Die originale Auflösung betrug 7500 Punkte im Magnetfeld und 10000 Punkte in der Frequenz. Die Daten sind spaltenweise normiert. Oben bzw. rechts neben der Karte sind die aus der Datenmatrix extrahierten Spektren in der Frequenz- bzw. Felddomäne zu sehen.

ten Wert zu regeln (einige 10 ms). Um während einer Messung in der Frequenzdomäne ein möglichst konstantes, magnetisches Feld zu gewährleisten, muss die Durchstimmrate des Magnetfeldes gegenüber der Dauer einer Messung, allerdings in Abhängigkeit von der Signaltbreite der spektroskopischen Signale, gering sein. Soll sich beispielsweise innerhalb eines Spektrums das Feld nicht mehr als $\Delta B = 1 \text{ mT}$ ändern, darf bei $t_{\text{mess}} = 100 \text{ ms}$ Messzeit die Änderungsrate des Magnetfeldes $\Delta B/\Delta t$ nicht größer sein als $0,6 \text{ T/min}$, was allerdings schon recht nah an der technischen Limitierung des supraleitenden Magneten von 1 T/min liegt. Außerdem sollte die Halbwertsbreite der Signale von Interesse wesentlich größer sein als die mittlere Änderung des Feldes während einer Messung, also $\Delta B \ll \Delta B_{\text{FWHM}}$. Im hier gewählten Beispiel von $^{14}\text{N-TEMPO}$ mit $\Delta B_{\text{FWHM}} \approx 2,4 \text{ mT}$ sollte um diese Bedingung zu gewährleisten und die Signale nicht durch die Messung zu verbreitern $\Delta B/\Delta t < 0,6 \text{ T/min}$ bei 100 ms Messzeit eingehalten werden. Der gemessene Bereich in Abbildung 4.9 ließe sich damit in ungefähr 3 Minuten messen, bei einer Felddauflösung von 1800 Punkten (also 1800 Messungen). Ein weiterer limitierender Faktor ist die Verwendung des Lock-in-Verfahrens zur Detektion. Je nach angestrebter

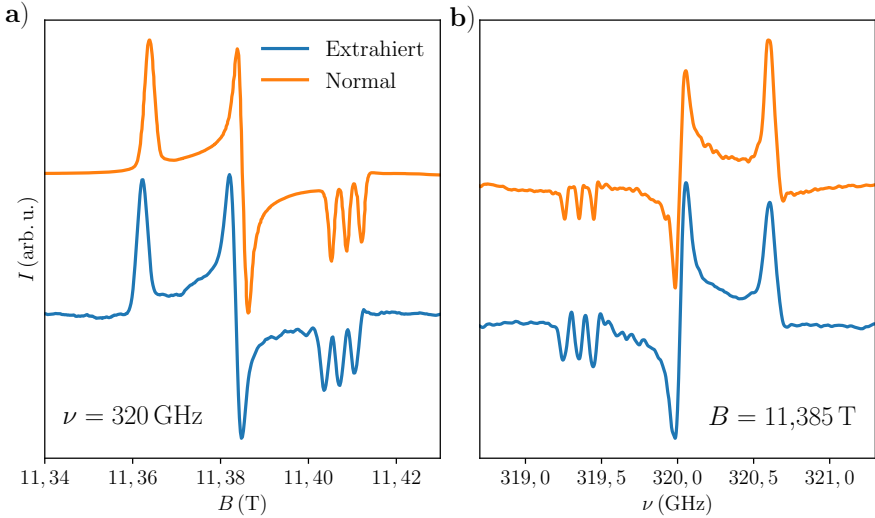


Abbildung 4.10: Vergleich von Spektren in a) der Feld- und b) der Frequenzdomäne. Die blauen Spektren sind die aus der 2D-Karte aus Abbildung 4.9 extrahierten Spektren. Zum Vergleich sind konventionell gemessene Spektren der gleichen Probe ($100 \mu\text{mol } ^{14}\text{N-TEMPOL}$) bei 60 K aufgetragen (orange). Die Datensätze wurden normiert und der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. Naturgemäß unterscheiden sich die Messparameter der konventionellen Messung: Diese wurde bei einer Zeitkonstante von 1 s und einer Modulationsfrequenz von 1,03 kHz durchgeführt. Dies äußert sich in einem wesentlich geringeren Rauschen, aber einer Messzeit von jeweils 40 Minuten.

Auflösung des gemessenen Spektrums gilt für die Modulationsfrequenz $f_{\text{mod}} \gg O/t_{\text{mess}}$, wobei O die Auflösung des Spektrums in Punkten ist. Für die mögliche Zeitkonstante des Tiefpassfilters gilt $T_c < \Delta\nu_{\text{FWHM}} \times \Delta t_{\text{mess}}/\Delta\nu$, wobei $\Delta\nu$ die im Spektrum überstrichene Frequenz und $\Delta\nu_{\text{FWHM}}$ die Halbwertsbreite des Signals in der Frequenzdomäne ist. Dies bedeutet, dass für schnellere Messungen mit immer höheren Frequenzen moduliert werden muss, wobei die Zeitkonstante immer geringer gewählt werden müsste. Prinzipbedingt haben schnelle Messungen also den Nachteil eines höheren Grundrauschens, gegenüber langsameren. Ist das Signal-Rausch-Verhältnis aber hinreichend gut, kann wesentlich mehr Information in kürzerer Zeit (und bei geringeren Kosten) gewonnen werden. Außerdem ist wiederum ein Kompromiss zwischen Aufheizung der Probe durch die Modulationsspule bei höheren Frequenzen zu finden, da aufgrund der frequenzabhängigen Impedanz der Spule die Leistung zur Modulation bei einem bestimmten Feld entsprechend erhöht werden muss. Im gezeigten Beispiel von $^{14}\text{N-TEMPOL}$ bedeuten die genannten Bedingungen praktisch demonstriert für die Modulationsfrequenz bei angestrebten $O = 1000$ pro Spektrum $f_{\text{mod}} \gg 10 \text{ kHz}$ und für die Zeitkonstante gilt, dass sie kleiner sein sollte als 2 ms bei gegebener Messgeschwindigkeit von 100 ms und einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{\text{FWHM}} \approx 71 \text{ MHz}$, ansonsten würden die Signale verschmiert.

Im gegenwärtigen Aufbau zeigte sich ein Problem mit dem Triggern der Messtechnik auf die Frequenzrampen. Dies äußerte sich in einem Vorlaufen der tatsächlichen gegenüber der

erwarteten Frequenz. Grund für dieses Verhalten ist eine Triggerverzögerung des VDI Frequenzsynthesizers von etwa 1 ms und muss bei der Berechnung der Frequenzdaten für die 2D-Karten berücksichtigt werden. Je nach überstrichenem Frequenzintervall kann dieses Verhalten vernachlässigt werden. Im gezeigten Beispiel führt die Triggerverzögerung zu einem Frequenzfehler von $\Delta\nu_f \approx 40$ MHz, kann aber bei Überstreichung des vollen Triplerbandes in 100 ms schon $\Delta\nu_f \approx 1,3$ GHz betragen.

Werden Spektren, welche durch Extraktion aus der Datenmatrix der 2D-Karte erhalten werden, verglichen mit Spektren, welche auf konventionellem Weg aufgenommen wurden, ergeben sich keine signifikanten Unterschiede (siehe Abbildung 4.10), was unterstreicht, dass der gleiche Informationsgehalt wie bei bisherigen Messungen erreicht werden kann - jedoch in wesentlich geringerer Zeit. Würde die ^{14}N -TEMPOL 2D-Karte aus Abbildung 4.9 konventionell in der Felddomäne aufgenommen, wären mehrere Messtage notwendig. Die neuen Möglichkeiten 2D-Karten von spektroskopischen Signalen aufzunehmen, wurde auch schon für kompliziertere Verbindungen als die gezeigte aktiv genutzt, siehe [5].

4.5 Fabry-Pérot-Resonator

Die letzte Verbesserung, welche im Rahmen dieser Arbeit am Spektrometer vorgenommen wurde, war die Charakterisierung des von Dr. Petr Neugebauer designten und konstruierten Breitband-Fabry-Pérot-Resonators. Weitergehende Informationen hierzu können in dessen Doktorarbeit eingesehen werden [4]. Der Fabry-Pérot-Resonator-Probenhalter wurde bereits in Abschnitt 4.2 eingeführt. Ein Resonator wird in der Spektroskopie dazu verwendet, die effektive Strahlungsleistung an der Probe zu erhöhen, um die resultierende Signalintensität der Messung zu verbessern. Ein klassischer Hohlraumresonator benötigt hierbei der Frequenz angepasste, feste Abmessungen und zeigt daher in Messungen in der Frequenzdomäne Schwächen, da jeweils ein angepasster Resonator verwendet werden müsste und zudem durch die festen Dimensionen auch die Dimensionen möglicher Proben fest vorgegeben sind. Ein besserer Ansatz ist die Verwendung eines durchstimmbaren Fabry-Pérot-Resonators, dessen Resonatorgeometrie durch einen verfahrbaren Spiegel angepasst werden kann.

Zur Evaluierung der Qualität und Funktionsfähigkeit des Resonators wurde eine Probe von ^{14}N -TEMPOL in den Resonator eingebracht und mit Vakuumfett auf dem beweglichen Spiegel befestigt. Nach Einbringen des Probenstabes wurde zunächst die quasi-Optik justiert. Dies geschah durch Messung der Resonatormoden im Leistungsmessarm durch einen ZBD, indem die Strahlungsleistung bei der Messfrequenz in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels bestimmt wurde (Abbildung 4.11 a). Während ohne Justage auch höhere Resonatormoden sichtbar waren (blaue Messung), ließen sich diese durch Rotation des Probenstabes, d. h. durch Drehung der Polarisierung weitgehend beseitigen (orange Messung). Als charakteristischer Wert wurde die Finesse $F = \delta\nu/\Delta\nu$ des Fabry-Pérot-Resonators bestimmt, wobei $\delta\nu$ dem freien Spektralbereich zwischen zwei Moden und $\Delta\nu$ der Halbwertsbreite einer Mode entspricht. Es wurde eine Finesse von $F \approx 120$ mit der Halbwertsbreite der zweiten Resona-

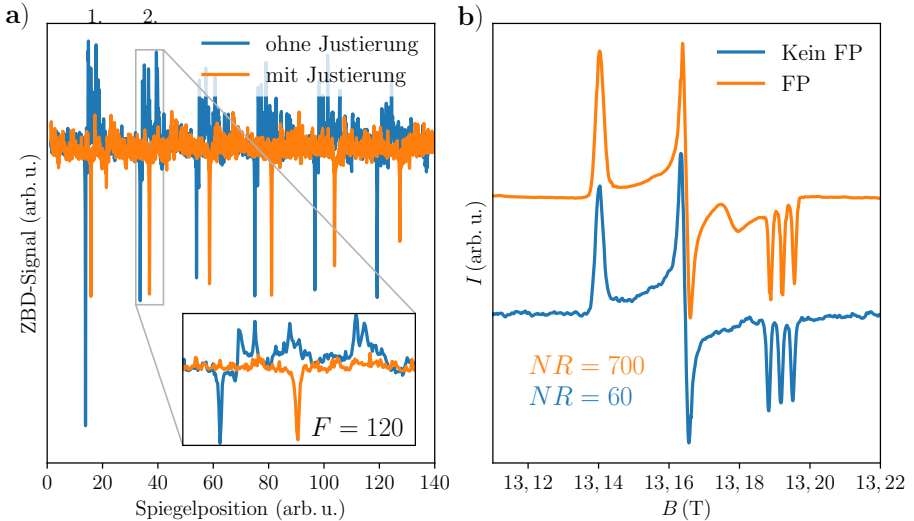


Abbildung 4.11: Bestimmung der Qualität des Fabry-Pérot-Resonator-Probenhalters. a) Messung der Strahlungsleistung im Leistungsmessarm. Resonanzen sind sichtbar als Absorption von Strahlungsleistung. Die ersten beiden Resonanzmoden sind nummeriert. In der Vergrößerung ist die zweite Mode zu sehen, welche für die Messung von ^{14}N -TEMPOL ausgewählt wurde. Nach Justierung der quasi-Optik (orange) sind keine höheren Moden mehr zu erkennen. b) ESR-Messung von ^{14}N -TEMPOL in Fabry-Pérot-Konfiguration (orange) und ohne halbdurchlässigen Spiegel (blau) bei $\nu = 370$ GHz und 60 K. Die Modulationsamplitude betrug 4 G. Die Spektren sind normiert und der Ordinatenabschnitt ist der Übersichtlichkeit halber verschoben.

tormode gemessen, was gängigen Literaturwerten für quasi-optische Fabry-Pérot-Resonatoren entspricht [7]. Nun wurde ein Spektrum in der Felddomäne bei 370 GHz gemessen und das Signal-Rausch-Verhältnis zu 700 bestimmt (Abbildung 4.11 b, orange Messung). Das Quarzglas zeigt eine leichte Absorption bei 13,18 T (mit Stern markiert). Im Anschluss wurde der Probenstab ausgebaut, der halbdurchlässige, planare Spiegel entfernt und die Messung wiederholt. Bei dieser wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis von 60 bestimmt. Außerdem verschwand das Quarzsignal, was den Ursprung des Signals im halbdurchlässigen Spiegel nochmals unterstreicht. Zusammenfassend konnte die Funktionsfähigkeit des Fabry-Pérot-Resonators gezeigt und die Qualität mit einer Finesse von $F \approx 120$ bestimmt werden. Bei Verwendung des Probenhalters kann im Fall von ^{14}N -TEMPOL ein Signal erhalten werden, dass eine Größenordnung intensiver ist als ohne Resonator. Insbesondere für die Messung von Proben mit einem geringen Signal oder dünnen Schichten vermag dieser Probenhalter also sinnvoll eingesetzt zu werden.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Spektrometer vorgestellt, an welchem die in den nächsten Kapiteln diskutierten Messungen durchgeführt wurden. Außerdem wurden die in dieser Arbeit am Spektrometer durchgeführten Verbesserungen vorgestellt. Zusammenfassend ist festzuhalten,

dass die Problematik der Stehwellen im Detektorarm des Spektrometers, welche den dominanten Anteil der Stehwellen in den gemessenen Spektren in der Frequenzdomäne beitrugen, durch den Einbau eines quasi-optischen Isolators weitgehend gelöst werden konnten. Da das Signal am Detektor durch den Isolator um etwa 3 dB abgeschwächt wird, lohnt sich der Einsatz aber lediglich in der Frequenzdomäne und wurde für die Messungen in den folgenden Kapiteln daher nicht verwendet. Weiterhin präsent sind die in einer FFT des Detektorsignales deutlich sichtbaren Stehwellen innerhalb des Probenstabes, deren Auslöschung zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleibt. Nach der signifikanten Verbesserung der Qualität von Spektren in der Frequenzdomäne durch Reduktion der Stehwellen konnten erste 2D-Karten von spektroskopischen Signalen eines Beispielmoleküls ^{14}N -TEMPOL aufgenommen werden und es konnte gezeigt werden, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen konventionellen Spektren und Spektren extrahiert aus einer 2D-Karte bestehen. Allerdings können wesentlich mehr spektroskopisch zugängliche Informationen in kürzerer Zeit durch die Messung einer 2D-Karte erhalten werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der für das Spektrometer entwickelte Fabry-Pérot-Resonator-Probenhalter funktionsfähig ist und eine deutliche Verbesserung des Probensignales zeigt. Nachdem die in den nachfolgenden Kapiteln gemessenen Signale hinreichend stark waren, bestand keine Notwendigkeit den Resonator zu nutzen und der Einfachheit halber wurde neben dem Transport-Probenhalter der Probenhalter für Presslinge verwendet, da dieser eine wesentlich geringere Frequenzabhängigkeit aufweist.

Kapitel 5

Magneto-optische Messungen an Monolagen- und Bilagengraphen

5.1 Einleitung und Motivation

Im letzten Jahrzehnt genossen 2D-Materialien große Aufmerksamkeit in der wissenschaftlichen Forschung. Insbesondere der Prototyp der Klasse, Graphen, dessen Isolierung zunächst als nicht möglich galt, sticht hierbei mit einer Vielzahl an besonderen mechanischen, elektronischen und optischen Eigenschaften heraus [2]. Während eine Menge interessanter physikalischer Phänomene im letzten Jahrzehnt bereits in Graphen entdeckt worden sind, wie z. B. die Beobachtung des fraktionalen Quanten-Hall-Effekts [50, 51], des Klein-Tunnelns [52] oder der Semimetallizität in Graphen [32, 33, 53], besteht dennoch auch weiterhin ein Mangel an zuverlässigen Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden für Graphen. Reichen für physikalische Grundlagenforschungen kleine Flocken von Graphen bereits aus (in der Größenordnung von μm^2), welche unter Mikroskopen selektiert werden, werden für industrielle Anwendungen große Flächen im Wafermaßstab (cm^2) gleichmäßiger Qualität benötigt, wie z. B. für Feld-Effekt-Transistoren [54], Membranen [55], Optoelektronik [18, 56] oder Solarzellen [57]. Darüber hinaus wird interessante Physik bei großen Wellenlängen in kleinskaligen Proben unterdrückt [41]. Insbesondere die großflächige Charakterisierung von Graphen in Wafergröße bleibt eine Herausforderung. Hier vermag die CW-sub-THz-Spektroskopie einen wertvollen Beitrag zu leisten. Als kontaktlose Messmethode verfügt sie gegenüber Methoden, welche auf physischem Kontakt mit der Probe beruhen den Vorteil, dass die Präparation von Kontakten entfallen kann. Dies führt nicht nur zu einer Vereinfachung der Messung, indem die zum Teil sehr aufwendigen Schritte zur Präparation von Kontakten entfallen, sondern es besteht überdies nicht die Gefahr, dass die zu untersuchende Probe beispielsweise durch Photoresist, welches in lithographischen Verfahren verwendet wird, verunreinigt und die intrinsischen Transporteigenschaften verändert werden [14]. Es ist zwar möglich Graphen in bestimmten Geometrien wachsen zu lassen, womit auf lithographische Verfahren verzichtet werden kann [58], jedoch sind für die allgemeine, zuverlässige Bestimmung von elektrischen Transporteigenschaften kontaktlose Techniken wichtig. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Graphen von großem Interesse, da auf nicht-

invasive Weise die Transporteigenschaften einer Probe bestimmt werden können, was auf der einen Seite eine Rückmeldung zur Verbesserung von Produktionsprozessen erlaubt und außerdem eine Möglichkeit der Qualitätssicherung der erhaltenen Proben darstellt.

Im folgenden Kapitel wird anhand von verschiedenen Graphensystemen die Anwendbarkeit von magneto-optischer sub-THz-Spektroskopie zur Bestimmung von völlig kontaktlos gemessenen, elektrischen Transporteigenschaften demonstriert. Die Nutzung von Magnetfeldern und tiefen Temperaturen ist vorteilhaft, da das Graphensystem in das Quantenlimit $\omega_c\tau > 1$ gebracht und Quanteneffekte erzeugt werden können, welche es erlauben die Quantenlebensdauer eines 2D-Systems zu bestimmen (vgl. Kapitel 2.4). Dies erlaubt eine große Bandbreite an elektrischen Transportphänomenen zu detektieren.

Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in die elektronischen Eigenschaften von Graphen (Kapitel 5.2), welche im Wesentlichen [59] und [60] folgt. Dem schließt sich eine Einführung in die Herstellung von Graphen (Kapitel 5.3) und der Raman-Spektroskopie von Graphen an (Kapitel 5.4), welche zur Probencharakterisierung verwendet wurde. Anschließend werden die ersten kontaktlosen sub-THz-Messungen von Schubnikow-de-Haas (SdH)-Oszillationen in Graphensystemen vorgestellt. Um die Vergleichbarkeit und die Unterschiede zu konventionellen Hall-Elementmessungen (HEM) zu zeigen, wurden gleichzeitige HEM und sub-THz-Messungen an dem einfachsten Graphensystem, quasi-freistehendem Monolagengraphen (QFMLG), durchgeführt und die Ergebnisse verglichen (Kapitel 5.5). Es wurde die Abhängigkeit sowohl der SdH-Oszillationen als auch des nicht-oszillatorischen Hintergrundsignals von der Temperatur, der Polarisierung und der Frequenz der Strahlung bestimmt. Darüber hinaus wurden ein Pufferlagensystem, als ein System mit nicht geschlossener elektrisch leitfähiger Fläche (Kapitel 5.6) und ein Bilagengraphensystem (Kapitel 5.7) mit sub-THz-Spektroskopie untersucht. Die gefundenen elektrischen Transporteigenschaften sowohl der SdH-Oszillationen, als auch des nicht-oszillatorischen Hintergrundes werden diskutiert.

5.2 Elektronische Eigenschaften von Graphen

Monolagengraphen

Graphen bildet eine zweidimensionale Bienenwabenstruktur in der jedes sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom von drei anderen im Winkel von 120° umgeben ist und kann als ein Polyaromat beschrieben werden. Die senkrecht zur Graphenebene stehenden und nicht zur σ -Bindung beitragenden p_z -Orbitale, die mit einem Elektron besetzt sind, bilden ein delokalisiertes halbgefülltes π -Elektronensystem und sind verantwortlich für die interessanten elektronischen Eigenschaften von Graphen. Die Einheitszelle von Graphen ist in Abbildung 5.1 a gezeigt. Die reziproken Gittervektoren sind

$$\vec{b}_{1,2} = \frac{2\pi}{3a}(1, \pm \sqrt{3}) \quad (5.1)$$

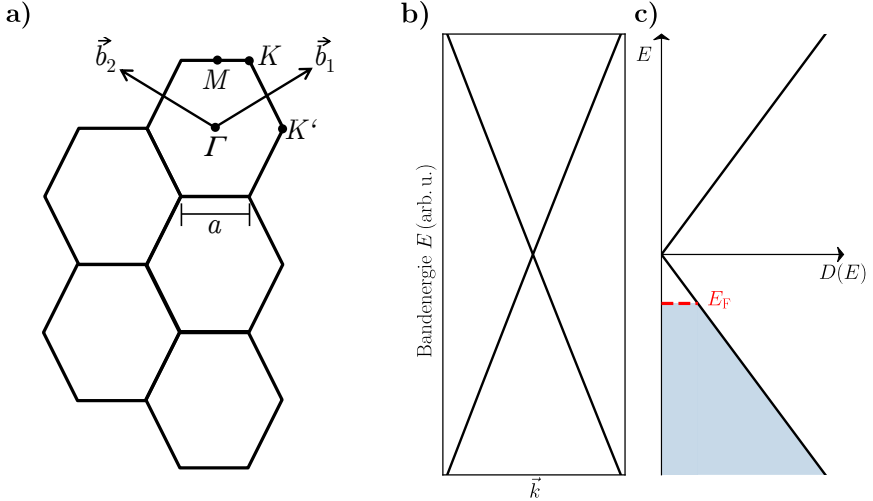


Abbildung 5.1: a) Honigwabenstruktur der Graphen-C-Atome. Eingezeichnet sind die reziproken Gittervektoren und die Lage der wichtigsten Symmetriepunkte. b) Lineare Dispersionsrelation der Ladungsträger nahe des Dirac-Punktes, an welchem sich die Bänder berühren. Es besteht keine Bandlücke. c) Zu b) korrespondierende Zustandsdichte mit eingezeichneter Fermi-Energie E_F .

mit dem C-C-Abstand $a \approx 1.42\text{\AA}$. Mit diesen sind die Positionen der für die elektronischen Eigenschaften von Graphen wichtigen \vec{K} und \vec{K}' Punkte im Impulsraum zu

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \pm \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (5.2)$$

gegeben, wobei im Folgenden \vec{K} und \vec{K}' äquivalent verwendet werden.

Bei reinem Graphen ohne Defekte und extrinsischem Doping nimmt die Bandstruktur der thermisch von der Fermi-Energie aus erreichbaren Bänder die Form

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} \quad (5.3)$$

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (5.4)$$

an [59, 61], wobei t die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn beschreibt. Hier beschreibt das Plus-Zeichen das energetisch höher liegende π^* -Band (Leitungsband) und das Minus-Zeichen das energetisch niedriger liegende π -Band (Valenzband). Beim \vec{K} -Punkt berühren sich beide Bänder an einem Punkt, dem sog. Dirac-Punkt bei $E_{\pm} = 0$. Um den Dirac-Punkt kann die Bandstruktur durch

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (5.5)$$

genähert werden und ist damit linear und hat keine Bandlücke (Abbildung 5.1 b). Hierbei ist $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$, wobei $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$, der Impuls gemessen relativ zu den Dirac-Punkten ist. Die Fermi-Geschwindigkeit v_F ist definiert als

$$v_F = \frac{\sqrt{3} a \gamma_0}{2 \hbar}. \quad (5.6)$$

Experimentell ergibt sich für Graphen $v_F \approx 10^6 \text{m/s}$, was in guter Näherung mit dem Parameter $\gamma_0 \approx 3 \text{eV}$ für Graphit übereinstimmt [59]. Graphen kann somit entweder als ein Halbleiter ohne Bandlücke oder ein Semimetall definiert werden.

In der semiklassischen Näherung für ein isotropes Material wird die effektive Masse durch

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left[\frac{\partial A(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (5.7)$$

beschrieben [28, 59] (vgl. Kapitel 2.3). Hier ist $A(E)$ die Fläche im Impulsraum, welche von einem Ladungsträgerorbit eingeschlossen wird. In Graphen ist die Fläche gegeben durch:

$$A(E) = \pi q(E)^2 = \pi \frac{E^2}{\hbar^2 v_F^2} \quad (5.8)$$

Damit erhält man für die effektive Masse:

$$m_{\text{eff}} = \frac{E_F}{v_F^2} = \frac{\hbar k_F}{v_F}, \quad (5.9)$$

wobei E_F die Fermi-Energie ist. Wird die Ladungsträgerdichte $n = k_F^2/\pi$ bei $T = 0 \text{K}$ mit dem Fermi-Impuls k_F in Beziehung gesetzt, ergibt sich

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar \sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad (5.10)$$

Hier zeigt sich deutlich die Proportionalität von $m_{\text{eff}} \propto \sqrt{n}$, welche im Gegensatz zur normalen parabolischen Dispersionsrelation steht, die eine konstante effektive Masse vorhersagt. Die experimentelle Beobachtung dieses Zusammenhanges stellt eine starke Bestätigung der Existenz von Dirac-Quasiteilchen in Graphen dar.

Die Zustandsdichte kann durch

$$D(E) = \frac{g_s g_v |E|}{2\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (5.11)$$

beschrieben werden, wobei $g_s = g_v = 2$ die Spinartung und die Entartung durch die zwei \vec{K} -Punkte sind. In der Nähe des Dirac-Punktes steigt die Zustandsdichte in Graphen also linear an, siehe Abbildung 5.1 c).

Wird ein 2D-System einem senkrecht zum System stehenden, magnetischen Feld ausgesetzt, bilden sich die sogenannten Landau-Niveaus (LL) aus, in welche die Zustandsdichte quanti-

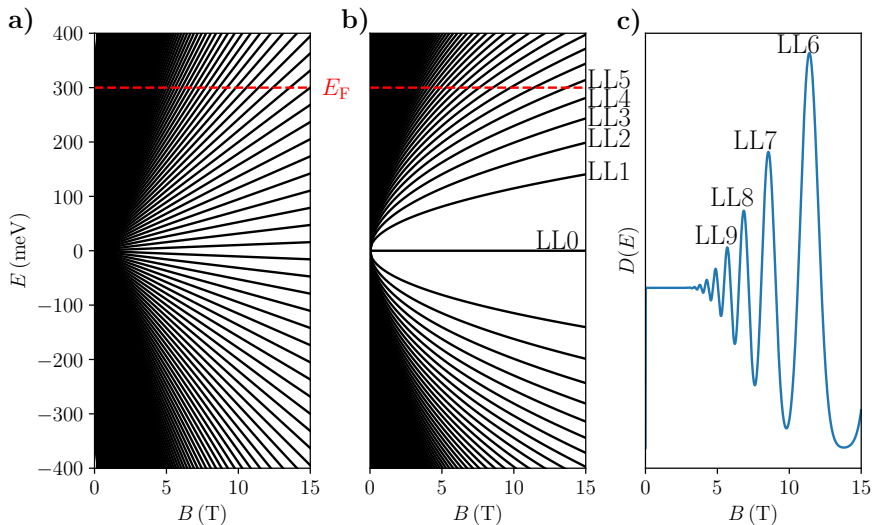


Abbildung 5.2: a) Auftragung der Landau-Niveaus eines Systems mit parabolischer Bandstruktur. Für jedes Magnetfeld ist der energetische Abstand benachbarter Niveaus äquidistant. Die Fermi-Energie von 300 meV ist rot gestrichelt eingezeichnet. b) Die Auftragung der Landau-Niveaus für Graphen mit eingezeichnetem Fermi-Niveau bei 300 meV. Für ein gegebenes Magnetfeld sind die Level aufgrund der linearen Dispersionsrelation nicht mehr äquidistant. c) Auftragung der Zustandsdichte mit finiter Breite der Landau-Niveaus für das Graphensystem bei $E_F = 300$ meV über einem senkrecht zum System stehendem magnetischem Feld. Ab einem Magnetfeld $\omega_c\tau > 1$ ist der Abstand der Landau-Level so groß, dass die Zustandsdichte oszilliert.

sirt wird. Während im klassischen Fall die energetische Lage der Landau-Niveaus nach Gleichung 2.18 durch $E_l = \hbar\omega_c(l + 1/2)$ mit der Landau-Quantenzahl l und der Zyklotronfrequenz ω_c beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 5.2a), gilt für Graphen aufgrund der linearen Dispersionsrelation nahe der Dirac-Punkte (vgl. Abbildung 5.2b):

$$E_l = \text{sgn}(l)v_F\sqrt{2e\hbar B|l|}. \quad (5.12)$$

Wie im klassischen Fall beginnt die Zustandsdichte im Graphensystem ab einem magnetischen Feld $\omega_c\tau > 1$ zu oszillieren (Abbildung 5.2c), wobei die Abstände der Landau-Niveaus bei konstanter Fermi-Energie im inversen Feld wie im klassischen Fall konstant sind. Deshalb kann unabhängig von der Bandstruktur der Lifshitz-Kosevich-Formalismus für Schubnikow-de-Haas-Oszillationen zur Beschreibung derselben in Graphen herangezogen werden (vgl. Kapitel 2.4).

Bilengraphen

Wie schon der Name vermuten lässt, besteht Bilengraphen aus zwei gestapelten Graphenlagen, welche miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Bandstruktur nahe des \vec{K} -Punktes

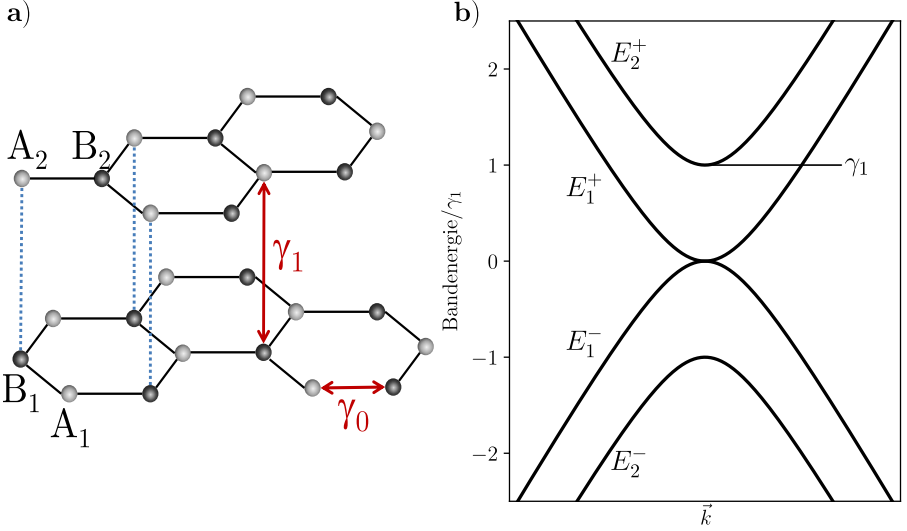


Abbildung 5.3: a) Schematische Darstellung des Kristallgitters von Bilagengraphen mit den wichtigsten Wechselwirkungsparametern γ_0 und γ_1 . b) Schematische Darstellung der niedrigenergetisch gelegenen Bänder am \vec{K} -Punkt.

kann durch

$$E_{\pm} \approx \pm \frac{1}{2} \gamma_1 \left(\sqrt{1 + 4v_F^2 (\vec{q})^2 / \gamma_1^2} - 1 \right) \quad (5.13)$$

beschrieben werden. Dies führt dazu dass die effektive Masse im Bilagengraphensystem über

$$m_{\text{eff}} = \vec{q} / (\partial E / \partial \vec{q}) = \frac{\gamma_1}{2v_F^2} \sqrt{1 + 4\pi \hbar^2 v_F^2 n / \gamma_1^2} \quad (5.14)$$

mit der Ladungsträgerdichte n in Verbindung steht [62].

Die energetische Lage der Landau-Niveaus von Bilagengraphen wird durch

$$E_l = \pm \hbar \omega_c \sqrt{l(l-1)}, \quad l \geq 2 \quad (5.15)$$

beschrieben. Im Gegensatz zum Monolagengraphen nähert sich hier für große Landau-Level-Indizes $l \gg 1$ das System dem klassischen Fall mit äquidistantem Niveauabstand an¹. Dies führt dazu dass auch bei Bilagengraphen, sofern $l \gg 1$ ist, der Lifshitz-Kosevich-Formalismus zur Auswertung der Schubnikow-de-Haas-Oszillationen verwendet werden kann.

Der optische Absorptionskoeffizient g ist in Bilagengraphen im Gegensatz zu Monolagengraphen nicht konstant, sondern $g = (2\pi e^2 / \hbar c) f(\omega)$, wobei im Unterschied zu Monolagengraphen mit $f = 1/2$ der Koeffizient $f(\omega)$ von der Anregungsfrequenz abhängig ist [62]. Im untersuchten Frequenzbereich spielt dies jedoch keine Rolle.

¹Mit der Einschränkung $\hbar \omega_c \ll 1$, da ansonsten der zur Lösung verwendete effektive Hamiltonoperator nicht mehr gültig ist [62].

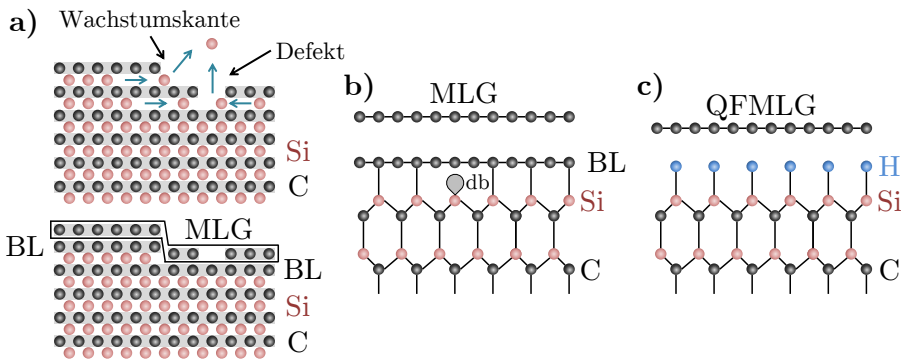


Abbildung 5.4: a) Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Graphen. Oben: Die Verdampfung von Silizium findet insbesondere an Wachstumskanten und Defekten statt. Unten: Gebildetes Monolagengraphen. b) Schematische Darstellung von Monolagengraphen auf SiC, „gepuffert“ durch eine Pufferlage (BL) aus Kohlenstoff, welche an das SiC gebunden ist. c) Schematische Darstellung von quasi-frei stehendem Graphen. Die freien Bindungen (db) des SiC wurden mit Wasserstoff abgesättigt und das Graphen steht nun „quasi-frei“ auf dem SiC.

5.3 Herstellung von Graphen

Monolagen von Graphen lassen sich auf verschiedene Arten und Weisen herstellen. Von unbewusster Herstellung von Graphen abgesehen [13], gehen die ersten isolierten Monolagen von Graphen auf die mechanische Exfolierung von Graphen aus Graphit zurück [63]. Hierzu wird ein Klebeband auf Graphit gedrückt und dieses abgezogen, wobei sich Lagen von Graphen ablösen und am Klebeband haften bleiben. Anschließend kann das Graphen auf einen Wafer überführt werden. Vorteil dieser sehr einfach durchzuführenden Methode ist, dass sehr reines Graphen in nahezu perfekter Kristallqualität isoliert werden kann. Nachteil dieser Methodik ist, dass sie langsam ist und nur wenig Graphen im Mikrometermaßstab isoliert werden kann. Daher ist diese Methode nicht auf größere Mengen von Graphen zu skalieren.

Es gibt auch chemische Verfahren zur Herstellung von Graphen wie die chemische Reduktion oder Pyrolyse von Graphitoxid oder das durch Lösungsmittel vermittelte „chemische“ Ablättern von Graphit. Auch hier ist nachteilig, dass die Größe des erhaltenen Graphens nicht auf Industriemaßstäbe skaliert werden kann.

Um großflächig Graphen mit guter Kristallqualität und Homogenität herzustellen und dabei kompatibel zu vorhandenen Prozessen in der Halbleiterindustrie zu sein, gibt es derzeit zwei Verfahren: Chemische-Gasphasenabscheidung (CVD) und thermische Zersetzung von SiC (Epitaxie) [64]. Bei der Gasphasenabscheidung von Graphen wird ein kohlenstoffhaltiges Ausgangsprodukt, meist Methan, bei hohen Temperaturen an der Oberfläche eines Trägermaterials, wie beispielsweise Kupfer oder Nickel, zersetzt und Kohlenstoff darauf abgeschieden, welches dann Graphenlagen bildet [65]. Das Trägermaterial agiert als Katalysator und kann daher nach der Reaktion aufgelöst werden. Das erhaltene Graphen kann anschließend auf andere Substrate

transferiert werden. Problematisch sind hier die vielen notwendigen Prozessschritte, die Kristalldefekte induzieren und die Qualität des erhaltenen Graphens verringern können. Zum Beispiel wurde experimentell festgestellt, dass die Reinigung des Graphens von Polymeren welche im Zuge des Transferprozesses auf das Graphen aufgebracht werden, um die strukturelle Integrität zu gewährleisten, nicht vollständig möglich ist und diese damit die intrinsischen Grapheneigenschaften beeinflussen [14]. Außerdem beeinflusst die morphologische Qualität des Substrates maßgeblich die Qualität des erhaltenen Graphens, d. h. das mechanische Belastungen im Zuge des Wachstums und des Transfers irreparable Schädigungen des Graphens bewirken können.

Eine weitere Möglichkeit großflächig mono- und mehrlagiges Graphen herzustellen, besteht in der thermischen Zersetzung von SiC. Das erhaltene Graphen wird epitaktisches Graphen genannt. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich Graphenproben verwendet, die durch dieses Verfahren hergestellt wurden. Vorteil dieser Methode ist, dass die Herstellung von SiC-Wafern bereits in der Halbleiterindustrie z. B. für die Herstellung von Leistungshalbleitern angewandt wird und bereits zu diesem Zeitpunkt nahezu defektfreie Wafer (Fehlstellendichte $< 1 \text{ cm}^{-2}$) bei sehr hoher Homogenität und definiertem Polytyp kommerziell erhältlich sind [64]. Der höhere Dampfdruck des Siliziums führt zur bevorzugten Verdampfung des Siliziums und zu einer Anreicherung von Kohlenstoff. Eine weitere Verbesserung der Oberflächenmorphologie lässt sich durch in-situ Vorbehandlung mit Wasserstoff erreichen, was eventuelle Oberflächenunebenheiten entfernt und zu einer homogenen Oberfläche mit C-Si-Bilagenkanten führt [64, 66].

Im Detail läuft der Wachstumsprozess auf folgende Weise ab: Auf der Oberfläche des SiC bilden sich bei hohen Temperaturen ($T > 1400 \text{ °C}$) definierte Lagen von Graphen, was durch die Kontrolle des Druckes und der Temperatur beeinflusst werden kann. Insbesondere der Druck spielt für die Qualität des erhaltenen Graphens eine wichtige Rolle. Wird bei Ultrahochvakuumbedingungen eine nicht reproduzierbare und raue Oberfläche der Graphenproben erhalten, lässt sich durch Reduzierung der Sublimationsgeschwindigkeit des Siliziums durch eine Erhöhung des Drucks eine Reduzierung dieses Effektes bewirken. Für Argon bei Normaldruck lassen sich auf diesem Wege sehr homogene und reproduzierbare Mono- und Bilagen von Graphen herstellen [64, 67, 68]. Der Wachstumsprozess des Graphens auf der Siliziumseite des SiC startet mit der Bildung einer mit Kohlenstoff angereicherten Oberflächenschicht, der sogenannten Pufferlage, vgl. Abbildung 5.4. Verdampft weiterhin Silicium, startet die Kohlenstoffanreicherung an den Wachstumskanten des SiC und von dort diffundiert der Kohlenstoff über die Terrassen und bildet eine kontinuierliche Graphenlage. An den Wachstumskanten entsteht so oft eine zusätzliche Lage Graphen.

Eine Eigenheit des auf diese Weise produzierten Graphens ist die starke Kopplung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Graphen. Aufgrund der Diskrepanz der Kristallstrukturen der Pufferlage und der SiC-Oberfläche gibt es viele freie Bindungen über die ein Ladungstransfer vom Substrat zum Graphen stattfindet [64, 68, 69]. Experimentell wird in der Tat negative Dotierung und eine Fixierung der Ladungsträgerdichte von epitaktisch hergestellten Graphen auf $n \approx 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ festgestellt [70–72]. Außerdem steht die starke

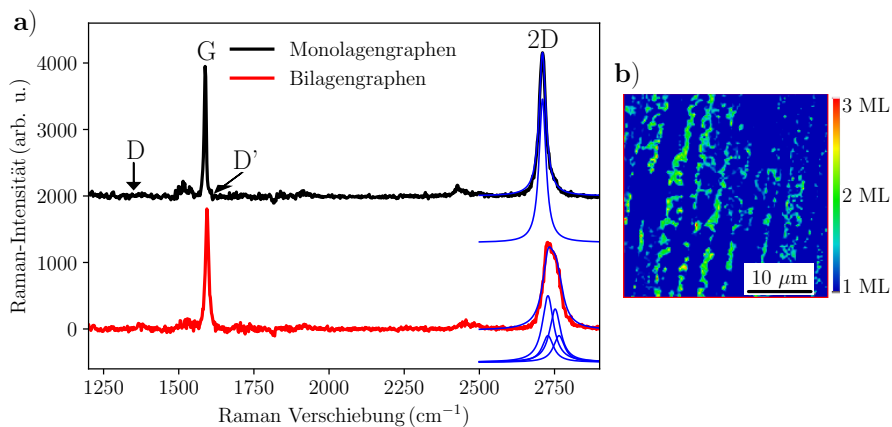


Abbildung 5.5: Diese Messungen wurden am U. S. Naval Research Laboratory in Washington durchgeführt. a) Beispielhafte Ramanspektren von Mono- (schwarz) und Bilagegraphen (rot), gemessen bei einer Anregungsenergie von 2,33 eV. Die Zuordnung der wichtigsten Bänder sind eingezeichnet. Direkt unterhalb der korrespondierenden Spektren sind Lorentzkurven eingezeichnet (blau) mit denen die 2D-Bande numerisch angepasst werden kann: Eine einzelne im Monolagengraphen, vier im Fall des Bilagegraphens. Die Summe der Lorentzkurven ist jeweils dem korrespondierenden Spektrum überlagert. b) Ortsaufgelöste Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande. Die Farbskalierung beruht auf der Größe der Halbwertsbreite.

Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgermobilität von Graphen auf SiC im starken Kontrast zu exfoliierten Graphen, was auf eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit Phononen aus dem Substrat hinweist [30, 71, 73, 74]. Die Ladungsträgermobilität hängt auch von der Ladungsträgerdichte ab, wobei wegen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eine höhere Ladungsträgerdichte eine geringere Mobilität bedeutet (z. B. [70]). Um die Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen zu minimieren, kann nach vollendetem Graphenwachstum mit Wasserstoff interkaliert werden, was zur Absättigung der freien Bindungen am SiC führt und damit die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat minimiert (siehe Abbildung 5.4 c). Dies zeigt sich in einer Änderung des Vorzeichens der Ladungsträgerdichte von negativ zu positiv [75], was durch „First Principle“-Rechnungen nachvollzogen werden kann [76] und einer nun weitgehend von der Temperatur unabhängigen Mobilität [64, 69, 73, 77]. Überdies bewirkt eine Interkalierung auch eine verbesserte Homogenität im Bezug auf die Anzahl der Graphenlagen [72]. Eine Zusammenfassung des gegenwärtigen Forschungsstandes kann in [64] und [69] gefunden werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Graphenproben wurden am U. S. Naval Research Laboratory in Washington hergestellt.

5.4 Raman Spektroskopie von Graphen

Mit einiger Berechtigung vermag man Raman-Spektroskopie eine Standardmethode zur Charakterisierung von Graphen zu nennen [69, 78, 79]. Man erhält Informationen über die Anzahl der Graphenlagen und deren Orientierung zueinander, die Struktur der Graphenränder und die

Beeinflussung des Graphens durch Störungen wie elektrische und magnetische Felder, mechanische Spannung, Dotierung, Fehlordnungen und funktionelle Gruppen. Übersichten über die Ramanspektroskopie an Graphen sind in [78] und [79] zu finden. Im Folgenden folgt eine kurze Einführung.

In Abbildung 5.5 a sind zwei Beispielspektren von Monolagen- und Bilagengraphen gezeigt. Die beiden auffälligsten Signale im Raman-Spektrum des Graphens sind die sogenannte G-Bande bei etwa 1582 cm^{-1} , welche die einzige Bande im Graphen-Spektrum ist, deren Ursprung ein normaler ramanaktiver Streuprozess erster Ordnung ist, zugehörig zur Phononmode im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt, vgl. Abbildung 5.1 a) und die 2D-Bande² bei etwa 2700 cm^{-1} . Die D-Bande bei etwa 1350 cm^{-1} ist ein Streuprozess zweiter Ordnung. Es sind also zwei Phononen in den inelastischen Prozess verwickelt und es werden daher Defekte in der Kristallstruktur des Graphen benötigt, damit dieser Streuprozess ramanaktiv ist. Aus diesem Grunde ist die D-Bande ein Maß für die Anwesenheit von Defekten und die Abwesenheit zeugt von einem intakten Kristallgitter. Aus einem Streuprozess zweiter Ordnung, nämlich dem Streuprozess zwischen den \vec{K} -Punkten, entsteht die D'-Bande bei etwa 1620 cm^{-1} . Auch die D'-Bande benötigt Defekte zur Anregung. Die Obertöne dieser Anregungen sind die 2D- und 2D'-Bande. Da Impulserhaltung bei diesen Prozessen über zwei Phononen mit entgegengesetztem Vorzeichen erfolgt, sind diese unabhängig von Defekten immer ramanaktiv. Die relative Intensität der beiden dominanten Banden in Graphen, der G-Bande und der 2D-Bande, sowie die Halbwertsbreite der 2D-Bande, eignen sich um die Anzahl der Graphenlagen zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde der Einfachheit halber die Halbwertsbreite der 2D-Bande herangezogen um die Homogenität einer Probe, im Sinne der Anzahl der Graphenlagen, zu bestimmen. Für Monolagengraphen kann die 2D-Bande durch eine Lorentzkurve mit einer Halbwertsbreite von etwa 24 cm^{-1} beschrieben werden [73, 78-81]. In Abbildung 5.5 a ist ein Spektrum einer QFMLG-Probe gezeigt. Die 2D-Bande kann durch die genannte Lorentzkurve beschrieben werden (blau). Im Falle des Bilagengraphens bleibt die G-Bande weitgehend unverändert, aber die 2D-Bande ist blauverschoben und die Halbwertsbreite wird größer. Hier existieren vier ramanaktive Streuprozesse und die resultierende 2D-Bande muss mit vier Lorentzkurven, wieder mit einer Halbwertsbreite von etwa 24 cm^{-1} , beschrieben werden. Für weitergehende Details sei auf die Literatur verwiesen [78, 79]. Für eine einfache und schnelle Beurteilung der Probenhomogenität reicht die Feststellung, dass mit der Halbwertsbreite der 2D-Bande die Anzahl der Graphenlagen skaliert. Wird über Mikroramanmikroskopie eine Karte der Halbwertsbreite orts aufgelöst vermessen, lässt sich auf diese Weise die Homogenität einer Probe und das Vorhandensein von Monolagen- und Bilagengraphen messen. In Abbildung 5.5 b ist eine derartige Karte für eine QFMLG-Probe dargestellt. Der Hauptteil der Probe besteht aus Monolagengraphen, mit geringen Mengen von Bi- und Mehrlagengraphen auf den Wachstumskanten des SiC. Aus der Abwesenheit der D-Bande und einer vernachlässigbaren D'-Bande lässt sich auf die strukturelle Integrität der Graphenprobe schließen. Im gezeigtem Beispiel sind daher keine

²In der Literatur zu Graphit und Kohlenstoffnanoröhrchen wird statt 2D auch die Bezeichnung G' verwendet. Hintergrund der Anwendung von 2D in der Graphenliteratur ist das Erscheinen der 2D-Bande bei etwa der doppelten Wellenzahl der D-Bande.

Defekte aus dem Raman-Spektrum zu ermitteln.

Aufgrund dessen, dass Raman-Spektroskopie sehr empfindlich auf Verunreinigungen von Graphen reagiert, welche durch die Herstellung oder das Weiterverarbeiten von Graphen entstehen können und alle sp^2 -kohlenstoffbasierten Materialien, abgesehen von wenigen dominanten Eigenheiten, ähnliche Spektren zeigen, ist der Wert der Ramanspektroskopie zur einfachen Qualitätskontrolle jedoch sehr begrenzt und es bedarf anderer Methoden [79, 80]. Die Raman-Messungen dieser Arbeit wurden vom U. S. Naval Research Laboratory in Washington ausgeführt.

5.5 Magneto-optische Untersuchungen von quasi-freistehendem Monolagengraphen

Am einfachsten möglichen Beispiel einer Graphenvariante, dem quasi-freistehendem Monolagengraphen (QFMLG), das den Eigenschaften von unbeeinflusstem Graphen am Nächsten kommt, wird in diesem Kapitel zunächst die Technik der sub-THz-Spektroskopie mit Hall-Elementmessungen (HEM) verglichen. Dies ist ein notwendiger Schritt um die Vergleichbarkeit oder die Unterschiede zwischen spektroskopischen Messungen und HEM beurteilen zu können. Dank der völlig kontaktlosen Spektroskopie kann ein Vergleich mit HEM simultan vorgenommen werden, um maximale Übereinstimmung der experimentellen Bedingungen zu gewährleisten. Die Möglichkeit der gleichzeitigen Messungen ist nahezu die einzige Möglichkeit eine Graphenprobe unter gleichen Bedingungen zu messen, da Graphen Moleküle wie Sauerstoff und Wasser adsorbiert, was die Transporteigenschaften verändert. Jeder Temperaturzyklus und jedes Entfernen von Graphen aus dem Vakuum führt daher zu einer Veränderung der Transporteigenschaften, was unabhängige Vergleichsmessungen erschwert. In epitaktischem Graphen gilt bei üblichen Mobilitäten im Bereich von $\mu \approx 3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab Frequenzen von etwa 2 THz ungefähr $\omega\tau \approx 1$. Daher kann in Messungen der sub-THz-Spektroskopie von der DC-Näherung $\omega\tau < 1$ ausgegangen werden (was sich experimentell auch verifiziert hat). Damit ist direkte Vergleichbarkeit von HEM und sub-THz-Spektroskopie gegeben, was auch bedeutet, dass die korrespondierenden Gleichungen für den DC-Fall verwendet werden können. Nach dem Vergleich beider Techniken werden die Frequenzabhängigkeit und die Abhängigkeit der Polarisaton des elektrischen Feldes auf die gemessenen sub-THz-Spektren näher untersucht. Hierbei ist zu betonen, dass letzteres eine Messung ist, welche ohne eine spektroskopische Methode enorm aufwendig ist, da für jede Orientierung ein entsprechendes Hall-Element notwendig wäre, was einen erheblichen Zusatzaufwand bedeutet und außerdem heißt, dass nicht exakt die gleiche Probe zweimal vermessen werden kann.

5.5.1 Experimenteller Aufbau und Probe

Um zu Vergleichszwecken möglichst ähnliche experimentelle Bedingungen für die Transportmessungen zu gewährleisten, wurde ein neuer Probenhalter für die gleichzeitigen HEM und sub-

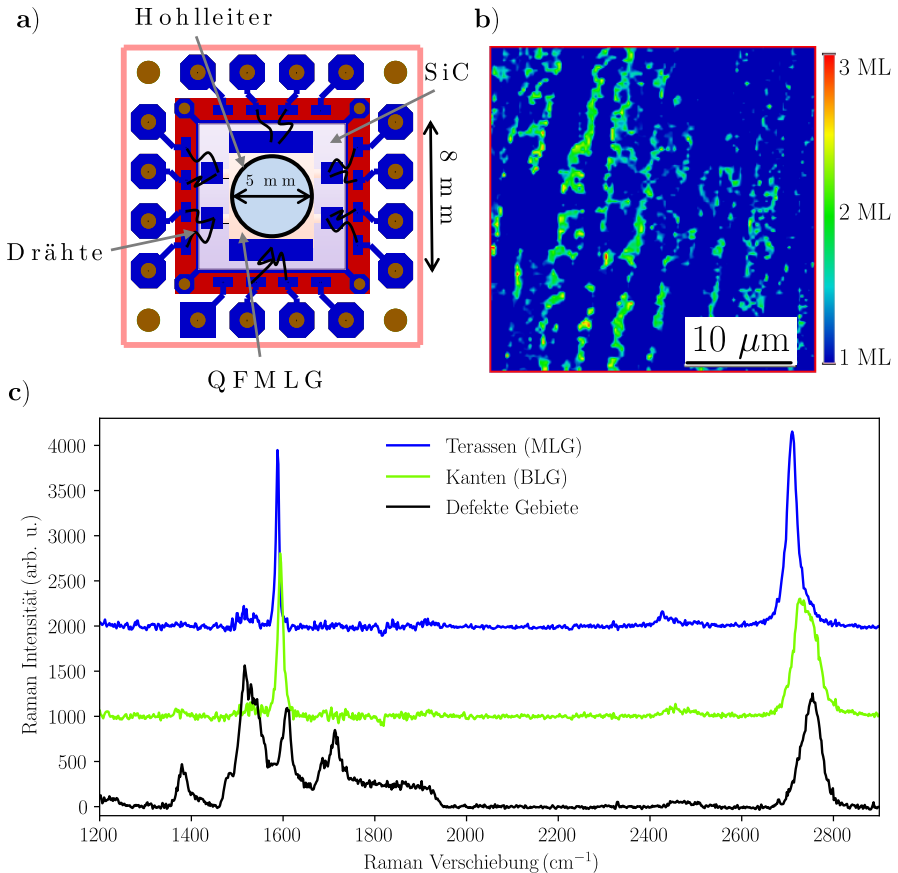


Abbildung 5.6: Die Raman-Messungen wurden am U. S. Naval Research Laboratory in Washington durchgeführt. a) Verwendeter Transportprobenhalter. Die Kupferlage auf der Vorderseite ist in blau, die Kupferlage auf der Rückseite in rot und in braun die Bohrungen/Durchkontaktierungen dargestellt. In schwarz sind die Verbindungsdrähte, in rosa das Graphen/SiC-System (8 mm x 8 mm) und in blau auf dem Graphen das Hall-Element (5 mm x 5 mm aktive Fläche) angedeutet. Ebenso ist die Position des Hohlleiters (schwarzer Kreis) im Querschnitt angedeutet. b) Ortsaufgelöste Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande eines charakteristischen Probenausschnittes. Die Farbskalierung beruht auf der Größe der Halbwertsbreite. c) Repräsentative Raman-Messungen des QFMLG von Gebieten mit Monolagengraphen (blau) Wachstumskanten mit beginnender Überwachsung durch Bilagengraphen (grün) und laut b) zu vernachlässigenden defekten Gebieten mit sp^3 -artigem Kohlenstoff (schwarz). Die Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von 2,33 eV gemessen.

THz-Messungen entwickelt. Ein Schema des Probenhalters ist in Abbildung 5.6 a gezeigt. Es wurde beim Entwurf darauf geachtet, dass die von beiden Messmethoden gemessenen Flächen so gut wie möglich übereinstimmen. Hierzu wird die Strahlung über einen runden Hohlleiter ($\phi = 5 \text{ mm}$) der Probe zugeführt. Die Geometrie der Leiterplatte (aus faserversätktem Kunststoff) ist auch in Abbildung 5.6 a dargestellt. Damit werden etwa 80 % der Fläche des Hall-Elements bestrahlt. Der Hohlleiter endet etwa 0,5 mm und damit möglichst knapp über der Graphenprobe, um die Probe und die Kontakte nicht zu berühren, aber Störungen der Strahlung durch die Übertragung im freien Raum zu minimieren. Die untersuchten Graphenproben waren etwa 0,5 mm dick. Die Graphenprobe wurde auf eine dafür vorgesehene Fläche aus vergoldetem Kupfer mittels Epoxidharz geklebt, welche den Zweck hatte als planer Spiegel für die Strahlung zu agieren ($35 \mu\text{m Cu}$, einige $\mu\text{m Au}$). Auf der Unterseite befindet sich ebenfalls eine Fläche aus Kupfer, welche über die vier Kontakte in den Ecken als thermische Masse für die Temperaturstabilisierung der Probe dient und zudem als Anschluss für das elektrische Referenzpotential dient. Die Kontakte des Hall-Elements wurden über eine Drahtbondingmaschine mit den Kontakten auf der Leiterplatte verbunden. Jeder Kontakt wurde zweimal ausgeführt, um im Falle von gebrochenen Drähten die Messung fortsetzen zu können. Zur Einprägung des Messstromes wurden der obere und untere Kontakt verwendet. Über die seitlichen Kontakte wurde V_{xx} gemessen, was mit dem bekannten, konstant gehaltenen Messstrom in den korrespondierenden Widerstand R_{xx} umgerechnet werden konnte.

Die QFMLG-Probe wurde am U. S. Naval Research Laboratory in Washington hergestellt. Hierzu wurde halbisolierendes (0001)-6H-SiC (Hersteller: II-VI, Inc.) in einer Argonatmosphäre für 1,75 Minuten auf 1560°C erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Proben wurden mit Wasserstoff vorbehandelt (siehe [64] für Details). Während der Abkühlung wurde ab 1000°C die Argonatmosphäre durch 900 mbar Wasserstoff ersetzt und die Probe für 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nun wurden Kontakte auf die erhaltene Probe in einer Hall-Elementgeometrie aufgebracht. Die $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ große Probe wurde hierzu mit „Lift-off Resist 5A“ (Hersteller: Microchem) und dem positiven Photolack S1811 (Hersteller: Shipley) beschichtet, um eine Kontamination der Graphenoberfläche zu vermeiden. Das $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ große Hall-Element wurde in den Graphenfilm mit einem negativen Muster für 10 s mit einem 100 W Sauerstoffplasma geätzt. Die Kontakte für die Kontaktdrähte wurden durch Abscheiden von 10 nm Titan und 200 nm Gold gebildet. Die Kontakte wurden mit dem Graphen über Leitungen von 10 nm Titan und 40 nm Gold in einer Hall-Geometrie verbunden. Zur Verbesserung des Kontaktwiderstandes wurde die Probe vor der Metallabscheidung einer 5-minütigen UV-Ozon-Behandlung unterzogen [82]. Anschließend wurde die Probe 30 Minuten bei 400°C ausgeglüht, um sowohl den Kontaktwiderstand weiter zu verringern, als auch adsorbierte Verunreinigungen vom Graphen zu entfernen. Um die Adsorption von Wasser zu verhindern, wurde die Probe ab diesem Zeitpunkt unter Trockenmittel gelagert (CaCl_2). Die Rückseite (Kohlenstoffseite) der Probe wurde exfoliiert, um unerwünschte Signale durch Graphen auf der Rückseite zu verhindern. Die auf diese Weise erhaltene Graphenprobe mit Kontakten in Hall-Geometrie wurde anschließend auf

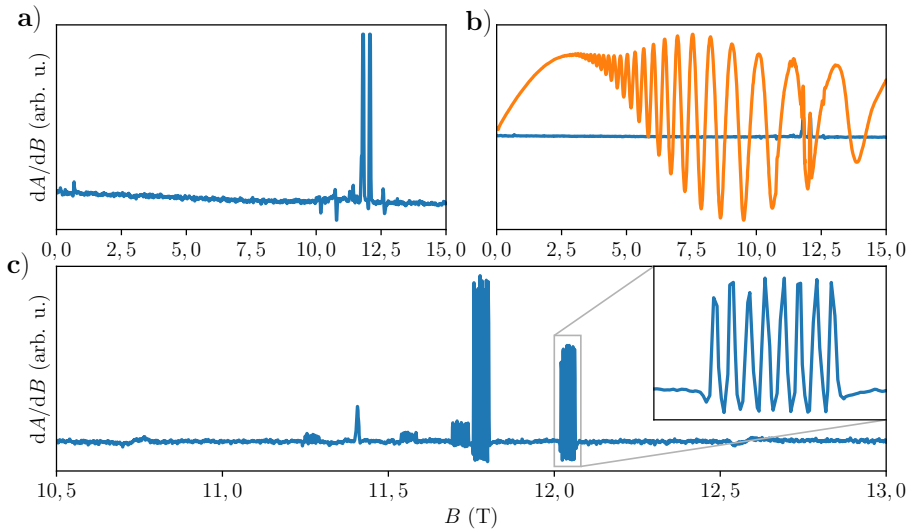


Abbildung 5.7: a) Sub-THz-Spektrum des zum Graphenwachstums verwendeten 6H-SiC-Substrats, gemessen bei 320 GHz und 5 K. b) Vergleich der Messung aus a) mit einer Messung von QFMLG unter gleichen Messbedingungen. c) Vergrößerung des Spektrums aus a) um den Bereich der ESR-Signale von Vanadium zwischen 10,5 T und 13,0 T.

eine Leiterplatte mit Epoxidharz geklebt.

Mittels ortsaufgelöster Raman-Spektroskopie der 2D-Bande wurde die Homogenität der Probe im Sinne der Anzahl von Graphenlagen untersucht (Abbildung 5.6 b). Etwa 80 % der Fläche ist Monolagengraphen und etwa 20 % der Fläche sind Bilagen oder mehr. Es handelt sich damit um eine sehr homogene Probe. Repräsentative Raman-Spektren sind in Abbildung 5.6 c gezeigt. Der größte Teil der Probe zeigt Monolagen ohne sichtbare D- und D'-Bande (blauer Bereich). Es gibt also keine nennenswerte Fehlstellendichte im Kristallgitter des Graphens, was auch durch verschwindende Anteile von defekten Gebieten in der ortsaufgelösten Karte bestätigt wird (schwarze Bereich). Die Bilagen können vor allem an den Wachstumskanten des Substrates gefunden werden (grüner Bereich). Auch hier sind keine D- und D'-Bande sichtbar. Die Raman-Messungen bestätigen somit, dass es sich bei der gemessenen Probe um homogenes Monolagengraphen in sehr guter Kristallqualität handelt.

Die so erhaltene Probe wurde für die simultane Messung von sub-THz-Spektroskopie und HEM in den Kryostaten eingebaut, und im Vakuum für etwa 3 Stunden bei 300 K stehen gelassen, um mögliche adsorbierte Stoffe auszugasen. Anschließend wurde mit maximaler Kühlgeschwindigkeit auf etwa 2 K abgekühlt und zur Temperaturstabilisierung mehrere Stunden gewartet. Anschließend wurden die nachfolgenden Vergleichsmessungen ausgeführt.

5.5.2 Magneto-optische Untersuchung des verwendeten Substrates

Um einen Einfluss des für das Graphenwachstum verwendeten Substrates auf das spektroskopische Messsignal ausschließen zu können, wurde ein sub-THz-Spektrum einer Probe des 6H-SiC-Substrats mit gleicher Dicke wie die QFMLG-Probe und Seitenkanten von etwa $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ im Probenhalter für Presslinge (siehe Kapitel 4.2) vermessen. In Abbildung 5.7 a ist das 320 GHz Spektrum, gemessen bei einer Temperatur von $T_{\text{VTI}} \approx 5\text{ K}$ aufgetragen. Das deutlich zu erkennende Rauschen ist Ausdruck eines recht schwachen Signal-Rausch-Verhältnis bei Messungen am Substrat. Das Substrat ist ein SiC mit niedriger Leitfähigkeit und daher auch geringer Drude-Absorption. In Abbildung 5.7 b ist die sub-THz-Messung des Substrates im Vergleich mit der einer repräsentativen QFMLG-Probe (QFMLG- β) dargestellt. Während bei der QFMLG-Probe eine deutliche Änderung der Basislinie durch Absorption und eine Oszillation der Absorption festzustellen ist, zeigt das Substrat ein glattes Spektrum ohne signifikante Signale. Ausnahme sind die ESR-Signale, welche zwischen 11,0 T und 12,2 T auftreten. Eine Vergrößerung dieses Bereichs ist in 5.7 c) dargestellt. Dies sind die ESR-Signale von Vanadium, was als Dotierung im SiC dient, um die Leitfähigkeit zu verringern. Vanadium ist leicht zu erkennen an seiner charakteristischen Hyperfeinstruktur aus 8 Signalen, wegen des ^{51}V -Isotops das mit 99,76% natürlicher Häufigkeit dominiert und über einen Kernspin von $I = 7/2$ verfügt. Es können drei Sets von V-Signalen unterschieden werden, welche Vanadium an den hexagonalen und den beiden quasi-kubischen Doppellagen zugeordnet werden können [83–85]. Die ESR-Spektroskopie von Dotierungen und Verunreinigungen von Übergangsmetallionen in Halbleitern sind eine wertvolle Methode zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften derselben [84]. Für die Bestimmung der Grapheneigenschaften können diese Signale jedoch ignoriert werden. Durch die im Vergleich zu den SdH-Oszillation sehr geringen Linienbreiten ($\Gamma_{\text{SdH}} \approx 900\text{ mT}$ vs. $\Gamma_{\text{ESR}} \approx 40\text{ mT}$) haben die ESR-Signale auf die Amplitude der integrierten Absorption einen zu vernachlässigenden Einfluss. Für tieferegehende Informationen zur ESR-Spektroskopie von Übergangsmetallionen in Halbleitern sei auf die Literatur verwiesen ([83–85]).

5.5.3 Vergleich von Hall-Elementmessungen mit Spektroskopie

Zur Wahl der Messparameter

Um einen direkten Vergleich von sub-THz-Messungen mit HEM zu ermöglichen, müssen zunächst die Messbedingungen geklärt werden. Während bei der HEM der zur Messung verwendete Strom eingestellt werden kann, sind dies bei sub-THz-Messungen die verwendete Frequenz und die Strahlungsleistung. Nachdem die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in quasi-freistehendem Graphen praktisch vernachlässigbar ist, verfügen die zur zur Messung angeregten Ladungsträger nur über schwache Mechanismen zur Wärmeabgabe, womit die thermische Energie der Ladungsträger ohne großen Energieeintrag anzusteigen vermag. Tatsächlich zeigen Messungen der Probe bei verschiedenen Strömen von $1\ \mu\text{A}$, $5\ \mu\text{A}$ und $10\ \mu\text{A}$, dass eine signifikante Erhöhung der Ladungsträgertemperatur stattfindet, erkenntlich am schwächer und breiter werdenden Signal. Wird bei der Messung mit einem Messtrom von $1\ \mu\text{A}$ angenommen, dass

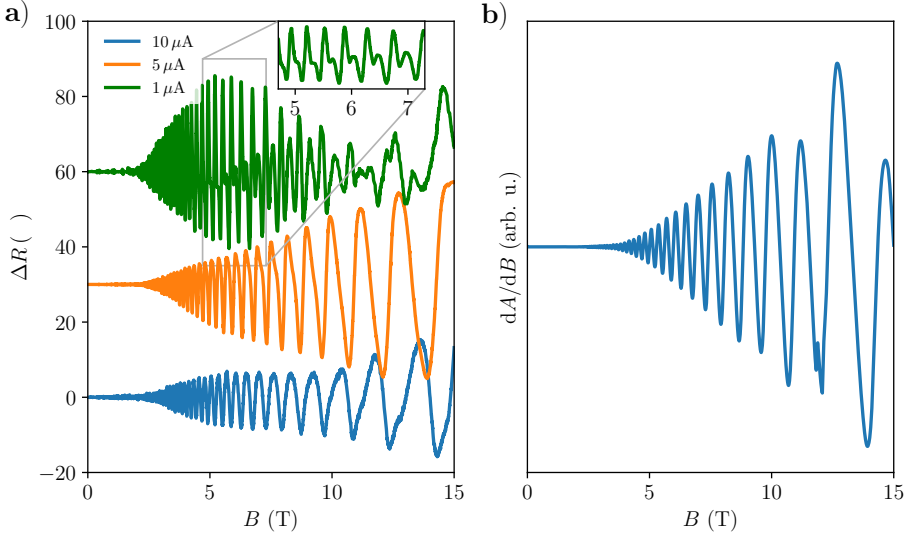


Abbildung 5.8: a) HEM der QFMLG Probe, bei $T_{\text{VTI}} \approx 2,5\text{K}$ und verschiedenen Stromstärken. Die Vergrößerung der Messung bei der niedrigsten Stromstärke zeigt die beginnende Spinaufspaltung der SdH-Oszillationen. b) Simultan aufgenommene sub-THz-Messung bei 320 GHz und 20 G Feldmodulation bei abgezogenem nicht-oszillatorischen Hintergrundsignal.

die Ladungsträgertemperatur der Badtemperatur entspricht beträgt bei gleich angenommener Ladungsträgermobilität die Temperatur bei $5\ \mu\text{A}$ $T = 10\text{ K}$ und bei $10\ \mu\text{A}$ $T = 14\text{ K}$. Überdies ist bei der Messung mit $1\ \mu\text{A}$ auch die Spinaufspaltung des Systems ab $B \approx 6\text{ T}$ zu sehen, während bei höheren Anregungsströmen die Breite der Oszillationen zunimmt und die Aufspaltung verschwimmt. Dies ist ein weiteres deutliches Indiz für heiße Ladungsträger, welche sich thermisch von der Temperatur des Kryostaten entkoppelt haben.

Bei der spektroskopischen Messung, welche gleichzeitig zur HEM vorgenommen wurde, konnte keine Änderung der Ladungsträgertemperatur bei Änderung des Anregungsstromes festgestellt werden. Auch eine Verringerung der Mikrowellenleistung erbrachte keine Änderung. Wie später beim Vergleich der Temperaturabhängigkeiten festgestellt werden kann, entspricht die gemessene Temperatur in etwa der Strahlungstemperatur von $T \approx 13\text{ K}$ bei 320 GHz. Die Ergebnisse der folgerichtigen Messung der Frequenzabhängigkeit der SdH-Oszillationen werden in Kapitel 5.5.5 vorgestellt. Festzuhalten ist, dass beide Messungen keinen Einfluss aufeinander zu haben scheinen. Der verwendete Messstrom übt keinen Einfluss auf die durch sub-THz-Messungen bestimmte Ladungsträgertemperatur aus und die Strahlungsfrequenz und -leistung keinen Einfluss auf die Hall-Elementmessung. Um die Erhöhung der Ladungsträgertemperatur zu Vergleichszwecken auf einem ähnlichen Niveau zu halten, wurde für die folgenden Messungen ein Messstrom von $5\ \mu\text{A}$ gewählt, was in guter Näherung der gemessenen Ladungsträgertemperatur bei 320 GHz entspricht.

Der quasioptische Aufbau des Spektrometers wurde für 320 GHz optimiert, daher wurde für

die folgenden Messungen diese Anregungsfrequenz bei keiner Abschwächung der Mikrowellenleistung gewählt. Die Leistung an der Probenposition bewegt sich vermutlich in einem Bereich von $\approx 100 \mu\text{W}$, wenn man für die quasi-Optik 4 dB – 6 dB und für den Probenstab 4 dB – 5 dB Verlust abschätzt, auf jeden Fall aber weniger als die Ausgangsleistung der sub-THz-Quelle in diesem Bereich von 1 mW.

Vergleich der SdH-Oszillationen bei 2,5 K

Da bei der tiefsten zugänglichen Temperatur die intensivsten Signale zu erwarten sind, wurde zum direkten Vergleich der Messdaten eine Kryostattemperatur von $T_{\text{VTI}} = 2,5 \text{ K}$ gewählt. Die gemessenen Daten sind in Abbildung 5.9 a & b aufgetragen (schwarze Kurven). Bei der HEM wird der longitudinale Widerstand R_{xx} gemessen. Geometrische Faktoren gehen in dieser Arbeit in die Korrekturfaktoren ein und sind nicht von Belang. Mit steigendem Magnetfeld ist hier ein leicht steigender Widerstand zu beobachten, der ab etwa 3 T von Oszillationen überlagert wird. Auffällig ist, dass im Gegensatz zu wie von Gleichung 2.10 zu erwarten, der nicht-oszillatorische Anteil der Messung im Magnetfeld nicht konstant ist, sondern eine Magnetfeldabhängigkeit aufweist. Dies weist auf Inhomogenitäten in der Probe hin [41]. Bei der sub-THz-Messung wird die Ableitung der Absorption gemessen, welche wiederum bei einer angenommenen linearen Antwort des Systems proportional zum Realteil der elektrischen Leitfähigkeit ist (vgl. Kapitel 2.2). Damit sind die Messwerte nach Integration (Abbildung 5.9 c) direkt proportional zum Realteil der elektrischen Leitfähigkeit. Wie nach Gleichung 2.8 zu erwarten zeigt die Messung eine abfallende Magnetoleitfähigkeit, welche wie im HEM-Fall ab etwa 3 T von Oszillationen überlagert wird.

Wie schon der nicht-oszillatorische Hintergrund der HEM vermuten lässt, verfügt die gemessene Probe über Inhomogenitäten in der Leitfähigkeit. Dies führt unter anderem dazu, dass sich longitudinale von transversalen Beiträgen in der Leitfähigkeit bzw. dem Widerstand nicht mehr sauber voneinander trennen lassen. Dies ist auch daran ersichtlich, dass die gemessenen Kurven nicht völlig symmetrisch sind und beispielsweise das Minimum im Magnetwiderstand nicht wie zu erwarten bei ungefähr 0 T liegt, sondern bei etwa 3 T. Um die Mischung der Beiträge zu kompensieren, wurden sowohl die HEM als auch die integrierten sub-THz-Messdaten nach den Gleichungen 2.11 & 2.12 symmetrisiert [27]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 a-c in rot eingezeichnet. Wie zu sehen ist, ist die notwendige Korrektur durch Symmetrisierung nur gering.

Für die nachfolgende Auswertung der SdH-Oszillationen wurde zudem der glatte, nicht-oszillatorische Hintergrund von den Messdaten abgezogen (genauerer zur Auswertung siehe auch Anhang A.1). Werden die Minima der oszillatorischen Komponente der Messwerte, also die Positionen der gefüllten Landau-Niveaus (vgl. Abbildung 2.5) in beiden Fällen über das inverse Feld aufgetragen, ergibt sich ein Landau-Niveau-Diagramm wie in Abbildung 5.9 c zu sehen, wobei die Positionen der Minima ausgezeichnet übereinstimmen, da im Quantenlimit $\omega_c \tau > 1$ sowohl $\sigma_{xx} \propto \tau^{-1}$ als auch $R_{xx} \propto \tau^{-1}$ gilt. Für diesen nicht intuitiven Befund sei auf Kapitel 2.4 verwiesen. Aus der Steigung lässt sich nach Gleichung 2.27 die Ladungsträgerdichte

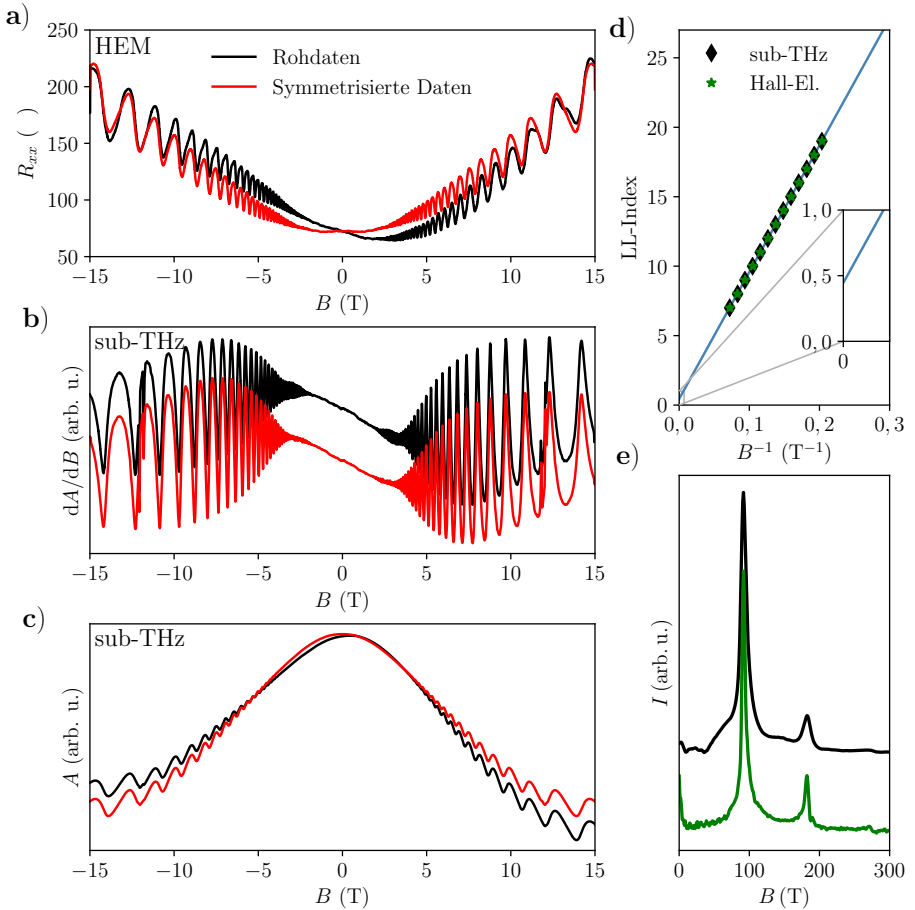


Abbildung 5.9: a) HEM des longitudinalen Widerstandes R_{xx} der QFMLG-Probe bei $5 \mu A$ Anregungsstrom und $T_{VTI} \approx 2,5 K$. Gezeigt sind die Rohdaten und die daraus symmetrisierten Daten. b) Rohdaten und symmetrisierte Daten einer sub-THz-Messung bei 320 GHz und $T_{VTI} \approx 2,5 K$. Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben. c) Rohdaten und symmetrisierte Daten der integrierten sub-THz-Messung aus b). d) Landau-Niveau-Diagramm der Minima der sub-THz-Messung (schwarz) und der HEM (grün) aus a) und c). Der lineare Trend der Messpunkte wurde in blau eingezeichnet. Der vergrößerte Bereich zeigt die Extrapolierung der Messpunkte auf ein inverses Feld von $0 T^{-1}$ zur Bestimmung der Berry-Phase. e) FFT der symmetrisierten und hintergrundkorrigierten Messdaten aus a) (grün) und c) (schwarz). Die FFT wurden normiert und der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben.

zu $n = 8,83 \pm 0,02 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestimmen, woraus sich nach Gleichung 5.9 und Gleichung 5.10 die Fermi-Energie zu $E_F = 346,6 \pm 0,3 \text{ meV}$ ergibt. Dieser Wert deckt sich mit Werten in der Literatur für interkalierte Proben und bestätigt die Fixierung der Fermi-Energie (z. B. $n = 5,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ in [75]). Werden die Messpunkte linear zu einem inversen Feld von 0 T^{-1} extrapoliert ergibt sich die Berry-Phase der Probe von $\psi = 0,45 \pm 0,04$, was in sehr guter Näherung dem Erwartungswert von Graphen $\psi = 0,5$ für Dirac-Quasiteilchen entspricht [60].

Eine FFT der Messdaten im inversen Feld ist in Abbildung 5.9d) dargestellt. Für beide Messungen ist ein Signal bei einer Oszillationsfrequenz im inversen Feld von $B = 91,7 \text{ T}$ und ein kleines Signal bei etwa der doppelten Frequenz zu sehen. Aus der Oszillationsfrequenz lässt sich über Gleichung 2.27 die Ladungsträgerdichte zu $n = 8,87 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bestimmen und deckt sich damit sehr gut mit den Ergebnissen aus dem Landau-Niveau-Diagramm. Die Signalbreite ist im Falle der sub-THz-Messung $B_{\text{FWHM}} \approx 14 \text{ T}$ und im Falle der HEM $B_{\text{FWHM}} \approx 10 \text{ T}$. Dass in beiden Fällen nur ein recht scharfes Signal auftritt, spricht für eine recht gute Homogenität der Ladungsträgerdichte in der Probe und die Tatsache, dass hinsichtlich der Ladungsträgerdichte keine unterschiedlichen Probenbereiche wie etwa Graphen auf Terrassen und auf den Wachstumskanten zu unterscheiden sind. Allerdings zeigt die spektroskopische Messung eine etwas breitere Ladungsträgerdichteverteilung in der Probe, was ein erster Hinweis darauf ist, dass unterschiedliche Probenbereiche gemessen werden. Außerdem geht aus der FFT hervor, dass nachweislich nur ein Band besetzt ist, ansonsten würde man in der FFT ein zweites Signal erwarten und eine Schwebung in den SdH-Oszillationen.

Auf das Vorzeichen der Ladungsträger lässt sich allein aus Messungen der Frequenz der SdH-Oszillationen keine Aussage treffen, allerdings wurden an dieser Probe am U. S. Naval Research Laboratory in Washington im Anschluss an das Wachstum standardmäßig Hall-Effektmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt (van-der-Pauw-Geometrie), welche auf eine Ladungsträgerdichte von $n = +1,17 \pm 0,06 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur schließen lassen. Dies ist in guter Näherung konsistent mit den Ergebnissen aus den SdH-Messungen dieser Arbeit. Zudem entspricht das dem Literaturbefund, dass Lochleitung vorherrschend ist [75]. Es lässt sich zusammenfassend festhalten, dass unabhängig von der angewandten Messmethode die Ladungsträgerdichte und die Berry-Phase nahezu identisch sind. Zudem zeigen die SdH-Oszillationen kein Anzeichen für eine Schwingung. Unterschiede in der gemessenen Leitfähigkeit können damit nicht allein auf eine Inhomogenität der Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden.

Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen

Um die Ladungsträgermobilität der untersuchten Probe zu bestimmen wurde die Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen untersucht. Die Ergebnisse der sub-THz-Messungen sind zusammen mit den HEM in Abbildung 5.10 a & b gezeigt. Während das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal weitgehend temperaturunabhängig ist, sinkt die Amplitude der SdH-Oszillationen in beiden Messmethoden mit steigender Temperatur. Nach Abzug des Hintergrundsignals kann für die sub-THz-Messung über Gleichung 2.25 und für die HEM über Gleichung 2.26 die Am-

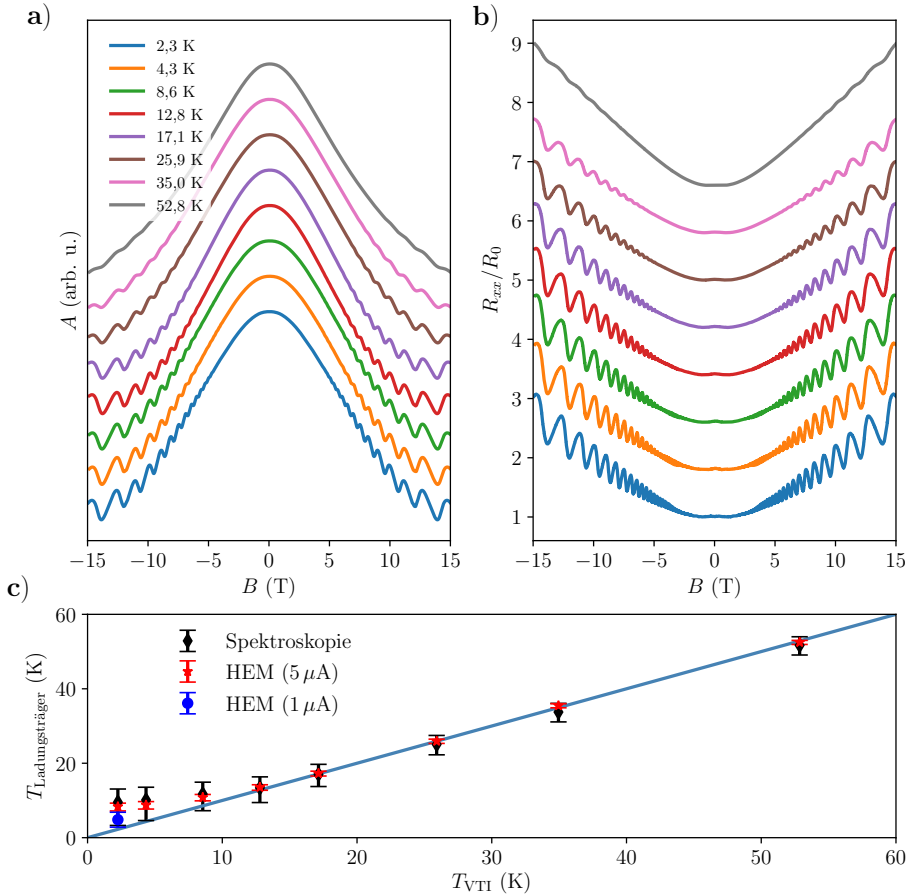


Abbildung 5.10: a) Integrierte und symmetrisierte sub-THz-Spektren von QFMLG bei 320 GHz und diversen Temperaturen in einem Bereich von $T_{\text{VTI}} \approx 2$ K bis $T_{\text{VTI}} \approx 60$ K bei 20 G Modulation. Die Messungen sind normiert und der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Die simultan zu den sub-THz-Spektren aufgenommenen HEM des longitudinalen Widerstandes bei $5 \mu\text{A}$ Messstrom. Die Messungen sind symmetrisiert, auf den Widerstand bei Nullfeld normiert und der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. c) Bei konstant angenommener Quantenmobilität bestimmte Ladungsträgertemperaturen der sub-THz-Messungen (schwarz) und HEM (rot). Außerdem ist ein Messpunkt der HEM bei $1 \mu\text{A}$ Messstrom und $T_{\text{VTI}} = 2,3$ K eingezeichnet.

plitudenenwicklung der Oszillation untersucht werden. Sowohl die Verbreiterung der Landau-Niveaus durch Streuung als auch die Temperatur der Ladungsträger spielen in den Gleichungen eine Rolle. Aus der SdH-Messung allein lässt sich der Beitrag der Streuzeiten (Mobilitäten) vom Temperaturbeitrag nicht trennen und zusätzliche Messungen sind notwendig. In interkalierten Proben ist die Temperaturabhängigkeit der Mobilität, wie experimentell gezeigt werden konnte, vernachlässigbar [77]. Daher kann für die Auswertung angenommen werden, dass die Mobilität über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant ist. In den Messungen an QFMLG ist die unterschiedliche Amplitudenenwicklung der SdH-Oszillationen also allein auf eine Änderung der Ladungsträgertemperatur zurückzuführen. Eine Entkopplung der Ladungsträgertemperatur von der umgebenden Temperatur kann nur dann dominieren, wenn die eingebrachte Energie größer als die thermische Energie ist, also $E_{\text{akt}} > kT$. Die Temperatur der verwendeten Strahlung beträgt $T_{320\text{GHz}} = 15\text{ K}$ und die Leistung die zur elektrischen Messung verwendet wird beträgt $P_{\text{Hall}} \approx 6\text{ nW}$. Dies führt etwa zu der gleichen Ladungsträgererwärmung wie die spektroskopische Messung (siehe Wahl der Messparameter). Daher können die Amplituden der SdH-Oszillationen bei verschiedenen Temperaturen selbstkonsistent numerisch angepasst werden, indem angenommen wird, dass Messungen oberhalb von $T > 20\text{ K}$ nur vernachlässigbar von einer potentiellen Erwärmung der Ladungsträger betroffen sind. Hier kann also die Ladungsträgertemperatur gleich der Badtemperatur gesetzt werden, $T_{\text{VTI}} \approx T_{\text{Ladungsträger}}$ und die Ladungsträgermobilität der Probe bestimmt werden. Bei $T < 20\text{ K}$ wird die Heizung durch die eingebrachte Energie in der Messung bemerkbar. Jedoch kann durch die vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit der Mobilität auch in diesem Temperaturbereich die Ladungsträgertemperatur eindeutig bestimmt werden.

Im Falle der sub-THz-Messungen wird die Leitfähigkeit des Systems gemessen. Dies führt bei der Nutzung von Gleichung 2.25 zu der Schwierigkeit, dass im Gegensatz zu HEM, die Transportstreuzeit τ_t in die Auswertung miteinfließt. Prinzipbedingt kann für τ_t gesagt werden, dass sie definitionsgemäß größer sein muss als die Quantenlebensdauer τ_s , also $\tau_t/\tau_s > 1$ gilt. Im Fall von Graphen ist theoretisch das Verhältnis von $\tau_t/\tau_s = 2$ bevorzugt, da Rückstreuung verboten ist. Bei niedrigen Ladungsträgerdichten ($n \leq 10^{12}\text{ cm}^{-2}$) kann aber ein Übergang zum normalen Verhalten von normalen Metallen und Halbleitern beobachtet werden, also $\tau_t/\tau_s = 1$ [32, 33]. Im vorliegenden Fall sollte also gelten $1 < \tau_t/\tau_s < 2$, aber in der Literatur wurden auch Werte $\tau_t/\tau_s > 2$ gefunden, was darauf hinweist, dass in Abhängigkeit von der Probenqualität das theoretisch zu erwartende Verhalten nicht unbedingt erreicht wird. Für die Auswertung in dieser Arbeit wurde daher das Verhältnis von $\tau_t/\tau_s = 1$ gesetzt, womit die bestimmte Mobilität somit das obere Limit für die Quantenlebensdauer darstellt, was eine reproduzierbare und sinnvolle Größe für Vergleichszwecke ist.

Wird dies bei der vorliegenden Probe für die beiden simultan gemessenen Messmethoden durchgeführt, resultiert daraus Abbildung 5.10 c, in welcher die badtemperaturabhängige Bestimmung der Ladungsträgertemperatur gezeigt ist. Aus den Datenpunkten oberhalb von $T > 20\text{ K}$ ergibt sich die Ladungsträgermobilität im Fall der spektroskopischen Messung zu $\mu = 1600 \pm 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und im Fall der HEM zu $\mu = 3600 \pm 200\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Unterhalb von 20 K

entkoppelt sich die Ladungsträgertemperatur in beiden Methoden von der umgebenden Badtemperatur und es bilden sich heiße Ladungsträger. Im Falle der HEM ist dies eindeutig auf den zur Messung verwendeten Strom zurückzuführen. In Abbildung 5.10 c ist zusätzlich eine Messung bei einem Strom von $1 \mu\text{A}$ und einer Badtemperatur von $2,3 \text{ K}$ gezeigt, welche eine deutlich geringere Ladungsträgertemperatur $T_{\text{Ladungsträger}} = 4,8 \text{ K}$ aufweist (siehe auch Wahl der Messparameter).

Obwohl in beiden Messungen ungefähr die gleichen Flächen gemessen werden und die erreichten Ladungsträgertemperaturen in etwa gleich sind, zeigt sich eine signifikant unterschiedliche Mobilität. Die HEM zeigt eine ungefähr doppelt so große Quantenmobilität wie die spektroskopische Messung. Gründe hierfür können zum einen die unterschiedliche Rolle von Inhomogenitäten bei beiden Messungen sein. Kontaktmessungen wie HEM neigen dazu bei Proben mit großen Inhomogenitäten leitfähige Kanäle zwischen den Kontakten zu bilden, womit die Mobilität aus diesen Messungen im Bezug auf die ganze Probe überschätzt wird. Sub-THz-Messungen verwenden keine Kontakte und sprechen damit die ganze Probe gleichmäßig an, womit Kanalbildung verhindert wird und auch Teile einer Probe mit geringeren Leitfähigkeiten zum Signal beitragen. Dies äußert sich in einer tendentiell geringeren Mobilität auf die gesamte gemessene Probenfläche bezogen, stellt aber insbesondere in der Beurteilung der Probenqualität ein besseres Maß dar, um die Qualität zu beurteilen. Bei den verwendeten Frequenzen und Mobilitäten bewegen sich die Längenskalen der induzierten oszillatorischen Bewegungen der Ladungsträger im Bereich von μm [86] und entsprechen damit der Größenskala herkömmlicher μm -großer Hall-Elemente. Ein weiteres Indiz für eine Überbewertung der Transporteigenschaften durch HEM, war bereits die Feststellung einer etwas breiteren Ladungsträgerdichteverteilung in den FFT der SdH-Oszillationen (vgl. Abbildung 5.9).

Abgesehen von den unterschiedlichen Rollen von Streuzentren, könnte auch die spektrale Abhängigkeit der Streumechanismen eine Rolle spielen. Durch sub-THz-Strahlung werden Elektron-Loch-Übergänge um die Fermi-Energie mit größeren Energien als die thermische angeregt, durch HEM werden Ladungsträger thermisch nahe der Fermi-Energie angeregt. Nachdem die Fermi-Energie in den untersuchten Proben jedoch viel größer als die thermische Energie $E_F \gg kT$ und die verwendete Energie der Mikrowelle $E_F \gg h\nu$ ist, sollten die zu erwartenden Unterschiede nur eine untergeordnete Rolle spielen. Abschließend besteht auch die Möglichkeit der Unzulänglichkeit der angewandten Formeln für großflächige Proben mit Inhomogenitäten. Es wurde gezeigt, dass die klassische Leitfähigkeit jenseits des Quantenlimits sich von der Erwartung in Anwesenheit großskaliger Inhomogenitäten unterscheidet [41]. Möglicherweise sind ähnliche Effekte im Quantenlimit zu erwarten und deshalb sind weitergehende theoretische Betrachtungen dieser Systeme notwendig.

Temperaturabhängigkeit des nicht-oszillatorischen Hintergrundes

Im Gegensatz zum longitudinalen Widerstand in den HEM zeigt die longitudinale Magnetoleitfähigkeit in den sub-THz-Spektren eine Abhängigkeit vom magnetischen Feld welche durch Gleichung 2.8 beschrieben werden kann. Werden die oszillatorischen SdH-Beiträge von den

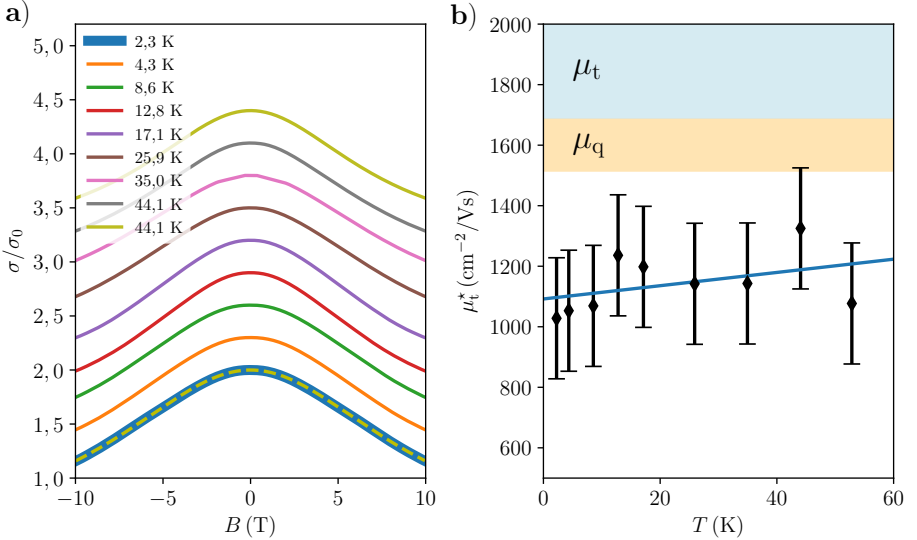


Abbildung 5.11: a) Der nicht-oszillatorische Anteil der integrierten und symmetrisierten sub-THz-Messungen bei verschiedenen Temperaturen, 320 GHz bei 20 G Modulation. Der Temperatur $T = 2,3$ K ist auch die zugehörige numerische Anpassung nach Gleichung 2.8 überlagert (gelb gestrichelt). Die Daten sind normiert und der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Berechnete effektive Transportmobilitäten über der Temperatur. Die blaue Gerade zeigt den linearen Trend der Daten. Bei $\mu = 1600$ cm²/Vs ist der Wert für μ_q inklusive der Fehlergrenzen mit orange hinterlegt. Der mögliche Bereich für μ_t ist in blau hinterlegt.

Messdaten abgezogen, kann das Hintergrundsignal separat betrachtet werden. Das Ergebnis einer entsprechenden Auftragung ist in Abbildung 5.11 a für die verschiedenen Temperaturen gezeigt. Es fällt auf, dass keine nennenswerte Veränderung der Messkurven mit steigender Temperatur auftritt. Werden die Messwerte nach Gleichung 2.8 numerisch angepasst, kann die Transportstreuzeit bzw. die Transportmobilität μ_t bestimmt werden, wobei σ_0 als Anpassungsparameter ohne physikalische Bedeutung verwendet wurde, welcher wie der Korrekturfaktor k_{MW} von Gleichung 2.25 verschiedene Beiträge in sich vereint. Die Ergebnisse einer derartigen Anpassung für die verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 5.11 b gezeigt. Es fällt sofort auf, dass die bestimmten Werte für μ_t mit durchschnittlich etwa $\mu_t \approx 1100$ cm²/Vs kleiner sind als die Quantenmobilitäten der SdH-Oszillationen mit $\mu_s = 1600$ cm²/Vs. Theoretisch sind nur Werte $\mu_t > \mu_s$ möglich, da bei Transportstreuprozessen lediglich Streuprozesse mit großen Streuwinkeln in Bezug auf den Feldgradienten von Bedeutung sind. Bei Quantenphänomenen führen alle Streuprozesse zu einer Verkürzung der Lebensdauer des Quantenzustandes. Trotz der Tatsache, dass sich die gemessenen Kurven ausgezeichnet nach Gleichung 2.8 modellieren lassen (vgl. Abbildung 5.11 a), stehen die Ergebnisse im Widerspruch zur erhaltenen Quantenmobilität gemessen durch die SdH-Oszillationen, weshalb die gemessene Größe nicht mit der Transportstreuzeit in Gleichung 2.8 identifiziert werden kann und deshalb in dieser Arbeit für diese Größe μ_t^* eingeführt wird, als Maß für die effektive Transportmobilität, welche das

Hintergrundsignal determiniert. Wie in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt wird, lässt sich zwar μ_t^* nicht direkt mit μ_t identifizieren, ist aber dennoch eine einfach zu messende Größe die mit der Probenqualität im Sinne der Transporteigenschaften korreliert und damit Aussagen über die Qualität einer Probe erlaubt. Überdies zeigt sie auch die zu erwartende zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit für QFMLG im untersuchten Temperaturbereich. Eine Auftragung der Mobilität über der Temperatur in 5.11 b zeigt eine leicht linear steigende Mobilität bei einer Mobilität $\mu_t^* = 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T = 0 \text{ K}$, was einen typischen Wert für nicht-interkaliertes MLG darstellt. Eine Raumtemperaturmessung der Transportmobilität in van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt vom U. S. Naval Research Laboratory in Washington ergab einen Wert von $\mu_t = 1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an dieser Probe, was einen signifikant abweichenden Wert darstellt. Allerdings sind Vergleiche der Ladungsträgermobilitäten nur sehr eingeschränkt möglich, da die Mobilität stark von adsorbierten Gasen und adsorbiertem Wasser abhängt und daher nur unter wirklich gleichen Bedingungen verglichen werden kann. Überdies besteht die Möglichkeit, dass zum Hintergrundsignal in sub-THz-Spektren auch Beiträge von der Pufferzone (sp^3 -gebundenes Graphen), dem Substrat und dem zur Reflexion verwendeten Spiegels beitragen. Während Substratbeiträge wegen mangelnder Ladungsträgermobilität und Leitfähigkeit als gering einzuschätzen sind und ein signifikanter Beitrag des Spiegels aufgrund von Messungen am leeren Probenhalter ausgeschlossen werden kann, bleibt als wahrscheinlichste Quelle von Beimengungen das mögliche Signal vom Pufferhintergrund oder unvollständig interkalierter Probenbereiche.

5.5.4 Polarisierungsabhängigkeit

Einer der bestechendsten Vorteile von kontaktlosen Messverfahren ist die unproblematische Untersuchung von richtungsabhängigen Transporteigenschaften. Müssen bei Messverfahren, welche Kontakte benötigen, für jede Richtung entsprechende Messstrukturen produziert werden, reicht bei kontaktloser Spektroskopie die Verwendung von linear polarisierter Strahlung. Die Probe kann dann einfach in Bezug auf die Polarisation gedreht werden, um unterschiedlich gerichtete elektrische Wechselfelder in der Probe zu induzieren. Das Graphen auf SiC wächst begründet im Wachstumsprozess auf Terrassen und den Wachstumskanten des SiC. Während wie im Kapitel 5.3 dargestellt auf den Wachstumskanten, auf welchen das Graphenwachstum beginnt, in der Regel Doppellagen von Graphen vorgefunden werden, ist es möglich auf den Terrassen definierte Monolagengraphen zu synthetisieren. Jedoch führt dies zu richtungsabhängigen, also nicht isotropen Transporteigenschaften, da es an den Grenzgebieten Wachstumskante/Terrasse zu Wachstumsdefekten und unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Graphen kommt. Hier sind also gegenüber den Terrassen unterschiedliche elektrische Transporteigenschaften zu erwarten und die Grenzflächen zwischen Terrassen- und Wachstumskantengraphen führen zu erhöhter Streuung.

Zur Messung der Anisotropie in Bezug auf die Wachstumskanten des SiC wurde sub-THz-Spektroskopie (bei Standardbedingungen: 320 GHz, 3 K, 20 G) verwendet, wobei durch Drehung des Probenstabes die Polarisation der Strahlung in Bezug auf die Wachstumskanten geändert

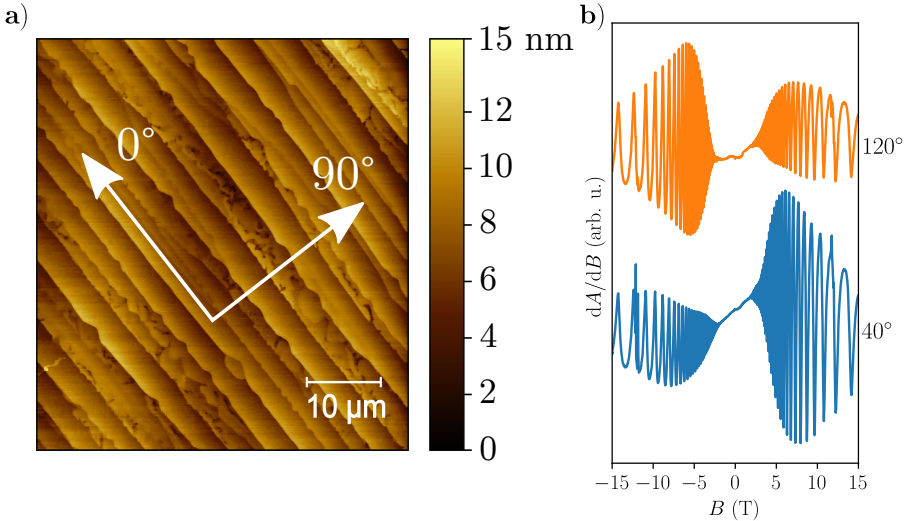


Abbildung 5.12: a) Repräsentatives AFM-Bild der QFMLG-Probe. Das für die nachfolgend beschriebenen Messungen verwendete 2D-Koordinatensystem wurde eingezeichnet. 0° entspricht der Richtung der Wachstumskanten und Terrassen. b) Rohdaten der sub-THz-Messung bei Winkeln von 40° und 120° , aufgenommen bei 320 GHz, 3 K und einer Modulation von 20 G.

werden konnte. Die Richtung der Wachstumskanten in Bezug auf die Polarisation der Strahlung wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermittelt, siehe Abbildung 5.12 a. Messungen, aufgenommen bei Winkeln von 40° oder 120° zwischen induziertem elektrischem Wechselfeld und den Wachstumskanten, zeigen deutliche Unterschiede (Abbildung 5.12 b). Es tritt sowohl eine Änderung der SdH-Oszillationen auf, als auch eine Änderung des nicht-oszillatorischen Hintergrundsignals. Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Effekte in den Messkurven unterscheiden: Eine richtungsabhängige Ladungsträgermobilität (beeinflusst das Hintergrundsignal und die SdH-Amplitudenentwicklung) und eine richtungsabhängige Asymmetrie der Messkurven (unterschiedliche Mischung von σ_{xx} und σ_{xy}) im Bezug auf das Vorzeichen des magnetischen Feldes. Die nicht-symmetrisierten Rohdaten der sub-THz-Messungen sind in Abbildung 5.13 a dargestellt. Es sind Messungen im Abstand von 20° aufgetragen, um die Evolution des Signales mit unterschiedlichen Drehwinkeln zu untersuchen. In Bezug auf die Wachstumssymmetrie hat die Probe eine zweifache Rotationssymmetrie. Am Ende der Messreihe wurde eine Kontrollmessung bei 0° durchgeführt, um die Konsistenz der Daten zu prüfen. Die Ladungsträgerdichten und Berry-Phasen sind konstant in dieser Messreihe und entsprechen den bereits bestimmten Werten. Werden die Kurven symmetrisiert, lassen sich die die Quantenmobilitäten durch die Evolution der Amplitude der SdH-Oszillationen bestimmen und die Ergebnisse über dem Drehwinkel auftragen. Dies ist in Abbildung 5.13 b zu sehen. Es lässt sich eine klare Periodizität erkennen, welche ein Minimum der Quantenmobilität bei etwa 10° und ein Maximum bei etwa 100° bei einer Periodizität von 180° hat. Die Punkte bei 80° und 100° werden als Ausreißer behandelt. Wird der Hintergrund nach Gleichung 2.8 angepasst, ergeben sich die

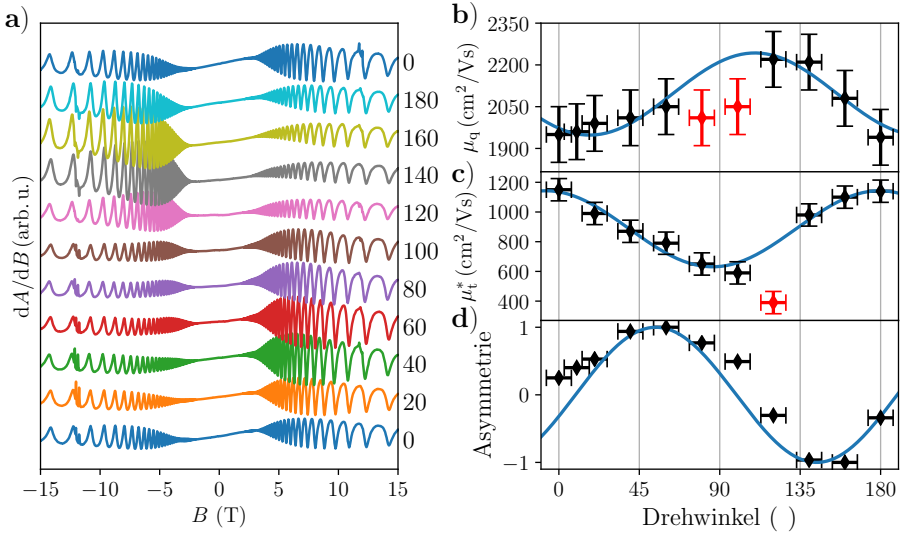


Abbildung 5.13: a) Rohdaten der sub-THz-Messungen bei Winkeln von 0° bis 180° . Gemessen wurde bei 320 GHz, 3 K und 20 G Modulation. b) Aus dem integrierten und symmetrisierten, oszillatorischen Anteil der in a) gezeigten Messungen bestimmte Quantenmobilitäten (Ausreißer sind rot markiert). Der Trend wurde in blau eingezeichnet. c) Aus dem integrierten und symmetrisierten, nicht-oszillatorischen Anteil der in a) gezeigten Messungen bestimmte effektive Transportmobilitäten (ein Ausreißer ist rot markiert). Der Trend wurde in blau eingezeichnet. d) Asymmetrie der Messungen aus a) bezogen auf eine Spiegelachse durch $B = 0$ T nach Gleichung 5.16.

in Abbildung 5.13 c gezeigten, effektiven Transportmobilitäten. Auch hier zeigt sich eine klare 180° -Periodizität, wobei das Maximum bei etwa 0° , also parallel zu den Wachstumskanten, und das Minimum bei 90° liegt. Die Messung bei 120° wurde abermal als Ausreißer behandelt. Die gefundenen effektiven Transportmobilitäten entsprechen dem zu erwartenden Verhalten: ist das Feld in Richtung der Wachstumskanten orientiert, ist die Ladungsträgermobilität maximal, das bedeutet die Streuung minimal, in senkrechter Richtung dazu ist die Ladungsträgermobilität minimal. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, das sich im ersten Fall Ladungsträger ohne Störung auf langen Strecken fortbewegen können, während senkrecht hierzu lediglich Bewegungen bis zu den Wachstumskanten ungestört möglich sind. Schwieriger zu verstehen sind die hierzu widersprechenden Ergebnisse der aus den SdH-Amplituden bestimmten Quantenmobilitäten in Abbildung 5.13 b. Zweifellos lässt sich festhalten, dass eine ähnliche Periodizität auftritt, wie im Fall des Hintergrundsignals, jedoch scheint die Mobilität senkrecht zu den Wachstumskanten größer zu sein, als parallel zu diesen. Allerdings gilt es anzumerken, dass für die Auswertung aufgrund nicht möglicher Messungen der Transportmobilität immer das Verhältnis $\tau_i/\tau_s = 1$ angenommen wurde. Eine größere Transportstreuzeit führt zu geringeren Quantenlebenszeiten. Für die Transportstreuzeit würde man wie bereits gezeigt erwarten, dass die Transportstreuzeit entlang der Trassen größer ist, als senkrecht zu diesen, was durch die gefundenen effektiven Transportmobilitäten sehr gut repräsentiert wird. Da die Transportstreu-

zeit empfindlicher auf Großwinkelstreucentren als die Quantenlebensdauer reagiert, ist daher auch zu erwarten, dass die Quantenlebenszeit signifikant weniger hierdurch beeinflusst wird. Daher ist zu erwarten, dass sich auch das Verhältnis τ_t/τ_s im Bezug auf den Drehwinkel ändert. Vermutlich ist deshalb die gemessene Größe in diesem Fall mutmaßlich nicht die Lebensdauer der Quantenzustände, sondern das Verhältnis τ_t/τ_s .

Als Maß für die Asymmetrie des Messsignals wurde die Fehlersumme der Amplituden M der SdH-Oszillationen aus der Differenz der Einhüllenden der Messkurven gebildet:

$$\text{Asymmetrie} = \sum_{B=0}^{15} (M_{\text{SdH}}(B) - M_{\text{SdH}}(-B)). \quad (5.16)$$

Werden die erhaltenen Werte über dem Drehwinkel aufgetragen, ergibt sich die Messkurve in Abbildung 5.13 d. Hier zeigt sich eine gegenüber den Mobilitäten um 45° verschobene Periodizität von ebenfalls 180° . Genau dort treten minimale Asymmetrien auf, d. h. eine minimale Vermischung von σ_{xx} und σ_{xy} , wo die Richtung des elektrischen Wechselfeldes entweder parallel oder senkrecht zu den Terrasen/Wachstumskanten ausgerichtet ist.

Die Ergebnisse von polarisationsabhängigen Messungen zeigen, dass die Wachstumsstruktur des SiC einen signifikanten Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften hat. Während die effektive Transportmobilität parallel zu den Wachstumskanten des SiC maximal ist, ist die Änderung der Quantenmobilität in Bezug auf die Wachstumskanten, weniger eindeutig. Vermutlich wurde in diesen Messungen aufgrund der (offensichtlich nicht gültigen) Vereinfachung $\tau_t/\tau_s = 1$ lediglich das Verhältnis τ_t/τ_s gemessen. Die effektive Streuzeit zeigt hierbei das zu erwartende Verhalten der Transportstreuzeit. Weitere Messungen an anderen Graphenproben sind notwendig um das hier gefundene Verhalten zu bestätigen und mehr Anhaltspunkte für die Natur der effektiven Transportstreuzeit zu bekommen. Vermeintlich ließe sich das gefundene Verhalten der Quantenmobilitäten modellieren, indem für die Transportstreuzeit der gefundene Trend der effektiven Streuzeit verwendet wird. Dies bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten. Die erhaltenen Informationen liefern jedoch bereits schon wertvolle Hinweise zur Anisotropie der elektrischen Transporteigenschaften in SiC-Graphen. Dies muss berücksichtigt werden bei der Herstellung elektronischer Bauelemente und der Herstellung definierter Strukturen. In der Literatur wurde zu diesem Fragenkomplex auch bereits von einem richtungsabhängigen Quanten-Hall-Effekt in SiC-Graphen berichtet (die Datenbasis: 2 Messpunkte von zwei verschiedenen Hall-Elementen!) [8].

5.5.5 Frequenzabhängigkeit

SdH-Oszillationen

In diesem Kapitel wird das Frequenzverhalten der SdH-Oszillationen näher untersucht. Dies ist durch frequenzabhängige Stehwellen im Spektrometer und damit einhergehende Unterschiede in der zur Anregung verwendeten Mikrowellenleistung und -mode erschwert und nicht jede mögliche Frequenz ergibt hinreichend gute Messwerte (vergleiche zu diesen Komplikationen

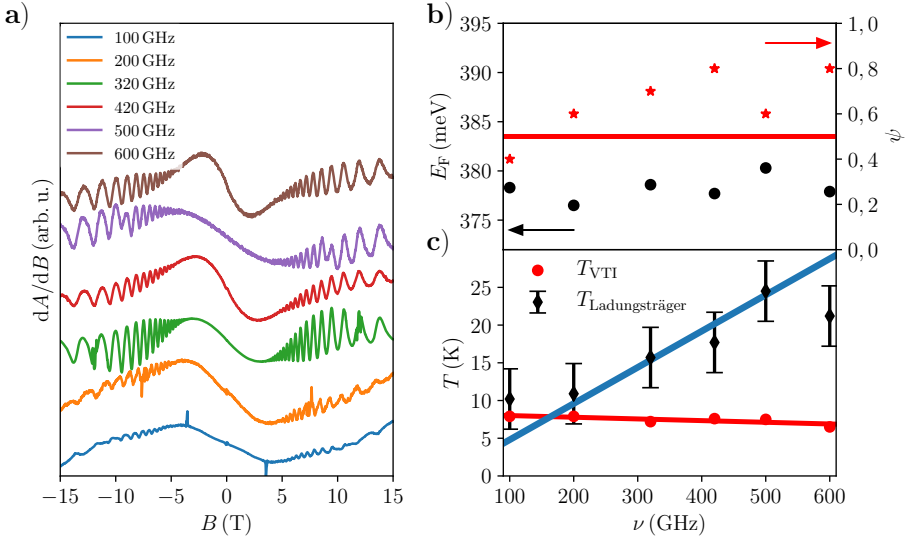


Abbildung 5.14: a) Darstellung der symmetrierten und normierten sub-THz-Messungen bei verschiedenen Frequenzen, gemessen bei $T_{\text{VTI}} \approx 3\text{ K}$ und 20 G Modulation. Der Ordinatenabschnitt ist der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Die gemessenen Fermi-Energien (schwarz) und Berry-Phasen (rot). Die zu erwartende Berry-Phase von Graphen ist als rote Linie eingezeichnet. c) Auftragung der Ladungsträgertemperaturen (schwarz) im Vergleich zu den Temperaturmessungen nahe der Probe (rot) inkl. des linearen Trends der letzteren über der Frequenz. Zum Vergleich ist die Strahlungstemperatur in blau eingezeichnet.

Kapitel 4.3). Insbesondere zeigte auch der Transportprobenhalter aufgrund der (wenn auch nur kurzen) Übertragung im freien Raum ein wesentlich komplizierteres Frequenzverhalten als beispielsweise der Probenhalter für Presslinge, welcher über einen durchgehenden Hohlleiter verfügt. Daher wurde der Einfachheit der erhaltenen Daten halber für diese Messungen der Probenhalter für Presslinge verwendet (siehe hierzu Kapitel 4.2). Daher konnte auch nicht dieselbe QFMLG-Probe für diese Messung verwendet werden, welche bis jetzt zur Untersuchung der Eigenschaften von QFMLG verwendet wurde, sondern eine sehr ähnliche (für Vergleich siehe Kapitel 3.2, QFMLG- β). Die hier verwendete QFMLG- β -Probe ist nur $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ groß und es befindet sich kein Hall-Element auf der Probe.

Eine Auswahl von gemessenen Spektren verschiedener Frequenzen bei $T_{\text{VTI}} \approx 3\text{ K}$ ist in Abbildung 5.14 a dargestellt. Bei allen Frequenzen sind deutliche SdH-Oszillationen zu erkennen. Bei den niedrigeren Frequenzen ($< 420\text{ GHz}$) fallen sofort die ESR-Signale von Vanadium bei $g \approx 2$ ins Auge, welche sich bei den Spektren ab $\nu = 420\text{ GHz}$ außerhalb des Messbereichs befinden. Von den SdH-Oszillationen wurden die Fermi-Energie, die Berry-Phase und die Elektronentemperatur für diese Probe bei diversen Frequenzen abgeleitet, siehe Abbildung 5.14 b & c. Die Berry-Phase steigt von $0,4 < \psi_{\text{Berry}} < 0,8$ abhängig von der Frequenz und liegt damit für höhere Frequenzen etwas über bei dem für Graphen typischen Wert von $\psi_{\text{Berry}} = 0,5$. Die Fermi-Energie liegt frequenzunabhängig bei $E_F \approx 378 \pm 3\text{ meV}$. Die be-

stimmte Ladungsträgertemperatur zeigt bei angenommener frequenzunabhängiger Ladungsträgermobilität eine deutliche Abhängigkeit von der zur Messung verwendeten Frequenz, siehe Abbildung 5.14 c. Während die Messung niedriger Frequenzen $h\nu < k_B T$ eine relativ konstante Ladungsträgertemperatur von $T_{\text{Ladung}} \approx 11 \text{ K}$ zeigt (angedeutet in 5.14 c durch die orange Linie), folgt die Ladungsträgertemperatur bei höheren Temperaturen einer Gesetzmäßigkeit

$$T_{\text{Ladungsträger}} \approx h\nu/k_B, \quad (5.17)$$

welche in 5.14 c durch die blaue Linie angedeutet wird. Der Übergang findet statt bei einer Temperatur von $h\nu \approx k_B T$, was bei einer VTI-Temperatur von $T_{\text{VTI}} \approx 8 \text{ K}$ einer Frequenz von $\nu \approx 170 \text{ GHz}$ entspricht. Dies bedeutet, dass bei Proben mit vernachlässigbaren Kühlmechanismen, wie beispielsweise einer effiziente Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit dem Substrat, die spektroskopische Messung prinzipbedingt zu einem Aufheizen der Ladungsträger führt. Während eine Strahlungsleistungsabhängigkeit nicht beobachtet werden kann (höhere Frequenzen haben niedrigere Strahlungsleistungen), scheint die Ladungsträgertemperatur an die Temperatur der Strahlung zu koppeln. Ähnlich dem photoelektrischen Effekt wird hierbei die Energie der zur Anregung verwendeten Strahlung in kinetische Energie der Ladungsträger übersetzt.

Nicht-oszillatorischer Hintergrund

Die nicht-oszillatorischen Hintergrundsignale bei verschiedenen Frequenzen sind in Abbildung 5.15 a gezeigt. Während die Signale bis 320 GHz einen einheitlichen Verlauf zeigen, wird die Kurvenform bei höheren Frequenzen uneinheitlicher. Über numerische Anpassung von Gleichung 2.8 an das Messsignal wurde die effektive Transportmobilität ermittelt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind den Messsignalen in Abbildung 5.15 a gelb überlagert und die bestimmten effektiven Transportmobilitäten in Abbildung 5.15 b gegen die Frequenz aufgetragen. Wie schon anhand der Rohkurven ersichtlich zeigen die Frequenzen kleiner als 320 GHz eine einheitliche Mobilität von $\mu_t^*(\nu < 320 \text{ GHz}) \approx 1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Frequenzen 420 GHz und 600 GHz zeigen mit $\mu_t^*(420 \text{ GHz}) \approx 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $\mu_t^*(600 \text{ GHz}) \approx 3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ größere Mobilitäten. Die Mobilität bei 500 GHz ist mit $\mu_t^*(500 \text{ GHz}) \approx 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ kleiner als bei den Frequenzen unterhalb von 320 GHz. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich deuten, wenn berücksichtigt wird, dass sich mit verschiedenen Frequenzen die maximale elektrische Feldstärke der Strahlung in Bezug auf die Position des Spiegels verschiebt. Die Probe befindet sich jedoch immer in einem fixen Abstand zum Spiegel, womit sich die auf die Probe wirkende elektrische Feldstärke auch verändert und außerdem für höhere Frequenzen die Maxima auch lokal begrenzter werden. Das resultierende Signal stellt eine Überlagerung aller bestrahlten Objekte dar, welche zur Absorption beitragen, also u. a. beispielsweise auch des SiC-Substrats und des mit Gold beschichteten Spiegels. Die Probendicke betrug in der Regel etwa 0,5 mm und die typische Schichtdicke von Graphen liegt im Bereich von einigen Å mit darunter liegender Pufferlage. Da das Substrat (und damit auch der Spiegel, vergleiche Kapitel 5.5.2) aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit kein nennenswertes Messsignal beiträgt ist zu schließen, dass sich hier die vom QFMLG entkoppelte Pufferlage zeigt. Bei Frequenzen unterhalb von 320 GHz scheinen die

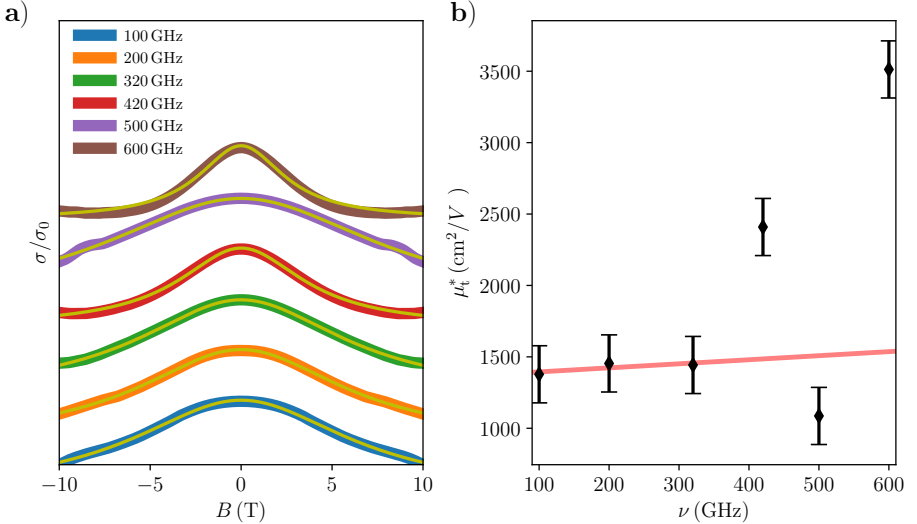


Abbildung 5.15: a) Auf die Nullfeldleitfähigkeit normierte sub-THz-Messungen bei verschiedenen Frequenzen. Der Ordinatenabschnitt ist der Übersichtlichkeit halber verschoben. Die zu den Messungen durchgeführten Anpassungen nach Gleichung 2.8 sind den Messungen gelb überlagert. Die Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen und einer VTI-Temperatur von $T_{VTI} \approx 3$ K durchgeführt. b) Die aus a) bestimmten effektiven Transportmobilitäten aufgetragen über der Frequenz. Messungen kleiner 320 GHz zeigen ein nahezu frequenzunabhängiges Verhalten. Der lineare Trend dieser Messungen ist in rot eingezeichnet.

Maxima des Feldes trotz leichter Verschiebungen einen genügend großen Teil der Probe abdecken, um einen einheitlichen Wert für die effektive Transportmobilität zu liefern, welcher in der Hauptsache eine Überlagerung der Pufferlage mit dem QFMLG darstellt. Ab etwa 420 GHz (Halbwellenlänge $360 \mu\text{m}$) scheint die lokale Intensität der Feldstärke einen Wert zu erreichen, der es erlaubt unterschiedliche Bereiche der Probe besonders zu betonen. Bei 500 GHz scheint das zur Messung wichtige Maximum des elektrischen Feldes eher im Bereich Pufferlage/Substrat zu liegen, bei 420 GHz und 600 GHz eher im Bereich des QFMLG. Die gefundenen Werte von $\mu_t^*(420\text{GHz}) \approx 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $\mu_t^*(600\text{GHz}) \approx 3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entsprechen den Erwartungswert aus den SdH-Oszillationen für die Transportmobilitäten. Wurde eine Quantenmobilität von $\mu_q \approx 1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ durch die SdH-Oszillationen abgeleitet, bedeutet dies, wenn man das theoretisch für Graphen zu erwartende Verhältnis der Streuzeiten $\tau_t/\tau_s = 2$ zugrunde legt (also $\mu_t^* \approx 3200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), dass sich $\mu_t^*(420\text{GHz}) \approx 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $\mu_t^*(600\text{GHz}) \approx 3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im zu erwartenden Bereich bewegen und sich deshalb mit der (über das elektrische Feld gemittelten) Transportmobilität identifizieren lassen können. Der Wert von $\mu_t^*(500\text{GHz}) \approx 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bewegt sich hingegen in eher einem Bereich, welcher zu einer potentiellen Pufferlage passt (vergleiche Kapitel 5.6).

Die Beeinflussung der Quantenmobilität durch den Befund, dass nicht nur die Graphenlage des QFMLG im Einflussbereich des elektrischen Feldes liegt und somit nicht nur diese zum

Signal beiträgt, kann dennoch als gering eingestuft werden, da die Mobilität der Pufferlage in der Regel nicht ausreicht um SdH-Oszillationen in nennenswerter Intensität zu erzeugen. Zudem wurde das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal zur Auswertung eliminiert, also ist lediglich eine mögliche Beeinflussung des Hintergrundsignals zu erwarten. Daher beeinflusst eine mögliche Mischung von Transportmobilitäten der Pufferlage und QFMLG nur vernachlässigbar die Wirkung der Transportstreuzeit in Gleichung 2.25, welche zur Bestimmung der Mobilitäten herangezogen wird, da hier lediglich die Transportmobilität der Ladungsträger eingeht, welche auch effektiv zu den SdH-Oszillationen beitragen. Für den möglichen Ausreißer der Berry-Phase bei 500 GHz in Abbildung 5.14 b könnte dieser Befund jedoch tatsächlich verantwortlich sein.

Abschließend ist nicht zuletzt festzuhalten, dass Messungen bei höheren Frequenzen schwieriger korrekt zu interpretieren sind, da aufgrund der geringer werdenden Strahlungsleistung ($P_{\text{THz}}(100 \text{ GHz}) = 30 \text{ mW}$ vs. $P_{\text{THz}}(600 \text{ GHz}) = 70 \mu\text{W}$) das Signal-Rausch-Verhältnis geringer wird, und mögliche Hintergrundsignale (wie z. B. Substrat oder Spiegel) bei der Interpretation berücksichtigt werden müssen. Außerdem ändern sich mit verschiedenen Frequenzen die Stehwellenmuster im Spektrometer (vgl. Kapitel 4.3), welche einen zusätzlichen Einfluss auf die Ausbildung der Strahlungsmoden bzw. der Verteilung des elektrischen Feldes um die Probe haben. Um zu einem abschließendem Verständnis des Frequenzverhaltens zu gelangen, ist also auch eine Untersuchung der effektiven Strahlungseigenschaften an der Probe notwendig, z. B. durch Simulation mit einschlägigen Programmen wie ComSol, um die bestimmten Transporteigenschaften von diesen Einflüssen korrigieren zu können und eine reine Antwort der interessierenden Probe zu erlangen.

5.6 Magneto-optische Untersuchung der Pufferlage

Einer der Vorteile von kontaktlosen Messungen ist die Möglichkeit Proben ohne durchgehend leitfähige Oberfläche messen zu können, wie beispielsweise bei SiC-Graphen-Proben auf denen sich noch kein durchgehender Graphenfilm gebildet hat. Um die elektrischen Transporteigenschaften dieser Pufferlagen mittels Kontaktverfahren zu bestimmen, muss eine Vorauswahl des zu messenden Gebietes getroffen werden, um eine hinreichend große Leitfähigkeit zwischen den Kontakten zu gewährleisten. Dies ist zeitaufwendig und repräsentiert nur mangelhaft die Eigenschaften der zu untersuchenden Probe. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der magneto-optischen Untersuchung einer epitaktischen Graphen-Pufferlage vorgestellt und diskutiert. In interkalierten Proben ermöglicht erst die Pufferlage eine Graphenlage zu separieren, welche aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zur Pufferlage, wenig durch diese beeinflusst wird. Außerdem stellt das Wachstum der Pufferlagen ausgehend von den Wachstumskanten einen wichtigen Zwischenschritt in der Herstellung von interkaliertem Graphen mit hoher Ladungsträgermobilität dar. Daher ist die Kenntnis der elektrischen Transporteigenschaften ein wertvoller Hinweis zur Verbesserung von Graphen durch eine Vertiefung des Verständnisses der Wechselwirkung von Pufferlage und dem darauf liegenden Graphen.

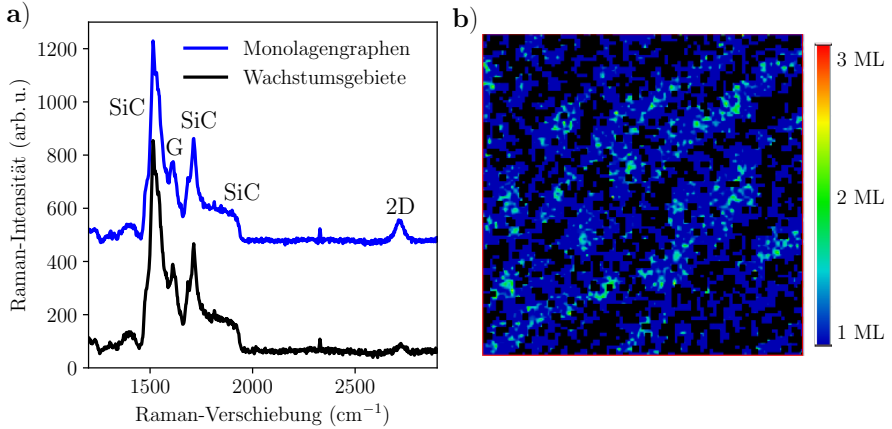


Abbildung 5.16: Die Raman-Messungen wurden am U. S. Naval Research Laboratory in Washington durchgeführt. a) Repräsentative Raman-Messungen der epitaktischen Graphen-Pufferlage, bestehend aus Monolagengraphen (blau) und Wachstumsgebieten auf welchen sich noch kein Graphen gebildet hat (schwarz). Die Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von 2,33 eV gemessen. b) Ortsaufgelöste Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande eines charakteristischen Probenausschnittes. Die Farbskalierung beruht auf der Größe der Halbwertsbreite.

5.6.1 Probe

Die Pufferlagenprobe wurde am U. S. Naval Research Laboratory in Washington hergestellt und charakterisiert. Hierzu wurde halbisolierendes (0001)-6H-SiC (Hersteller: II-VI, Inc.) in einer Argonatmosphäre für 1,45 Minuten auf 1560 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Proben wurden mit Wasserstoff vorbehandelt (siehe [64] für Details) und während der Aufheizphase bis 1555 °C mit 5 slm Wasserstoff bei 200 mbar gespült. Anschließend wurde die Probe in einer Argonathmosphäre abgekühlt. Nun wurde der Wafer mittels Diamantstift in die erforderliche Größe von 3,2 mm × 3,2 mm gebrochen um in den Probenhalter für Presslinge zu passen.

Im Anschluss an das Wachstum wurde die Probe mittels Raman-Spektroskopie und Hall-Effektmessungen bei Raumtemperatur (van-der-Pauw-Geometrie) charakterisiert. Repräsentative Raman-Messungen sind in Abbildung 5.16 a gezeigt und die Signale benannt. Zwischen 1500 cm⁻¹ und 2000 cm⁻¹ sind die Raman-Signale des SiC zu finden. Lediglich die 2D-Bande von Graphen liegt in einem Bereich ohne störende Signale von SiC und eignet sich hiermit auch in einer Pufferlage zur Charakterisierung der Probenhomogenität. Nur ein Teil der Probe zeigt das Vorhandensein von Monolagengraphen anhand der charakteristischen 2D-Bande. Eine Raman-Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande ist in Abbildung 5.16 b dargestellt. Die schwarzen Bereiche korrespondieren mit Gebieten auf denen keine nennenswerten Graphenflächen zu finden sind, sondern lediglich Wachstumslagen mit graphitischen (sp³-)Vorstufen, welche auch keine große Leitfähigkeit aufweisen. Das korrespondierende Raman-Spektrum zu den schwarzen Bereichen ist in Abbildung 5.16 a in schwarz eingezeichnet und zeigt eine sehr schwache 2D-Bande bei starken SiC-Signalen. Die blauen Gebiete, vornehmlich an den Wachstumskanten des

SiC, zeigen das Vorhandensein von Monolagengraphen. Das korrespondierende Spektrum ist in in Abbildung 5.16 a in blau gezeigt. Es haben sich in der Probe viele Inseln und Flächen von Graphen gebildet ohne jedoch die gesamte Probe abzudecken. Eine Hall-Effektmessung zeigte bei Raumtemperatur eine Transportmobilität von $\mu_t = 10,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was die Ergebnisse der Raman-Kartierung bestätigt und auf eine nicht-geschlossene Graphenfläche hindeutet, daher ist der bestimmte Wert als sehr ungenau einzustufen. Die Ladungsträgerkonzentration konnte zu $n = 5,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden. Eine Kontrollmessung des Widerstandes der Probe vor der sub-THz-Messung ergab einen Wert von $> 100 \text{ kOhm/mm}$ (zum Vergleich QFMLG: $< 1 \text{ kOhm/mm}$).

Für die folgenden Messungen wurde die Rückseite (Kohlenstoffseite) der Probe exfoliiert, um Signale von dieser Seite zu vermeiden. Alle Messungen wurden bei einer Modulationsfrequenz von 1,21 kHz, einer Modulationsamplitude von 20 G und bei diversen sub-THz-Frequenzen und Temperaturen durchgeführt. Um aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses temperatur- und heliumflussbedingte Störungen zu vermeiden, wurde kein permanenter Heliumstrom zur Temperatureinstellung verwendet.

5.6.2 Schubnikow-de-Haas Oszillationen

Trotz der äußerst geringen Leitfähigkeit lassen sich mittels sub-THz-Spektroskopie in Proben von Pufferlagen SdH-Oszillationen bei einem sehr flachen, nicht-oszillatorischen Hintergrundsignal messen. In Abbildung 5.17 a sind die sub-THz-Spektren der Pufferlage bei verschiedenen Temperaturen und einer Frequenz von 320 GHz gezeigt. Eine Auftragung der Landau-Niveaus der Messung bei 5,2 K über das inverse Feld ist in Abbildung 5.17 b gezeigt. Die Ladungsträgerdichte lässt sich über Gleichung 2.27 zu $n = 1,06 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bestimmen und zeigt damit etwa 20% des Wertes der bei Raumtemperatur mittels Standard-Hall-Effektmessung bestimmt wurde. Die Fermi-Energie berechnet sich damit zu $E_F = 380,0 \pm 0,6 \text{ meV}$. Die Berry-Phase beträgt bei Extrapolation auf ein Feld von $B^{-1} = 0 \text{ T}$ $\psi = 0,64 \pm 0,04$ und liegt etwas über den für Graphen erwarteten Wert von $\psi = 0,5$. Eine FFT der SdH-Oszillationen zeigt ein einzelnes Signal bei einer Frequenz $B = 105,6 \text{ T}$, was $n = 1,02 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ entspricht, siehe Abbildung 5.17 c. Dies demonstriert eine äußerst homogene Verteilung der Ladungsträgerdichte über der Probe, bekräftigt dadurch, dass die SdH-Oszillationen in den Spektren in Abbildung 5.17 a keine Schwebungen aufweisen.

Im Gegensatz zu interkaliertem Graphen, welches aufgrund der geringen Wechselwirkung mit dem Substrat nur über ineffiziente Kühlmechanismen verfügt, ist die Wechselwirkung in einer Pufferlage mit dem Substrat recht groß. Das gewachsene Graphen in der Probe liegt direkt auf der nicht abgesättigten und mit Kohlenstoff angereicherten (sp^3 -)Trennschicht zum SiC-Substrat und zeigt eine gute Elektron-Phonon-Wechselwirkung und damit einhergehend gute Kühlmechanismen. Konnte in QFMLG festgestellt werden, dass sich die Ladungsträger durch die zur Messung verwendete Strahlung aufheizen ließen, ist dies hier nicht mehr der Fall. In dieser Probe spielen daher die temperaturaktivierten Streumechanismen die weit größere Rolle. Nur auf diese Weise lässt sich die temperaturabhängige Entwicklung der Amplitude der SdH-

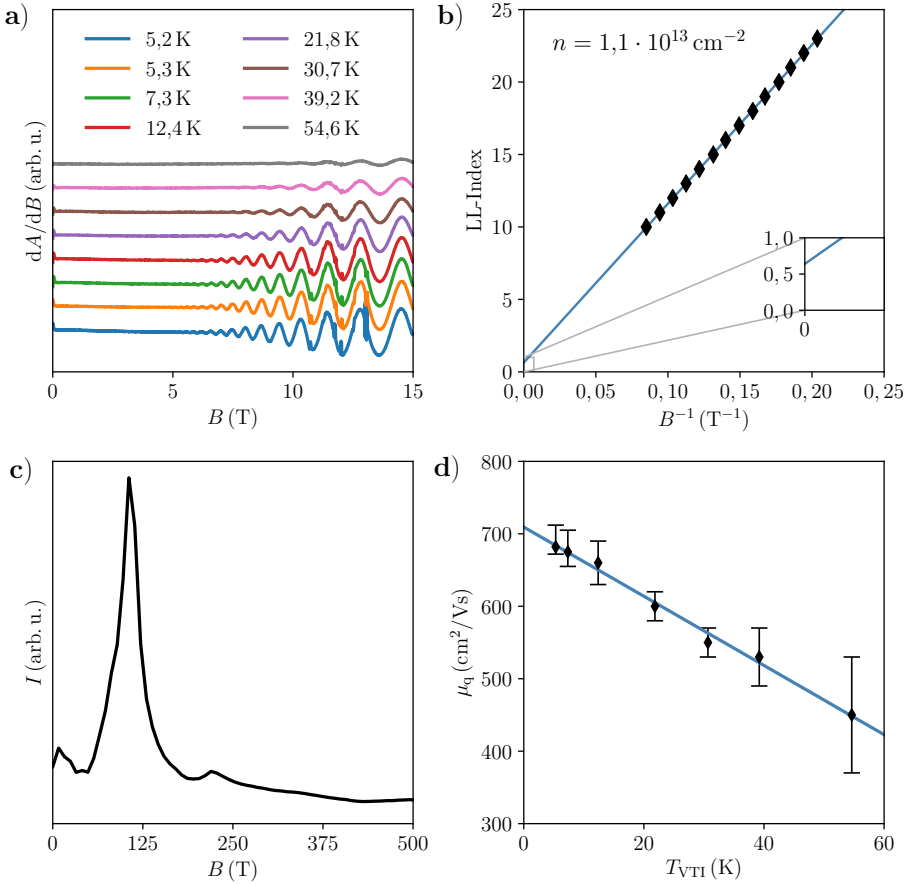


Abbildung 5.17: a) Rohdaten der sub-THz-Messungen bei diversen Temperaturen, gemessen bei 320 GHz. Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Landau-Niveau-Diagramm der Messung bei 5,2 K. Der lineare Trend der Messpunkte wurde in blau eingezeichnet. Der vergrößerte Bereich zeigt die Extrapolierung der Messpunkte auf ein inverses Feld von 0 T^{-1} zur Bestimmung der Berry-Phase. c) FFT der Messung bei 5,2 K mit korrigierter Basislinie. d) Temperaturabhängigkeit der aus a) bestimmten Quantenmobilität bei korrigierter Basislinie. Der Trend der Messwerte gemäß einer Proportionalität von $\mu_q \propto \exp(-T)$ wurde in blau eingezeichnet.

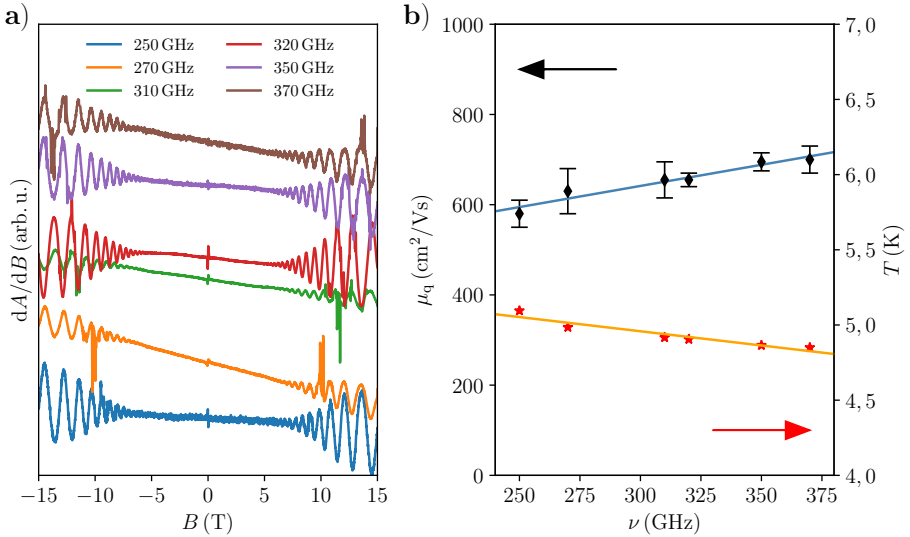


Abbildung 5.18: a) Darstellung der symmetrisierten und normierten sub-THz-Messungen bei verschiedenen Frequenzen, gemessen bei einer Badtemperatur von $T_{\text{VTI}} \approx 5$ K. Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber proportional zur Frequenz verschoben. b) Die aus a) bestimmten Quantenmobilitäten inklusive des linearen Trends der Messpunkte (blau). Die Temperaturmessungen im Probenbereich (rot) sind inklusive dem linearen Trend derselben aufgetragen (orange).

Oszillationen verstehen. Zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit wurde angenommen, dass die Badtemperatur der Ladungsträgertemperatur in guter Näherung entspricht. Außerdem wurde lediglich eine Seite des magnetischen Feldes gemessen. Der Einfluss der Symmetrisierung geht als konstanter Faktor in die Auswertung nach Gleichung 2.25 ein und wird im Koeffizienten k_{THz} berücksichtigt (genauer zur Auswertung siehe auch Anhang A.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.17 d dargestellt. Hier kann eine Quantenmobilität von $\mu_q(5\text{ K}) \approx 680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen sinkt die Mobilität im beobachteten Temperaturbereich erwartungsgemäß in etwa gemäß einer Abhängigkeit $\mu_q \propto \exp(-T)$ [71]. Ein gewisser Fehler bei der Bestimmung der Mobilität entsteht dadurch, dass die Kühlmechanismen der Pufferlage nicht unbedingt ausreichen müssen um eine Aufheizung der Ladungsträger bei geringen Temperaturen komplett zu verhindern. Aber der negative Trend hin zu höheren Temperaturen, welcher auch normalerweise wegen der temperaturaktivierten Streumechanismen zu erwarten ist, zeigt, dass Kühlung verglichen mit einer eventuellen Aufheizung deutlich dominiert.

Zur Überprüfung der beim QFMLG aufgestellten These, dass die Strahlungsenergie für die Aufheizung der Ladungsträger bei tiefen Temperaturen verantwortlich ist, bietet die Pufferlage durch die gute Kopplung zum Substrat eine gute Möglichkeit. Spricht schon die Temperaturabhängigkeit der SdH-Oszillationen dafür, dass die Kühlmechanismen effizienter sind und es keine Heizquellen bei tieferen Temperaturen gibt, sollte auch die Frequenzabhängigkeit der SdH-Oszillationen der Pufferlage eine vernachlässigbarere Abhängigkeit verglichen mit dem Verhalten bei QFMLG zeigen. Sub-THz-Spektren bei verschiedenen Frequenzen sind in Abbil-

dung 5.18 a aufgetragen. Bei etwa einem Wert von $g \approx 2$ sind die dominanten ESR-Signale des Vanadiums zu erkennen. Um Ungenauigkeiten durch eine frequenzbedingte Änderung des durch die Symmetrisierung bedingten Faktors zu vermeiden, wurden bei diesen Messungen wiederum beide Feldpolaritäten gemessen, und die Daten symmetrisiert. Die aus den Amplituden der SdH-Oszillationen nach Abzug des linearen Hintergrundsignals nach Gleichung 2.25 berechneten Quantenmobilitäten sind in Abbildung 5.18 b gezeigt. Die Ergebnisse sind nicht völlig unabhängig von der Frequenz sondern zeigen einen leichten, linearen Abfall der Quantenmobilität mit geringeren Frequenzen. Der Grund hierfür ist vermutlich messtechnischer Natur. Zusätzlich zu den Mobilitäten wurden die gemessenen Temperaturen im Probenbereich aufgetragen. Diese zeigen einen steigenden Trend hin zu kleineren Frequenzen, was einer gleichzeitigen Zunahme der Mobilität entsprechen würde. Reicht der geringe Temperaturabfall am Temperatursensor von etwa 0,2 K zwar nicht aus, den Mobilitätsunterschied gänzlich zu erklären, ist jedoch gleichzeitig unklar, wie sich eine geringe Änderung der Temperatur auf die Temperatur der Probe auswirkt. Zudem wurde bei dieser Messung ohne einen permanenten Heliumträgerstrom gearbeitet und damit im Vakuum gemessen, was keine effiziente Kopplung der Probe zum Temperatursensor oder einem temperaturvermittelndem Medium erlaubt. Schließlich kann dennoch wenigstens mit Sicherheit gesagt werden, dass bei der Pufferlage steigende Frequenzen zu keiner nennenswerten Erwärmung der Ladungsträger führen, da dies bei gleich angenommenen Ladungsträger- und Badtemperaturen zu einer sinkenden Mobilität bei höheren Frequenzen führen müsste. Um die festgestellte Frequenzabhängigkeit in der Pufferprobe zu bestätigen und besser verstehen zu können, sind weitere Messungen bei konstanteren Badtemperaturen notwendig, was allerdings keine triviale Aufgabe ist, da das Signal-Rausch-Verhältnis recht schwach ist und damit auch kleine Störungen merklichen Einfluss auf die Messergebnisse haben.

5.6.3 Nicht-oszillatorisches Hintergrundsignal

Eine sub-THz-Messung der Pufferlage bei 320 GHz und vollem Feld ist in Abbildung 5.19 a im Vergleich zu einer Messung des Substrats unter gleichen Bedingungen gezeigt. Aufgrund des schwachen Signales ist eine sichere Bestimmung des Hintergrundsignals und daraus abgeleitet der effektiven Transportmobilität ungenauer als beim QFMLG. Die Änderung der Leitfähigkeit im magnetischen Feld fällt im Falle der Pufferlagenprobe nur wenig größer als im reinen Substrat aus, was verständlich ist, behält man sich vor Augen, dass nur etwa 50% – 60% des Substrates mit Graphen bedeckt ist (vgl. Abbildung 5.16 b). Insbesondere eine Temperaturabhängigkeit des Hintergrundsignals ist nur sehr schwierig zu messen, da Messartefakte in der Basislinie und Rauschen das Signal signifikant beeinflussen können. Daher wurde darauf verzichtet höhere Temperaturen als 5 K auszuwerten. Der symmetrisierte und integrierte nicht-oszillatorische Teil des Spektrums bei 320 GHz und $T_{\text{VTI}} \approx 5$ K zwischen -10 T und 10 T ist in Abbildung 5.19 b dargestellt. Eine Anpassung nach Gleichung 2.8 ergibt eine effektive Transportmobilität von $\mu_t^* = 640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was in guter Näherung dem Wert der Quantenmobilität der SdH Oszillationen von $\mu_q \approx 680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei derselben Temperatur entspricht und damit einem Wert nahe rückt, der sinnvoll mit der extrahierten Quantenmobilität zusammenhängt. Dies kann leicht dadurch

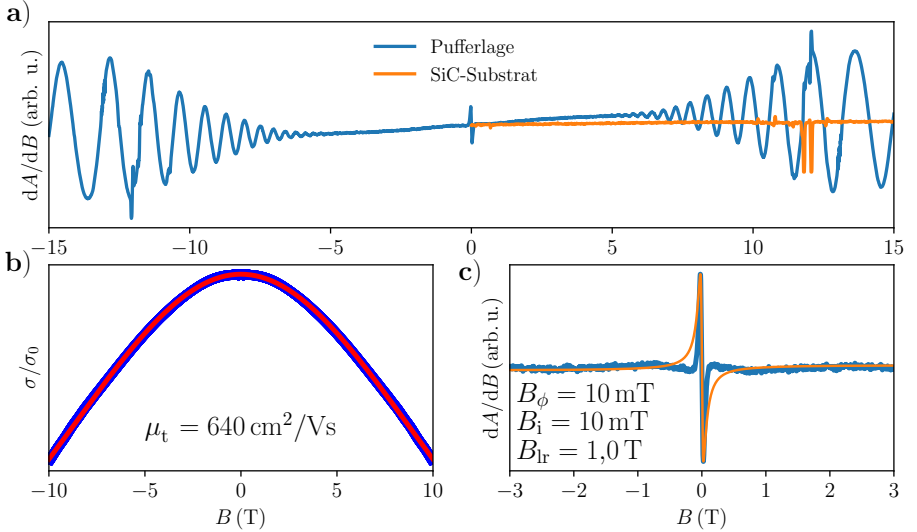


Abbildung 5.19: a) Symmetrisierte Rohdaten der sub-THz-Messung bei 320 GHz und $T_{\text{VTI}} \approx 5$ K inkl. zum Vergleich das unter gleichen Bedingungen gemessene Spektrum des reinen SiC-Substrates. b) Nicht-oszillatorischer Anteil des symmetrisierten und integrierten Spektrums aus a) normiert auf σ_0 . Die korrespondierende numerische Anpassung der Transportmobilität nach Gleichung 2.8 ist den Messpunkten (blau) in rot überlagert. c) Vergrößerung des Spektrums aus a) um den Bereich um 0 T nach Korrektur des Hintergrunds. Die Ableitung einer Berechnung der schwachen Lokalisierung mit möglichen Werten für die Streufelder nach Gleichung 2.28 ist den Messpunkten in orange überlagert.

verstanden werden, dass im Gegensatz zu QFMLG in der Pufferlage in guter Näherung lediglich eine zur Leitfähigkeit auf der Probe beitragende Spezies vorhanden ist und hiermit in guter Näherung ein in dieser Hinsicht isotropes System vorliegt, in welchem die Bedingung $\mu_t > \mu_q$ von Gültigkeit ist.

Auffallend ist das Signal der schwachen Lokalisierung bei einem Feld von $B = 0$ T, welches schon ausführlich mit Mikrowellenspektroskopie im X-Band untersucht worden ist, sowohl in Graphen als auch anderen 2D-Materialien [35, 87]. Eine Vergrößerung der schwachen Lokalisierung ist in Abbildung 5.19 c gezeigt. Mit einer Berechnung nach Gleichung 2.28 kann ein Kohärenzfeld von $B_\phi = 10$ mT bestimmt werden, allerdings lässt sich die Form des Signales der schwachen Lokalisierung nur schlecht nachbilden, daher sind das „Inter Valley“-Streufeld $B_i \approx 10$ mT und das langreichweitige Streufeld von $B_{lr} \approx 1$ T nur sehr ungenau bestimmte Größen (vgl. Kapitel 2.5). Für die sehr probenabhängigen Streufelder [88, 89], ist in dieser Probe also ein Verhältnis von $B_{lr} \gg B_\phi \approx B_i$ realisiert. In einer Pufferlage, in der eine starke Kopplung zwischen Substrat und Graphen zu erwarten ist, ist ein Verhältnis von $B_{lr} \gg B_i$ zu erwarten [36]. Dieses Verhältnis ist auch für eine Probe mit einer hoch liegenden Fermi-Energie zu erwarten, da hier der Effekt der starken, trigonalen Verzerrung der Bandstruktur zu einer schnellen Relaxation zwischen den K -Punkten führt [35]. Damit sollte in dieser Probe eine deutliche schwache Lokalisierung, ohne Beimengung von anti-Lokalisierung realisiert sein. Die

Messdaten lassen sich jedoch nur qualitativ durch schwache Lokalisierung nach Gleichung 2.28 beschreiben (vgl. Abbildung 5.19 c). Daher ist zu vermuten, dass es sich nicht um reine schwache Lokalisierung handelt. Mit steigender Temperatur wird die gemessene schwache Lokalisierung erwartungsgemäß schwächer.

Eine offene Frage bleibt, ob bei den verwendeten Frequenzen eine Frequenzkorrektur der schwachen Lokalisierung notwendig ist. Qualitativ lassen sich die Messdaten zwar durch Gleichung 2.28 beschreiben, es lässt sich aber nicht der steile Abfall der Signalform in Übereinstimmung mit möglichen Werten für die Streufelder bringen, was neben der Notwendigkeit partielle Beimischung von anti-Lokalisierung zu berücksichtigen, ein Hinweis auf die mögliche Notwendigkeit einer Frequenzkorrektur ist. Da es über die Zielsetzung dieser Arbeit hinausgeht, wurde auf eine tiefergehende Analyse der schwachen Lokalisierung verzichtet. Festzuhalten bleibt, dass die genauen Werte der bestimmten Steufelder zwar wenig genau sind, aber qualitativ der Erwartung entsprechen. Sub-THz-Spektroskopie bietet hier auf einfache und schnelle Weise die Möglichkeit die schwache Lokalisierung, z. B. zur Probencharakterisierung zu messen und außerdem eine interessante Möglichkeit die Frequenzabhängigkeit und den möglicherweise damit einhergehenden Wechsel zwischen schwacher Lokalisierung und anti-Lokalisierung zu untersuchen.

5.7 Magneto-optische Untersuchung von Bilagengraphen

Bilden Monolagen von Graphen ein für die Grundlagenforschung sehr interessantes System, da es vergleichsweise einfach aufgebaut ist, und die volle Kontrolle über experimentelle Bedingungen bei gleichzeitig reichem und ungewöhnlichem physikalischem Verhalten zulässt, wird die Komplexität des Systems schon bei doppellagigem Graphen, dem Bilagengraphen, drastisch erhöht, beispielsweise durch die Möglichkeit, dass die einzelnen Graphenlagen gegeneinander verdreht sind. In diesem Kapitel werden die ersten magneto-optischen sub-THz-Untersuchungen eines QFBLG vorgestellt und es wird gezeigt, dass sich auch hier eine Vielzahl elektrischer Transportphänomene finden.

5.7.1 Probe

Die Bilagengraphenprobe wurde am U. S. Naval Research Laboratory in Washington hergestellt und charakterisiert. Hierzu wurde halbisolierendes (0001)-6H-SiC (Hersteller: II-VI, Inc.) in einer Argonatmosphäre für 1,45 Minuten auf 1560 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Proben wurden mit Wasserstoff vorbehandelt (siehe [64] für Details) und während der Aufheizphase bis 1570 °C mit 5 slm Wasserstoff bei 200 mbar gespült. Das Graphen wurde für 20 Minuten bei 1580 °C synthetisiert. Anschließend wurde die Probe in einer Argonatmosphäre auf etwa 1000 °C abgekühlt und die Interkalierung bei einem Wasserstoffdurchfluss von 80 slm bei einem Druck von 800 mbar vollzogen (siehe [72] für Details). Nach Abkühlung wurde der Wafer mittels eines Diamantstiftes in die erforderliche Größe von 3,2 mm × 3,2 mm gebrochen.

Im Anschluss an das Wachstum wurde die Probe mittels Raman-Spektroskopie und Hall-Effektmessungen charakterisiert. Repräsentative Raman-Messungen sind in Abbildung 5.20 a

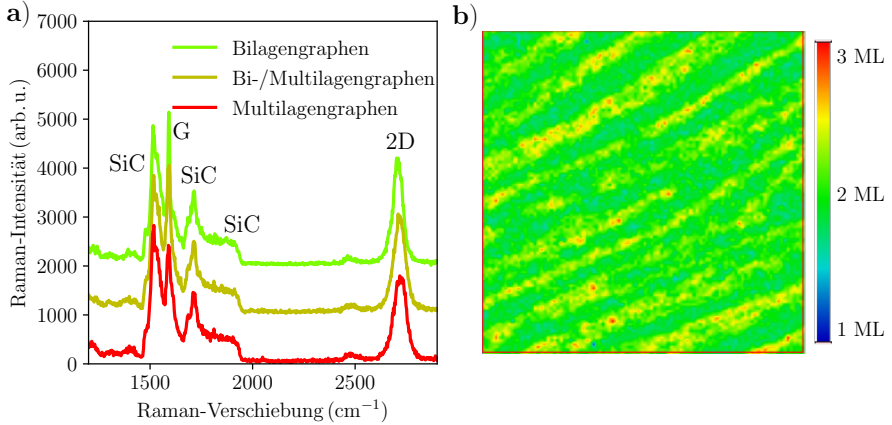


Abbildung 5.20: Die Raman-Messungen wurden am U. S. Naval Research Laboratory in Washington durchgeführt. a) Repräsentative Ramanmessungen der Bilagengraphenprobe bestehend aus Bilagengraphen (grün), Gebieten mit Multilagengraphen (≥ 3 Lagen, rot) und Gebieten von Bilagengraphen mit beginnendem Überwachsen durch neue Graphenlagen (gelb). Die Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von 2,33 eV gemessen. b) Ortsaufgelöste Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande eines charakteristischen Probenausschnittes. Die Farbskalierung beruht auf der Größe der Halbwertsbreite.

zeigt und die Signale benannt. Zwischen 1500 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} sind wieder die Raman-Signale des SiC zu finden. Eine Raman-Karte der Halbwertsbreite der 2D-Bande ist in Abbildung 5.20 b gezeigt. Der Großteil der Probe besteht aus Bilagengraphen. Das korrespondierende Spektrum hierzu ist in Abbildung 5.20 a in grün eingezeichnet und zeigt starke G- und 2D-Bande. Die gelben und roten Gebiete, vornehmlich an den Wachstumskanten des SiC, zeigen das Vorhandensein von überwachsenen Gebieten in denen mehrlagiges Graphen vorherrscht. Die korrespondierenden Spektren sind in in Abbildung 5.20 a & b in gelb bzw. rot gezeigt. Die Abdeckung der Probe mit Bilagengraphen beträgt etwa 80%, womit die Probe als sehr homogen einzustufen ist, was die Anzahl der Graphenlagen anbelangt. Eine Hall-Effektmessung zeigte bei Raumtemperatur eine Transportmobilität von $\mu_t = 3300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von $n = 9,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und damit die höchste Mobilität von allen untersuchten Graphenproben. Eine Kontrollmessung des Oberflächenwiderstandes vor der Messung zeigte einen Wert von $< 1 \text{ k}\Omega/\text{mm}$.

Für die folgenden Messungen wurde die Rückseite (Kohlenstoffseite) der Probe exfoliiert um Signale von dieser Seite zu vermeiden. Alle Messungen wurden bei einer Modulationsfrequenz von 1,16 kHz und einer Amplitude von 20 G bei diversen sub-THz-Frequenzen und Temperaturen durchgeführt. Zum besseren Wärmetransport im Kryostaten wurde zur Messung ein konstanter Heliumgasfluss von etwa 20% verwendet, da das Signal-Rausch-Verhältnis hinreichend gut war.

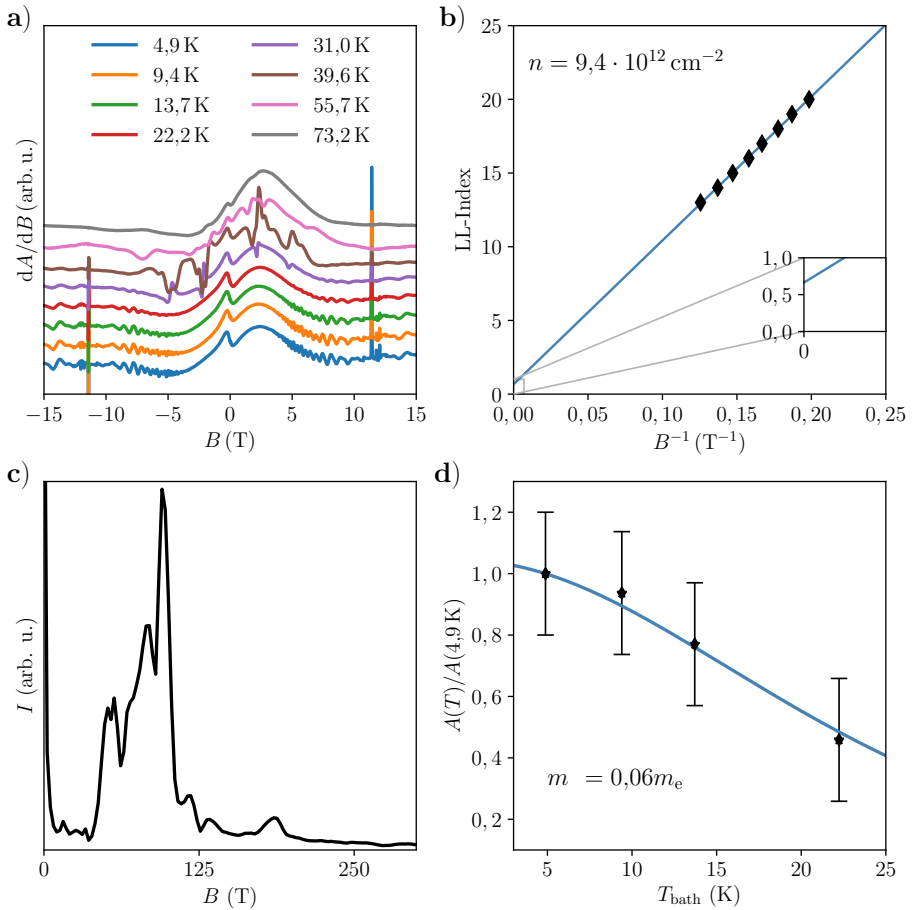


Abbildung 5.21: a) Symmetrierte Rohdaten der sub-THz-Messungen bei diversen Temperaturen gemessen bei 320 GHz. Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Landau-Niveau-Diagramm der Messung gemessen bei 4,9 K. Der lineare Trend der Messpunkte wurde in blau eingezeichnet. Der vergrößerte Bereich zeigt die Extrapolierung der Messpunkte auf ein inverses Feld von 0 T^{-1} zur Bestimmung der Berry-Phase. c) FFT der Messung bei 4,9 K in einem Magnetfeldbereich von 2 T bis 9 T nach Symmetrisierung und Subtraktion des Hintergrundes. d) Auftragung der Amplitude der SdH-Oszillationen bei einem Feld von 8,5 T normiert auf die Amplitude bei 4,9 K. Die numerische Anpassung an die Messpunkte nach Gleichung 2.24 ist in blau eingezeichnet.

5.7.2 Schubnikow-de-Haas Oszillationen

Die magneto-optischen Absorptionseigenschaften von QFBLG zeigen im untersuchten Messbereich ein reicheres Verhalten an physikalischen Phänomenen als das untersuchte QFMLG. Eine Auftragung der magneto-optischen sub-THz-Messungen, gemessen bei verschiedenen Temperaturen in einem Bereich von 5 K – 80 K, ist in Abbildung 5.21 a gezeigt. Die charakteristischen ESR-Signale des Vanadiums bei etwa $B \approx 11,5$ T sind sehr deutlich zu sehen. Für die Herstellung dieser Graphenprobe wurde nicht das gleiche Substrat wie bei den Monolagen verwendet. Dieses Substrat zeigt in den Messungen die Zyklotronresonanzen (vermutlich) des SiC bei Temperaturen größer als 30 K als Absorptionssignal bei $\pm 4,8$ T und $\pm 2,2$ T. Dies entspricht nach Gleichung 2.31 einer effektiven Zyklotronmasse von $m_{\text{eff},\parallel} = 0,42 m_e$ und $m_{\text{eff},\parallel} = 0,19 m_e$, wobei die c -Achse [0001] des Substrates in der Messung parallel zum Magnetfeld steht. Für die effektive Zyklotronmasse wurden in der Literatur [90] Werte für die Lochmasse von $m_{\text{eff},\parallel,h} = 0,66 eV$ und für die Elektronenmasse von $m_{\text{eff},\parallel,e} = 0,48 eV$ berichtet, wovon die in dieser Arbeit gefundenen Zyklotronmassen signifikant abweichen. Da dies über den Fokus dieser Arbeit hinausgeht, muss die Auflösung dieser Frage zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben. Wegen des Einflusses der ZR-Signale wurde für die nachfolgende Auswertung der SdH-Oszillationen auf die Spektren oberhalb von 30 K verzichtet. Wie üblich wurden die symmetrisierten und integrierten Spektren ausgewertet.

Werden die Position der Minima der SdH-Oszillationen über das inverse Feld aufgetragen, ergibt sich Abbildung 5.21 b. Hier zeigt sich klar das zu erwartende äquidistante Verhalten der Oszillationen im inversen Feld nach Gleichung 5.15 bei hohen Landau-Niveaus ($LL \gg 1$), was es auch hier erlaubt den Lifshitz-Kosevich-Formalismus für SdH-Oszillationen zu verwenden. Die FFT der Oszillationen zwischen 2 T und 9 T im inversen Feld ist in Abbildung 5.21 c zu sehen. Das größte Signal erscheint bei einer Frequenz von $B = 97,6$ T und entspricht der Steigung des Landau-Niveau-Diagramms in Abbildung 5.21 b. Damit entspricht letztere dem dominierenden Signalanteil. Nur für diesen lässt sich aus der Messung die Quantenmobilität bestimmen. Ein Signal mit etwa halber Intensität gegenüber dem Hauptsignal ist bei einer Frequenz $B = 83,2$ T zu sehen, was zu einer Schwebung der resultierenden SdH-Oszillationen führt. Dies ist sehr deutlich an der Knotenfläche der Oszillationen bei einem Feld von etwa $B = 11$ T in den sub-THz-Messungen in Abbildung 5.21 a zu erkennen. Das kleinste sichtbare Signal in der FFT bei etwa $B = 53,9$ T führt ebenso zu einer Schwingung des Hauptsignals, was dieses in der Messung komplex erscheinen lässt. Daraus resultierend ergeben sich drei verschiedene Ladungsträgerdichten von $n = 9,44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, welche sehr gut mit der Standard-Halleffektmessung bei RT von $n = 9,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ übereinstimmt und den dominierenden Teil zum resultierenden SdH-Signal beiträgt, zudem $n = 8,05 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $n = 5,21 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, welche auf eine unvollständige Interkalierung mit Wasserstoff zurückgehen oder die Signatur der Multilagenbereiche in der Probe sein könnten.

Die Berry-Phase beträgt bei Extrapolation auf ein Feld von $B^{-1} = 0$ T $\psi = 0,7 \pm 0,2$ und liegt damit zwischen dem für Monolagengraphen erwarteten Wert von $\psi = 0,5$ und dem für Bilagen typischen $\psi = 0$ bzw. $\psi = 1$. Allerdings ist die Extrapolierung aufgrund der Schwe-

bung in den SdH-Oszillationen, welche zu einer zusätzlichen Verschiebung der Phase führt, sehr ungenau. Daher eignen sich die modulierten SdH-Oszillationen nicht zur genauen Bestimmung der Berry-Phase. Zu einer genaueren Bestimmung wäre eine Probe mit homogenerer Ladungsträgerverteilung nötig um SdH-Oszillationen einer hohen Qualität zu erhalten. Ansonsten kann die genaue Phase nur über eine Modellierung des Systems verbunden mit Modellrechnungen erhalten werden. Denn zudem ist es möglich, dass nicht nur die Lage an Bilagengraphen, sondern auch die darunter liegende Pufferschicht oder nicht interkalierte Bereiche Auswirkungen auf die SdH-Oszillationen haben und somit die Verschiebung der Berry-Phase bewirken.

Während die Quantenmobilität in Monolagengraphen direkt aus der Amplitudenentwicklung der SdH-Oszillationen im magnetischen Feld (mittels der bekannten Ladungsträgerdichte aus der Frequenz der SdH-Oszillationen) bestimmt werden kann, ist dies, analog zu klassischen Materialien wie etwa GaAs-Heterostrukturen, in Bilagengraphen nicht direkt der Fall, da die Amplitude durch die effektive Masse und die Quantenmobilität der Ladungsträger simultan bestimmt wird. Da sich in interkalierten Graphenproben die Ladungsträgermobilität im beobachteten Temperaturintervall nur wenig ändert, kann aus der Temperaturabhängigkeit der auf die Amplitude bei einer Referenztemperatur normierten SdH-Oszillationsamplituden bei einem konstantem Feld direkt die effektive Masse nach Gleichung 2.24 bestimmt werden. Die Quantenmobilität ergibt sich demnach mit Hilfe der nun bekannten effektiven Masse aus der Feldabhängigkeit der Amplitudenentwicklung. Die auf die Amplitude der SdH-Oszillationen bei 4,9 K und 8,5 T normierten Amplituden sind in 5.21 d im Temperaturbereich bis 22,3 K aufgetragen. Die effektive Masse ergibt sich hieraus über eine Anpassung an die Punkte nach Gleichung 2.24 zu $m_{\text{eff}} = (0,06 \pm 0,01)m_e$. Dies ist Literaturwerten für die effektive Masse von Bilagengraphen für die gegebene Ladungsträgerdichte in der Probe sehr ähnlich [12]. Mit der bekannten effektiven Masse kann die Quantenmobilität zu $\mu_q = 2100 \pm 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden, wobei sich eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit ergab, was bereits auch für nicht interkalierte Proben experimentell bestätigt wurde. Grund hierfür ist vermutlich die zusätzliche Abschirmung gegenüber Einflüssen des Substrates und der Pufferlage durch die zusätzliche Graphenlage [74].

5.7.3 Nicht-oszillatorisches Hintergrundsignal

Im Vergleich zum nicht-oszillatorischen Hintergrundsignal des QFMLG, welches sich einfach durch die klassische Magnetleitfähigkeit nach Gleichung 2.8 bis etwa 10 T sehr gut beschreiben lässt, ist dies im Falle des QFBLG nicht der Fall. In Abbildung 5.22 a ist das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal für verschiedene Temperaturen gezeigt. Während der Bereich zwischen Feldern von etwa $\pm 6 \text{ T}$ sehr gut durch die Magnetleitfähigkeit nach Gleichung 2.8 beschrieben werden kann, zeigt die Leitfähigkeit oberhalb dieser Felder einen linearen Verlauf. Die aus der Anpassung der Leitfähigkeit ermittelten effektiven Transportmobilitäten sind in Abbildung 5.22 b aufgetragen und zeigen einen nahezu temperaturunabhängigen Verlauf. Der lineare Trend der Messwerte ist eingezeichnet und zeigt eine mit sinkender Temperatur leicht steigende Mobilität. Wird die effektive Transportmobilität im untersuchten Temperaturbereich gemittelt,

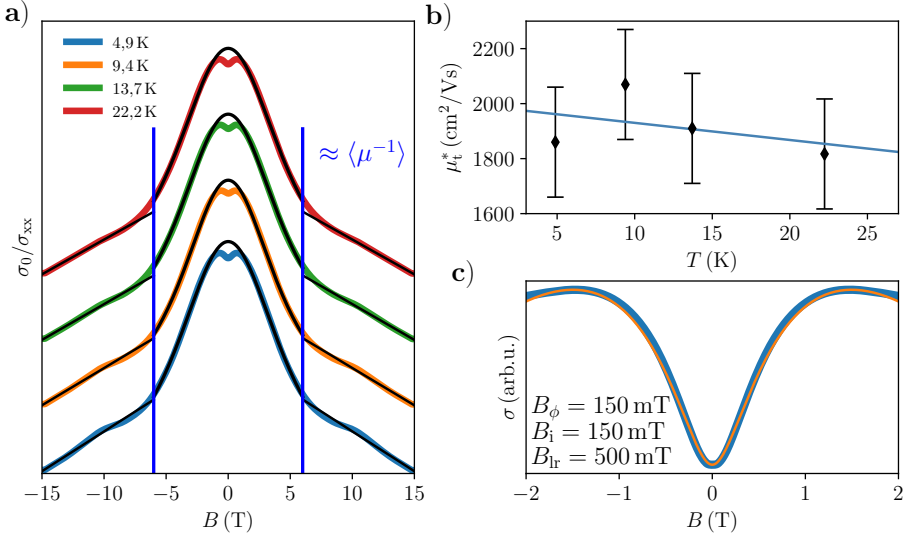


Abbildung 5.22: a) Der auf die Nullfeldleitfähigkeit normierte, symmetrisierte und integrierte nicht-oszillatorische Anteil der sub-THz-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und 320 GHz. Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben. Innerhalb der in blau eingezeichneten Trenngeraden (6 T, entspricht $\approx \langle \mu \rangle^{-1}$) befindet sich der Bereich in dem klassische Magnetoleitfähigkeit zu erwarten ist und außerhalb der Bereich der linearen Magnetoleitfähigkeit. Numerische Anpassungen nach Gleichung 2.8 innerhalb der blauen Trenngeraden wurden den Messungen schwarz überlagert. Außerhalb wurde ein linearer Trend gezeichnet. b) Die aus a) bestimmten effektiven Transportmobilitäten aufgetragen über der Temperatur. Der lineare Trend der Messungen wurde in blau eingezeichnet. c) Vergrößerung des Spektrums bei 4,9 K aus a) um 0 T. Die Anpassung der schwachen Lokalisierung nach Gleichung 2.28 ist in orange eingezeichnet.

ergibt sich ein Wert von $\mu_t^* = 1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was ein gegenüber QFMLG nahezu doppelt so großer Wert ist.

In Systemen mit geringer Homogenität ist die Magnetoleitfähigkeit nicht nur durch die mittlere Mobilität $\langle \mu \rangle$ beeinflusst, sondern auch zu einem erheblichen Maße durch die Größe der Fluktuation der Mobilität $\Delta \mu$, vgl. Kapitel 2.7. Das PL-Modell sagt in inhomogenen Proben einen Wechsel des Verhaltens der Magnetoleitfähigkeit vom klassischen Verhalten nach Gleichung 2.8 zu einer linearen Abhängigkeit bei einem Feld von $\langle \mu \rangle^{-1}$ oder $(\Delta \mu)^{-1}$ voraus. In Bilagengraphen wurde solch ein Übergang bereits experimentell festgestellt [44]. Identifiziert man die mittlere Mobilität $\langle \mu \rangle$ mit der effektiven Transportmobilität $\mu_t^* = 1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergibt sich ein Feld von $B_{\text{linear}} \approx 5,3 \text{ T}$, was in sehr guter Näherung den beobachteten 6 T entspricht und darauf hindeutet, dass trotz signifikanter Streuung der Mobilität in der Probe $\Delta \mu < \langle \mu \rangle$ gilt und damit die Probe dennoch recht homogen ist. Die Feststellung, dass ein System mit Inhomogenitäten vorhanden sein muss, unterstützt den Befund der SdH-Oszillationen in denen eine inhomogene Ladungsverteilung zu einer Schwebung der SdH-Oszillationen geführt hat. Inwieweit die gefundene lineare Magnetoleitfähigkeit bei höheren Feldern Einfluss auf die Amplitudenentwicklung der SdH-Oszillationen nimmt, kann innerhalb dieser Arbeit nur gemut-

maßt werden. Zur Klärung dieser Frage bedarf es weitergehender Messungen an inhomogenen Bilagegraphensystemen, in denen sowohl im klassischen als auch im linearen Bereich der Magnetoleitfähigkeit eine dedizierte Bestimmung der Eigenschaften der oszillatorischen und nicht-oszillatorischen Komponenten der Magnetoleitfähigkeit vorgenommen und die Ergebnisse mit der Theorie verglichen werden. Auch wäre in diesem System ein simultaner Vergleich von Hall-Effektmessungen und sub-THz-Spektroskopie zielführend, um abzuklären ob diese Effekte in beiden Messmethoden gleichermaßen präsent sind, oder die in der sub-THz-Spektroskopie gegebene Möglichkeit auch tiefere Probenbereiche gleichermaßen abzubilden zu diesem Verhalten führen. Notwendig für solche Untersuchungen wären Bilagegraphensysteme mit einer höheren effektiven Transportmobilität, bei gleichzeitigem $\Delta\mu < \langle\mu\rangle$, um das Feld, an dem sich das Verhalten der Magnetoleitfähigkeit zu einer linearen Feldabhängigkeit hin ändert, zu tieferen Feldern zu verschieben.

Das Signal der schwachen Lokalisierung bei einem Feld von $B = 0\text{ T}$ ist in Abbildung 5.22 c) dargestellt. Eine Anpassung nach Gleichung 2.28 ergibt $B_\phi = 150\text{ mT}$, $B_i = 150\text{ mT}$ und $B_r = 500\text{ mT}$ und liefert eine gute quantitative Beschreibung der schwachen Lokalisierung. Gegenüber der Pufferlagenprobe findet sich also ein signifikanter Anstieg des Kohärenzfeldes, aber auch hier ist $B_r > B_\phi \approx B_i$.

5.8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten die ersten magneto-optischen, CW-sub-THz-spektroskopischen Messungen von Schubnikow-de-Haas(SdH)-Oszillationen und den magneto-optischen Eigenschaften bei starken Feldern ($\omega_c\tau > 1$) an Graphen durchgeführt werden. Es konnte demonstriert werden, dass eine große Bandbreite von aus DC-Messungen bekannten elektrischen Transportphänomenen durch Spektroskopie zugänglich sind. Am einfachsten denkbaren Graphensystem, interkaliertem Monolagengraphen (QFMLG) wurde zum Vergleich mit den DC-Transporteigenschaften eine simultan ausgeführte Messung durch ein Hall-Element bei DC und durch sub-THz-Spektroskopie durchgeführt. Experimentelle Unsicherheiten konnten damit weitgehend ausgeschaltet werden. Innerhalb der experimentellen Fehler konnte eine Übereinstimmung zwischen der Ladungsträgerdichte von etwa $n = 8,8 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ und Berry's Phase $\psi = 0,5$ in beiden Methoden gefunden werden. Die Quantenmobilität $\mu_q = 1600 \pm 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei der sub-THz-Messung hingegen betrug nur etwa die Hälfte der simultanen gemessenen Quantenmobilität $\mu_q = 3600 \pm 200\text{ cm}^2/\text{Vs}$ durch ein Hall-Element. Da in Messungen der Leitfähigkeit nicht nur die Quantenmobilität, sondern auch die Transportmobilität μ_t eine Rolle spielt, musste die Annahme $\mu_q = \mu_t$ gemacht werden, was die durch Spektroskopie bestimmten Quantenmobilitäten zu einer oberen Grenze macht. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist die Neigung von kontaktbasierten Methoden leitfähige Kanäle zwischen den Elektroden auszubilden und damit die Transporteigenschaften zu überschätzen. Da Spektroskopie nicht auf Kontakte angewiesen ist, trägt die gesamte bestrahlte Probenfläche zur gemessenen Absorption des Systems bei. Die SdH-Oszillationen ließen sich in beiden Methoden quantitativ durch den Lifshitz-

Kosewich-Formalismus beschreiben. Die numerische Anpassung an das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal, das durch die Transportmobilität nach dem klassischen Drude-Lorentz-Modell beschrieben werden sollte, ergab $\mu_t < \mu_q$. Da dies ein physikalisch nicht möglicher Befund ist, aber die bestimmte Mobilität gut mit der Probenqualität korrelierte, wurde die phänomenologische Größe der effektiven Transportmobilität μ_t^* eingeführt. Grund für diese Abweichung sind vermutlich Einflüsse von Streuzentren auf die maßgeblichen Beiträge im Hintergrundsignal bei großskaligen Proben. Anhand des QFMLG-Modellsystem wurde überdies überprüft wie sich verschiedene Messparameter der Spektroskopie auf die Messung auswirken. Es wurde gezeigt, dass die gemessene Ladungsträgertemperatur $T_{\text{Ladungsträger}}$ kritisch von der verwendeten Messfrequenz ν über $T_{\text{Ladungsträger}} \approx h\nu/k_B$ abhängt. Dies spielt jedoch nur eine Rolle solange die thermische Energie kleiner als die verwendete Strahlungsenergie ist. Berry's-Phase und die Ladungsträgerdichte hängen hingegen nicht von der Frequenz ab. Dies bedeutet jedoch, dass sub-THz-Messungen zur Bestimmung der Probenqualität bevorzugt bei geringen Frequenzen vorgenommen werden sollten (z. B. 50 GHz, was 2,4 K entspricht). Außerdem wurde polarisationsabhängige Spektroskopie verwendet um den Einfluss der topologischen Struktur des SiC-Graphens durch die regelmäßig abwechselnden Terrassen und Wachstumskanten des SiC-Substrates auf die Transporteigenschaften zu untersuchen. Während ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Absinken der effektiven Transportmobilität senkrecht zur Richtung der Wachstumskanten gefunden werden konnte, zeigte die Bestimmung der Quantenmobilität den gegenteiligen Trend. Da jedoch die Quantenmobilität auf kritische Weise mit der nicht bekannten Transportmobilität zusammenhängt, folgt die Quantenmobilität in dieser Messung wahrscheinlicher dem Verhältnis μ_t/μ_q , da die Annahme $\mu_q = \mu_t$ hier nicht mehr gerechtfertigt sein muss. Diese Messungen liefern insbesondere für die Herstellung von Bauteilen wertvolle Informationen und sind ein gutes Beispiel in welchen Bereichen spektroskopische Messungen von unbedingtem Vorteil sind.

Darüber hinaus wurde ein Pufferlagensystem untersucht. Dies ist ein System bestehend aus graphitischen sp^3 -Kohlenstoffschichten und Anteilen von stark an das unterliegende Substrat gekoppeltem Monolagengraphen, welches sich bereits beim Wachstumsprozess gebildet hat. In der Probe hat sich keine durchgehende Graphenschicht gebildet und damit einhergehend keine durchgehend leitfähige Schicht. Trotz der geringen Leitfähigkeit und der nicht geschlossenen Fläche wurde eine typische Ladungsträgerdichte $n = 1,06 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und die Berry-Phase $\psi = 0,5$ von Graphen gefunden. Im Gegensatz zu QFMLG zeigte die Mobilität zwar eine starke Temperaturabhängigkeit, jedoch nur eine geringe Frequenzabhängigkeit. Heiße Ladungsträger traten nicht auf. Messungen des nicht-oszillatorischen Hintergrundsignals ergaben eine effektive Transportmobilität von $\mu_t^*(5 \text{ K}) = 640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, welche ungefähr der aus der Amplitude der SdH-Oszillationen bestimmten Quantenmobilität von $\mu_q(5 \text{ K}) = 680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entsprach und damit in einen sinnvollen Wertebereich rückte, was als Hinweis darauf gewertet werden kann, dass im QFMLG-System bei spektroskopischen Messungen sowohl der Einfluss des freistehenden Graphens, als auch die darunter liegenden Pufferschicht gemessen wird. Darüber hinaus

konnte in diesem System der Effekt der schwachen (Anti)Lokalisierung gemessen, jedoch nicht quantitativ beschrieben werden. Ob der Grund hierfür Inhomogenitäten im System oder eine nicht modellierte Frequenzabhängigkeit der Lokalisierung ist, bleibt unklar und erfordert weitergehende Messungen.

Abschließend wurden auch die elektrischen Transporteigenschaften von Bilagengraphen untersucht. Es wurde festgestellt, dass trotz einer guten Flächenhomogenität, welche durch Raman-Spektroskopie bestimmt wurde, Schwebungen in den SdH-Oszillationen darauf hindeuten, dass es drei verschiedene Ladungsträgerdichten in der Probe gibt. Der dominierenden Ladungsträgerdichte konnte eine Quantenmobilität von etwa $\mu_q = 2100 \pm 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zugeordnet werden. Aus dem nicht-oszillatorischen Hintergrundsignal konnte eine effektive Transportmobilität von $\mu_t^* = 1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Diese zeigte nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Die eindrucksvollste Eigenschaft des nicht-oszillatorischen Hintergrundsignals war jedoch der Wechsel vom normalen Drude-Lorentz-Verhalten zu einer linearen Abhängigkeit, wie von der PL-Theorie für Systeme mit Inhomogenitäten vorhergesagt und in Bilagengraphen experimentell auch schon festgestellt worden ist.

Zusammenfassend konnte die Anwendung von magneto-optischer sub-THz-Spektroskopie zur kontaktlosen Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften von Graphen im Quantenlimit erfolgreich demonstriert werden. Sub-THz-Spektroskopie ist damit eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung der Transporteigenschaften von Graphen und anderer 2D-Systeme. Es konnte eine Vielzahl von aus Kontaktmessungen bekannter Transportphänomene spektroskopisch gemessen werden, darunter Lokalisierung, SdH-Oszillationen, Drude-Lorentz-Leitfähigkeit und der Wechsel zu einer linearen Leitfähigkeit nach dem PL-Modell. Insbesondere aber konnte die Stärke der sub-THz-Spektroskopie durch die Messung von anisotropen, elektrischen Transporteigenschaften in QFMLG und der Messung von SdH-Oszillationen in nicht geschlossenen Graphenflächen auf einer Pufferlagenprobe gezeigt werden. Damit eignet sich sub-THz-Spektroskopie auch ausgezeichnet zur Bestimmung von elektrischen Transporteigenschaften auf großen Skalen, was eine Schlüsselfähigkeit zur weiteren Verbesserung der Qualität von Graphen für Elektronik der nächsten Generation ist. Zur Klärung der offenen Fragen sind weitere Messungen an verschiedenen Graphenproben notwendig um eine zuverlässige statistische Datenbasis zu erlangen, auf deren Grundlage sich genauere Schlussfolgerungen ziehen lassen. Aber auch schon zum jetzigen Zeitpunkt eignet sich sub-THz-Spektroskopie ausgezeichnet zur Bestimmung der Graphenqualität und wird aktiv genutzt.

Kapitel 6

Magneto-optische Messungen an Graphit

Obwohl man mit gutem Recht Graphit als großen Bruder des Graphen bezeichnen kann, führt es doch verglichen mit Graphen (zu Unrecht) ein Schattendasein in der wissenschaftlichen Wahrnehmung. Hat es doch einige Ähnlichkeiten mit Graphen und auch nach Jahrhunderten des Verwendens von Graphit als Material sind nicht alle Eigenschaften bekannt. Während z. B. in Bilagengraphen experimentell bereits Supraleitung bei einer Temperatur $T_c = 1,7$ K festgestellt wurde [91], ist dies bei Graphit Gegenstand der aktuellen Forschung. Zum Teil gibt es unklare Hinweise auf Supraleitung (siehe z. B. [92] und [93]), sogar bei Raumtemperatur [94–96]. Die Anwendung des Slonczewski, Weiss und McClure Modells (SWM-Modell, [97, 98]) mit einigem Recht als das Standardmodell des Graphit für elektronischen Transport nahe der Fermi-Energie bezeichnet, wurde erst in den letzten Jahren experimentell auch für mK-Transportmessungen gesichert [99]. Aber auch neueren ZR-Messungen hielt das SWM-Modell stand [26].

Viele mögliche Formen von Graphit durch ABC-Schichtfolgen [100], Drehungen von Schichtfolgen untereinander [91] oder speziellen Defekten in der Graphitstruktur [101], lassen erwarten, dass wie im Fall des Graphen in Zukunft auch in Graphit noch einige Überraschungen auftreten werden. Erweitert werden die intrinsischen Eigenschaften des Graphit zudem durch die Möglichkeit schwach gekoppelte Graphenschichten auf der Graphitoberfläche vorzufinden, welche naturgemäß über andere Eigenschaften im Gegensatz zu (aber auch in Verbindung mit) seinem Wirtskörper verfügt [1, 102]. Graphit kann außerdem als prominentester Vertreter und Grenzfall eines Multilagengraphens betrachtet werden. Da definierte Mehrlagensysteme schwierig herzustellen sind, bieten Proben von Graphit (mit natürlich gewachsener, ausgezeichneter Kristallqualität) eine gute Möglichkeit in Verbindung mit sub-THz-Spektroskopie die Transporteigenschaften von Mehrlagensystemen zu untersuchen. Unterstützt wird dies durch den Skin-Effekt, sodass in der Tendenz die Oberflächenschichten des Graphits gemessen werden. Auch für die Untersuchung schwach gekoppelter Graphenschichten auf Graphit ist sub-THz-Spektroskopie die Methode der Wahl [1].

Aufgrund der recht hohen, möglichen Mobilitäten von $\mu_q(10 \text{ mK}) \approx 140\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [99, 103] und der Erreichbarkeit der Landau-Niveaus in Feldern bis zu 8 T eignet sich das Graphit-

System auch um allgemeinere physikalische Fragen zu untersuchen. Hier sei beispielsweise die Frage genannt wie sich elektrischer Transport in Graphen/Graphitsystemen jenseits der DC-Grenze $\omega\tau = 1$ verhält, wobei ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung und τ die Streuzeit ist, d. h. wenn elektrischer Transport nicht mehr hauptsächlich durch den Intravivanteil der Leitfähigkeit im Magnetfeld determiniert wird und ob das SWM-Modell in Graphit auch hier seine Gültigkeit behält. Magneto-optische Untersuchungen bei sub-THz-Frequenzen sind hierfür eine optimale experimentelle Grundlage, da der Übergang zum Verhalten jenseits der DC-Näherung bei den gegebenen Mobilitäten genau in diesem Frequenzbereich stattfindet. Insbesondere für Anwendungen von Graphen/Graphit im Hochfrequenzbereich ist dieses Wissen von großer Bedeutung.

In diesem Kapitel sollen die ersten kontaktlosen sub-THz-Untersuchungen der Quantenoszillationen¹ in Graphit bei tiefen Temperaturen vorgestellt werden und gezeigt werden, dass magneto-optische Untersuchungen ein adäquates Werkzeug sind, um die Evolution der Leitfähigkeit von Graphen/Graphit-Systemen nahe der Grenze $\omega\tau = 1$ zu verfolgen. Hierzu wurden Proben von natürlichem und künstlichem Graphit magneto-optisch in einem Frequenzbereich von 100 GHz bis 600 GHz untersucht. Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in die elektronischen Eigenschaften von Graphit und in das SWM-Modell (Kapitel 6.1), gefolgt von einer Beschreibung der Proben und Messbedingungen (Kapitel 6.2). Anhand eines Spektrums bei 320 GHz werden anschließend die verschiedenen Signale, welche in den hier durchgeführten Untersuchungen sichtbar sind, besprochen (Kapitel 6.3). Hier werden anhand von ZR Indizien abgeleitet, welche zur Frage beitragen, unter welchen Umständen Quantenoszillationen in Graphit auftreten. Zudem wird die frequenzabhängige (Kapitel 6.3.1) und temperaturabhängige Entwicklung (Kapitel 6.3.2) der Quantenoszillationen diskutiert. Letztere vermag hierbei Hinweise darauf zu liefern, ob es sich bei den Quantenoszillationen um Oszillationen von schwach gekoppeltem Graphen oder um intrinsische Eigenschaften von Graphit handelt.

6.1 Elektronische Eigenschaften von Graphit nahe der Fermi-Energie

Zunächst werden in diesem Kapitel die grundlegenden elektronischen Eigenschaften von Graphit eingeführt. Es wird gezeigt, dass sich der Aufbau von Graphit anhand polytyper Schichten von Graphen verstehen lässt. Das SWM-Modell wird vorgestellt und demonstriert, dass die Transporteigenschaften in Graphit von zwei Typen von Ladungsträgern abhängen: Elektronen am K -Punkt und Löchern am H -Punkt. Die Einführung folgt weitgehend dem Buch „Graphite and Precursors“ [104] und der Doktorarbeit „Electronic Properties of Graphite“ [105].

Die Kristallstruktur des Graphit lässt sich wie bereits erwähnt durch polytype Schichten

¹Diese entsprechen im Quantenlimit $\omega_c\tau > 1$ den bereits genannten SdH-Oszillationen. Im extremen Quantenlimit $\omega_c\tau \gg 1$ werden die Oszillationen in diesem Kapitel allgemeiner Quantenoszillationen genannt. Näheres siehe Diskussion in Kapitel 6.1.

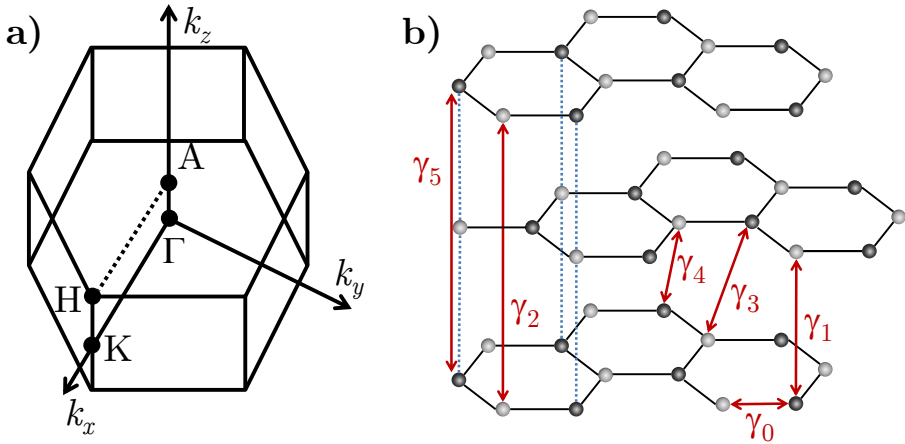


Abbildung 6.1: a) 1. Brillouinzone von Graphit. Eingezeichnet sind die charakteristischen A , Γ , H und K -Punkte. Die Ladungsträger besetzen nur kleine Bereiche entlang der HKH -Kanten. b) Bernal oder ABAB-Graphit. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen werden durch die γ -Parameter beschrieben.

von Graphen verstehen, wobei wegen der schwachen Kopplung der Schichten untereinander Graphit als quasi-2D-System betrachtet werden kann und die Kopplung in der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften als Störung behandelt wird [61]. Wegen seiner Bedeutung für Graphit war daher die Bandstruktur des Graphen interessanterweise schon lange bekannt, bevor es entgegen aller Erwartung experimentell isoliert wurde. Die Bandstruktur des Graphen wurde bereits in Kapitel 5.2 besprochen und soll hier nicht wiederholt werden. Der Schichtabstand beträgt $c_0 = 3,35 \text{ \AA}$ und die Schichten binden lediglich über van-der-Waals- und schwache π -Wechselwirkungen untereinander. Typischerweise hat Graphit eine „AB“-Stapelsequenz und wird auch hexagonales oder Bernal gestapeltes Graphit genannt [106]. Der ABAB-gestapelte Aufbau durch die einzelnen, schwach untereinander gebundenen Graphenschichten, bewirkt auch die bekannte starke Anisotropie der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften in Graphit. Die Leitfähigkeit innerhalb einer Graphenschicht beispielsweise ist recht gut (fast metallisch), während die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Schichten deutlich geringer ausfällt.

Die erste Brillouin-Zone von Graphit ist in Abbildung 6.1 a) gezeigt. Es befinden sich vier Kohlenstoffatome in einer Einheitszelle und daher bilden sich vier π -Bänder nahe der Fermi-Energie, außerdem sechs bindende σ -Bänder weit unterhalb und sechs antibindende σ^* -Bänder weit oberhalb der Fermi-Energie. Die Dispersionsrelation der π -Bänder ist daher fast ausschließlich maßgeblich für den elektrischen Transport, welcher nahe der Fermi-Energie stattfindet. Dies zeigte schon Wallace 1947 [61] in ersten Arbeiten zur Bandstruktur von Graphit.

Ausgehend von Graphen als grundlegendem Bauelement entwickelten Slonczewski, Weiss und McClure das SWM-Modell [97, 98, 107] zur phänomenologischen Beschreibung der Dispersionsrelationen der π -Bänder in Graphit. Dieses hat sich als Standardmodell zur Beschreibung der

elektrischen Transporteigenschaften in Graphit nahe der Fermi-Energie an den HKH -Kanten durchgesetzt. Es wurde experimentell intensiv zur Beschreibung verschiedener Phänomene genutzt, wie z. B. der Quantenoszillationen in Graphit. Die folgende Diskussion beruht im Wesentlichen auf [97, 104, 108]. In seiner gebräuchlichsten Form wird das SMW-Modell mit einer (4×4) -Hamilton-Funktion für die vier π -Bänder beschrieben:

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23}^* & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & E_3 \end{bmatrix}, \quad (6.1)$$

wobei die Energien der Bandkanten durch

$$\begin{aligned} E_1 &= \Delta + \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \gamma_5 \Gamma^2 \\ E_2 &= \Delta - \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \gamma_5 \Gamma^2 \\ E_3 &= \frac{1}{2} \gamma_2 \Gamma^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

gegeben sind und die Wechselwirkungsterme durch

$$\begin{aligned} H_{13} &= (-\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma e^{i\alpha} / \sqrt{2} \\ H_{23} &= (\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma e^{i\alpha} / \sqrt{2} \\ H_{33} &= \gamma_3 \Gamma \sigma e^{i\alpha} / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (6.3)$$

gegeben sind. Außerdem gilt:

$$\begin{aligned} \Gamma &= 2 \cos(\pi k_z) \\ \sigma &= \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \kappa \\ \kappa &= \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Hier ist κ der Wellenvektor in der Basalebene gemessen von der HKH -Kante der Brillouinzone (vgl. Abbildung 6.1), a_0 die Gitterkonstante in der Basalebene und α der Winkel zwischen κ und der $K - \Gamma$ Richtung. k_x und k_y werden im Bezug auf die HKH -Kante der Brillouinzone bestimmt.

Im SWM-Modell werden die Interaktionen zwischen den Kohlenstoffatomen durch die sieben γ -Parameter beschrieben: γ_0 - γ_5 und $\Delta \equiv \gamma_6$. Die Bedeutung der γ -Parameter ist in Abbildung 6.1 b illustriert und ist hier zusammen mit Werten aus der Literatur nach [99] (und Referenzen darin) aufgelistet:

- $\gamma_0 = 3,37 \pm 0,02$ eV, ist der einzige Wechselwirkungsparameter, welcher die Wechselwirkung von Kohlenstoffatomen innerhalb einer Schicht beschreibt.
- $\gamma_1 = 0,363 \pm 0,05$ eV, beschreibt die Wechselwirkung von Kohlenstoffatomen, welche direkt übereinander liegen.

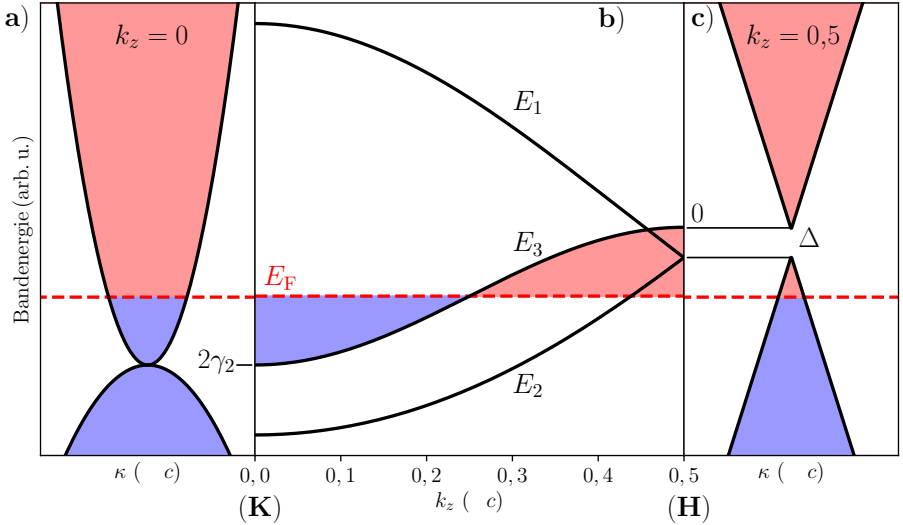


Abbildung 6.2: Bandstruktur von Graphit nahe der Fermi-Energie. Löcher sind rot eingefärbt und Elektronen blau. b) Bandstruktur als Funktion von k_z nach dem SWM-Modell. Das E_3 Energieniveau ist zweifach entartet. Die Fermi-Energie liegt in der Mitte dieses Niveaus. a) Dispersionsrelation in der Basalebene am K -Punkt, welche massive Fermionen zeigt. c) Die Dispersionsrelation in der Basalebene am H -Punkt, welche hingegen masselose Dirac-Fermionen zeigt. Diese nehmen nicht am Ladungstransport teil [99].

- $\gamma_2 = -0,0243 \pm 0,001, \text{eV}$, beschreibt die Wechselwirkung von Kohlenstoffatomen gleichen Typs (hier B-B) zwischen übernächsten Schichten.
- $\gamma_3 = 0,31 \pm 0,05 \text{ eV}$ & $\gamma_4 = 0,07 \pm 0,01 \text{ eV}$, beschreiben die Wechselwirkungen zwischen Typ A-B- und Typ B-A-Kohlenstoffatomen in benachbarten Schichten.
- $\gamma_5 = 0,05 \pm 0,01 \text{ eV}$, beschreibt die Wechselwirkung von Kohlenstoffatomen gleichen Typs (hier A-A) zwischen übernächsten Schichten.
- $\gamma_6 \equiv \Delta = -0,007 \text{ eV}$ beschreibt den Befund, dass Kohlenstoffatome des Typs A und B nicht mehr gleichwertig sind, wenn eine Nachbarschicht mit berücksichtigt wird.

Der Erwartung entsprechend ist die Wechselwirkung innerhalb einer Schicht γ_0 etwa zehnmal größer als die stärkste Wechselwirkung zwischen zwei Schichten.

Werden die Eigenwerte der SWM-Hamilton-Funktion 6.1 ausgerechnet, ergibt sich das Energiespektrum der π -Bänder, aufgetragen in Abbildung 6.2 b). Die Bandstruktur zeigt, dass Graphit ein Semimetall ist [105, 109]. Es gibt entlang der HKH -Kante drei Energieniveaus für die vier π -Orbitale, wobei E_3 zweifach entartet ist. Außerhalb ist die Entartung von E_3 aufgehoben. Am H -Punkt sind die Energieniveaus von E_1 und E_2 ebenfalls entartet. Die Dispersionsrelation nahe des K -Punkts ist in der Basalebene parabolisch, wobei sich die zwei parabolischen Bänder am K -Punkt überlappen (vgl. Abbildung 6.2 a)). Diese bestimmen die effektive Masse

der Elektronen in Graphit. Am H -Punkt ist die Dispersionsrelation in der Basalebene wie in Graphen linear mit dem Unterschied, dass die beiden entarteten Bänder E_1 und E_2 durch die Energie Δ von E_3 getrennt sind (vgl. Abbildung 6.2 c). Außerdem liegt in Graphit die Fermi-Energie nicht zwischen den Bändern und beide Bänder sind in Graphit zweifach entartet. Am Ladungstransport nehmen in der Hauptsache die Mehrheitsladungsträger der Elektronen am K -Punkt ($m_{\text{eff}} = 0,57m_e$, SdH-Oszillationsfrequenz im inversen Feld $\Delta B \approx 6,1 \text{ T}$ [99]) und der Löcher bei $k_z \approx 0,25$ teil (Extremalorbit der Löcher, $m_{\text{eff}} = 0,39m_e$, SdH-Oszillationsfrequenz im inversen Feld $\Delta B \approx 4,5 \text{ T}$ [99]) mit parabolischen Dispersionsrelationen massiver Fermionen. Experimentell gibt es wenig Evidenz, dass Minderheitsladungsträger am H -Punkt mit Eigenschaften von Dirac-Fermionen im elektrischen Transport eine Rolle spielen [99] und im Folgenden wird auf eine Diskussion der Minderheitsladungsträger verzichtet. Zur Diskussion der Landau-Niveaus im Falle massiver Fermionen sei auf Kapitel 5.2 verwiesen.

Während in Graphit bei niedrigen Magnetfeldern ($\hbar\omega_c \ll E_F$, in der Praxis $B < 2 \text{ T}$ [99]) eine konstante Fermi-Energie angenommen werden kann, ist dies bei hohen Magnetfeldern in Graphit nicht mehr der Fall, da hier recht schnell in Übereinstimmung mit dem SWM-Modell das extreme Quanten-Limit ($\omega_c\tau \gg 1$) erreicht wird. Also ist eine Anwendung des Lifshitz-Kosevich-Formalismus (LK) zur Auswertung des SdH-Oszillationen lediglich bei geringen Magnetfeldern möglich, wo die Überlappung der Landau-Niveaus noch hinreichend groß und die Fermi-Energie stabil im Feld ist, womit die Oszillationen proportional zum inversen Feld auftreten (vgl. Diskussion in Kapitel 2.4). Experimentell konnte eine ausgezeichnete Übereinstimmung des SWM-Modells mit Transportmessungen im Bereich geringer Temperaturen (mK) und darüber festgestellt werden [99, 110]. Zur Beschreibung der Quantenoszillationen bei höheren Feldern sind jedoch Bandstrukturechnungen notwendig [99]. Hierbei zeigen sich keine Oszillationen oberhalb eines Feldes von 8 T und unterhalb von 2 T ist die klassische Form der LK-Formel gültig (wie in Kapitel 2.4 eingeführt).

Die optischen Eigenschaften von Graphit können aufgrund der hohen Energien der Übergänge und der zu großen Bereiche der Wellenvektoren mit dem SWM-Modell nicht erfasst werden und allgemeinere Ansätze müssen verwendet werden ([111, 112]). Die folgenden Untersuchungen sollen helfen ein Licht auf die Frage zu werfen, wie sich der elektrische Transport bei sub-THz-Frequenzen, also bei sehr niedrigen Energien ($E_{\text{THz}} < E_F$) verhält und inwieweit das SWM-Modell seine Gültigkeit in diesem Frequenzbereich behält.

6.2 Probenbeschreibung und Messbedingungen

Graphit ist eine natürliche Form des Vorkommens von Kohlenstoff in der Natur. Reines Graphit kann gediegen an zahlreichen Fundorten weltweit gefördert werden und die natürlichen Varianten des Graphits bestechen durch eine herausragende Kristallqualität mit wenig Defekten. „Highly Ordered Pyrolytic Graphite“ (HOPG) ist eine künstlich hergestellte, sehr reine Form von Graphit. In dieser Arbeit wurden verschiedene Proben von hochwertigem Graphit gemessen. Darunter natürliches Flockengraphit aus verschiedenen Quellen, bezogen von NGS

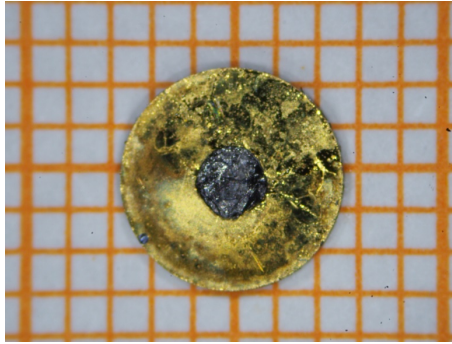


Abbildung 6.3: Photo einer repräsentativen Graphitprobe unter dem Auflichtmikroskop auf dem zur Messung verwendeten goldbeschichteten Spiegel. Zur Einschätzung der Größenordnung ist im Hintergrund Millimeterpapier zu sehen.

Trading & Consulting GmbH und HOPG der Goodfellow GmbH. Das Photo einer typischen Probe natürlichen Flockengraphits ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Die Größe und Dicke der Proben variierten in begrenztem Umfang. Es wurden Flocken eines Durchmessers von $d \approx 2$ mm und einer Dicke von $h \approx 0,1$ mm ausgewählt. Größere Graphitflocken sind selten und meist schlechter gewachsen. Die Proben wurden unter dem optischen Mikroskop unter dem Gesichtspunkt einer möglichst einwandfreien Oberfläche ohne sichtbare Defekte vorsortiert. Die Graphitproben wurden mit Vakuumpfet auf die Spiegel im 5 mm-Probenhalter für Presslinge geklebt. Die c -Achse des gut einkristallinen Graphits wurde parallel zum Magnetfeld ausgerichtet. Die Modulationsamplitude wurde derart gewählt, dass ein maximales Signal erzielt wurde, ohne sichtbare Beeinflussung der Kurvenform. Vor jeder Messung wurde versucht die Kurvenform durch Drehen des Probenstabes im Bezug auf das magnetische Feld zu symmetrisieren. Die Änderungsgeschwindigkeit des magnetischen Feldes hat vor allem bei geringen Feldern einen erheblichen Einfluss auf die Form und Lage der gemessenen Signale. Bei niedrigen Feldern ($T < 2$ T) wurde daher mit einer Änderungsrate von $\Delta B = 0,1$ T/min gearbeitet, bei der Messung des Feldes bis 15 T wurde eine Änderungsrate von $\Delta B = 0,25$ T/min gewählt.

Die Quantenoszillationen traten nicht bei jeder gemessenen Probe auf. Aus- und wieder Einbauen einer Probe konnte bewirken, dass die Quantenoszillationen auftraten oder wieder verschwanden. Es konnte keine Korrelation zwischen dem Auftreten der Quantenoszillationen, der Herkunft der Proben und der optischen Auswahl oder der Art und Geschwindigkeit des Abkühlens für die Messung gefunden werden.

6.3 sub-THz-Spektrum

Zeigen Monolagen-Graphenproben ein relativ einfach zu verstehendes sub-THz-Spektrum, wartet die Magnetoleitfähigkeit von Graphit in magneto-optischen Messungen mit einem komplexen Spektrum von mehreren verschiedenen Signalen auf. Bei der zur Messung des Spektrum in Abbildung 6.4 verwendeten Frequenz von 320 GHz zeigten sich die Zyklotronresonanzen (ZR) bei

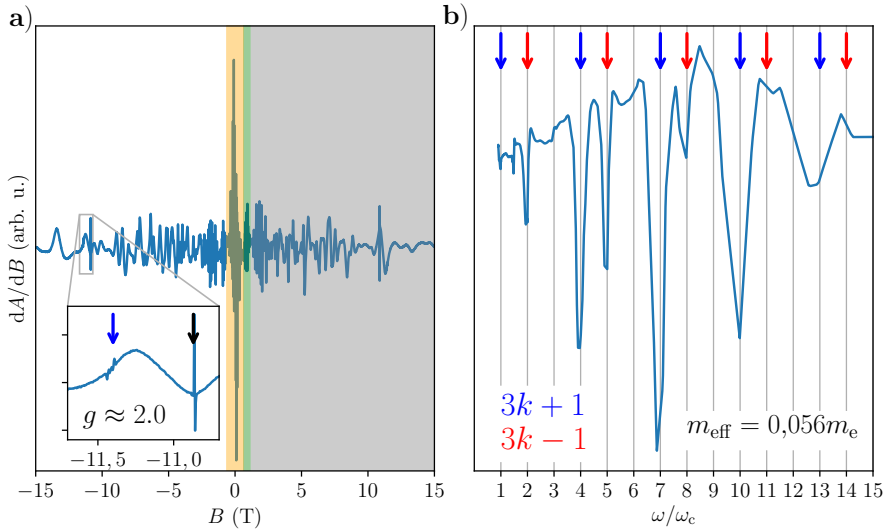


Abbildung 6.4: a) Rohdaten des sub-THz-Spektrums von natürlichem Graphit (Bulgarien) bei 320 GHz, 4 K und 8 G Modulationsamplitude. Der Bereich der ZR ist orange, der Bereich der Quantenoszillationen, welche durch die LK-Formel beschrieben werden können grün und der Bereich der Quantenoszillationen, welche lediglich durch Bandstrukturberechnungen interpretiert werden können grau, hinterlegt. Die Vergrößerung zeigt die ESR-Signale bei 10,8 T (schwarzer Pfeil, $g = 2,105$) und 11,4 T (blauer Pfeil, $g \approx 2$) sitzend auf einer Quantenoszillation. b) Darstellung des Spektrums über ω/ω_c basierend auf einer effektiven Masse von $0,056m_e$ bis zu $\omega/\omega_c = 15$. Signale unterhalb $\omega/\omega_c = 0,9$ wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die Positionen der ZR der Serie $\omega \approx |3k+1|\omega_{c,0}$ sind in blau, die der Serie $\omega \approx |3k-1|\omega_{c,0}$ in rot eingezeichnet.

Feldern kleiner als $0,65$ T. Wie im vorigen Kapitel demonstriert, kann in einer ersten Näherung angenommen werden, dass die Dispersionsrelation der Elektronen um den K -Punkt parabolisch ist und sich damit die Zyklotronfrequenz ω_c auf gewöhnliche Weise nach $\omega_c = eB/m_{\text{eff}}$ berechnen lässt. Mit der bekannten effektiven Masse der Elektronen in Graphit in einem Bereich von $0,057m_e < m_{\text{eff}} < 0,060m_e$ ([26, 113–115]) lässt sich damit die fundamentale Zyklotronresonanz auf ein Feld von $B(0,057m_e) \approx 0,65$ T vorhersagen. Alle Resonanzen, welche bei kleineren Feldern auftreten, sind harmonische dieser fundamentalen Resonanz $\omega_{c,0}$. Werden die ZR über ω/ω_c bei einer angenommenen effektiven Masse von $m_{\text{eff}} = 0,056m_e$ aufgetragen, ergibt sich das in Abbildung 6.4 b gezeigte Diagramm. Bei $\omega/\omega_c = 1$ lässt sich die fundamentale ZR sehen. Außerdem lassen sich in Übereinstimmung mit der Literatur zwei Serien von ZR ausmachen, welche einer Gesetzmäßigkeit von $\omega \approx |3k \pm 1|\omega_{c,0}$ folgen, wobei $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ gilt [26, 116]. Die Messung zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der angenommenen effektiven Masse von $m_{\text{eff}} = 0,056m_e$. Das Auftreten von Harmonischen der ZR in Graphit, im starken Gegensatz zum klassischen Fall, lässt sich leicht durch die triangulare Symmetrie der Bandstruktur von Graphit nahe der Fermi-Energie am K -Punkt verstehen [26, 116]. Ebenso in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden in der Literatur ist der Abfall der ZR Intensität für $\omega/\omega_c > 7$,

was die Fermi-Energie auf die für Graphit typischen $E_F \approx -25$ meV festlegt [26].

Bei hohen Feldern sind die ESR-Signale des Spiegels ($B = 11,4$ T, $g \approx 2$) und das scharfe ESR-Signal des Graphits ($B = 10,8$ T, $g = 2,105$, $\Delta B \approx 6$ mT) zu sehen (vgl. Abbildung 6.4 a). Die Signale des Spiegels sind nicht von Interesse und in der Regel wesentlich weniger intensiv als die Graphitsignale, daher sollen sie im Folgenden nicht weiter beachtet werden. Das ESR-Signal des Graphits tritt relativ probenunabhängig (vgl. Abbildung 6.5 a) bei einem g -Wert von $g = 2,105$ auf. Der g_{\parallel} -Wert des ESR-Signales in Graphit hat eine starke Temperaturabhängigkeit [117–120]. Steht die c -Achse des Graphit, wie in diesem Experiment parallel zum Magnetfeld, zeigt damit das ESR-Signal der Ladungsträger eine starke Temperaturabhängigkeit und bewegt sich in einem Bereich von $g = 2,05$ bis $g = 2,15$, wobei bei einer Temperatur von etwa 20 K ein Maximum auftritt und der g -Wert zu kleineren Temperaturen hin wieder sinkt [118, 119]. Der genaue Verlauf der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signales ist jedoch abhängig von der verwendeten Graphitprobe [118]. Zur unbeeinflussten Messung der ESR-Signale ist daher auf eine genügend geringe Mikrowelleneinstrahlung zu achten, um ein Aufheizen der Ladungsträger zu verhindern. Die ebenfalls von der Probe abhängige Linienbreite des Signals (Dyson-förmig) von $\Delta B \approx 6$ mT steht hierbei im Übereinklang mit experimentellen Ergebnissen in der Literatur [118, 119].

An die ZR schließen sich zu höheren Feldern hin intensive SdH-ähnliche Quantenoszillationen an, welche Schwebungen enthalten (vgl. Abbildung 6.4 a). In Transportmessungen bei DC-Spannungen konnte die Gültigkeit des SWM-Modells demonstriert werden (z. B. [99]). Dieses sagt voraus, dass Quantenoszillationen in Graphit bis zu einem Feld von 8 T auftreten, wobei lediglich bei kleineren Feldern von $T < 2$ T die Gültigkeit der LK-Formel für SdH-Oszillation angenommen werden kann [99, 110, 114]. Die Schwebungen lassen auf das Vorhandensein von mindestens zwei Ladungsträgertypen mit unterschiedlichen effektiven Massen schließen, vermutlich Mehrheitslöchern und Mehrheitselektronen.

Um zu untersuchen, ob es sich bei den nur manchmal intensiv auftretenden Quantenoszillationen um intrinsische Eigenschaften von Graphit handelt, wurden verschiedene Graphitproben aus verschiedenen Quellen untersucht, darunter HOPG und verschiedene natürliche Graphite. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 zusammengefasst. Magneto-optische Messungen über das volle Feld bis 15 T zeigen, dass sowohl ZR, als auch Quantenoszillationen, als auch ESR-Signale in jeder Probe in unterschiedlicher Intensität auftreten. Dieses Verhalten lässt sich leicht dadurch verstehen, dass Probeneigenschaften wie die Kristallqualität direkt die Streuzeiten der Ladungsträger beeinflussen und damit direkt in die Lebensdauer der Zustände eingehen, welche schlussendlich die Leitfähigkeit und damit die Breite der Signale bestimmen. Das Auftreten von Quantenoszillationen spiegelt also die Probenqualität wider. Experimentell konnte beispielsweise festgestellt werden, dass das Auftreten von Quantenoszillationen in einer Graphitprobe unter anderem von der Oberflächenrauheit einer Probe abhängt [103]. Dies ist ein Fakt, der in bisherigen Experimenten kaum Beachtung gefunden hat. Eindrucksvoll lässt sich das unterschiedliche Auftreten von Quantenoszillationen am Vergleich von HOPG mit natürlichem Graphit zeigen. Während in natürlichem Graphit unabhängig von seiner Herkunft, trotz mitunter sehr schlech-

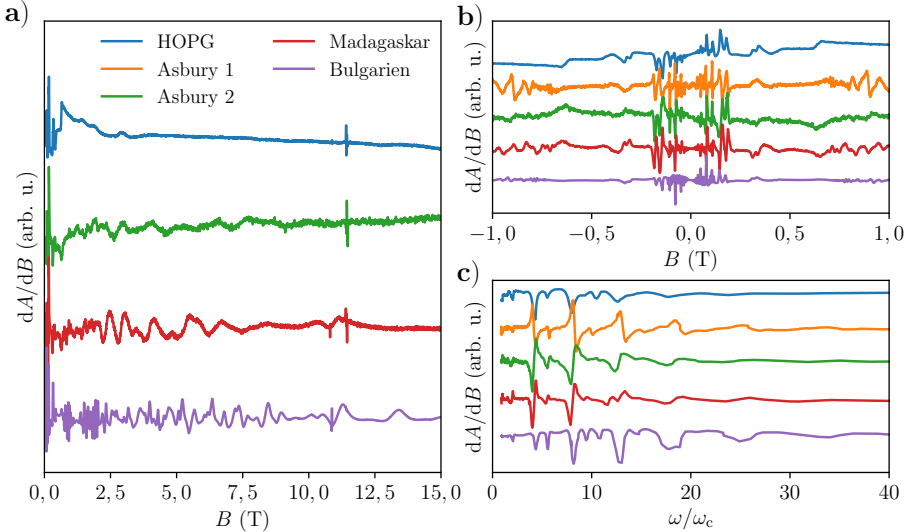


Abbildung 6.5: a) Normierte Rohdaten der sub-THz-Spektren von verschiedenen Graphitproben bei 320 GHz, 5 K und Modulationsamplituden von 3 G bis 8 G bei Feldern bis 15 T (Für die Probe Asbury 1 liegt keine Messung vor). Der Ordinatenabschnitt wurde der Übersichtlichkeit halber verschoben. b) Normierte sub-THz-Spektren bei niedrigen Feldern $T < 1 T$. Die Daten wurden symmetrisiert und der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. c) Darstellung der Spektren über ω/ω_c basierend auf einer effektiven Masse von $0,056m_e$ bis zu $\omega/\omega_c = 40$. Signale unterhalb eines Feldes von $0,9 T$ wurden der Übersichtlichkeit halber abgeschnitten. Die Daten wurden normiert und der Ordinatenabschnitt verschoben.

tem Signal-Rausch-Verhältnis, immer Quantenoszillationen zu sehen sind, lassen sich diese in HOPG trotz relativ gutem Signal-Rausch-Verhältnis kaum ausmachen (vgl. Abbildung 6.5 a und b). Das untersuchte Graphit weist unabhängig von Signal-Rausch-Verhältnis und Herkunft sehr scharfe ZR-Signale auf ($\Delta B \approx 15 \text{ mT}$ für $\omega/\omega_c = 5$), was auf eine lange Streuzeit der Ladungsträger und damit auf eine hohe Mobilität hinweist (vgl. Abbildung 6.5 c). Die geringe Streuung der Halbwertsbreiten bei verschiedenen Graphitproben, lässt darauf schließen, dass die Kristallqualität und damit die Streuzeit jenseits von Coloumb-Wechselwirkungen (aufgrund von Kohn's-Theorem²) in den untersuchten Proben annähernd gleich ist. Sind die Quantenoszillationen also eine intrinsische Eigenschaft von Graphit, dann ist möglicherweise Coloumb-Streuung durch Defekte oder adsorbierte Streuzentren die Ursache für das Ausbleiben der Quantenoszillationen in manchen Proben. Die Fermi-Energie ist in allen Proben ähnlich und somit sollten auch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Möglicherweise kann daher durch vorheriges Ausglühen von Adsorbaten das Auftreten von Quantenoszillationen in magneto-optischen Messungen begünstigt werden (ähnlich wie im Graphen), da hier im Gegensatz zu DC-Transportmessungen aufgrund des Skin-Effektes lediglich einige 10 nm des Graphits zum Signal beitragen und damit quasi in Reflexion gemessen wird [26]. Dies würde

²Zur Erinnerung: Kohn's Theorem besagt, dass Coloumb-Wechselwirkungen keinen Einfluss auf die Position oder die Lebensdauern der ZR bei parabolischen Bändern haben [20], siehe Kapitel 2.6.

auch zwanglos den Befund erklären, dass bei manchen Proben ein Aus- und Einbauen in den Magneten mitunter schon genug ist, damit die Quantenoszillationen verschwinden. Die geringe Qualität der Quantenoszillationen und damit von HOPG gegenüber natürlichem Graphit wurde auch in der Literatur beobachtet [99]. Nachdem die Quantenoszillationen in allen untersuchten Proben von natürlichem Graphit auftraten, ist es wahrscheinlich, dass es sich bei diesen um eine intrinsische Eigenschaft von Graphit handelt.

Während ESR-Signale und Quantenoszillationen bei geringen Frequenzen (DC) in Graphit wohlbekannt sind und die Quantenoszillationen phänomenologisch durch das SWM-Modell in sehr guter Übereinstimmung interpretiert werden können, entspricht das Auftreten von Quantenoszillationen in der Magnetoleitfähigkeit oberhalb von 8 T einer Verletzung des SWM-Modells (im DC-Limit). Auch konnte experimentell eine gute Übereinstimmung des SWM-Modells mit Messungen der ZR in Graphit bei ähnlichen Frequenzen (283,2 GHz) festgestellt werden [26]. Das Auftreten von Quantenoszillationen oberhalb von 8 T, welche nicht durch das SWM-Modell zu erklären sind, deuten also darauf hin, dass die Gültigkeit oder die Anwendbarkeit des Standardmodells von Graphit nahe der Fermi-Energie bei den in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen verlassen wird oder Minderheitsladungsträger hier eine bedeutendere Rolle spielen. Im Folgenden sollen die gefundenen Quantenoszillationen auf ihr Frequenz- und Temperaturverhalten genauer untersucht werden, um die Anwendbarkeit des SWM-Modells zu untersuchen und Aussagen über die physikalischen Ursprünge der Oszillationen zu erlauben.

6.3.1 Frequenzabhängigkeit der Quantenoszillationen

In Abbildung 6.6 a sind magneto-optische Messungen von Graphit bei 5 K und 8 G Modulation für diverse Frequenzen bei Feldern $B < 2$ T gezeigt, bei welchen die Anwendung des LK-Formalismus gültig sein sollte. Die sofort ins Auge fallenden Quantenoszillationen in der Magnetoleitfähigkeit zeigen ein deutliches frequenzabhängiges Verhalten. Der Startpunkt der Oszillationen verschiebt sich für höhere Frequenzen hin zu höheren Feldern, wobei das Feld an welchem die Oszillationen starten mit der fundamentalen ZR zusammenfällt (graue Geraden in Abbildung 6.6 a). Dies lässt sich leicht durch eine Erhöhung der Ladungsträgertemperatur durch die ZR verstehen, welche zur Auslöschung der Quantenoszillationen führt. Da in der vorliegenden Messung der Beginn der Oszillationen durch die fundamentale ZR determiniert wird und nicht durch die Bedingung $\omega_c\tau \approx 1$, eignen sich die Quantenoszillationen nur bedingt um Aussagen über die Ladungsträgermobilität abzuleiten. Wird die Mobilität in erster Näherung als frequenzunabhängig angenommen kann mit der Bestimmung des Startpunktes der Quantenoszillationen bei der geringsten gemessenen Frequenz, 100 GHz, eine untere Grenze für die Beweglichkeit der dominierenden Ladungsträger in den gemessenen Proben abgeleitet werden. Mit einem Startpunkt von $B(100 \text{ GHz}) \lesssim 0,2$ T ergibt sich eine Ladungsträgermobilität von $\mu_q(5 \text{ K}) \gtrsim 50\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was in der Größenordnung liegt, welche bereits experimentell für andere Proben von natürlichem Graphit bestimmt worden ist [99, 103]. Die Knoten in den Quantenoszillationen verschieben sich bei höheren Frequenzen äquivalent hin zu höheren Feldern, wobei der Abstand zwischen den Knoten mit etwa 0,6 T konstant bleibt und nicht mit

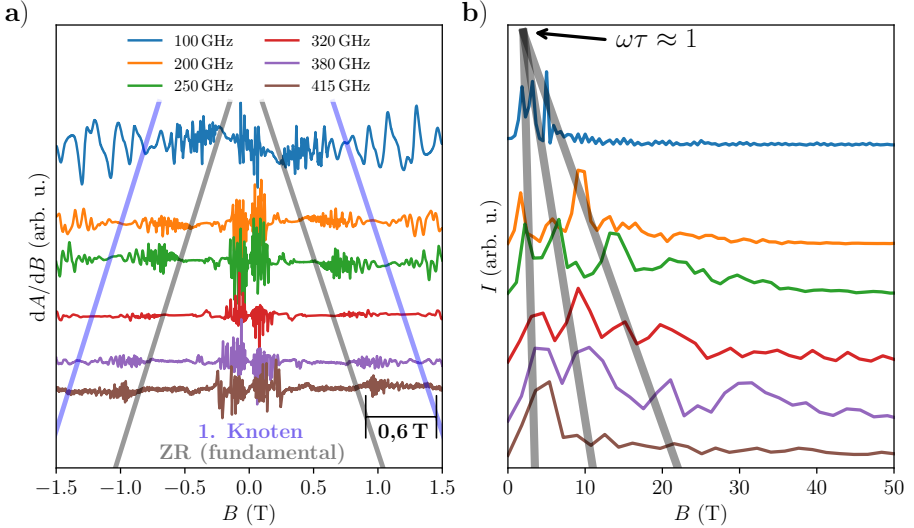


Abbildung 6.6: a) Symmetrisierte und normierte sub-THz-Spektren von natürlichem Graphit (Bulgarien) aufgenommen bei 5 K, 8 G und diversen Frequenzen in einem Bereich von $\pm 1,5$ T. Der Anschaulichkeit wegen wurden die Spektren normiert und der Ordinatenabschnitt proportional zur Frequenz verschoben. Die Lage der fundamentalen ZR ist als graue und die Lage des 1. Knotens der Quantenoszillationen als violette Gerade eingezeichnet. b) FFT der symmetrisierten und integrierten sub-THz-Spektren zwischen der fundamentalen ZR und dem 1. Knoten im inversen Feld. Ein glatter Hintergrund wurde abgezogen. Der Ordinatenabschnitt ist der Anschaulichkeit wegen proportional zur Frequenz verschoben. Die qualitative Entwicklung der FFT-Signale ist in Form von grauen Geraden angedeutet.

höheren Frequenzen mitskaliert. Damit ist der Ursprung dieser Knoten nicht in beispielsweise mikrowelleninduzierten Widerstandoszillationen zu suchen, welche mit einer Gesetzmäßigkeit von ω/ω_c skalieren sollten [121, 122], sondern in der Schwebung, welche in den Oszillationen auftritt, wenn Ladungsträger von mehr als einem Band an den Oszillationen teilnehmen. Wird von den integrierten, symmetrisierten und hintergrundkorrigierten Quantenoszillationen zwischen der fundamentalen ZR und dem 1. Knoten (weitere Knoten gibt es bei höheren Feldern, vgl. Abbildung 6.7) eine FFT im inversen Feld berechnet, ergibt sich 6.6 b). Während bei 100 GHz drei scharfe Signale bei 1,8 T, 3,2 T und 5,1 T festgestellt werden können, laufen diese bei höheren Frequenzen auseinander und werden breiter (in der Abbildung angedeutet durch die grauen Geraden). In erster Linie bedeutet dies lediglich, dass die Proportionalität der Quantenoszillationen zum inversen Feld mit höheren Frequenzen immer mehr verloren geht. Werden die grauen Geraden auf den gemeinsamen Schnittpunkt verlängert, ergibt sich eine Frequenz von $\nu \approx 70 \pm 20$ GHz bei einer Oszillationsfrequenz im inversen Feld von $B \approx 2,5$ T. Mit der abgeschätzten Mobilität lässt sich für dieses Feld $\omega\tau \approx 0,7$ berechnen, was in sehr guter Näherung $\omega\tau \approx 1$ entspricht, wenn zudem bedacht wird, dass es sich bei der Mobilität um eine untere Grenze handelt. Es lässt sich somit festhalten, dass ungefähr ab einer Frequenz von 70 GHz die Bedingung $\omega\tau < 1$ verletzt wird, somit also nicht mehr reine Transporteigenschaften innerhalb eines Landau-Niveaus, sondern auch elektronische Übergänge zwischen Landau-Niveaus (aber

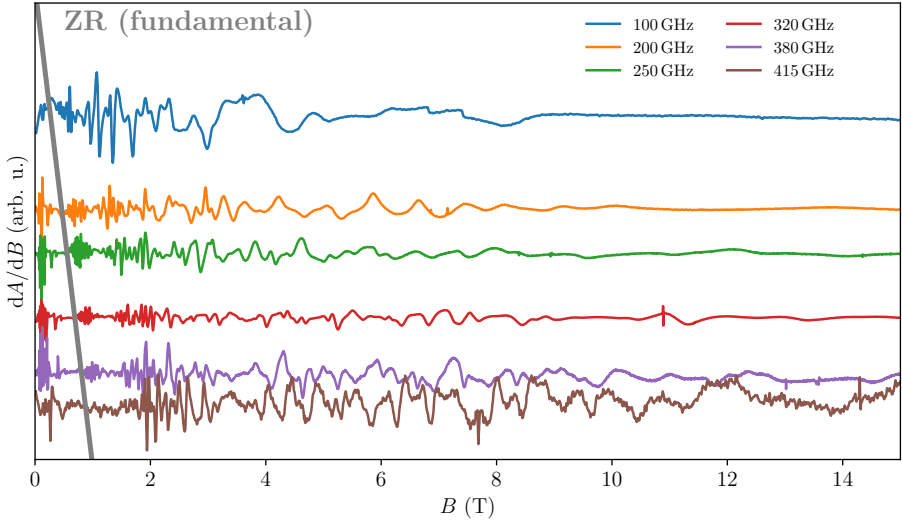


Abbildung 6.7: Rohdaten der sub-THz-Spektren von natürlichem Graphit (Bulgarien) aufgenommen bei 5 K, 8 G und diversen Frequenzen bei Feldern bis 15 T. Die Spektren wurden normiert und der Ordinatenabschnitt der Anschaulichkeit wegen proportional zur Frequenz verschoben. Die Lage der fundamentalen ZR ist als graue Gerade angedeutet.

immer noch sehr nahe der Fermi-Energie!) gemessen werden. Unterstützt wird dieser Befund durch das Verhalten der Quantenoszillationen bei höheren Feldern. Entsprechende Messungen der magneto-optischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.7 aufgetragen. Wird das SWM-Modell zu Grunde gelegt, sollte es keine Quantenoszillationen jenseits von 8 T bis zu den erreichbaren magnetischen Feldern geben. Die Quantenoszillationen bei der kleinsten gemessenen Frequenz 100 GHz enden auch tatsächlich bei einem Feld von ≈ 8 T, während die Oszillationen bei höheren Frequenzen bei immer höheren Feldern erscheinen. Bei 320 GHz findet man schon Quantenoszillationen bis etwa 15 T. Desto mehr also die Bedingung $\omega\tau = 1$ verletzt wird, desto weiter reichen die Quantenoszillationen im magnetischen Feld, was sich gut durch das Auftreten von Interniveau-Übergängen erklären lässt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die gemessenen Graphitproben eine Mobilität von $\mu_q(5\text{ K}) > 50\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen, was bedeutet, dass die Bedingung $\omega\tau < 1$ rechnerisch ab einer Grenzfrequenz von $\nu < 98\text{ GHz}$ verletzt wird. Experimentell konnte in Übereinstimmung $\nu \approx 70 \pm 20\text{ GHz}$ festgestellt werden. Die Verletzung der Bedingung $\omega\tau < 1$ äußert sich in den gemessenen Spektren darin, dass die Abstände der Quantenoszillationen bei niedrigen Feldern im inversen Feld nicht mehr äquidistant sind und Oszillationen über 8 T auftreten, welche nicht mit reinem elektrischen Intraniveau-Transport nach dem SWM-Modell vereinbar sind.

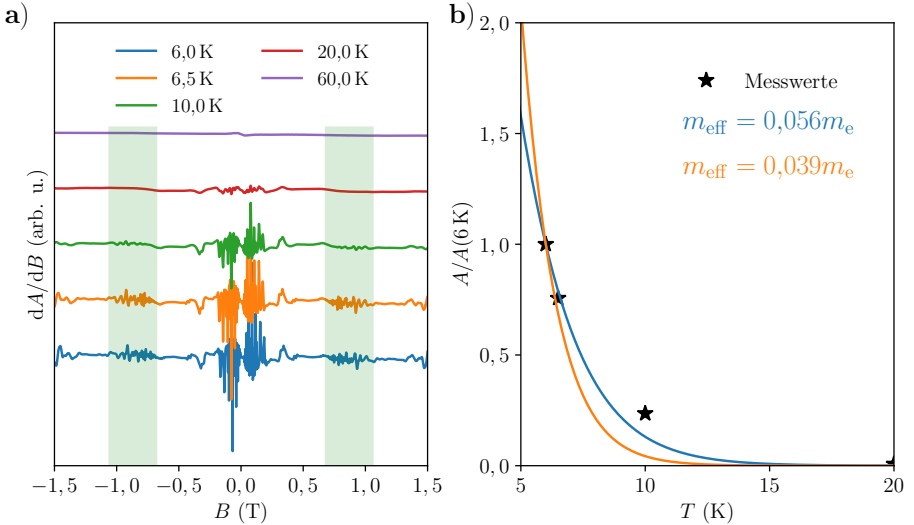


Abbildung 6.8: a) Symmetrisierte sub-THz-Spektren aufgenommen bei 320 GHz, 8 G und diversen Temperaturen bis 60 K. Die Spektren wurden nicht normiert, aber der Ordinatenabschnitt der Übersichtlichkeit halber verschoben. Der Bereich der Quantenoszillationen zwischen der fundamentalen ZR und dem 1. Knoten wurde grün hinterlegt. b) Gemessene (grüner Bereich in a) und berechnete Entwicklung der Amplitude von SdH-Oszillationen nach Gleichung 2.24 bei angenommenen effektiven Massen von $0,039m_e$ (Elektronen) und $0,056m_e$ (Löcher) [26, 113–115], bezogen auf die Amplitude bei der Temperatur von 6 K.

6.3.2 Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationen

Zuletzt sollen die Quantenoszillationen auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Sub-THz-Spektren bei diversen Temperaturen in einem Bereich bis 60 K sind in Abbildung 6.8 a gezeigt. Wie auch die Intensität der ZR wird die Intensität der Quantenoszillationen mit steigenden Temperaturen erwartungsgemäß schwächer. Schon bei 20 K sind nur noch die ZR zu erkennen, ab 60 K auch diese nur noch schwach. Wird die zu erwartende Entwicklung der Amplitude von SdH-Oszillationen nach Gleichung 2.24 verwendet, um die zu erwartende Temperaturabhängigkeit bei Annahme der bekannten Mehrheitsladungsträgermassen von $0,039m_e$ (Elektronen) und $0,056m_e$ (Löcher) zu berechnen, ergibt sich der in Abbildung 6.8 b gezeigte Verlauf. Praktisch schon bei 15 K sollten demnach unabhängig von der Art der Ladungsträger so gut wie keine SdH-ähnlichen Quantenoszillationen mehr bestimmbar sein. Dies konnte experimentell auch bereits anhand von DC-Messungen gezeigt werden [99]. Auch in den durch sub-THz-Spektroskopie gewonnenen Spektren sind ab 20 K keine Quantenoszillationen mehr zu finden. Anhand der Temperaturentwicklung scheint es evident, dass es sich bei den Quantenoszillationen um intrinsische Eigenschaften des Graphit handelt und nicht etwa um SdH-Oszillationen, welche von Lagen schwach gekoppelten Graphens auf Graphit stammen. Für diese wäre eine weit schwächere Temperaturentwicklung zu erwarten gewesen (vgl. beispielsweise Abbildung 5.21 d).

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die magneto-optischen Absorptionseigenschaften von Graphit im sub-THz-Bereich untersucht, wobei sich ein Spektrum mit vielen verschiedenen Signalen zeigte. Die c -Achse des Graphit wurde parallel zum Magnetfeld ausgerichtet. Bei kleinen Feldern zeigten sich Zyklotronresonanzen (ZR), bei größeren Feldern Quantenoszillationen und bei einem g -Wert von $g_{\parallel} = 2,105$ die ESR-Signale des Graphits. Die Verschiebung des g -Wertes in Bezug auf den Wert des freien Elektrons $g \approx 2$ lässt sich anhand der starken Temperaturabhängigkeit von g_{\parallel} nachvollziehen [117–120]. Die ZR waren in guter Näherung unabhängig von der untersuchten Probe und ließen auf eine Fermi-Energie von $E_F \approx -25$ meV [26] und vergleichbare ZR aktive Streuzeiten schließen. Den ZR schlossen sich Quantenoszillationen ab dem Feld der fundamentalen ZR an. Aus der geringsten gemessenen Frequenz, 100 GHz (entspricht dem geringsten Feld der gemessenen fundamentalen ZR), lässt sich eine untere Grenze für die Mobilität von $\mu_q(5\text{ K}) \gtrsim 50\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmen. Bei 320 GHz zeigten sich Quantenoszillationen bis zum Ende des möglichen Messbereichs von 15 T. Diese zeigten Knotenflächen, was auf die Teilnahme von Ladungsträgern an den Oszillationen von mehr als nur einem Band hindeutet. FFT der Quantenoszillationen bei niedrigen Feldern (zwischen der fundamentalen ZR und dem 1. Knoten) zeigten ein stark frequenzabhängiges Verhalten. Es zeigten sich bei 100 GHz ungefähr drei scharfe Signale bei 1,8 T, 3,2 T und 5,1 T, wobei sich keine dieser Oszillationsfrequenzen mit der Erwartung von 4,5 T für Löcher und 6,2 T für Elektronen deckt [99]. Für höhere Frequenzen fächern die drei Signale zu höheren Oszillationsfrequenzen hin auf und werden breiter, was ein starker Hinweis darauf ist, dass mit steigender Frequenz die Proportionalität der Quantenoszillationen im inversen Feld nicht mehr gegeben ist. Wird der Schnittpunkt der drei Signale ermittelt, ergibt sich eine Frequenz von $\nu \approx 70 \pm 20$ GHz. Mit der abgeschätzten Mobilität $\mu_q(5\text{ K}) \gtrsim 50\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht dies ungefähr $\omega\tau \approx 1$. Während die geringste Frequenz also noch eingeschränkt mit literaturbekannten DC-Messungen der elektrischen Transporteigenschaften verglichen werden kann (z. B. [99, 114]), ist dies bei höheren Frequenzen nicht mehr der Fall. Hier ist anzunehmen, dass die Transporteigenschaften nicht mehr nur durch Intra-Landau-Niveau-Übergänge geprägt sind, sondern zu einem gewissen Grad auch durch Inter-Landau-Niveau-Übergänge, welche bei DC-Messungen vernachlässigt werden können. Zudem würde man dann erwarten, dass die Intensität der Quantenoszillationen (als Intraniveau-Effekt) mit steigenden Frequenzen abnimmt, während die ZR zunehmen (als Interniveau-Effekt), was sich tatsächlich in den Spektren zeigt, wenn man beispielsweise 100 GHz und 600 GHz vergleicht. Diese Annahme wird ebenso durch das Verhalten der Quantenoszillationen bei höheren Feldern unterstützt. Wird nach dem SWM-Modell ab einem Feld von ca. 8 T keine Quantenoszillation mehr erwartet, reichen diese bei 320 GHz schon bis 15 T. Nur bei der geringsten gemessenen Frequenz von 100 GHz ist die letzte Quantenoszillation bei etwa 8 T auszumachen, was der Erwartung an das SWM-Modell im DC-Limit entspricht. Die Quantenoszillationen verschwinden bei Temperaturen $T > 20$ K und zeigen damit eine starke Temperaturabhängigkeit. Dies deutet drauf hin, dass es sich bei den Quantenoszillationen um intrinsische Eigenschaften von Graphit handelt und nicht etwa um schwach gekoppeltes Graphen auf der Oberfläche von Graphit

[1, 102], wofür eine weit schwächere Temperaturabhängigkeit zu erwarten gewesen wäre. Graphit ist demnach ein interessantes System um die Entwicklung der Quantenoszillationen in der elektrischen Leitfähigkeit jenseits des Limits $\omega\tau \ll 1$ zu untersuchen. Allerdings können in diesem Bereich die DC-Näherungen zur Beschreibung der Transportphänomene nicht mehr verwendet werden und es sind zu einer quantitativen Beschreibung dedizierte Bandstrukturrechnungen im Magnetfeld notwendig, aus welchen die möglichen Inter- und Intraniveau-Übergänge zur Beschreibung der dynamischen Leitfähigkeit und damit der Absorptionseigenschaften in diesem Bereich abgeleitet werden können.

Das Auftreten der Quantenoszillationen in Graphit war im Gegensatz zu dem Auftreten von ZR stark probenabhängig. Aufgrund der Ähnlichkeit der ZR-Linienbreite ($\Delta B \approx 15$ mT für $\omega/\omega_c = 5$) für verschiedene Proben, lässt sich nach Kohn's Theorem ableiten, dass die Kristallqualität der verschiedenen Proben ähnlich sein sollte und Coulomb-Streuung, z. B. von Adsorbaten wie Wasser und Sauerstoff, für dieses unterschiedliche Verhalten verantwortlich sein könnte. Nachdem allein das Aus- und wieder Einbauen einer Probe zu verschwindenden Quantenoszillationen führen konnte, ist es evident, dass Adsorption von Molekülen an der Oberfläche für dieses Verhalten verantwortlich sein könnten, insbesondere unter Beachtung der limitierten Eindringtiefe der sub-THz-Strahlung in Graphit von einigen 10 nm [26]. Möglicherweise besteht durch vorheriges Ausglühen des Graphit die Möglichkeit reproduzierbarere Quantenoszillationen in magneto-optischen Experimenten zu beobachten.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst und der Beitrag zur gegenwärtigen wissenschaftlichen Diskussion aufgezeigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die Arbeiten zu Verbesserung des Spektrometers vorgestellt. Anschließend wird die Anwendung der sub-THz-Spektroskopie auf Graphen und im letzten Teil auf Graphit demonstriert.

Zur Verbesserung von Messungen des verwendeten Spektrometers in der Frequenzdomäne wurde zur Reduktion von Stehwellen im System ein zusätzlicher quasi-optische Isolator in den Detektorarm eingebracht, was die Qualität von in der Frequenzdomäne gemessenen Spektren erheblich gesteigert hat. Dies wurde anhand des Elektronenspinresonanz(ESR)-Signales des Modellsystems ^{14}N -TEMPOL demonstriert. Das Signal-Stehwellen-Verhältnis verbesserte sich um eine Größenordnung. Die letzte Stehwelle, welche eine deutliche Amplitude im Detektorarm zeigt, ist eine Stehwelle im Probenstab. Der Ursprung dieser ist nicht völlig geklärt. Zum Einen ist eine ungenügende Kopplung des Probenstabes mit der restlichen quasi-Optik möglich. Außerdem vermag der Impedanzsprung, welcher die elektromagnetische Welle an der Grenzfläche des Probenstabes erfährt, unabhängig von der Güte der Kopplung an die restliche quasi-Optik, Reflexionen auszulösen. Die Verminderung der Stehwelle im Probenstab und die Untersuchung des Einflusses der Kopplung von Probenstab und quasi-Optik bleibt indes zukünftigen Arbeiten vorbehalten. Die Reduzierung der Stehwellen im System war ein wichtiger Schritt zur Ermöglichung der Messung von 2D-Karten von spektroskopischen Signalen. Am Beispiel des ^{14}N -TEMPOL wurde aufgezeigt, dass sich durch die Messung von 2D-Karten die gesamte, spektroskopisch zugängliche Information in wesentlich kürzerer Zeit aufnehmen lässt und keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren, welche aus einer 2D-Karte extrahiert werden können und den konventionell aufgenommenen Spektren besteht. Die Möglichkeit 2D-Karten in einem breiten Frequenzbereich aufzunehmen hat auch schon zu einer ersten Veröffentlichung geführt [5]. Außerdem war die Reduktion der Stehwellen im System ein essentieller Schritt für die Weiterentwicklung der Dauerstrich-sub-THz-Spektroskopie in Richtung „rapid scan“-Spektroskopie, welche die dynamischen Eigenschaften von ESR-Übergängen misst. Aufbauend auf Ergebnissen dieser Arbeit wurden auch hier schon erste wissenschaftliche Ergebnisse erzielt [6]. Der für das Spektrometer entwickelte Fabry-Pérot-Resonator wurde untersucht und zeigte

eine Steigerung der Signalintensität um eine Größenordnung. Dieser entspricht also dem Stand der Technik [7].

Im zweiten Teil der Arbeit wurde weiterhin die Anwendung von magneto-optischer sub-THz-Spektroskopie auf die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften des neuartigen 2D-Materials Graphen angewandt. Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften durch Mikrowellenspektroskopie sind nicht neu, sondern wurden auch schon an anderen 2D-Systemen erfolgreich demonstriert (zumeist im X-Band: 8 GHz – 12 GHz). An dieser Stelle seien beispielsweise GaAs- [25, 123] und InGa-Heterostrukturen [124] genannt, zudem bei geringen Feldern (< 1 T) auch Graphen [87]. Jedoch besteht ein eklatanter Mangel an Untersuchungen bei höheren Frequenzen, also Frequenzen im sub-THz-Bereich und bei stärkeren Magnetfeldern als den im X-Band üblichen (ca. 1 T). In dieser Arbeit führten die Kombination eines leistungsstarken Magneten (15 T) mit der Möglichkeit tiefe Temperaturen zu erreichen (bis zu 1,5 K) zur ersten spektroskopischen Messung von Schubnikow-de-Haas-Oszillationen in Graphen und den ersten systematischen Untersuchungen der magneto-optischen sub-THz Eigenschaften von Graphen im Quantenlimit. Es wurden interkaliertes, freistehendes Monolagengraphen, außerdem eine Pufferlagenprobe, bestehend aus graphitischem sp^3 -Kohlenstoff mit stellenweiser Anwesenheit von stark an das Substrat gekoppeltem Monolagengraphen und interkaliertes, freistehendes Bilagengraphen untersucht. Hier konnte durch simultane Messungen von sub-THz-Spektroskopie und Hall-Elementmessungen gezeigt werden, dass die Transporteigenschaften von Kontaktmessungen (ohne Korrekturverfahren) überinterpretiert werden, da die Systeme zum Bilden leitfähiger Kanäle zwischen den Kontakten neigen, was insbesondere bei Systemen mit großer Anisotropie der Transporteigenschaften zu einer Überschätzung der elektrischen Transporteigenschaften führt. Ein direkter Vergleich ist möglich, da die DC-Bedingung $\omega\tau \ll 1$ auch in den spektroskopischen Messungen gültig ist, wobei ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Strahlung und τ die Streuzeit bzw. Lebensdauer ist. Die durch Hall-Elementmessungen bestimmten Quantenmobilitäten μ_q zeigten etwa doppelt so große Werte, wie die spektroskopisch gefundenen. Da bei spektroskopischen Messungen Schubnikow-de-Haas-Oszillationen in der Leitfähigkeit und nicht wie im Falle der Hall-Elementmessungen im Widerstand gemessen werden, spielt dort nicht nur die Quantenmobilität, sondern auch die Transportmobilität μ_t eine Rolle. Es wurde im Fall der spektroskopischen Messungen durch die Annahme $\mu_q = \mu_t$ die obere Grenze der Quantenmobilität bestimmt, was eine sinnvolle Größe zu Vergleichszwecken ist. Die sub-THz-Spektroskopie eignet sich damit hervorragend zur kritischen Bestimmung von Transporteigenschaften, insbesondere auf großen Skalen. Es konnte das Auftreten vieler bekannter elektrischer Transportphänomene, darunter beispielsweise Quantenoszillationen (wie Schubnikow-de-Haas-Oszillationen), schwache (Anti)Lokalisierung und neben der ordinären auch eine lineare Magnetleitfähigkeit in der sub-THz-Spektroskopie demonstriert werden. Über das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal in der sub-THz-Spektroskopie konnte eine effektive Transportmobilität bestimmt werden, welche in den verwendeten Gleichungen zwar mit der Transportmobilität gleichzusetzen ist, aber im Widerspruch mit der experimentell bestimmten Größe steht. Die effektive Transportmobilität zeigte kleinere Werte

als die Quantenmobilität, wobei lediglich $\mu_q < \mu_t$ erlaubt ist. Die nicht-oszillatorischen Beiträge zum Hintergrundsignal sind daher offenbar komplexer als angenommen. Da das spektroskopische Signal von der gesamten Probe (und Umgebung) stammt, ist anzunehmen, dass hier nicht nur Graphen zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. In einer Pufferlagenprobe, in welcher es wenig verschiedene signifikant zur elektrischen Leitfähigkeit beitragende Spezies gibt, wurde ein Verhältnis $\mu_q \approx \mu_t$ festgestellt, was diese Vermutung unterstützt. Nichts desto trotz ist die effektive Transportmobilität eine Größe, welche mit der Transportmobilität korreliert und sich daher zu Vergleichszwecken im Sinne der Probenqualität eignet. Ähnliche Problematiken zeigte die Anwendung der DC-Modelle für die schwache (Anti)Lokalisierung, mit welchen sich die Daten nicht zufriedenstellend beschreiben ließen. Eine offene Frage bleibt hierbei inwiefern die Pufferlage unterhalb der gemessenen Graphenproben zum Messsignal beiträgt. Die Breitbandigkeit des verwendeten Spektrometers erlaubte es auch eine Frequenzabhängigkeit der gemessenen Schubnikow-de-Haas-Oszillationen für die verschiedenen Graphensysteme zu bestimmen. Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat die Ladungsträger durch die sub-THz-Strahlung aufgeheizt werden. Dies muss bei der Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften durch Spektroskopie beachtet werden, liefert aber auch interessante Informationen für die Anwendung dieser Systeme bei sehr hohen Frequenzen. Es zeigte sich zudem eine Hysterese des magnetischen Feldes in sub-THz-Messungen von H_2 -interkalierten Graphenproben, welche sich nicht in simultan gemessenen Hall-Elementmessungen zeigte. Während Magnetismus für H_2 interkaliertes Graphen schon vorhergesagt und experimentell festgestellt wurde, bleibt es eine offene Frage warum nur in sub-THz-Spektroskopie eine entsprechende Hysterese gemessen wurde. Darüber hinaus war es möglich, durch die lineare Polarisation der Strahlung eine Messung durchzuführen, welche mit Kontaktmethoden nur sehr schwierig durchzuführen ist. Sub-THz-Spektroskopie wurde verwendet, um den Einfluss der Wachstumskanten des SiC, welches zum Wachstum des Graphen verwendet wurde, auf die Transporteigenschaften des Graphen zu bestimmen. Erwartungsgemäß zeigte die effektive Transportmobilität in Richtung der Wachstumskanten größere Werte, als senkrecht zu diesen. Für die Quantenmobilitäten zeigte sich zwar ein gegensätzliches Bild, allerdings ist hier die Gültigkeit der Annahme $\mu_q = \mu_t$ fraglich. Da die Wachstumskanten in SiC auf die Transportmobilität einen größeren Einfluss ausüben sollten, als auf die Quantenmobilität, dürfte damit in diesen Messungen die Schwankung des Verhältnisses μ_t/μ_q die dominierende Messgröße sein. Diesen Einfluss mittels Kontaktverfahren zu bestimmen ist eine schwierige und zeitintensive Aufgabe (siehe beispielsweise [8]). Außerdem konnte erfolgreich die Messung einer nicht geschlossenen, elektrisch leitfähigen Fläche in einem Pufferlagengraphensystem durch sub-THz-Spektroskopie demonstriert werden. Hier ist unter anderem die spektroskopische Messung von Schubnikow-de-Haas-Oszillationen gelungen. Dies ist eine Messung, welche durch Kontaktverfahren ohne vorherige mikroskopische Bestimmung von leitfähigen Gebieten nicht möglich ist. In einem interkalierten Bilagengraphensystem konnte zusätzlich zu den bereits genannten elektrischen Transportphänomenen der Übergang von der ordinären zu einer linearen Magnetleitfähigkeit demonstriert werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurde die Anwendung des spektroskopischen Verfahrens auf Graphit ausgeweitet, was es erlaubte die Untersuchung eines Systems vorzunehmen, welches bei den im verwendeten Spektrometer zugänglichen Frequenzen die $(\omega\tau = 1)$ -Grenze der DC-Näherung erreicht. Hier zeigten sich in den Messungen deutliche Abweichungen vom im DC-Limit dominierenden Intraniveau-Transport. Wenn die verwendeten Frequenzen der zur Anregung benutzten elektromagnetischen Strahlung groß genug sind, damit Interniveau-Übergänge angeregt werden, lassen sich beispielsweise Zyklotronresonanzen (ZR) feststellen, welche durch die verwendeten Modelle zur elektrischen Leitfähigkeit nicht abgedeckt sind, woraus sich aber effektive Massen und Streuzeiten bestimmen lassen. Allerdings sind die bestimmten Eigenschaften nur bedingt mit Transporteigenschaften zu vergleichen, da Elektron-Elektron-Wechselwirkungen einen unterschiedlichen Einfluss in beiden Methoden haben [11, 12]. Muss die quantitative Interpretation der erhaltenen Daten einer zukünftigen Arbeit vorbehalten bleiben, konnte doch phänomenologisch in dieser Arbeit der Einfluss der $(\omega\tau = 1)$ -Grenze auf die in Graphit auftretenden Quantenoszillationen beschrieben werden und gezeigt werden, dass diese Oszillationen vermutlich intrinsische Oszillationen der Eigenschaften des Graphit sind und nicht beispielsweise von schwach gekoppeltem Graphen auf Graphit herkommen. Weiterhin konnte durch ein Vergleich von Zyklotronresonanzen mit dem Auftreten von Quantenoszillationen in Graphit abgeleitet werden, dass gasförmige Adsorbate, wie Sauerstoff oder Wasser, Coloumb-Streuung (wenigstens in den spektroskopisch zugänglichen Schichten) in Graphit erzeugen und damit zu einer Abschwächung der Quantenoszillationen führen. Damit konnte ein Beitrag zur Frage geleistet werden, unter welchen Bedingungen Quantenoszillationen in Graphit auftreten.

Zusammenfassend konnten Beiträge zur Verbesserung des sub-THz-Spektrometers vorgestellt und die sinnvolle Anwendung von sub-THz-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern zur kontaktlosen Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften von Graphen im Quantenlimit erfolgreich demonstriert werden. Sub-THz-Spektroskopie ist somit eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung der Transporteigenschaften von 2D-Systemen. Die Stärke der Spektroskopie zeigt sich insbesondere bei der Bestimmung von elektrischen Transporteigenschaften auf großen Skalen, was eine Schlüsselfähigkeit zur weiteren Verbesserung der Qualität von Graphen im Blick auf die Herstellung im Wafermaßstab bei voller Flächenhomogenität der Transporteigenschaften ist. Außerdem lassen sich mit dieser Technik Messungen adressieren, welche anders nicht oder nur schwer möglich wären.

Zur weiteren Verbesserung des Verständnisses der sub-THz-Spektroskopie und zur Klärung der offenen Fragen sind insbesondere Rechnungen und Simulationen der durch die Strahlung ausgebildeten elektrischen Felder im Zusammenspiel mit den zur Messung verwendeten Proben und Probenköpfen notwendig, damit ein besseres Verständnis der Wechselwirkung zwischen Strahlung und der elektrischen Leitfähigkeit der Probe im sub-THz-Bereich erhalten wird. Insbesondere ist die Klärung der Beiträge zur effektiven Transportmobilität von unbedingtem Interesse, da die unabhängige Bestimmung von Transport- und Quantenmobilität in einer Messung ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung von Streuung in den untersuchten Systemen

ist. Darüber hinaus ist die Gültigkeit der für DC-Messungen an homogenen Systemen verwendeten Gleichungen sowohl im Hinblick auf den Frequenzgang, als auch im Hinblick auf den Einfluss von Inhomogenitäten kritisch zu prüfen. Hierzu sind weitere spektroskopische Messungen an verschiedenen Graphensystemen notwendig, um eine genügend große statistische Basis zu erreichen, welche genaue Schlussfolgerungen zulässt. Spektroskopie erlaubt es außerdem kontaktlos orts aufgelöste Karten von elektrischen Transporteigenschaften aufzunehmen. Ein entsprechendes Mikroskop im sub-THz-Bereich würde somit insbesondere im Zusammenspiel mit bildgebenden mikroskopischen Verfahren wertvolle Hinweise für die physikalische Grundlagenforschung und die Produktion von Graphen erbringen. Während in dieser Arbeit ausschließlich Kohlenstoffallotrope vermessen wurden, sei darauf hingewiesen, dass sub-THz-Spektroskopie insbesondere im Fall von topologischen Isolatoren und topologischer Oberflächenzustände eine wertvolle Untersuchungsmethode darstellen kann, da die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung in ein leitfähiges Material limitiert ist (Skin-Effekt). Zu diesem Zeitpunkt kann (und wird) sub-THz-Spektroskopie trotz einiger unbeantworteter Aspekte eingesetzt, um in Zusammenarbeit mit Forschungsgruppen, welche Graphen herstellen, an einer Verbesserung der Herstellungsverfahren zu arbeiten. Zur Messung der elektrischen Transporteigenschaften ist es aber aufgrund der Erwärmung der Ladungsträger durch die Strahlung vorteilhafter bei möglichst geringen Frequenzen zu arbeiten. Außerdem stehen bei geringeren Frequenzen höhere Mikrowellenleistungen zur Verfügung, was das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht. Daher ist beispielsweise die Verwendung einer Q-Band Strahlungsquelle (33 GHz – 50 GHz) ein sinnvoller Schritt um die Beeinflussung von Systemen, welche über geringe Möglichkeiten zur Wärmeabfuhr verfügen, gering zu halten. Es bleibt aber festzuhalten, dass die Anwendung der vorgestellten sub-THz-Spektroskopie nicht nur auf Graphen beschränkt ist, sondern allgemein auf 2D-Systeme angewandt werden kann. Während magneto-optische Spektroskopie sehr wertvolle Beiträge zur Entwicklung von Herstellungsverfahren beitragen kann, wird es in der industriellen Qualitätssicherung von entsprechenden Materialien klassische Verfahren wie die Messung des Oberflächenwiderstandes bei Raumtemperatur aufgrund der Dauer und der Kosten einer Messung nicht ersetzen. Dies ändert sich jedoch in dem Moment, in welchem die Lebensdauern von Quantenzuständen eine Rolle spielen, wie beispielsweise in der Nanoelektronik der nächsten Generation jenseits des Mooreschen Gesetzes (z. B. Spintronik [125]). Damit ist die sub-THz-Spektroskopie eine wertvolle Ergänzung im Repertoire der Messverfahren, um die Entwicklung des Wachstums von Graphen und anderen 2D-Materialien im Wafermaßstab und die Entwicklung der zukünftigen Nanoelektronik entscheidend voran zu bringen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra, und M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 136403 (2009).
- [2] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, und K. Kim, *Nature* **490**, 192 (2012).
- [3] D. Bloos, *Verbesserung des Stuttgarter Hochfrequenzelektronenspinresonanzspektrometers*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2014).
- [4] P. Neugebauer, *Development of Heterodyne High Field / High Frequency Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer at 285 GHz*, Doktorarbeit, Université Joseph-Fourier - Grenoble (2010).
- [5] P. Neugebauer, D. Bloos, R. Marx, P. Lutz, M. Kern, D. A. Aguila, J. Vaverka, O. Laguta, C. Dietrich, R. Clerac, und J. van Slageren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 15528 (2018).
- [6] O. Laguta, M. Tuček, J. van Slageren, und P. Neugebauer, *J. Magn. Reson.* **296**, 138 (2018).
- [7] P. Goldsmith, *Quasioptical Systems: Gaussian Beam Quasioptical Propagation and Applications* (IEEE Press: New York, 1998).
- [8] T. Schumann, K.-J. Friedland, M. H. Oliveira, A. Tahraoui, J. M. J. Lopes, und H. Riechert, *Phys. Rev. B* **85**, 235402 (2012).
- [9] M. M. Parish und P. B. Littlewood, *Nature* **426**, 162 (2003).
- [10] M. M. Parish und P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **72**, 094417 (2005).
- [11] E. A. Henriksen, Z. Jiang, L.-C. Tung, M. E. Schwartz, M. Takita, Y.-J. Wang, P. Kim, und H. L. Stormer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 087403 (2008).
- [12] K. Zou, X. Hong, und J. Zhu, *Phys. Rev. B* **84** (2011).
- [13] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, und C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9336 (2010).
- [14] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, und P.-W. Chiu, *Nano Lett.* **12**, 414 (2012).

- [15] J. D. Buron, F. Pizzocchero, P. U. Jepsen, D. H. Petersen, J. M. Caridad, B. S. Jessen, T. J. Booth, and P. Bøggild, *Sci. Rep.* **5**, 12305 (2015).
- [16] H. Lin, P. Braeuninger-Weimer, V. S. Kamboj, D. S. Jessop, R. Degl'Innocenti, H. E. Beere, D. A. Ritchie, J. A. Zeitler, and S. Hofmann, *Sci. Rep.* **7**, 10625 (2017).
- [17] G. W. Ludwig und R. L. Watters, *Phys. Rev.* **101**, 1699 (1956).
- [18] A. Montanaro, S. Mzali, J.-P. Mazellier, O. Bezencenet, C. Larat, S. Molin, L. Morvan, P. Legagneux, D. Dolfi, B. Dlubak, P. Seneor, M.-B. Martin, S. Hofmann, J. Robertson, A. Centeno, and A. Zurutuza, *Nano Lett.* **16**, 2988 (2016).
- [19] A. Patane und N. Balkan, Eds., *Semiconductor Research* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012).
- [20] W. Kohn, *Phys. Rev.* **123**, 1242 (1961).
- [21] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 5. Auflage (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009).
- [22] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 4. Auflage (De Gruyter Berlin, 2014).
- [23] D. M. Mittleman, J. Cunningham, M. C. Nuss, and M. Geva, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 16 (1997).
- [24] J. Lloyd-Hughes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 374006 (2014).
- [25] H. Linke, P. Omling, P. Ramvall, B. K. Meyer, M. Drechsler, C. Wetzel, R. Rudeloff, and F. Scholz, *J. Appl. Phys.* **73**, 7533 (1993).
- [26] M. Orlita, P. Neugebauer, C. Faugeras, A.-L. Barra, M. Potemski, F. M. D. Pellegrino, and D. M. Basko, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 017602 (2012).
- [27] C. Li, B. de Ronde, A. Nikitin, Y. Huang, M. S. Golden, A. de Visser, and A. Brinkman, *Phys. Rev. B* **96**, 195427 (2017).
- [28] V. Ariel und A. Natan, *ArXiv e-prints* (2012), arXiv:1206.6100 [physics.gen-ph] .
- [29] L. W. Shubnikov und W. J. de Haas, *Proc. Netherlands Royal Academic Society* **33**, 130 and 160 (1930).
- [30] Z. Tan, C. Tan, L. Ma, G. T. Liu, L. Lu, and C. L. Yang, *Phys. Rev. B* **84**, 115429 (2011).
- [31] S. Das Sarma und F. Stern, *Phys. Rev. B* **32**, 8442 (1985).
- [32] E. H. Hwang und S. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **77**, 195412 (2008).

- [33] C. Chuang, Y. Yang, S. Pookpanratana, C. A. Hacker, C.-T. Liang, und R. E. Elmquist, *Nanoscale* **9**, 11537 (2017).
- [34] P. T. Coleridge, *Phys. Rev. B* **44**, 3793 (1991).
- [35] A. Drabińska, A. Wołoś, M. Kamińska, W. Strupinski, und J. M. Baranowski, *Phys. Rev. B* **86**, 045421 (2012).
- [36] V. I. Fal'ko, K. Kechedzhi, E. McCann, B. Altshuler, H. Suzuura, und T. Ando, *Solid State Commun.* **143**, 33 (2007).
- [37] C. Chuang, T.-P. Woo, A. M. Mahjoub, T. Ouchi, C.-S. Hsu, C.-P. Chin, N. Aoki, L.-H. Lin, Y. Ochiai, und C.-T. Liang, *Curr. Appl. Phys.* **14**, 108 (2014).
- [38] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage (Wiley-VCH Weinheim, 2004).
- [39] J. A. Weil und J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, 2. Auflage (Wiley New York, 2007).
- [40] P. Häussler und S. J. Welles, *Phys. Rev.* **152**, 675 (1966).
- [41] F. Kisslinger, M. Popp, J. Jobst, S. Shallcross, und H. B. Weber, *Ann. Phys.* **529**, 1700048 (2017).
- [42] M. Lee, T. F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, und H. S. Schnyders, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066602 (2002).
- [43] A. Husmann, J. B. Betts, G. S. Boebinger, A. Migliori, T. F. Rosenbaum, und M.-L. Saboungi, *Nature* **417**, 421 (2002).
- [44] Z.-M. Liao, Y.-B. Zhou, H.-C. Wu, B.-H. Han, und D.-P. Yu, *EPL (Europhysics Letters)* **94**, 57004 (2011).
- [45] F. Kisslinger, C. Ott, C. Heide, E. Kampert, B. Butz, E. Spiecker, S. Shallcross, und H. B. Weber, *Nat. Phys.* **11**, 650 (2015).
- [46] <https://www.microwaves101.com/encyclopedias/waveguide-loss> (abgerufen am 21.11.2018).
- [47] C. Kai, Ed., *RF and Microwave Engineering*, 6. Auflage (Wiley New York, 2005).
- [48] G. M. Smith, J. C. G. Lesurf, R. H. Mitchell, und P. C. Riedi, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3924 (1998).
- [49] P. Lutz, D. Aguilà, A. Mondal, D. Pinkowicz, R. Marx, P. Neugebauer, B. Fåk, J. Ollivier, R. Clérac, und J. van Slageren, *Phys. Rev. B* **96**, 094415 (2017).

- [50] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, und P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [51] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, und P. Kim, *Nature* **462**, 196 (2009).
- [52] E. Rossi, J. H. Bardarson, P. W. Brouwer, und S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **81**, 121408 (2010).
- [53] H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K.-E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H.-J. Chung, und K. Kim, *Science* **336**, 1140 (2012).
- [54] S. B. Jo, J. Park, W. H. Lee, K. Cho, und B. H. Hong, *Solid State Commun.* **152**, 1350 (2012).
- [55] X.-H. Lin und J.-G. Gai, *RSC Adv.* **6**, 17818 (2016).
- [56] E. O. Polat, O. Balci, N. Kakenov, H. B. Uzlu, C. Kocabas, und R. Dahiya, *Sci. Rep.* **5**, 16744 (2015).
- [57] F. Lang, M. A. Gluba, S. Albrecht, J. Rappich, L. Korte, B. Rech, und N. H. Nickel, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2745 (2015).
- [58] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, und W. A. de Heer, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727 (2010).
- [59] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, und A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [60] H. Aoki, Ed., *Physics of Graphene* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014).
- [61] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [62] E. McCann, D. S. Abergel, und V. I. Fal'ko, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **148**, 91 (2007).
- [63] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [64] L. Nyakiti, V. Wheeler, N. Garces, R. Myers-Ward, C. Eddy, und D. Gaskill, *MRS Bulletin* **37**, 1149–1157 (2012).
- [65] Y. Zhang, L. Zhang, und C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2329 (2013).
- [66] Z. R. Robinson, G. G. Jernigan, K. M. Bussmann, L. O. Nyakiti, N. Y. Garces, A. Nath, V. D. Wheeler, R. L. Myers-Ward, D. K. Gaskill, und C. R. Eddy, in *SPIE Nanoscience + Engineering*, Vol. 9552 (SPIE, 2015) p. 7.
- [67] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrle, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, und T. Seyller, *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).

- [68] A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Marangolo, C. Mathieu, M. Eddrief, M. Picher, F. Sirotti, S. El Moussaoui, und R. Belkhou, *ACS Nano* **6**, 6075 (2012).
- [69] G. R. Yazdi, T. Iakimov, und R. Yakimova, *Crystals* **6**(5), 53 (2016).
- [70] J. L. Tedesco, B. L. VanMil, R. L. Myers-Ward, J. M. McCrate, S. A. Kitt, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, C. R. Eddy, und D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 122102 (2009).
- [71] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, und H. Hibino, *Phys. Rev. B* **84**, 115458 (2011).
- [72] K. M. Daniels, M. M. Jadidi, A. B. Sushkov, A. Nath, A. K. Boyd, K. Sridhara, H. D. Drew, T. E. Murphy, R. L. Myers-Ward, und D. K. Gaskill, *2D Materials* **4**, 025034 (2017).
- [73] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber, und T. Seyller, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011).
- [74] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, und H. Kageshima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 154008 (2012).
- [75] J. Ristein, S. Mammadov, und T. Seyller, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246104 (2012).
- [76] T. Jayasekera, S. Xu, K. W. Kim, und M. B. Nardelli, *Phys. Rev. B* **84**, 035442 (2011).
- [77] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, und U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [78] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, und M. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
- [79] A. C. Ferrari und D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235 (2013).
- [80] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, und A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [81] S. Berciaud, X. Li, H. Htoon, L. E. Brus, S. K. Doorn, und T. F. Heinz, *Nano Lett.* **13**, 3517 (2013).
- [82] A. Nath, M. Currie, A. K. Boyd, V. D. Wheeler, A. D. Koehler, M. J. Tadjer, Z. R. Robinson, K. Sridhara, S. C. Hernandez, J. A. Wollmershauser, J. T. Robinson, R. L. Myers-Ward, M. V. Rao, und D. K. Gaskill, *2D Materials* **3**, 025013 (2016).
- [83] J. Schneider, H. D. Müller, K. Maier, W. Wilkening, F. Fuchs, A. Dörnen, S. Leibenzeder, und R. Stein, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1184 (1990).
- [84] J. Baur, M. Kunzer, und J. Schneider, *Physica Status Solidi (a)* **162**, 153 (1997).

- [85] W. C. Mitchel, W. D. Mitchell, G. Landis, H. E. Smith, W. Lee, and M. E. Zvanut, J. Appl. Phys. **101**, 013707 (2007).
- [86] C. Cervetti, E. Heintze, B. Gorshunov, E. Zhukova, S. Lobanov, A. Hoyer, M. Burghard, K. Kern, M. Dressel, and L. Bogani, Adv. Mater. **27**, 2635 (2015).
- [87] A. Wolos und A. Drabinska, J. Cryst. Growth **401**, 314 (2014).
- [88] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, and A. K. Savchenko, Phys. Rev. Lett. **100**, 056802 (2008).
- [89] D.-K. Ki, D. Jeong, J.-H. Choi, H.-J. Lee, and K.-S. Park, Phys. Rev. B **78**, 125409 (2008).
- [90] N. T. Son, C. Hallin, and E. Janzén, Phys. Rev. B **66**, 045304 (2002).
- [91] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 43 (2018).
- [92] P. Esquinazi, Papers in Physics **5**, 050007 (2013).
- [93] E. Forgan, Papers in Physics **5**, 050008 (2013).
- [94] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, and S. Moehlecke, J. Low Temp. Phys. **119**, 691 (2000).
- [95] Y. Kopelevich und P. Esquinazi, J. Low Temp. Phys. **146**, 629 (2007).
- [96] G. Larkins, Y. Vlasov, and K. Holland, Supercond. Sci. Technol. **29**, 015015 (2016).
- [97] J. C. Slonczewski und P. R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [98] J. W. McClure, Phys. Rev. **119**, 606 (1960).
- [99] J. M. Schneider, M. Orlita, M. Potemski, and D. K. Maude, Phys. Rev. Lett. **102**, 166403 (2009).
- [100] C. H. Lui, Z. Li, Z. Chen, P. V. Klimov, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Nano Lett. **11**, 164 (2011).
- [101] L. Feng, X. Lin, L. Meng, J.-C. Nie, J. Ni, and L. He, Appl. Phys. Lett. **101**, 113113 (2012).
- [102] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, Phys. Rev. Lett. **102**, 176804 (2009).
- [103] B. C. Camargo, Y. Kopelevich, A. Usher, and S. B. Hubbard, Appl. Phys. Lett. **108**, 031604 (2016).
- [104] P. Delhaes, Ed., *Graphite and Precursors* (CRC Press, 2000).

- [105] J. M. Schneider, *Electronic Properties of Graphite*, Doktorarbeit, Université Joseph-Fourier - Grenoble (2010).
- [106] J. D. Bernal, Proc. R. Soc. London A **106**, 749 (1924).
- [107] J. W. McClure, Phys. Rev. **108**, 612 (1957).
- [108] B. Partoens und F. M. Peeters, Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006).
- [109] X. Du, S.-W. Tsai, D. L. Maslov, und A. F. Hebard, Phys. Rev. Lett. **94**, 166601 (2005).
- [110] P. Stamenov, V. Krstic, und J. Coey, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 1402 (2005).
- [111] L. G. Johnson und G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **7**, 2275 (1973).
- [112] R. C. Tatar und S. Rabii, Phys. Rev. B **25**, 4126 (1982).
- [113] P. Nozières, Phys. Rev. **109**, 1510 (1958).
- [114] D. E. Soule, J. W. McClure, und L. B. Smith, Phys. Rev. **134**, A453 (1964).
- [115] S. Williamson, M. Surma, H. Pradhuade, R. Patten, und J. Furdyna, Solid State Commun. **4**, 37 (1966).
- [116] L. A. Falkovsky, Phys. Rev. B **84**, 115414 (2011).
- [117] L. S. Singer und G. Wagoner, J. Chem. Phys. **37**, 1812 (1962).
- [118] K. Matsubara, T. Tsuzuku, und K. Sugihara, Phys. Rev. B **44**, 11845 (1991).
- [119] D. L. Huber, R. R. Urbano, M. S. Sercheli, und C. Rettori, Phys. Rev. B **70**, 125417 (2004).
- [120] T. J. Lyon, J. Sichau, A. Dorn, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, und R. H. Blick, Phys. Rev. Lett. **119**, 066802 (2017).
- [121] S. A. Studenikin, A. S. Sachrajda, J. A. Gupta, Z. R. Wasilewski, O. M. Fedorych, M. Byszewski, D. K. Maude, M. Potemski, M. Hilke, K. W. West, und L. N. Pfeiffer, Phys. Rev. B **76**, 165321 (2007).
- [122] S. Wiedmann, G. M. Gusev, O. E. Raichev, A. K. Bakarov, und J. C. Portal, Phys. Rev. B **80**, 035317 (2009).
- [123] I. V. Andreev, V. M. Murav'ev, V. Kukushkin, J. H. Smet, K. von Klitzing, und V. Umanskii, JETP Lett. **88**, 616 (2008).
- [124] P. Omling, B. Meyer, und P. Emanuelsson, Appl. Phys. Lett. **58**, 931 (1991).
- [125] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, und J. Fabian, Nat. Nanotechnol. **9**, 794 (2014).
- [126] M. Zhao, H. Xiao, S. Chen, T. Hu, J. Jia, und H. Wu, RSC Adv. **8**, 13148 (2018).

Anhang A

Anhang

A.1 Datenverarbeitung und Magnetfeld-Hysterese

In diesem Abschnitt wird die Datenverarbeitung und die Prozedur zur numerischen Anpassung an die Messergebnisse nach den Gleichungen 2.25 & 2.26 im Detail vorgestellt. Da wie in Abbildung 5.9 demonstriert die Inhomogenitäten in den Proben zu einer Mischung von longitudinalen und transversalen Beiträgen zur Leitfähigkeit führen, wurden die Datensätze zunächst nach Gleichung 2.11 & 2.12 symmetrisiert. Diese Prozedur musste mit Vorsicht ausgeführt werden, da die Hysterese des Magneten zu einer leichten Verschiebung der Spektren gegen 0 T je nach Änderungsrichtung des magnetischen Feldes führte. Es sind etwa 5 mT – 10 mT Verschiebung durch die Hysterese des Magneten zu erwarten. Die nötigen Korrekturen beliefen sich für Pufferlagengraphen in der Tat auf typische 2 mT in spektroskopischen Messungen, welche völlig durch die Hysterese des Magneten zu erklären sind. QFLBLG zeigte hingegen einen typischen Wert von 20 mT und QFMLG einen überraschend großen Wert von 60 mT Verschiebung gegenüber 0 T bei spektroskopischen Messungen. Die Korrektur für die simultane HEM betrug dahingegen aber nur etwa 5 mT, was die anormal großen Hysteresen im Magnetfeld als eine Eigenschaft sub-THz-spektroskopischer Messungen offenbart. Zwar wurde Magnetismus für (partiell) H₂-interkaliertes Graphen vorhergesagt und auch schon experimentell nachgewiesen [126], allerdings bleibt es eine offene, aber sehr interessante Frage warum sich die Hysterese nicht auch in den HEM zeigt.

Nach der Symmetrisierung wurde die spektroskopische Messung numerisch integriert, was zu Abbildung A.1 a führte. Hier wurden die Maxima und die Minima der Oszillationen bestimmt und die Einhüllenden der Oszillationen gebildet. Durch den Mittelwert der beiden Einhüllenden lies sich das nicht-oszillatorische Hintergrundsignal bestimmen. Wurde dieses von der Messkurve subtrahiert, ergab sich der oszillatorische Anteil des Signales, zu sehen in Abbildung A.1 b. Von dem hintergrundkorrigierten, oszillatorischen Signal wurde wiederum über die Bestimmung der Maxima und Minima die Einhüllende des Messsignales konstruiert. Wurde die untere Einhüllende von der oberen subtrahiert, ergab dies die Amplitude der Oszillationen in Bezug auf das magnetische Feld. Für die nun folgende Auswertung wurde lediglich ein Bereich verwendet in welchem Oszillationen auftraten, im gezeigten Beispiel der Bereich zwischen 4 T – 13 T. An diese

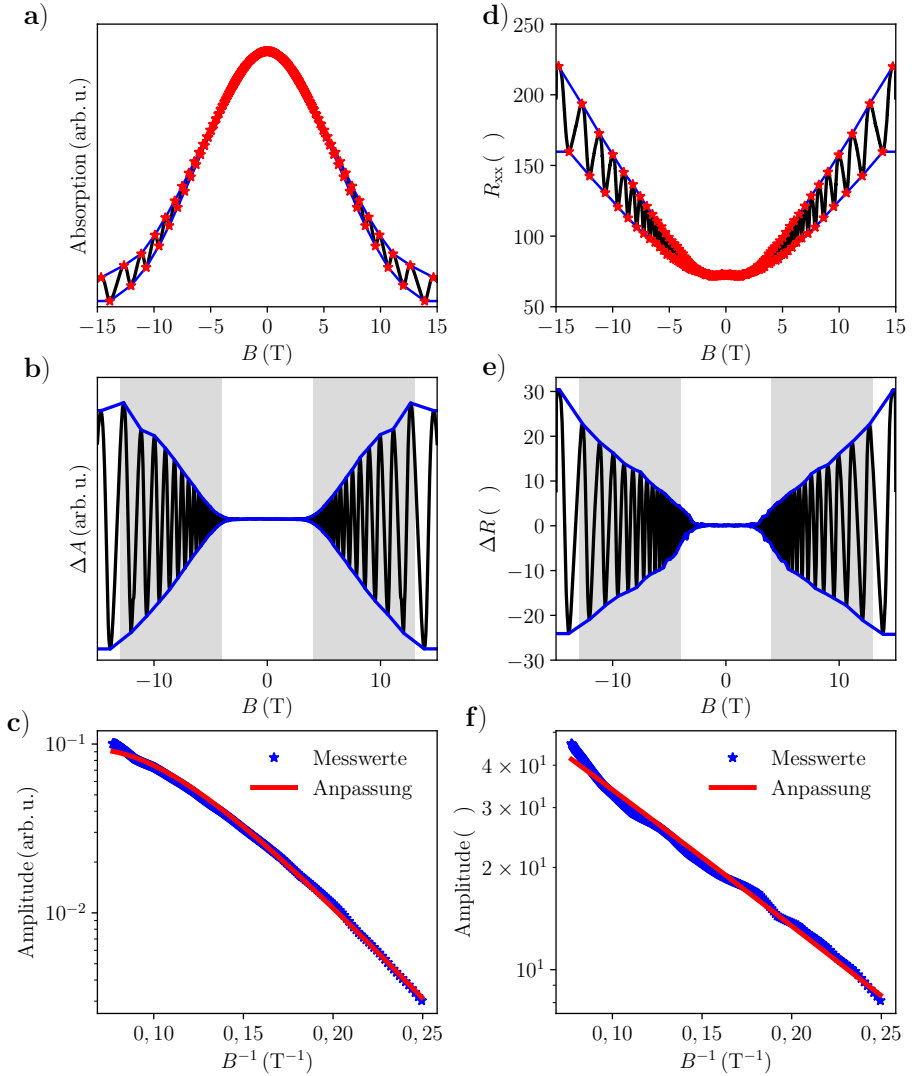


Abbildung A.1: a) Integrierte und symmetrisierte sub-THz-Messung von QFMLG bei 320 GHz, 5 K und 20 G Modulation (schwarz). Die Position der Maxima und der Minima wurden bestimmt und mit roten Sternen markiert. Die Einhüllenden der Oszillationen konnten aus den Extrema konstruiert werden (blau). b) Der oszillatorische Anteil der Messung aus a) nach Subtraktion der gemittelten Einhüllenden (schwarz). Die Einhüllenden des oszillatorischen Anteils enthalten die Amplitudeninformation der Oszillationen (blau). Zur weiteren Auswertung wurde lediglich der grau hinterlegte Bereich verwendet. c) Numerische Anpassung von Gleichung 2.25 (rot) an die gemessene Amplitudeninformation aus b) (blau). d) HEM derselben Probe simultan gemessen unter gleichen Bedingungen. Die Position der Maxima und der Minima wurden analog a) bestimmt und mit roten Sternen markiert. Die Einhüllenden ist analog in blau gezeigt. e) Der oszillatorische Anteil der Messung aus d) nach Subtraktion der gemittelten Einhüllenden (schwarz) und die Einhüllenden (blau). Zur weiteren Auswertung wurde lediglich der grau hinterlegte Bereich verwendet. c) Numerische Anpassung von Gleichung 2.26 (rot) an die gemessene Amplitudeninformation aus b) (blau).

Amplitudeninformation konnte anschließend eine numerische Anpassung nach Gleichung 2.25 durchgeführt werden, um Informationen über die Ladungsträgertemperatur und die -mobilität zu erhalten. Ein typisches Ergebnis einer solchen Anpassung inklusive der korrespondierenden Messpunkte ist in Abbildung A.1 c gezeigt. Das oszillatorische Signal aus Abbildung A.1 b wurde verwendet um über ein Landau-Niveau-Diagramm und eine FFT Informationen über die Ladungsträgerdichte und Berry's Phase zu erhalten. Die HEM wurden analog ausgewertet (siehe Abbildung A.1 d – f), lediglich mussten die Messwerte nicht integriert werden.

A.2 Messprogramm

Zur Kontrolle des sub-THz-Spektrometers wurde eine Kontrollsoftware in LabVIEW geschrieben. Während der größte Teil dieses Programmes bereits in der Diplomarbeit des Autors entwickelt wurde [3], wurde das Programm in dieser Arbeit geringfügig erweitert (z. B. durch die Ansteuerung eines Einkristallprobenhalters, welcher die Probe im Magnetfeld rotieren kann). Die Software bietet eine einfache und intuitive Benutzeroberfläche, um die wichtigsten Funktionen des Spektrometers zu kontrollieren. Messungen können skriptbasiert automatisiert werden. Messparameter, Kommentare und Messdaten werden automatisch in einer Datei gespeichert, was den Aufwand für eine separate Protokollierung von Messungen drastisch reduziert und die Verfügbarkeit von Metadaten erheblich verbessert. Während einer Messung werden permanent Statusdaten des Spektrometers, wie kryogene Füllstände oder der Status der Stromversorgung ausgewertet, um im Störfall das Spektrometer und den Magneten in einen sicheren Zustand zu bringen. Nutzer werden über unerwartete Unterbrechungen via E-Mail unterrichtet. Dank der Sicherheitsvorkehrungen sind unbeaufsichtigte Messungen möglich.

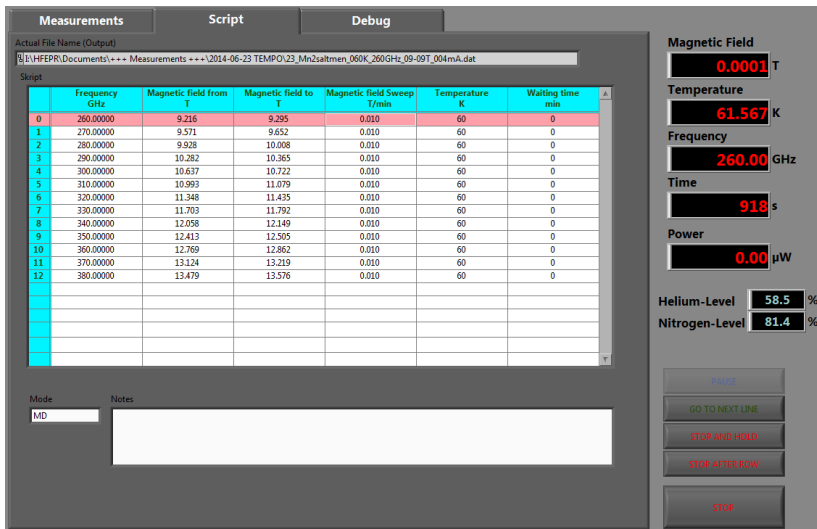
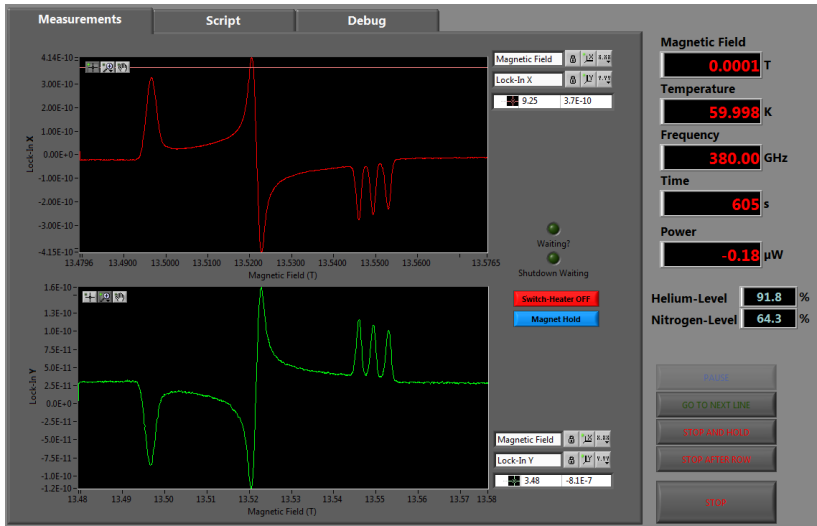


Abbildung A.2: Aus [3]. Oben: „Measurements“-Registerkarte des Spektrometer-Messprogrammes. Hier werden die gemessenen Spektren angezeigt. Es stehen verschiedene Zoom-Möglichkeiten zur Verfügung, um das Spektrum eingehend zu untersuchen. Es werden sowohl der X- als auch der Y- Kanal des Lock-In-Verstärkers angezeigt. Weiterhin wird der Zustand des Magneten und der des „Switch-Heaters“ dargestellt, da diese sicherheitskritisch sind. Unten: „Script“-Registerkarte. Neben der aktuellen Messung wird das verwendete Skript angezeigt. Außerdem können für die laufende Messung Kommentare verfasst werden, welche nach Abschluss der Messung in die entsprechende Messdatei geschrieben werden.

Die „Debug“-Registerkarte liefert verschiedene Programmzustände und ist nur für den Programmierer im Simulationsmodus verfügbar.

Unabhängig von der Registerkarte werden die wichtigsten Messparameter wie beispielsweise das Magnetfeld angezeigt. Außerdem bestehen diverse Kontrollmöglichkeiten, wie beispielsweise die Möglichkeit die aktuelle Messung zu beenden und zur nächsten zu Wechseln oder das Programm zu beenden.