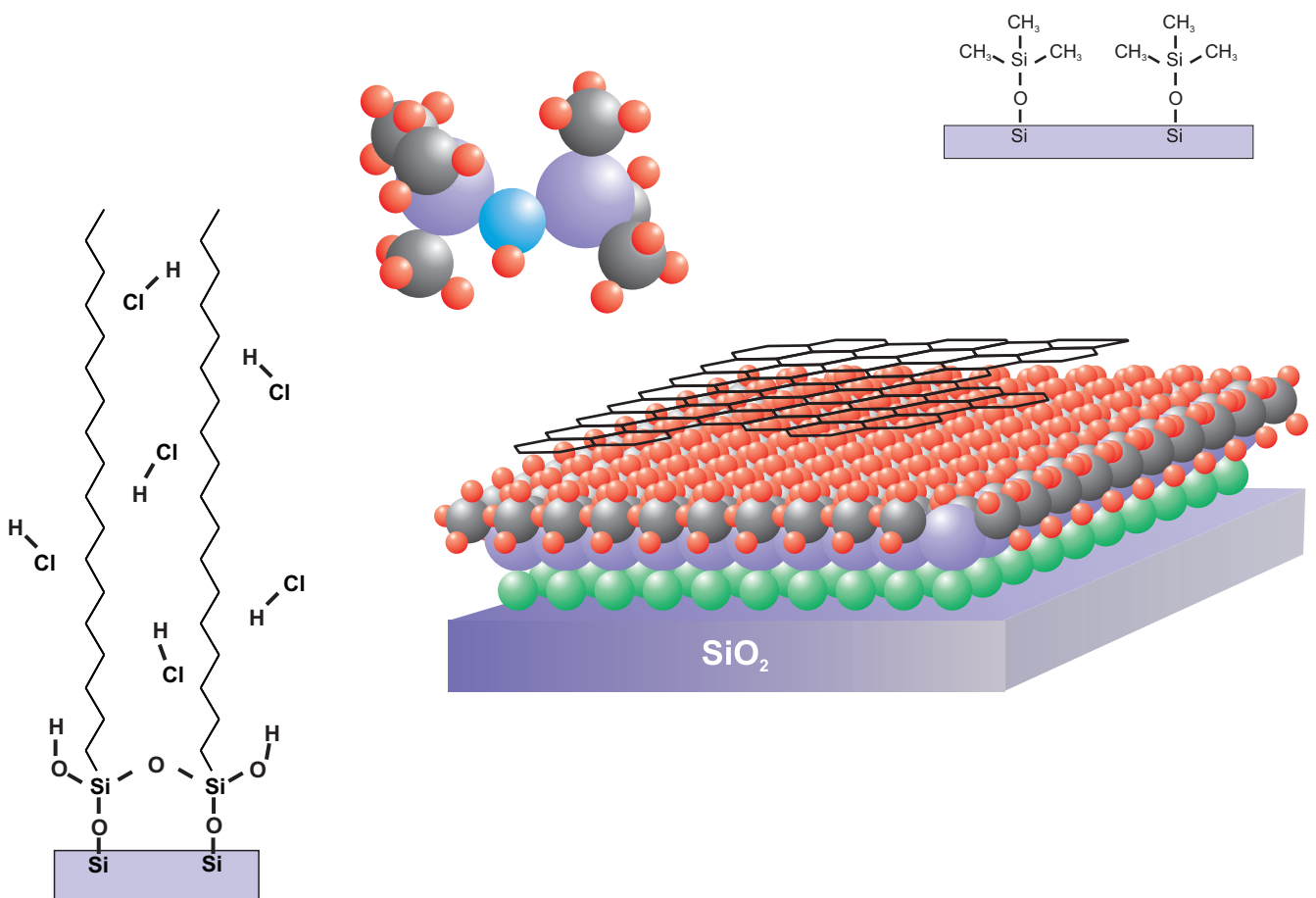




# Untersuchung der 2D Transporteigenschaften von Graphen auf hydrophobem Substrat



**Myrsini Lafkioti**

Max Planck Institut für Festkörperforschung

Stuttgart, 2011



# Untersuchung der 2D Transporteigenschaften von Graphen auf hydrophobem Substrat

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

vorgelegt von

Myrsini Lafkioti

aus Cholargos Attikis, Griechenland

Hauptberichter: Prof. Dr. K. von Klitzing

Mitberichter: Prof. Dr. J. Wrachtrup

Tag der Einreichung: 15.08.2011

Tag der Prüfung: 27.10.2011

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart

2011



# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen:

2D	zweidimensional
2DEG	zweidimensionales Elektronengas
2DES	zweidimensionales Elektronensystem
ARPES	angular resolved photoelectrospectroscopy
CVD	chemical vapor deposition
FQHE	fraktioneller Quanten-Hall-Effekt
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite
OTS	Octadecyltrichlorosilan
QHE	Quanten-Hall-Effekt
RT	Raumtemperatur
STM	scanning tunneling microscopy
UHV	Ultrahochvakuum

## Symbole:

$\vec{a}_i$	Gittervektor
$a_g, a$	Gitterkonstante von Graphen
B	Magnetfeld
C	optischer Kontrast von Graphen
$c_F$	Fermigeschwindigkeit in Graphen
D	Zustandsdichte
$d_z$	Ausbreitung des 2DEGs in z-Richtung
e	1,60217733 E-19 C; Elektronenladung
E	Energie
$E_n$	Energie des n-ten Landauniveaus
$\hbar$	1,05457266 E-34 Js; Plancksches Wirkungsquantum
$I(n_i)$	Intensität des reflektierten Lichts
K, K'	Diracpunkte im Impulsraum
$k, \vec{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}$	Impuls
$l_B$	magnetische Länge
l	Länge der Hall-Bar
M, $\Gamma$ , K	Punkte im k-Raum

$m_{\text{eff}}$	effektive Masse
$n$	Ladungsträgerdichte
$n_i$	Brechungsindex der Schicht $i$
$\vec{v}$	Geschwindigkeit
$R$	Widerstand
$r_i$	Fresnelkonstanten
$w$	Breite der Hall-Bar
$\gamma, \gamma'$	Hoppingenergie zum nächsten und übernächsten Nachbarn
$\mu$	Mobilität
$\mu_c$	chemisches Potential
$\nu$	Füllfaktor
$\rho_{xx}$	Diagonalelement des Widerstandstensors
$\rho_{xy}$	Nebenelement des Widerstandstensors
$\sigma_{xx}$	Diagonalelement des Leitfähigkeitstensors
$\sigma_{xy}$	Nebenelement des Leitfähigkeitstensors
$\Phi_i$	Phasenverschiebung vom Weg $i$
$\Psi_{A,B}$	Wellenfunktionen der Untergitter A, B; Darstellung des Pseudospins

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Vom Graphit und anderen Kohlenstoffmodifikationen . . . . .	11
2.1.1	Graphen, warum ein zweidimensionaler Kristall existiert. . . . .	13
2.2	Die Bandstruktur von Graphen . . . . .	15
2.3	Die Folgen der linearen Dispersion . . . . .	19
2.3.1	Graphen und herkömmliche 2DES. Ein Vergleich. . . . .	20
2.4	Transport in Graphen . . . . .	23
2.4.1	Der Feldeffekt . . . . .	23
2.4.2	Magnetotransport. Der QHE in Graphen . . . . .	25
2.4.3	Ganzzahliger QHE . . . . .	25
2.4.4	Der fraktionelle QHE . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>31</b>
3.1	Die Herstellung von Graphen. . . . .	31
3.1.1	Mikromechanisches Spalten von HOPG . . . . .	31
3.1.2	Weitere Methoden der Graphenherstellung . . . . .	33
3.2	Die optische Identifizierung von Graphenmonolagen. . . . .	34
3.3	Ramanspektroskopie . . . . .	37
3.4	Struktur und Kontakte . . . . .	39
3.4.1	Die Probenstrukturierung . . . . .	39
3.4.2	Die Kontaktierung . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Graphen auf hydrophobem Substrat</b>	<b>45</b>
4.1	Die Präparation der hydrophoben Schichten . . . . .	45
4.2	Einfluss von Dotierung und Substrat auf Graphen . . . . .	50
4.3	Feldeffekt von Graphen auf hydrophoben Schichten . . . . .	56
4.3.1	Graphen auf OTS . . . . .	56

4.3.2	Graphen auf HMDS . . . . .	60
4.4	Inhomogenität der Ladungsträgerkonzentration in Graphen auf hydrophobem Substrat . . . . .	65
4.5	Sublinearität des Feldeffektes . . . . .	68
4.6	QHE in Graphen auf hydrophobem Substrat . . . . .	70
4.7	Gepulste QHE Messungen . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>



# 1 Einleitung

Graphit ist ein Material, welches seit Jahrzehnten sowohl theoretisch als auch experimentell erforscht und auch in der Industrie eingesetzt wird. Als Teil von Kugellagern fungiert es z. B. auch als Schmierstoff. Dies ist nur möglich wegen der hohen Anisotropie der Bindung im Kristall. Genauso funktioniert der überall verbreitete Bleistift, d.h. innerhalb einer Graphitlage ist die Bindung sehr stark, senkrecht zueinander sind die Lagen allerdings nur durch Van-der-Waals Kräfte gebunden und deshalb sehr einfach zu separieren. Eine einzelne Graphitlage, das Graphen, wurde schon sehr früh theoretisch untersucht [Wal47]. Als zweidimensionaler Kristall kann es allerdings theoretisch betrachtet nicht existieren, weil die harmonische Näherung der Gitterschwingungen divergierende Amplituden vorhersagt [Mer68, Pei34, Pei35]. Demnach würde ein zweidimensionaler Kristall bei  $T > 0$  K schmelzen. Trotzdem konnte Graphen im Jahre 2004 von Novoselov et al. isoliert werden [Nov04, Nov05]. Dies wird auf die Eigenwelligkeit des Graphens bei  $T > 0$  K zurückgeführt [Nel87, Dou92, Mey07]. Somit lag ein neuartiges, zweidimensionales Elektronengas (2DEG) vor, dass die Elektronen sehr viel stärker eingrenzt als bisherige 2DEGe, die in Grenzschichten existieren und somit eine höhere Ausbreitung in z-Richtung aufweisen. Die Ausdehnung einer Graphenschicht beträgt nämlich nur ein Kohlenstoffatom. Dieses neue Elektronengas bot nicht nur einen 2D Charakter, sondern wies auch weitere interessante Eigenschaften auf. Durch die Bienenwabenstruktur der Anordnung der C-Atome entsteht eine lineare Dispersion am Berührungspunkt von Valenz- und Leitungsband, die die Elektronen sich wie masselose Diracfermionen verhalten lässt. So ist durchaus eine Analogie zur Hochenergie- und Teilchenphysik zu erkennen, die durch viele theoretische und experimentelle Studien untersucht worden ist [Che06, 07, Fal07, Cas09, Bee08, Gui08, Kat06, You09, Shy08].

Die Zweidimensionalität des Graphens wurde durch Messung des ganzzahligen Quanten-Hall-Effekts (QHE) bestätigt. Wegen der hohen Zyklotronenergie wird der ganzzahlige QHE sogar bei Raumtemperatur (RT) beobachtet [Nov05a, Nov07, Gus05]. Nicht nur diese Eigenschaften des Graphens, sondern auch die leichte Zugänglichkeit, da es im Gegensatz zu 2DEGe in Grenzflächen an der Oberfläche

liegt, eröffnen neue Möglichkeiten, z. B. im Bereich der Manipulation der Probe und der Einstellbarkeit der Ladungsträgerdichte. Diese kann durch eine Gateelektrode nach Belieben eingestellt werden (innerhalb der Durchschlagsgrenze der isolierenden Schicht) sowohl im Bereich der Elektronen- als auch der Lochleitung durch Anlegen von respektive positiver bzw. negativer Spannungen. Dies führt allerdings nicht nur zu Vorteilen. Durch den freien Zugang zum 2DEG nimmt die Umwelt direkten Einfluss auf das Graphen und lässt so ungewollte Effekte entstehen.

Zu diesen Effekten zählen ungewollte Dotierung, Asymmetrieffekte der Probe und Unordnung, meistens verursacht durch Prozessierungsresidua und Adsorbate an der Probe, sowie Wechselwirkung mit dem Substrat [Ish07, Lee08, Weh09, Weh08]. Es gab verschiedene Ansätze zur Beseitigung dieser Effekte wie freihängendes Graphen in Kombination mit Ausheizen der Probe durch Anlegen hoher Ströme [Bol08, Du08]. Durch diese Maßnahmen wird der Einfluss des Substrats eliminiert und Prozessierungsrückstände mit Hilfe des Ausheizens beseitigt. Dadurch entstehen Proben mit niedriger Dotierung sowie sehr hohen Mobilitäten. Ein anderer Ansatz ist das Aufbringen von Graphen auf atomar flache Substrate wie BN oder Glimmer (Mica) um dabei Unordnung durch die Defekte und Morphologie des üblichen  $\text{SiO}_2$  Substrates zu umgehen [Dea10, Chu09]. Die Präparation solcher hochwertiger Proben gestaltet sich allerdings sehr aufwendig und ist mit einem höheren Probenverlust verbunden. Bei freihängenden Proben ist die zu erzielende Ladungsträgerdichte durch das Durchbiegen der Probe beschränkt und bei BN besteht die Möglichkeit der Interaktion des 2DEGs mit den Orbitalen des Substrats.

In dieser Arbeit wird nun zum ersten Mal ein weiterer Ansatz zur Modifizierung der Umgebung von Graphen angewendet; die aktive Manipulation des Graphens durch funktionalisierte Substrate. Hierbei wird das  $\text{SiO}_2$  mit einer sich selbstorganisierenden hydrophoben Schicht bezogen und darauf das Graphen deponiert. Diese bietet folgende Vorteile:

- Der hydrophile Charakter des Substrats und die sich dadurch ergebende Dotierung und Streuung im Graphen wird ausgeschlossen.
- Die Dotierung durch neue Adsorbate z. B. an den Rändern wird verhindert.
- Der Einfluss von Defekten an der Oberfläche wird vermindert, indem eine inerte hydrophobe und chemisch definierte Schicht dem Graphen zugewandt ist.

Im Rahmen der folgenden Studie wird der Einfluss des hydrophoben Substrats auf

die elektronischen Eigenschaften des Graphens untersucht. Nach einer kurzen theoretischen Einführung wird die Präparation der verwendeten Proben vorgestellt. Anschließend wird der Einfluß des hydrophoben Substrats auf Graphen mittels Transportmessungen in Atmosphäre und Magnetotransportmessungen bei tiefen Temperaturen untersucht. Dabei wird der mögliche Einfluß auf den QHE sowie die Auswirkungen auf Dotierung und Hystereseeffekte im Feldeffekt und Homogenität der Ladungsträgerdichte studiert. Zudem wird gezeigt, dass Proben auf hydrophobem Substrat eine entscheidend niedrigere Dichte von kurzreichweitigen Streuern sowie reduzierte Kleinwinkelstreuung besitzen können als bisher gezeigte Proben. Ihr Einfluss wurde zusätzlich im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von V. Krstic (Trinity College Dublin) durch Messungen in hohen gepulsten Magnetfeldern und hohen Ladungsträgerdichten untersucht.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird Graphen als Baustein der bekannten Kohlenstoffmodifikationen vorgestellt und seine wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt. Ausgehend von schon im Vorfeld bekannten Kohlenstoffmodifikationen gelangen wir zur Beschreibung der strukturellen Eigenschaften von Graphen. Anschließend wird seine Bedeutung als neuartiges zweidimensionales Elektronensystem (2DES) erläutert. Zudem wird die Bandstruktur als direkte Folge der Kristallstruktur diskutiert und wie sich diese in das Verhalten der Elektronen in Graphen manifestiert. Besonders der Grenzfall kleiner Energien und die dabei auftretenden, für Graphen charakteristischen, masselosen Dirac-Fermionen werden im zweiten Abschnitt behandelt, wie auch die massiven Fermionen und wie sie aus der Struktur von Graphen Bilagen resultieren, angesprochen.

### 2.1 Vom Graphit und anderen Kohlenstoffmodifikationen

Kohlenstoff kann als Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit einer Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$  verschiedene Bindungshybridisierungen realisieren [Car95]. Dies führt zu einer großen Variabilität und dadurch Komplexität der möglichen Kohlenstoffverbindungen, wie es z.B. an der Gesamtheit der organischen Chemie erkennbar ist. Die bekanntesten in der Natur vorkommenden Modifikationen sind Ruß aus amorphem Kohlenstoff, Diamant und Graphit. Sehr eindrucksvolle Vertreter sind Kohlenstoffnanoröhren, die durch ihre Proportionen mit Verhältnissen von Durchmesser zu Länge von bis zu  $\sim 10^6$ , eindimensionale Eigenschaften besitzen wie z.B. ihre Zustandsdichte ( $D(E) \sim 1/\sqrt{E}$ ) [Lij91, Xio06]. Bedeutend sind auch Fullerene, Makromoleküle aus Kohlenstoff, die Kugeln bilden (was auch zu dem Namen "Bucky Balls" führte) und physikalische Eigenschaften aufweisen, die der Nulldimensionalität entsprechen, z.B. diskrete elektronische Zustände [Kro85/93]. Das wohl bekannteste Beispiel dieser Moleküle ist das  $C_{60}$ , das auch in Abb. 2.1 zu

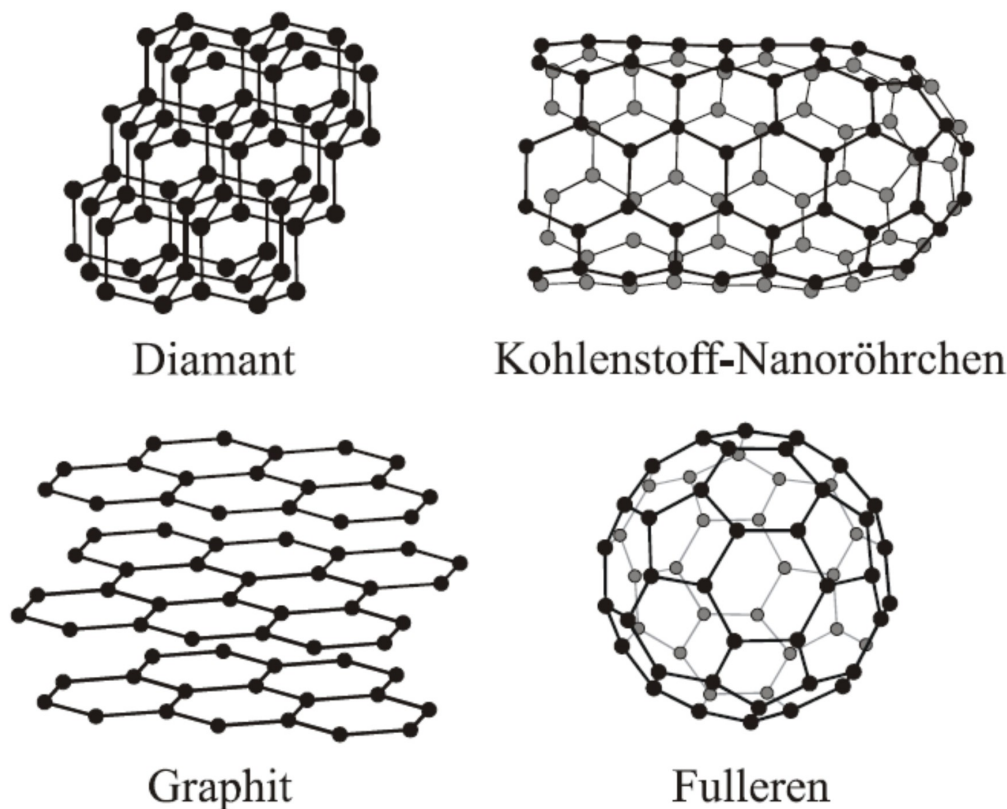


Abbildung 2.1: Kohlenstoffmodifikationen: Diamant mit  $sp^3$ -Hybridisierung, Graphit, aufgebaut aus Graphenlagen ( $sp^2$ -hybridisiert), Kohlenstoffnanoröhrchen ( $sp^2$ -hybridisiert) und das Fulleren  $C_{60}$  ( $sp^2$ -hybridisiert). [Gei07]

sehen ist.

Die kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs, des Diamanten und Graphits unterscheiden sich hauptsächlich durch den Bindungszustand voneinander. Im Diamant sind alle vier Elektronen kovalent im Tetraeder gebunden, es liegt eine  $sp^3$  Hybridisierung vor. Im Graphit bildet sich hingegen eine  $sp^2$  Hybridisierung. In der Ebene sind drei Elektronen in planare  $\sigma$ -Bindungen gebunden und bilden somit eine hexagonale Struktur. Das vierte Elektron ist im  $p_z$ -Orbital senkrecht zur Ebene delokalisiert und verursacht die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung, die die Ebenen bei einem Ebenenabstand im hexagonalen Graphit von  $3,35 \text{ \AA}$  untereinander zusammenhält [Pie93]. Graphit selbst kommt in zwei verschiedene Konfigurationen vor, der metastabile rhomboedrische Graphit weist eine ABC Schichtung auf und geht oberhalb von  $1300^\circ\text{C}$  in den hexagonalen Graphit über, der eine ABAB Schichtung aufweist. Letzterer stellt die stabilste Form dar, da auch Diamant un-

ter Luftausschluss bei 1500°C in diese Konfiguration übergeht, die erst bei 3800°C sublimiert [Man68, Kin88].

Die räumliche Anisotropie der Bindungszustände im Graphit hat eine hohe Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften des Systems zur Folge, wie z.B. thermische und elektronische Leitfähigkeit oder mechanische Eigenschaften, die auch für die Extraktion von Graphen [Gei07] aus Graphit von immenser Bedeutung ist. In dieser Arbeit wurde Graphen von highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) abgespalten. HOPG wird durch Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (z.B. aus Methan) und anschließender Graphitierung bei bis zu 3400° C unter hohem Druck hergestellt. In HOPG sind die einzelnen Kristallebenen überaus parallel zueinander, weshalb es in der Röntgenstreuung als Monochromator verwendet wird. Dies sagt trotzdem nichts über die Größe und Ausrichtung der einzelnen Kristallite innerhalb der Graphenebenen aus. Diese können beliebig gegeneinander verdreht sein, was HOPG deutlich von einem Graphiteinkristall unterscheidet. Es sollte aufgrund seiner Herstellung eine hohe Reinheit aufweisen, allerdings spezifizieren die Hersteller nur den Grad der Parallelität der Gitterebenen und nicht die Verunreinigungskonzentration. Deutliche Abweichungen zwischen verschiedenen HOPG-Fabrikaten sind daher durchaus möglich.

### 2.1.1 Graphen, warum ein zweidimensionaler Kristall existiert.

Graphen ist die Bezeichnung für zweidimensionale, hexagonale Kohlenstoffkristalle, aufgebaut analog zu einzelnen Graphitschichten. Es wurde zum ersten Mal in der Theorie verwendet, um den Aufbau und die elektronischen Eigenschaften komplexer, aus Kohlenstoff bestehender Materialien beschreiben zu können, wie Graphit, Kohlenstoffnanoröhren und Fullereene. Durch Stapeln der Schichten erhält man das dreidimensionale Graphit, durch Aufrollen die gestreckten Kohlenstoffnanoröhren und durch Einfügen von Fünfecken und anschließendes Zusammenballen die kugelförmigen Fullereene.

Obwohl als Baustein des Graphits schon seit den 50er Jahren in der theoretischen Physik umfassend behandelt, wurde freistehendes Graphen wegen seiner Zweidimensionalität als nicht existent vorausgesetzt, da strikt zweidimensionale Strukturen nach dem Mermin-Wagner Theorem thermodynamisch nicht stabil sein können [Lan37, Lan80, Mer68, Pei34, Pei35]. Die Beschreibung des Phononenspektrums eines Kristalls, die sich durch die harmonische Näherung ergibt, besagt, dass sobald die Schwingungsamplitude im Kristall die Gitterkonstante überschreitet, die-

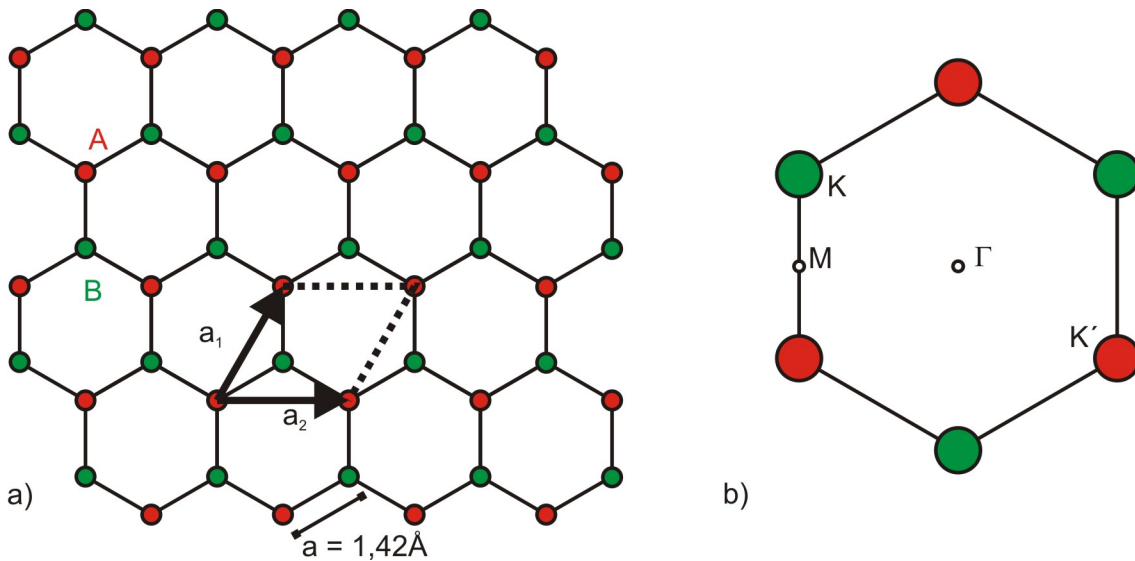


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Graphen. a) Darstellung des hexagonalen Gitters bestehend aus zwei trigonalen Untergittern A (zugehörige Kohlenstoffatome rot dargestellt) und B (zugehörige Kohlenstoffatome grün dargestellt), die um die Bindungslänge  $a = 1,42 \text{ \AA}$  gegeneinander verschoben sind. Die Einheitszelle enthält jeweils ein Kohlenstoffatom aus jedem Untergitter und wird von den Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  definiert. b) Darstellung des hexagonalen Gitters im reziproken Raum mit den Untergittern K und K'.

ser seinen Schmelzpunkt erreicht. In einem zweidimensionalen System divergiert die Schwingungsamplitude schon bei kleinen Temperaturen, was zur thermodynamischen Instabilität und damit zum Ausschluss der Existenz solcher Systeme führt.

Im Jahre 2004 wurde trotz dieser Voraussage Graphen von Novoselov et al. [Nov04] isoliert, dies wurde erst möglich durch die Hilfenahme eines Substrats wie  $\text{SiO}_2$ . Dadurch ist das isolierte Graphen nicht freistehend und deswegen auch nicht strikt zweidimensional. Vom Substrat entkoppeltes Graphen kann durch Faltenbildung („rippling“ in die dritte Dimension) einen stabilen Zustand erreichen. Berücksichtigt man diese Wellenstruktur treten nichtlineare Kopplungsphänomene im Phononenspektrum auf und gewähren Stabilität bis zu einer gewissen Temperatur [Nel87, Dou92]. Die Ausdehnung der Wellenstruktur in Graphen wurde mittels Elektronenbeugung nachgewiesen und auch durch scanning tunneling microscopy (STM) Untersuchungen gezeigt. Die Amplitude der Wellenstruktur erreicht  $\sim 1 \text{ nm}$ , wobei sich eine Ausbuchtung über  $5 \text{ nm}$  bis  $10 \text{ nm}$  ausdehnt. Dadurch werden auch die Transporteigenschaften des Graphens beeinflusst [Mey07, Ger09, Mor06, Gui08].

Im Graphen sind die Kohlenstoffatome in einer hexagonalen Honigwabenstruktur



angeordnet [Slo58]. Betrachtet man die Translationssymmetrie des Gitters erkennt man, dass es aus zwei äquivalenten trigonalen Untergittern A und B besteht. Die Untergitter sind um die Bindungslänge  $a = 1,42 \text{ \AA}$  gegeneinander verschoben. Die zweiatomige Einheitszelle wird durch die zwei Gittervektoren  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}, 3)$  und  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3}, 3)$  mit einer Gitterkonstanten  $a_g = 2,46 \text{ \AA}$  definiert und enthält jeweils ein Atom aus beiden Untergittern. Die Gittervektoren zeigen dabei auf die jeweils übernächsten Nachbarn [Kin88, Man68].

Betrachtet man das Gitter im reziproken Raum stellt man fest, dass es dem Gitter im realen Raum um  $30^\circ$  gedreht entspricht. Die sechs Punkte auf dem Rand der ersten Brillouin-Zone sind wie im Realraum zwei Untergittern zugeordnet. Die Punkte K und K' sind demnach äquivalent aber wie die Untergitter im Realraum nicht ineinander durch die Gittervektoren zu verbinden. Dadurch entsteht eine zusätzliche Quantenzahl, die Valley-Quantenzahl, auch Pseudospin genannt, und damit eine weitere Entartung im Energiespektrum  $E(K)=E(K')$ .

Die  $sp^2$ -hybridisierten  $2s$ -  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitale bilden planare  $\sigma$ -Bindungen zu den drei nächsten Kohlenstoffatomen mit einer Bindungslänge von  $a=1,42 \text{ \AA}$ . Die dadurch gefüllte Schale des  $\sigma$ - Bands verursacht die große Stabilität der Graphenmembran. Durch Überlapp mit den Orbitalen der benachbarten Atome bilden die in die Bindung nicht einbezogenen  $p_z$ -Orbitale ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem aus, indem sich die Elektronen frei bewegen können. Diese delokalisierte Schicht stellt ein 2DES dar, das in seiner Ausdehnung von  $d=3,35 \text{ \AA}$  die bisher bekannten 2DES deutlich unterbietet. Zum Vergleich, die Ausdehnung in  $z$ -Richtung eines 2DES, das sich an der Grenzfläche einer Heterostruktur bildet, beträgt  $d\sim 100 \text{ \AA}$ .

Zudem sind in Graphen Effekte wie z.B. der QHE viel robuster und im Fall des integralen QHE sogar bei Raumtemperatur zu beobachten [Nov07], was auf die hohe Zyklotronenergie zurückzuführen ist. Zu der Robustheit der Quantenphänomene kommt auch die freie Zugänglichkeit des 2DES, da es sich auf der Oberfläche befindet. Dies liefert neue Möglichkeiten, wie z.B. Sensoranwendungen und Untersuchungen mittels oberflächensensitiver Verfahren, gleichzeitig erhöht es aber die Sensibilität auf Verunreinigungen aus der Luft oder dem Präparationsprozess.

## 2.2 Die Bandstruktur von Graphen

Wie oben erwähnt sind die Bindungsverhältnisse im Graphen derart gegeben, dass die entstandene  $\sigma$ -Schale gefüllt ist und eine ausreichend große Bandlücke zum delokalisierten  $\pi$ -Bindungssystem besitzt. Deswegen findet der elektronische Transport

ausschließlich durch das  $\pi$ - Band statt. Die hexagonale Struktur des Gitters ermöglicht eine Berechnung der elektronischen Dispersion mit einem Minimum von Vereinfachungen durch das tight-binding Modell [Wal47, Rei02]. Unter Einschränkung auf das Hopping auf nächste und übernächste Nachbarn erhält man folgende Bandstruktur für eine Graphenmonolage

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm\gamma\sqrt{3 + f(\vec{k})} - \gamma'f(\vec{k}) \quad (2.1)$$

Wobei  $\gamma \approx 2,7 \text{ eV}$  und in erster Näherung  $\gamma' = 0 \text{ eV}$  die Energien für Hopping zum nächsten, und damit ins andere Untergitter, bzw. übernächsten Nachbarn innerhalb des gleichen Untergitters angeben [Cas09]. Die Annahme  $\gamma' = 0 \text{ eV}$  geht von einer Symmetrie zwischen Valenz und Leitungsband aus. Ab initio Rechnungen gehen von  $0,02\gamma \leq \gamma' \leq 0,2\gamma$  aus [Rei02]. Zudem gilt

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(k_x, a) + 4 \cos\left(\frac{k_x}{2}a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \quad (2.2)$$

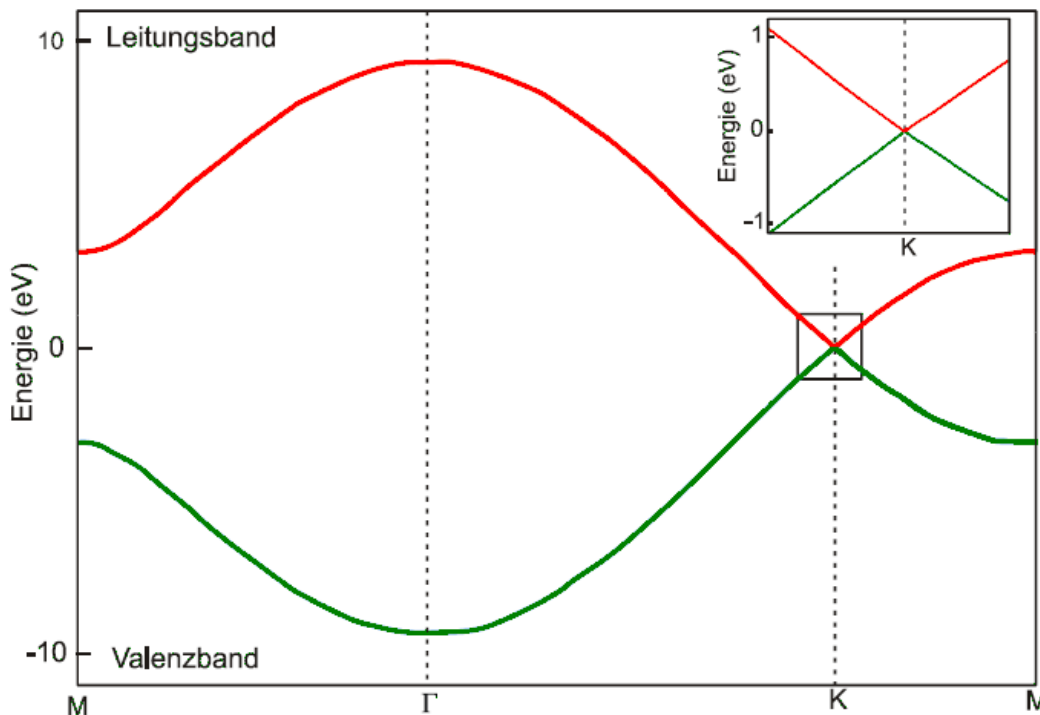


Abbildung 2.3: Bandstruktur einer Graphenmonolage aus der Berechnung durch das tight-binding Modell. Oben rechts eine Vergrößerung des Bereichs um den Diracpunkt für kleine Energien. [Par06]

In Abbildung 2.3 ist die Bandstruktur einer Graphenmonolage aufgezeigt. Man erkennt den Berührungspunkt zwischen Valenz und Leitungsband, d.h. Graphen besitzt eine verschwindende Bandlücke und ist damit als Halbmetall mit nicht vorhandenem Bandüberlapp bzw. auch als „zero-gap“ Halbleiter zu beschreiben. Es gibt jeweils drei solche Berührungspunkte  $K$  und  $K'$  was zu sechs Punkten in der Brillouin-Zone führt (vgl. Abb. 2.2). Eine Bandlücke in Graphen zu erzeugen ist nur durch strukturelle Veränderungen möglich, wie durch Strukturierung in engen Streifen. Dies soll eine Bandlücke, abhängig von der Streifenbreite, erzeugen. [Tri92, Par06]

Die Berührungspunkte  $K$  und  $K'$  werden auch Diracpunkte genannt, da im Bereich kleiner Energien um diese Punkte die Dispersion linear und damit durch die Dirac Gleichung zu beschreiben ist [Zhe02].

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar c_F |\vec{k}| \quad (2.3)$$

Dabei ist  $c_F = 1 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$  die Fermigeschwindigkeit in Graphen, die hauptsächlich von der Hoppingenergie  $\gamma$  abhängt und energie- und impulsunabhängig ist [Sad06]. Die lineare Dispersion, deren Auswirkungen im nächsten Abschnitt betrachtet werden, unterscheidet Graphen deutlich von den meisten Halbleitern, deren Transport durch eine parabolische Dispersion dominiert wird. Die zwei Untergitter sind in den Diracpunkten entartet, was zu einer Vierfachentartung führt, die sich z.B. in der Entartung der Landauniveaus im Quanten-Hall-Effekt zeigt. Diese hebt sich bei höheren Energien außerhalb des linearen Bereichs auf (trigonal warping) [And98].

Der Bandverlauf ändert sich massiv wenn anstelle einer Graphen Monolage eine Doppellage betrachtet wird. Die lineare Dispersion geht durch die Wechselwirkung der beiden Lagen in eine parabolische über. Es entstehen vier Bänder der Untergitter- und Lagezugehörigkeit entsprechend. Der Diracpunkt als Berührungspunkt zwischen Valenz- und Leitungsband bleibt jedoch erhalten. Durch eine Asymmetrie zwischen den einzelnen Lagen, wie z. B. einen elektrischen Feldgradienten senkrecht zur Doppellage, kann eine einstellbare Bandlücke erzeugt werden [Oht06, Min07, Cas07].

Ab einer Dreifachlage entsteht ein Überlapp von Valenz- und Leitungsband, der mit zunehmender Dicke ansteigt und einen Maximalwert von 40 meV bei Graphit erreicht. Dabei entstehen zusätzliche Subbänder in Valenz- und Leitungsband, deren Anzahl direkt von der Anzahl der Graphenlagen abhängig ist [Par06, Pie93, Spa81].

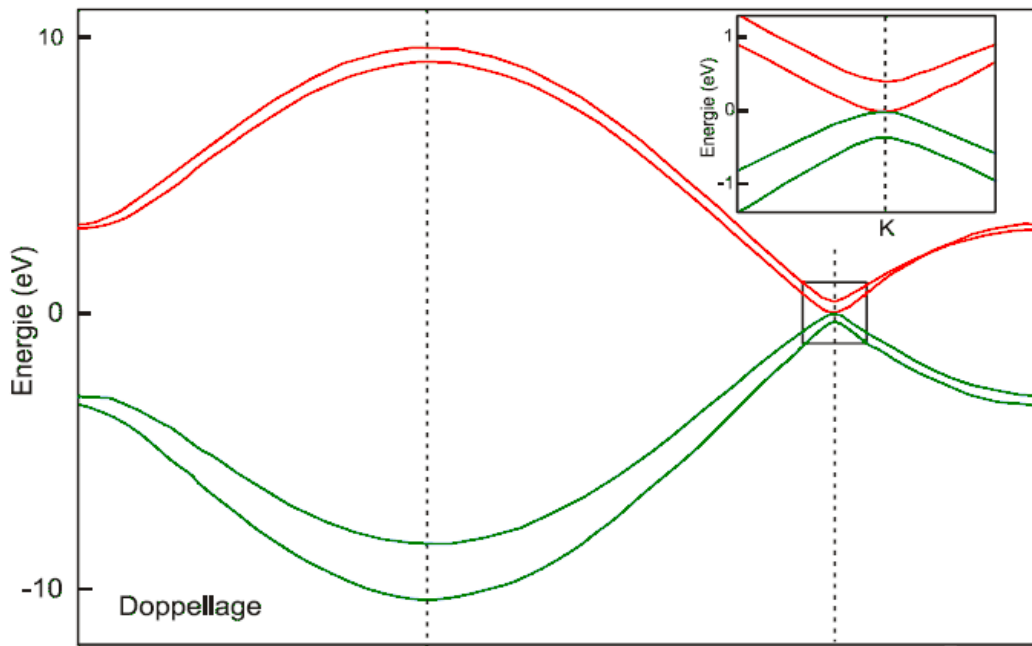


Abbildung 2.4: Die berechnete Bandstruktur einer Graphendoppellage. [Par06]

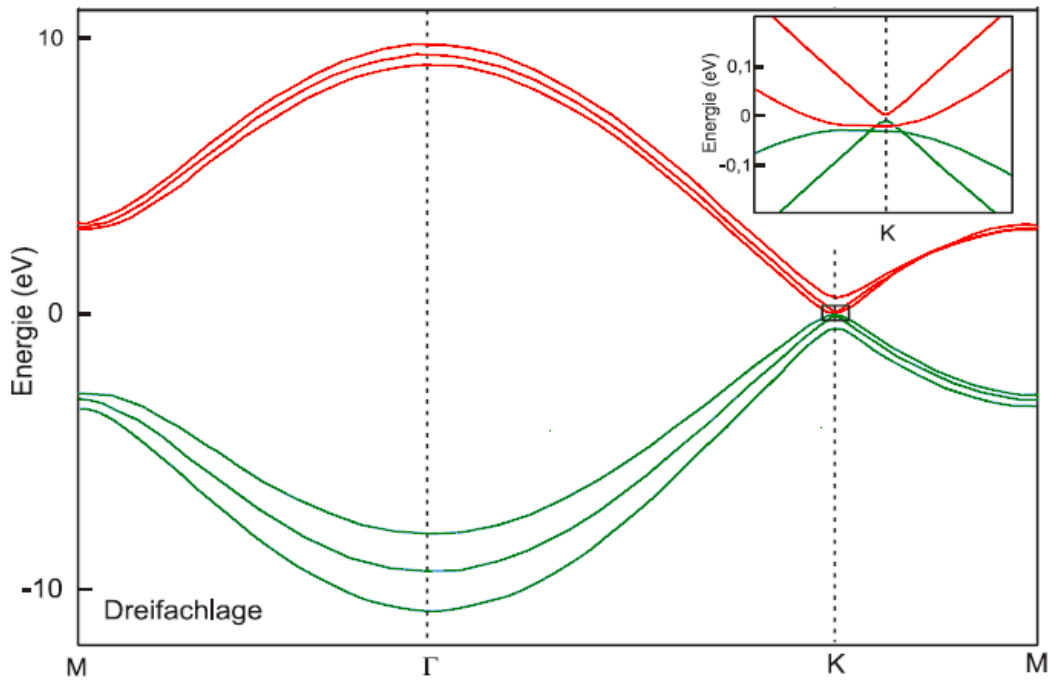


Abbildung 2.5: Die berechnete Bandstruktur einer Graphendreifachlage. [Par06]

## 2.3 Die Folgen der linearen Dispersion

Die durch das hexagonale Gitter entstehende lineare Dispersion in Graphen hat außergewöhnliche Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Materials. Das Verhalten von Elektronen und Löchern unterscheidet sich massiv von anderen bekannten Materialien. Ein großer Effekt ist bei der den Einfluss des Kristallgitters einbeziehenden effektiven Masse, die sich aus der zweiten Ableitung der Dispersion  $E(k)$  bestimmen lässt, zu beobachten. Die Krümmung von  $E(k)$  gibt im parabolischen Fall eine bestimmte effektive Masse vor. Bei der linearen Dispersion allerdings ist die Krümmung Null. Da die effektive Masse durch einen Tensor bestimmt wird und invers proportional zur Krümmung ist, kann sie bei Graphen nicht bestimmt werden. Betrachtet man nun den Hamiltonoperator und die Schrödinger Gleichung des Gesamtsystems, ergibt sich für kleine Energien eine der Dirac Gleichung für masselose relativistische Fermionen [Wac05, Gei07, Kat07] entsprechende Formulierung, mit der Fermigeschwindigkeit  $c_F$  anstelle der Lichtgeschwindigkeit  $c$  (vgl. Gleichungen 2.4 und 2.5). Dies führt zu einer effektiven Masse bzw. Ruhemasse von Null [And05, Sem84].

$$-i\hbar\vec{v} \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$E = m_{eff}c_F^2 \quad (2.5)$$

Wobei  $\Psi_A$  und  $\Psi_B$  die Wellenfunktionen der beiden Untergitter und damit den Pseudospin darstellen. Dieser ist in Graphen für Elektronen parallel, für Löcher antiparallel zum Impuls gekoppelt. So kann man bei Betrachtung der zweidimensionalen Darstellung der Dispersion entlang z.B.  $\vec{k}_x$  die zwei Äste des sich ergebenden Konus den zwei Untergittern zuordnen. Der Konus um den Diracpunkt, der durch die lineare Dispersion in kleinen Energien beschrieben wird, führt zudem dazu, dass bei  $T=0$  K im Diracpunkt die Zustandsdichte Null wird. Die Verbreiterung der Energieniveaus durch  $T \neq 0$  K und Unordnung, z.B. e-h Pfüzen entlang der Probe, verhindert jedoch das vollständige Verschwinden der Zustandsdichte. Diese ist auch nicht konstant wie bei einer parabolischen Dispersion üblich, sondern hängt von Energie und Impuls ab, was z.B. zu nicht äquidistanten Landauniveaus im Magnetfeld führt (vgl. Abschnitt 2.3.1).

### 2.3.1 Graphen und herkömmliche 2DES. Ein Vergleich.

Die lineare Dispersion in Graphen erzeugt eine linear von der Energie abhängige Zustandsdichte, die im Diracpunkt bei  $T=0$  K Null wird [Spa81].

$$D(E) = \frac{|E|}{\pi\hbar v^2} \quad (2.6)$$

Wobei die Vierfachentartung mit berücksichtigt wird. Im herkömmlichen 2DES dagegen resultiert aus der parabolischen Dispersion [Iba02, Kop89]

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

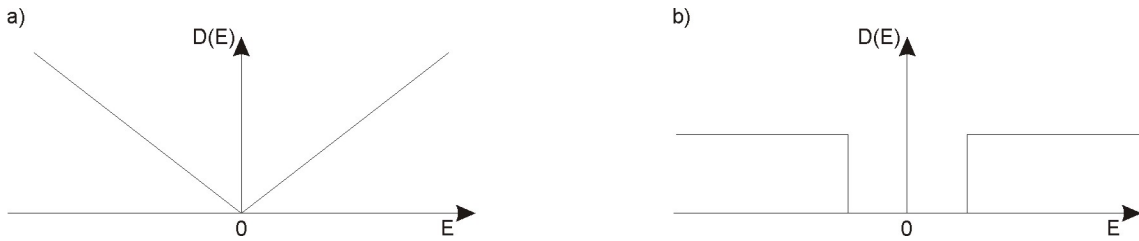


Abbildung 2.6: Zustandsdichte in a) Graphen und b) im herkömmlichen 2DES.

Die Zustandsdichte im Magnetfeld ist genauso betroffen. Legt man ein Magnetfeld senkrecht zur Probe an, spaltet die Zustandsdichte in diskrete Niveaus auf, die Landauniveaus, in welchen die Zustände kondensieren. Die Energie der Elektronen ist demnach nun auch in der zweidimensionalen Ebene gequantelt, wobei die Gesamtzahl der Zustände sich nicht verändert, sie befinden sich nun in den Landauniveaus. Das Landauspektrum eines herkömmlichen zweidimensionalen Systems wie z.B. in Si und GaAs weist gravierende Unterschiede zu dem von Graphen auf. Die parabolische Dispersion und die daraus folgende konstante Zustandsdichte führen zu äquidistanten Landauniveaus gemäß

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{eB}{m_{eff}} \quad (2.7)$$

Wegen der linearen Dispersion und der linear von der Energie abhängenden Zustandsdichte ändert sich das Bild des Landauspektrums in Graphen massiv was sich auch im QHE äußert [Nov05, Gus05, Zha05, Sad06]. Es weist eine Wurzelabhängigkeit auf und auch ein nulltes Landauniveau bei  $E = 0$ . Dieses besteht aus jeweils

zwei Elektron- und zwei Lochzuständen.

$$E_n = \pm c_F \cdot \sqrt{2eB\hbar \cdot |n|} \quad (2.8)$$

Durch dieses Verhalten resultiert eine magnetfeldabhängige Zyklotronmasse und auch eine größere Separation der Landauniveaus als bei einer parabolischen Dispersion. Das ist mitunter an der Steigung der Bandstruktur zu erkennen ( $c_F = 1 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$ ).

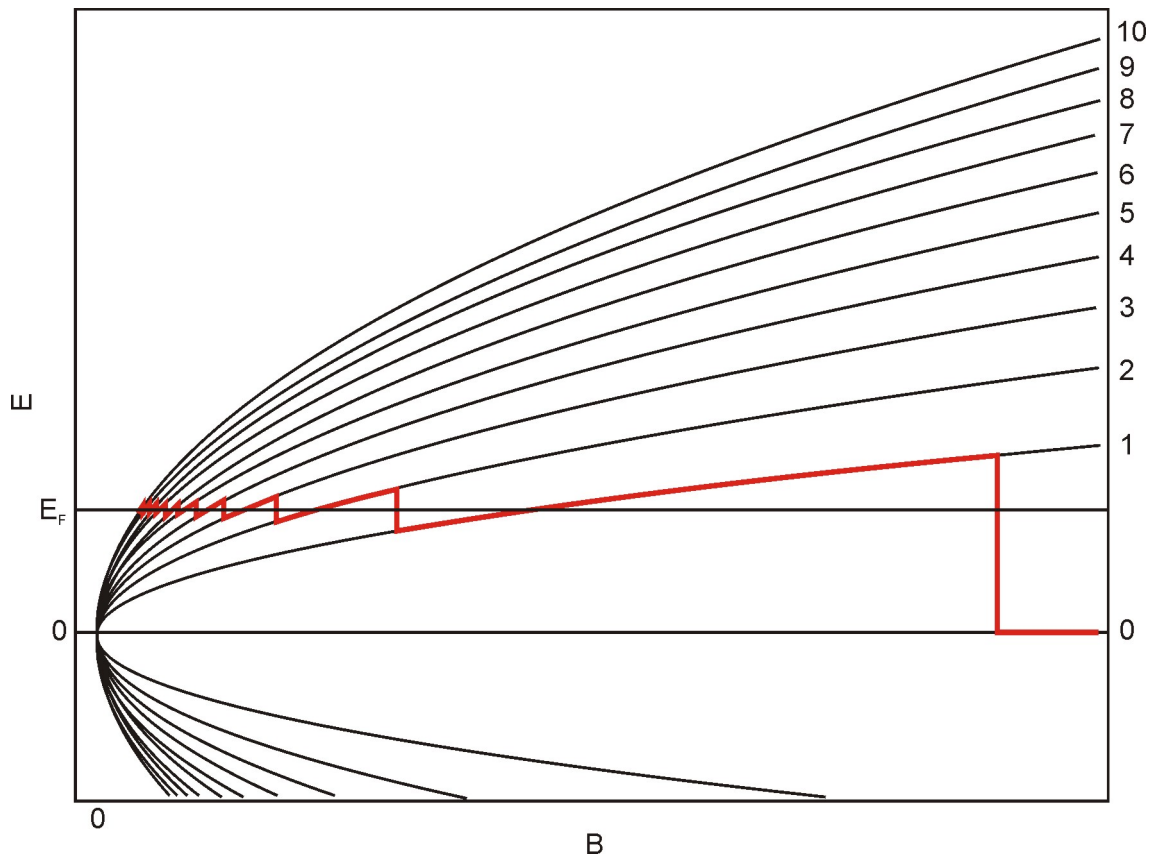


Abbildung 2.7: Landaulevelspektrum einer Graphenmonolage

Der Abstand vom nullten zum ersten Landauniveau entspricht schon bei  $B = 0,5 T$  einer Temperatur von  $T=300 K$ , was deutlich größer ist als beispielsweise bei GaAs/AlGaAs 2DEGn und dazu führt, dass der QHE schon bei Raumtemperatur zu beobachten ist [Nov07].

Bei Graphen Doppellagen zeigt sich ein anderes Bild. Dort ist durch die Wechselwirkung der zwei Lagen eine Rückkehr zur parabolischen Dispersion zu verzeichnen. Wegen der Unterteilung der Struktur in vier Untergittern gibt es eine Abweichung

von dem Landauniveauspektrum in Si oder GaAs 2DEG.

$$E_n = \pm \hbar \frac{eB}{m_{eff}} \sqrt{n(n-1)} \quad | \quad n = 2, 3, 4 \dots \quad (2.9)$$

$$E_1 = E_0 = 0$$

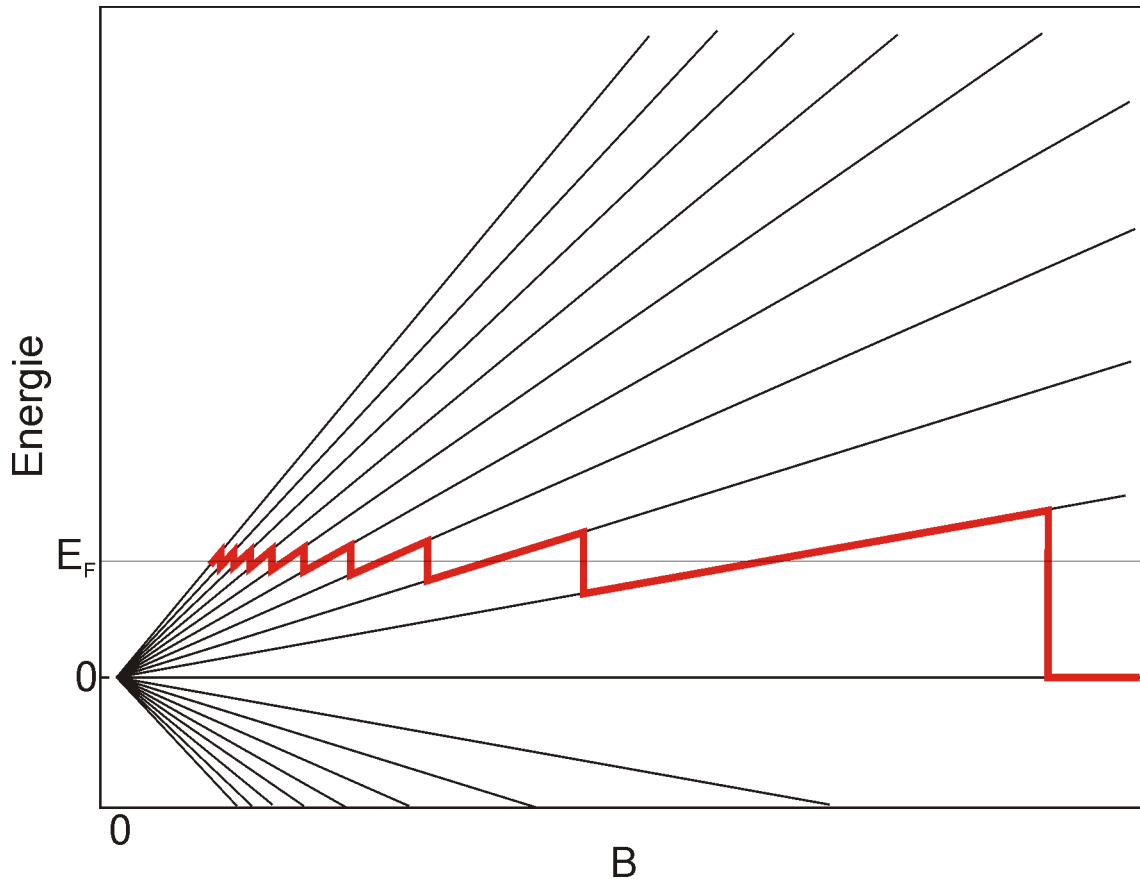


Abbildung 2.8: Landaulevelspektrum einer Graphendoppellage

Wobei die positiven Energien für Elektronen, die negativen für Löcher stehen. Wie bei einer Monolage sind die Niveaus vierfach entartet und besitzen eine zweifache Spin- und Valleyentartung. Bei  $E = 0$  sind Elektronen- und Lochzustände enthalten, und durch das Zusammenfallen der Landauniveaus 0 und 1 entsteht eine achtfache Entartung. Die Landauniveaus in der Doppellage sind den äquidistanten Landau-niveaus in herkömmlichen 2DEGn sehr ähnlich, wenn man vom Abstand zwischen dem nullten und ersten Niveau absieht [Mc06], so dass sich die Graphendoppellage hauptsächlich durch das nullte Landauniveau und der damit fehlenden Energielücke



von z.B. Si 2DEG unterscheidet.

Entsteht allerdings eine Asymmetrie zwischen den zwei Lagen, z.B. durch einen Feldgradienten, wird eine Bandlücke zwischen dem nullten und ersten Landau-niveau erzeugt, deren Ausprägung von der Asymmetrie abhängig ist. Dies kann durch eine angelegte Gatespannung entstehen (wie im letzten Abschnitt erwähnt) [Oht06, Min07, Cas07], die die Bänder zudem auch verformt, so dass die effektive Masse  $m_{eff} = 0,054m_0$  Asymmetrie- bzw. in diesem Fall gatespannungsabhängig ist.

## 2.4 Transport in Graphen

Graphit gehört zu den Halbmetallen [Pie93], da ein geringer Überlapp zwischen Valenz- und Leitungsband besteht (ca. 40 meV) und in Verbindung mit der Form des Valenz- und Leitungsbands zu einer geringen Zustandsdichte am Überlapp führt [Par06]. Mit abnehmender Anzahl der aufeinanderfolgenden Graphenschichten verkleinert sich der Überlapp bis im Extremfall einer einzelnen Graphenschicht sich Valenz- und Leitungsband nur noch berühren. Dies führt zu spezifischen Transporteigenschaften, die im Folgenden betrachtet werden.

### 2.4.1 Der Feldeffekt

Graphen zeigt eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte, einen Feldeffekt. Die Ladungsträgerdichte in der Probe lässt sich durch ein elektrisches Feld einstellen, das von der Gateelektrode ausgeht. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Graphens und der damit verbundenen Abschirmung des elektrischen Felds vom Gate nimmt die Stärke des Feldeffektes mit zunehmender Dicke der Probe ab. Ab einer Dicke von ca. 10 Schichten ist kein Feldeffekt mehr zu erkennen [Nov05].

Durch die verschwindende Bandlücke in Graphen findet ein nahtloser Übergang zwischen Elektron- und Lochleitung in Abhängigkeit der Fermienergie statt. Der Feldeffekt zeigt eindeutig diesen bipolaren Charakter des Materials. Der Widerstand steigt am Neutralitätspunkt um das vier- bis zehnfache, abhängig von der Beschaffenheit der Graphenschicht, und fällt bei Übergang ins Leitungsband und damit zur Elektronleitung wieder stark ab (siehe Abb. 2.9). Durch die fehlende Bandlücke bleibt Graphen auch beim Übergang zwischen Elektron und Lochleitung leitfähig, was dazu führt, dass ein Feldeffekttransistor (FET) aus Graphen durch das Gate nie abgeschaltet werden kann, er besitzt somit keine Pinch Off Spannung. Dies ist

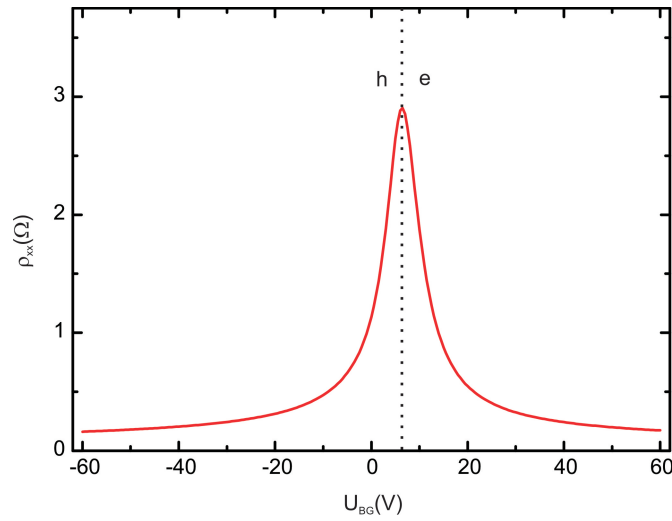


Abbildung 2.9: Feldeffekt einer Graphenmonolage.

keineswegs selbstverständlich, da der Berührungspunkt zwischen Valenz- und Leitungsband ein singulärer Punkt ist. Theoretisch würde die Zustandsdichte auf Null fallen und damit bei  $T=0$  K der Widerstand gegen unendlich streben. Allerdings ist dies aufgrund von  $T>0$  K, wie auch durch die Imperfektion in realen Proben, die durch Wechselwirkung mit dem Substrat oder auch durch Verunreinigungen und Spannungsfelder in der Probe selbst zustande kommt, nicht zu beobachten [Her08]. Da der Berührungspunkt zwischen Valenz- und Leitungsband nur einen Punkt in der Dispersion darstellt ist es durch kleinste Anregung der Elektronen möglich Leitung zu induzieren. Dies stellt sicher, dass immer freie Elektronen bzw. Löcher vorhanden sind. Ob die Fermienergie nun knapp ober- oder unterhalb des Diracpunktes liegt wird in der Probe von den lokalen Begebenheiten bestimmt, was zu nebeneinander existierenden sogenannten e-h-Pfützen führt [Mar08, Che07].

Über die gesamte Graphenmonolage können sich diese Bereiche ausgleichen und so einen „mittleren Neutralitätspunkt“ im Feldeffekt zeigen. In einer perfekten Graphenmonolage bei  $T=0$  K würde daher die Fermienergie im undotierten Fall genau im Diracpunkt liegen. Die Dotierung verschiebt nur die Fermienergie und damit das elektrische Feld bei dem der Neutralitätspunkt erreicht wird. Dabei gleicht die durch die Gateelektrode induzierte Ladungsträgerdichte die Ladungsübertragung durch die Dotierung aus. Bei Betrachtung der Leitfähigkeitskurve kann man diesen Punkt minimaler Leitfähigkeit bestimmen wie in Abb. 2.9 bei einer Spannung von  $U_{BG}=8$  V gezeigt. Die minimale Leitfähigkeit einer Graphenmonolage hängt von den Eigenschaften der Probe bzw. ihrer Qualität ab und ist keineswegs universell

wie in der Literatur behauptet wurde. Sie hängt vielmehr von der Beschaffenheit des Graphens und damit auch von der Potentiallandschaft (e-h-Pfützen) sowie der Probengeometrie ab. Sie lässt sich deshalb auch durch die Probenpräparation stark beeinflussen [Kat07, Nov05n, Kat06, Two06].

Eine ausgeprägte Potentiallandschaft kann auch die Mobilität  $\mu$  der Ladungsträger beschränken. Diese hängt linear mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  der Probe zusammen und wird nach dem Drudemodell zu

$$\mu = \frac{\sigma}{en} = \frac{l}{enRw} \quad (2.10)$$

bestimmt [Dat05], wobei  $n$  die Ladungsträgerdichte in der Probe,  $R$  der gemessene Widerstand,  $e$  die Elektronenladung und  $l$  bzw.  $w$  die Länge und Breite zwischen den verwendeten Kontakten angeben. Allerdings gilt der lineare Zusammenhang nur für Proben mit sehr niedriger Konzentration an kurzreichweitigen Streuern<sup>1</sup>, die über den gesamten Ladungsträgerdichtebereich einen linearen Verlauf zeigen. Dabei ist die Bestimmung der Mobilität über die Steigung der Leitfähigkeitskurve möglich ( $\frac{\partial\sigma}{e\partial n}$ ) [Sche07]. Reale Graphenproben werden dagegen durchaus von kurzreichweitigen Streuern beeinflusst und zeigen deshalb einen sublinearen Verlauf bei höheren Dichten [Nom06, 07, Stau07, Hwa07l], dies schließt die Bestimmung der Mobilität über die Steigung der Leitfähigkeit aus. Im Folgenden wird zur besseren Vergleichbarkeit der Proben mit einem punktuellen Wert bei gleicher Ladungsträgerdichte die Mobilität bestimmt [Hwa07b].

### 2.4.2 Magnetotransport. Der QHE in Graphen

Phänomenologisch äußert sich die Art des Landauspektrums im Magnetotransport, d. h. in QHE Messungen. Im Folgenden werden der QHE [Kli80] und der fraktionelle QHE [Tsu82] in Graphen angesprochen.

### 2.4.3 Ganzzahliger QHE

Betrachtet man eine magnetfeldabhängige Widerstandsmessung an einer Graphenprobe (s. Abb. 2.10), hier an einer in einer Hall-Bar strukturierten Graphenmonolage, kann man zwei verschiedene Verläufe senkrecht  $R_{xy}$  und parallel  $R_{xx}$  zur

<sup>1</sup>Kurzreichweitige Streuer beinhalten Punktdefekte und z. B. geladene Störstellen, deren Einfluss auf die Elektronen räumlich um die Störstelle sehr beschränkt ist. Ein Beispiel für langreichweitige Streuer sind die Wellen (Ripples) im Graphen, die sich über mehrere nm erstrecken und so einen im Raum relativ ausgedehnten Einflussbereich vorweisen können.

Stromrichtung beobachten. Bei niedrigen Magnetfeldern, hier  $B < 0,8$  T, bleibt  $R_{xx}$  relativ konstant und  $R_{xy}$  steigt linear mit dem Magnetfeld an. In diesem Bereich beobachtet man noch den Halleffekt im Graphen.

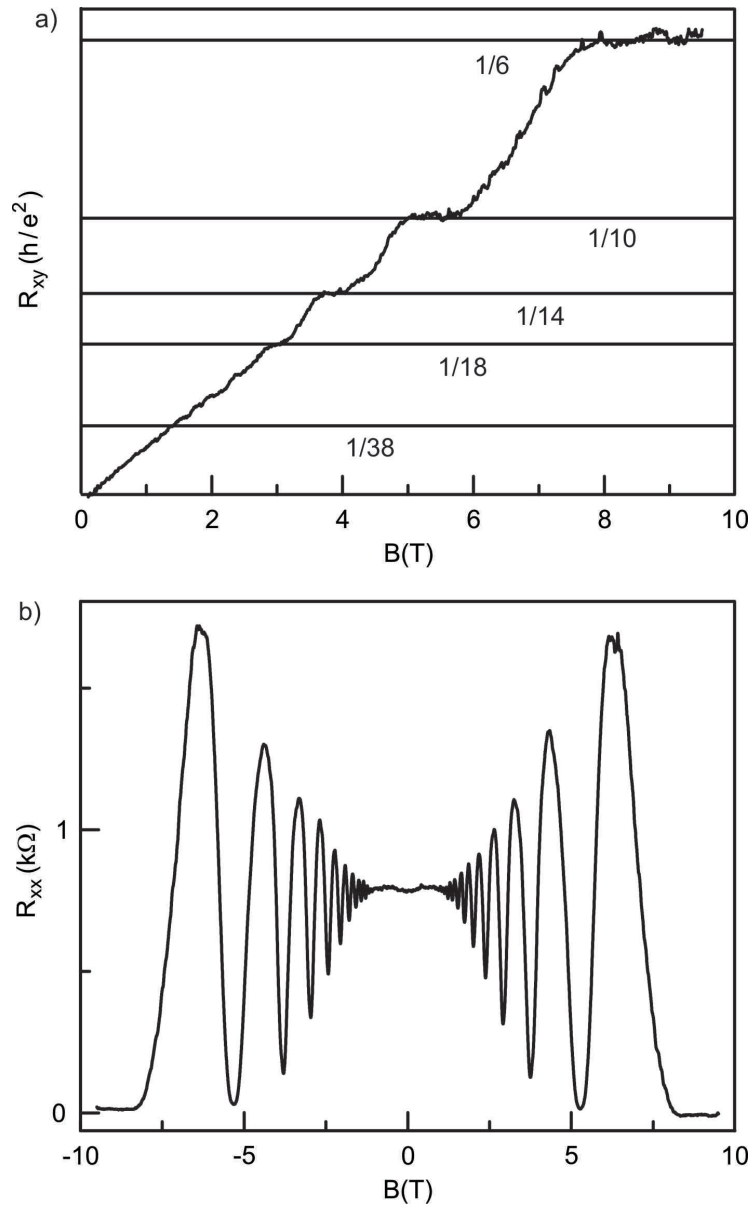


Abbildung 2.10: a)  $R_{xy}$  und b)  $R_{xx}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei einer Ladungsträgerdichte von  $n=1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und  $T=1.5$  K.

In diesem Regime ist auch die sogenannte Hall-Mobilität bestimmbar wobei sie sich von der Feldeffektmobilität unterscheiden kann [Dat05].

$$\mu = \frac{l d \rho_{xy}}{w R_{xx}(0) dB} \quad (2.11)$$

Oberhalb dieses Magnetfeldes sind im  $R_{xx}$  parallel zur Stromrichtung Oszillationen zu beobachten, deren Minima nach einigen Perioden sogar auf Null gehen, die Shubnikov-de Haas Oszillationen (vgl. Abb. 2.10b)) [Iba02]. Es gilt  $\mu \cdot B_{min} \geq 1$ . D. h. das erforderliche Magnetfeld damit ein Elektron bei der gegebenen mittleren freien Weglänge der Probe eine komplette Zyklotron Bahn umlaufen kann ohne gestreut zu werden ist gegeben. Anders ausgedrückt übersteigt die Aufspaltung der Landauniveaus nun deren, durch die Unordnung (und der Streuung an dieser) in der Probe verursachten, Verbreiterung.

Jedes vierfach entartete Landauniveau (in Graphen Vierfachentartung da zwei Spin- und zwei Pseudospinfreiheitsgrade vorhanden sind) besitzt nun eine Ladungsträgerdichte von

$$n = \frac{4eB}{h} \quad (2.12)$$

wobei diese linear vom Magnetfeld abhängt. Damit steigt die Energie ( $E_{LL} \sim B^{\frac{1}{2}}$ ) sowie die Ladungsträgerdichte der Landauniveaus mit dem Magnetfeld. Bei diesem Vorgang befindet sich das chemische Potential immer im höchsten noch mit Ladungsträgern besetzten Landauniveau bis dieses mit zunehmendem Magnetfeld in das nächst niedrigere entleert wird. Befindet sich das chemische Potential noch im teils besetzten Landauniveau zeigt die Probe einen endlichen Widerstand an. Beim Übergang in ein voll besetztes Niveau wird die Zustandsdichte an der Fermienergie zwischen den Niveaus Null und führt dadurch zur Verhinderung von Streuprozessen [Abr88] und damit zum dissipationslosen Transport und  $R_{xx} = 0$ . Die Periodizität in  $B^{-1}$  zeigt sich im Landauspektrum bei konstanter Ladungsträgerdichte der Probe und folgt aus der Niveaumentartung. Diese Betrachtung ist für ein unendliches 2DEG treffend wobei die Minima in  $R_{xx}$  punktuell sein sollten. Bei einer realen Graphenprobe beobachtet man eine Verbreiterung der Minima aufgrund von Streuverbreiterung der Energieniveaus und in Verbindung mit diesen auftretende Plateaus in  $R_{xy}$  (vgl. Abb. 2.10a) und b)) [Gir99].

Vergleicht man Graphen mit einem herkömmlichen 2DEG ist die Periodizität der SdH Oszillationen die gleiche. Die Abhängigkeiten von  $E_{LL}$  und chemischem Potential sind zwar unterschiedlich mit 2DES:  $E_{LL} \sim B$ ;  $\mu_c \sim n$ , Graphen:  $E_{LL} \sim \sqrt{B}$ ;  $\mu_c \sim \sqrt{n}$ , aber die Entartung der Landauniveaus ist materialunabhängig, da sie nur von der magnetischen Länge  $l_B$  abhängt und die effektive Masse hier nicht vertreten ist.

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (2.13)$$

Betrachtet man nun  $R_{xy}$  sind die zu den Minima im longitudinalen Widerstand zugehörigen Plateaus sichtbar. Bei einer idealen Probe wären die Plateaus nicht sichtbar, da sie, wie die Minima im longitudinalen Widerstand, wegen der deltaförmigen Landauniveaus punktuell existieren. Die Kurve wäre eine einfache Hallkurve ohne Plateaus. Betrachtet man nun eine reale Probe mit Defekten, dann entstehen lokalisierte Zustände, die die Landauniveaus verbreitern. Das chemische Potential wandert nun am Rand des Landauniveaus durch die lokalisierten Zustände, die nicht zum Transport beitragen und resultiert so in einem konstant bleibenden Hallwiderstand (Plateau).

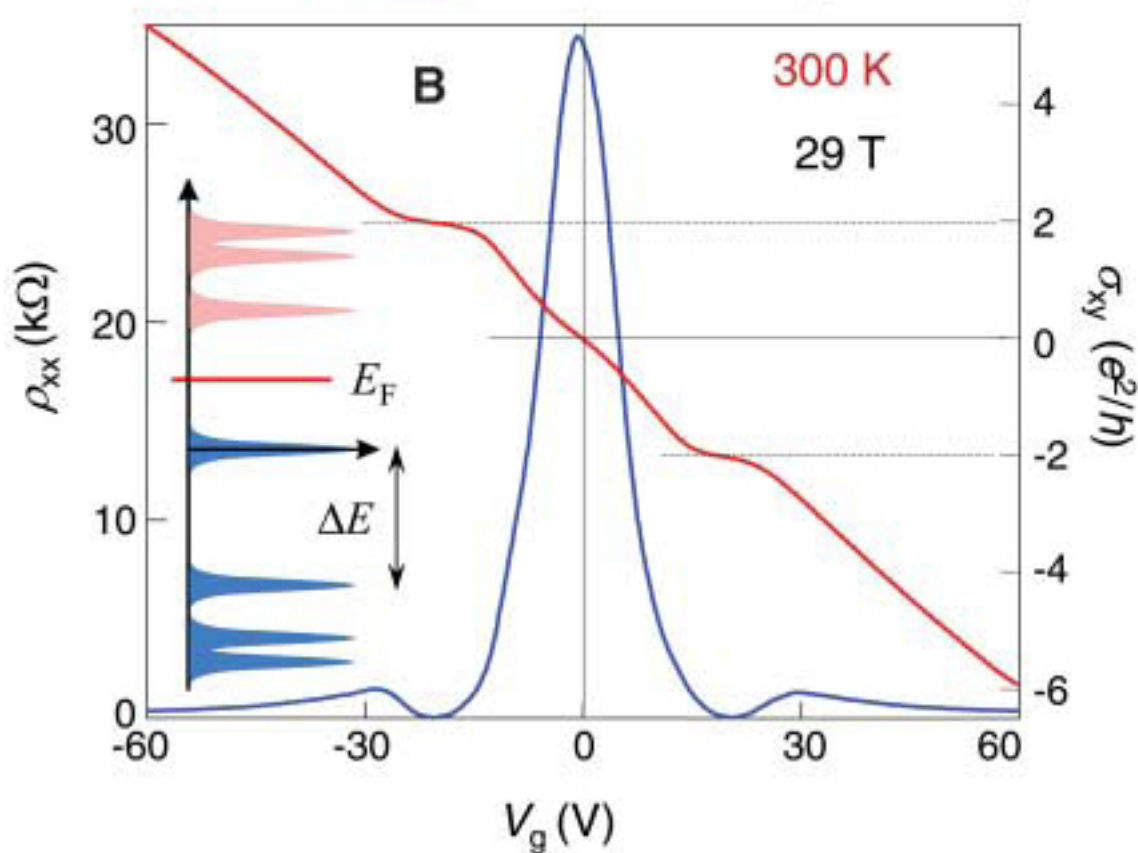


Abbildung 2.11: QHE Messung von  $\rho_{xx}$  (blaue Kurve) und  $\sigma_{xy}$  (rote Kurve) bei  $T=300$  K und  $B=29$  T. Links: Aufspaltung der Landauniveaus. Messung aus [Nov07]

Gleichzeitig ergibt sich daraus eine endliche Breite der Minima in  $R_{xx}$ , wobei der Zustand im Magnetfeldbereich der Plateaus durch Folgendes charakterisiert wird [Kli80]:

$$R_{xx} = 0 ; R_{xy} = \frac{h}{\nu e^2} \quad (2.14)$$

Dabei gibt der Füllfaktor  $\nu$  die Anzahl nicht entarteter, besetzter Landauniveaus an und charakterisiert damit den Zustand der Probe im QHE-Regime.

In einer Graphenmonolage findet man eine Füllfaktorfolge von  $\nu = \pm(2, 6, 10, 14, \dots)$ , wobei die Differenz von 4 zwischen den Plateaus von der Vierfachentartung im Graphen resultiert. Dass die Füllfaktorfolge mit 2 beginnt [Gus05] liegt an dem 0. Landauniveau, das aufgrund seiner Position bei  $E=0$  und dem ambipolaren Charakter von Graphen von Löchern und Elektronen geteilt wird. Es ist vierfach entartet und besteht aus jeweils zwei spinentarteten Elektron- und Lochniveaus (vgl. Abb. 2.11).

Bei ganzzahligen Füllfaktoren spricht man vom integralen QHE, er ist in Graphen sehr robust und erscheint sogar bei Raumtemperatur. Dies liegt einerseits an der Mobilität der Probe, die sehr schwach temperaturabhängig ist, hauptsächlich aber an dem Landauniveauspektrum in Graphen (vgl. Abb. 2.11) [Nov07].

Bei Graphenmonolagen hoher Qualität wurden auch schon gebrochenzahlige (fraktionelle) Füllfaktoren gemessen. Dies wird in dieser Arbeit zur Betrachtung der Probeigenschaften genutzt und wird im nächsten Abschnitt nur kurz in Bezug zu Graphen angeschnitten.

#### 2.4.4 Der fraktionelle QHE

Der fraktionelle QHE äußert sich durch gebrochenzahlige Füllfaktoren in der Quantisierung des  $R_{xy}$  und wurde zuerst bei sehr tiefen Temperaturen  $T < 1$  K in 2DES wie GaAs/AlGaAs mit Mobilitäten von  $20000 \frac{cm^2}{Vs}$  -  $100000 \frac{cm^2}{Vs}$  beobachtet [Tsu82, 99, Sto99].

Er entsteht bei Dominanz der e-e- Wechselwirkung über die Streuung durch Korrelation von Elektronen und Flussquanten zu „composite Fermions“ [Jai89, Tsu82]. Dabei entstehen durch die Korrelation Teilchen mit gebrochenzahliger Ladung  $< e$ . Man kann somit den fraktionellen QHE als integralen QHE der composite Fermions betrachten, der im System der Elektronen mit fraktionellen Füllfaktoren erscheint.

Durch die erforderliche dominante e-e- Wechselwirkung wurde er deshalb erst auf sehr hochmobilem, freihängendem Graphen [Bol09, Du09] und Graphen auf BN beobachtet [Dea10]. Erstmals wurde von Bolotin et al. das  $\nu = \frac{1}{3}$  Plateau beobachtet, wobei auf BN weitere Niveaus beobachtet werden konnten. Im Vergleich zu anderen 2DEGn zeigt sich der fraktionelle Quanten-Hall-Effekt (FQHE) in Graphen gegenüber der Temperatur sehr robust und ist bis  $T=10$  K sichtbar. Dies ist auf die niedrigere Dicke des 2DEGs in Graphen zurückzuführen, die zu größeren Energielücken im FQHE beiträgt indem sie die Coulombwechselwirkung im System im

Vergleich zu anderen 2DEGn viel weniger abschwächt [Zha86].

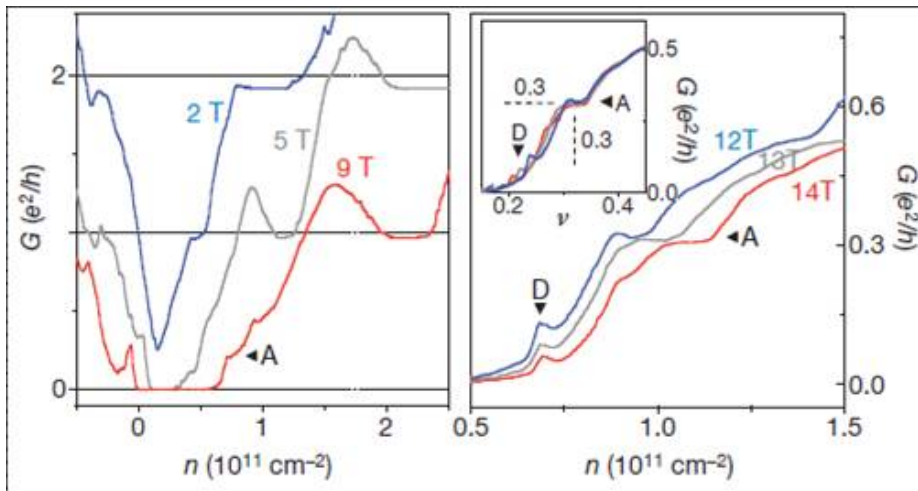


Abbildung 2.12: Beobachtung des fraktionellen QHE Zustands mit  $\nu = \frac{1}{3}$  (Punkt A) an einer freihängenden Probe bei verschiedenen Magnetfeldern [Bol09].



# 3 Probenpräparation

Um die physikalischen Eigenschaften von Graphen erforschen zu können muss dieses erst isoliert werden. In diesem Kapitel werden gängige Methoden der Herstellung von Graphen besprochen sowie die Methode, die für die Probenherstellung im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde. Auch die weitere Prozessierung bis zur endgültigen Herstellung einer kontaktierten Graphenflocke wird beschrieben.

## 3.1 Die Herstellung von Graphen.

Um Graphen herzustellen stehen mehrere Verfahren zur Auswahl, die sich in zwei Hauptgruppen trennen lassen: Erstens das epitaktische Wachstum bzw. Abscheiden und zweitens das mikromechanische Spalten aus Graphit. Die zwei Präparationsmethoden ergeben verschiedene Probenqualität und Größe, und sind auf verschiedene Ziele ausgerichtet.

### 3.1.1 Mikromechanisches Spalten von HOPG

Graphen ist in Graphit als Bauteil schon vorhanden, es liegt deshalb nahe es daraus isolieren zu können. Möglich ist das hauptsächlich wegen der schwachen Bindung zwischen den einzelnen Lagen im Graphit. So kann man z.B. durch das Anbringen von Klebefilm an einem HOPG-Kristall mehrere Lagen davon abspalten. Hierfür besonders geeignet ist der ELEM HOLDER Film, der normalerweise beim Wafersägen zum Einsatz kommt (der Firma Nitto Denko). Er besitzt das geeignete Maß an Klebekraft um eine Graphen-Deposition zu erreichen ohne zu viele Kleberrückstände auf der Oberfläche zu hinterlassen. Nach dem Abspalten der obersten Lagen des HOPG Kristalls mit Hilfe des Klebefilms, werden diese durch wiederholtes Abkleben durch das Tape gedünnt. Anschließend wird Graphen auf das Si-Substrat gebracht [Nov04, 05] indem das Waferstück auf einer geeigneten Stelle gepresst wird (s. Abb. 3.1a) und b)).

### 3 Probenpräparation

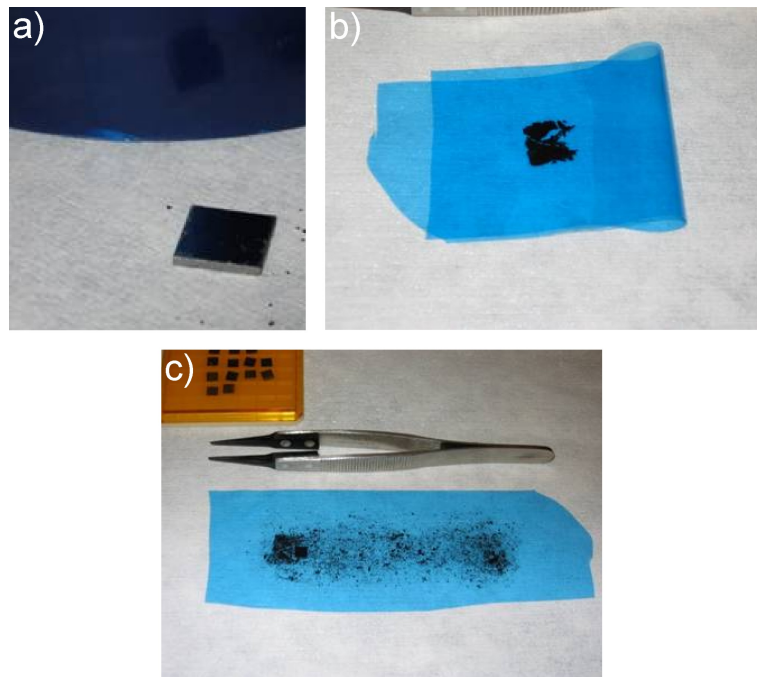


Abbildung 3.1: a) HOPG wird als Ausgangsmaterial für die Präparation verwendet. b) Es werden einige Lagen mit NITTO Tape abgespalten und dann durch mehrmaliges Anbringen des Tapes gedünnt. c) Anschließend werden die Substrate auf geeigneter Stelle der mehrmals gespaltenen Lagen auf dem Nittotape gedrückt um Graphen auf ihnen zu deponieren.

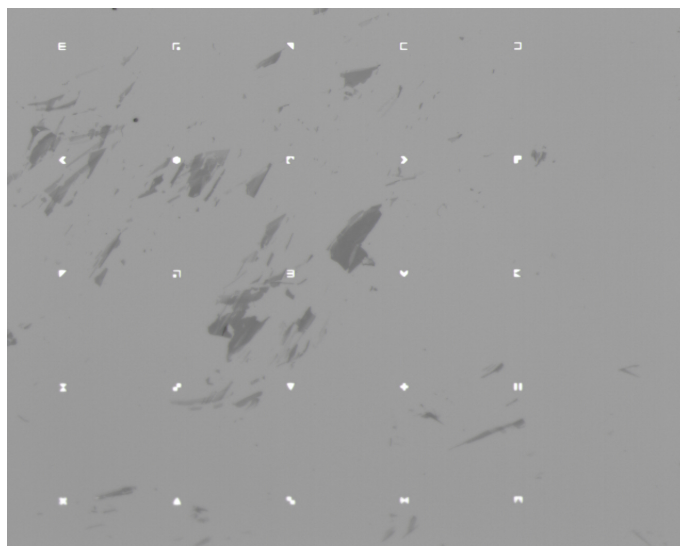


Abbildung 3.2: Graustufenbild eines SiO<sub>2</sub> Substrates mit Markersystem nach der Deposition. Es treten unterschiedlich dicke Flecken auf. So muss jedes Substrat unter dem optischen Mikroskop abgesucht werden.

Der Si-Wafer, der für die Präparation genutzt wird ist mit einer thermisch gewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht überzogen, die als Isolation zwischen der Graphenflocke und dem als Gate genutzten hochdotierten Si des Wafers fungiert. Die Dicke der Oxidschicht beträgt 300 nm und beeinflusst die Sichtbarkeit der Membran auf dem Substrat, wie im nächsten Abschnitt erklärt wird.

Bei der Deposition bleiben viele Stücke von unterschiedlich dickem Graphit auf dem Substrat haften, unter welchen auch Graphen sein kann (s. Abb. 3.2). Anschließend wird zur Reinigung von Kleberesten das Waferstück für jeweils 1 min in Aceton, destilliertem Wasser und Isopropanol geschwenkt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Graphen, das durch mikromechanisches Spalten von HOPG hergestellt wurde, benutzt.

Im Folgenden wird kurz auf andere Methoden der Graphenherstellung eingegangen.

#### 3.1.2 Weitere Methoden der Graphenherstellung

Das epitaktische Wachstum von Graphen ist durch mehrere Ansätze möglich. Die Graphitisierung von SiC Einkristallen ist eine dieser Methoden. Beide mögliche SiC Strukturen besitzen zwei polare Oberflächen senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse. Die Si-terminierte  $\text{SiC}(0001)$  Oberfläche besitzt offene Si Bindungen, während die C-terminierte  $\text{SiC}(000\bar{1})$  eine offene C-Bindung aufweist. Das Graphenwachstum gestaltet sich deswegen auf den beiden Oberflächen sehr unterschiedlich [Ber04, Hee07, Lan06]. Zur Graphitisierung wird der Wafer unter UHV Bedingungen großen Temperaturen ausgesetzt ( $T \approx 1250^\circ\text{C}$ - $1450^\circ\text{C}$ ) wobei das Silizium, wegen des niedrigeren Dampfdrucks unter diesen Bedingungen, in die Gasphase übergeht. Dies führt zu einer Anreicherung von Kohlenstoff, das sich auf der Oberfläche zum hexagonalen Gitter organisiert und damit Graphen bildet. Abhängig von Temperatur, Druck und Prozessdauer lassen sich Proben verschiedener Dicke herstellen, wobei diese über den gesamten Wafer betrachtet schwanken kann. Am Übergang zwischen der erzeugten Graphenschicht auf der Si-terminierten Seite und dem SiC Einkristall befindet sich eine  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$  Pufferschicht, die die Graphenschicht stark dotiert. Zudem prägt die Struktur der SiC Oberfläche die Ausrichtung der Graphenlage wie auch die weitere Wachstumsrichtung [Has08].

Der hauptsächliche Vorteil dieser Methode ist die Größe der hergestellten Graphenschichten, die sogar  $\text{cm}^2$  erreichen können und die zu erwartende hohe Reinheit. Diese Vorteile machen es zu einem guten System für spektroskopische Untersuchun-

gen wie z.B. Ramanspektroskopie oder winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) [Bos07, Oht06]. Bei nicht dotiertem SiC fehlt allerdings die Gateelektrode um die Ladungsträgerkonzentration in Graphen zu verändern, dotiertes SiC kann zu leitfähig sein um als Isolator zum Gate zu fungieren. Daher wurde durch epitaktisches Wachstum erzeugtes Graphen für die Untersuchung von elektronischem Transport in dieser Arbeit nicht verwendet.

Alternativ kann Graphen auf Metalloberflächen, die katalytisch aktiv sind, abgeschieden werden, z. B. auf Ru (0001) [Sut08], Ni (111) [Obr07] oder Ir (111) [NDi08, Cor08]. Diese Metalloberflächen besitzen eine hexagonale Struktur wie Graphen und weisen ähnliche Gitterkonstanten an der Oberfläche auf. Das Graphen wird hierbei mit Hilfe von Alkenen auf der Oberfläche epitaktisch abgeschieden. Auf Ru wird der im Metall gelöste Kohlenstoff durch Tempern an die Oberfläche gebracht und damit Graphen gebildet.

Zudem kann Graphen auch durch CVD (chemical vapor deposition) erzeugt werden mit Methan als Precursor. Damit wurden Lagen mit einer Diagonalen von bis zu 75 cm auf Kupferfolie erzeugt, die eine Mobilität im Halleffekt von bis zu  $\sim 7500 \frac{cm^2}{Vs}$  gezeigt haben [Bae10]. Mobilitäten bis zu  $\mu \sim 37000 \frac{cm^2}{Vs}$  wurden bei auf BN durch CVD erzeugtem Graphen beobachtet und zeigen einen nächsten Schritt Richtung möglicher Anwendungen [Gan11].

## 3.2 Die optische Identifizierung von Graphenmonolagen.

Die Identifizierung von Graphen unter den abgeschiedenen Flocken verschiedener Dicke ist durch eine Suche im optischen Mikroskop möglich. Um sie wiederzufinden ist die Oberfläche des Substrats mit einem Markersystem versehen, das in Abbildung 3.2 als regelmäßig verteilte geometrische Formen erkennbar ist. Dieses wird noch vor der bisher beschriebenen Präparation auf dem Wafer durch Elektronenstrahlolithographie strukturiert und durch aufdampfen von 5nm Cr und 30nm Au und anschließendem Lift-Off-Prozess auf die Oberfläche gebracht.

Die Identifizierung der Mono- und Doppellagen ist nur durch den durch die Flocken entstehenden Kontrast möglich und von dem Zusammenspiel der Substratfarbe und Lichtwellenlänge abhängig. Bei einer Substratdicke von 300 nm ist die Sichtbarkeit im Grünen am besten, d.h. man kann in einem guten optischen Mikroskop Monolagen erkennen und den Kontrast durch einen Grünfilter erhöhen.

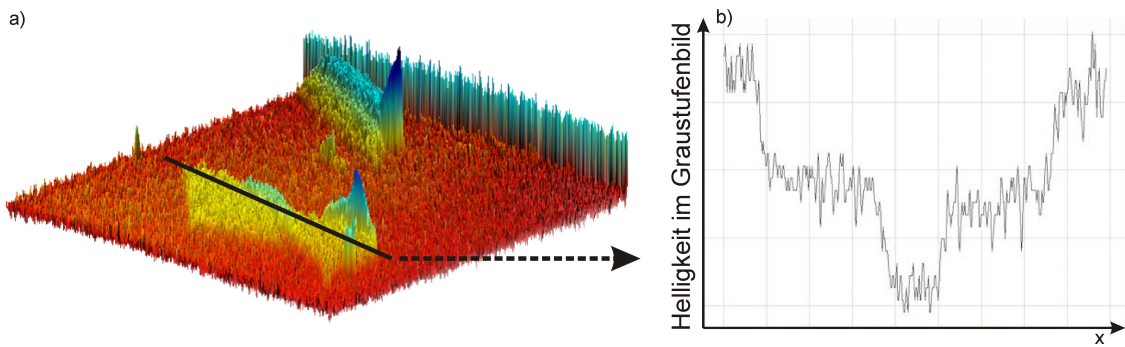


Abbildung 3.3: a) Ein optisches Graustufenbild geladen in ein Auswerteprogramm für AFM-Messungen. Dabei gibt die z-Richtung die Helligkeit an und zeigt eindeutig die Veränderungen zwischen Substrat, Mono- und Doppellage. b) Querschnitt durch die in a) abgebildeten, sich überlappenden Graphenmonolagen. Man erkennt die nahezu äquidistanten Stufen in der Helligkeit bei den Übergängen Substrat-Monolage und Mono- zu Doppellage.

Die Kontraständerung pro Graphenlage ist äquidistant, so dass Mono- und Doppellagen, durch Betrachtung der Helligkeit und Farbsättigung in einer handelsüblichen Bildbearbeitungssoftware, im Graustufenbild aus dem optischen Mikroskop unterschieden werden können (vgl. Abb. 3.3a) und b)).

Dass die Monolagen tatsächlich sichtbar sind ist aber alles andere als trivial, denn der durch eine Monolage erzeugbare Gangunterschied beträgt  $d = 3,35 \text{ \AA}$  und liegt damit weit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Erst das Zusammenspiel von Interferenz und der an der Flocke stattfindenden Lichtabsorption ermöglicht die Sichtbarkeit einzelner Monolagen, wobei die Farbe und damit die Dicke des verwendeten Oxids, wie auch die Wellenlänge des verwendeten Lichts aufeinander abgestimmt werden müssen [Bru09, Hen04, Aber07].

Die Sichtbarkeit von Graphen wurde in diesem Zusammenhang von Blake et al. [Bla07] theoretisch behandelt. Dazu wurde die Probe als Schichtfolge wie folgt modelliert: 1. Das Si-Substrat als nach unten unendlich ausgedehnte Schicht, 2. die darauffolgenden Oxidschicht und 3. das Graphen, gefolgt von 4. einer nach oben unendlich ausgedehnten Luftschicht (Abb. 3.4). Als Variablen fungieren die Dicke  $d_2$  der  $\text{SiO}_2$  Schicht und die Wellenlänge.

In diesem Modell wird die vorliegende Situation im Fall eines normal einfallenden Lichtstrahls aus Luft mit  $n_0=1$  auf eine dreischichtige Struktur aus Graphen ( $n_1=2,6-1,3i$ ;  $d_1 = 0,34 \text{ nm}$ ),  $\text{SiO}_2$  und Si mit einem respektive realen bzw. komplexen  $n(\lambda)$ , beschrieben. Durch diese Geometrie ergibt sich für die Intensität des reflektierten

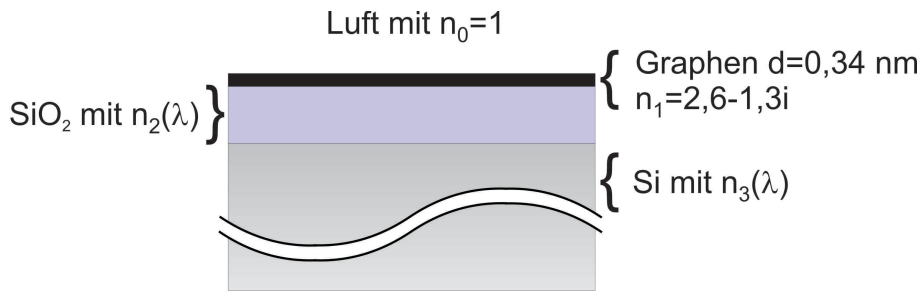


Abbildung 3.4: Modellierung der Schichtfolge einer Graphenprobe.

Lichts [And65, Bla07]:

$$I(n_1) = \left| \left( r_1 e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right) \times \left( e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right)^{-1} \right|^2 \quad (3.1)$$

Wobei

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (3.2)$$

die Fresnelkonstanten und  $\Phi_1$ ;  $\Phi_2$  die durch die verschiedenen optischen Wege entstandenen Phasenverschiebungen darstellen. So lässt sich der Kontrast  $C$  von Graphen als relative Intensität zwischen der Reflektion mit Graphen  $I(n_1)$  und ohne Graphen  $I(n_1 = 1)$  beschreiben.

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1)}{I(n_1 = 1)} \quad (3.3)$$

Die Abhängigkeit von Lichtwellenlänge und Oxiddicke stellt sich wie in Abb. 3.5 dar [Bla07].

Trotz dieser Unterscheidungsmöglichkeit durch den Kontrast, kann sich dieser Wert durch die Lampe des Mikroskops oder andere von uns nicht zu beeinflussende Parameter ändern. Deshalb ist in einigen Fällen eine vollkommen sichere Identifizierung durch optische Mikroskopie nicht möglich.

AFM Messungen sind zur Identifizierung auch nicht geeignet, da der Höhenunterschied zwischen Substrat und Monolage immer schwankt, wahrscheinlich wegen

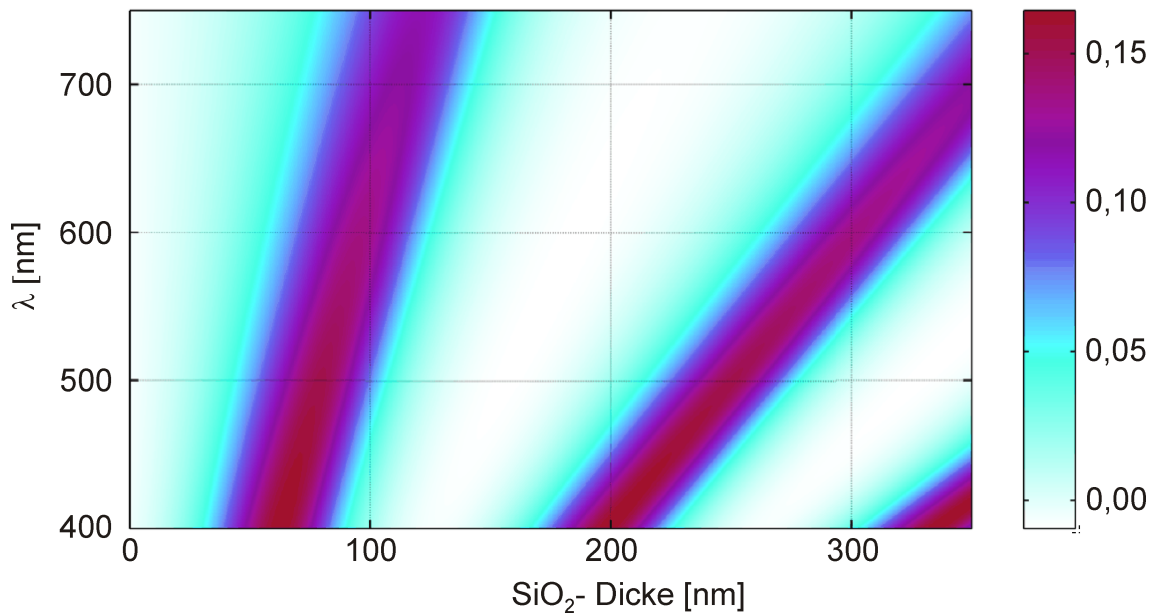


Abbildung 3.5: Kontrast einer Graphenmonolage in Abhängigkeit von Oxiddicke und verwendeter Lichtwellenlänge [Bla07].

der unterschiedlichen Ausprägung von Verunreinigungen und polaren Molekülen wie Wasser zwischen Substrat und Graphen bei jeder Probe [Ish07]. Zudem entsteht durch Adsorbate in der Umgebung von Graphen chemischer Kontrast und damit eine hohe Ungenauigkeit in der AFM-Messung.

Sichere Unterscheidung von Mono- Doppel- und Multilagen bietet der QHE aufgrund ihrer unterschiedlichen Transporteigenschaften. Aus denselben Gründen unterscheidet sich auch das Ramanspektrum von Mono-, Doppel- und Multilagen und bietet damit eine Möglichkeit noch vor der Kontaktierung die Proben einzuordnen.

### 3.3 Ramanspektroskopie

Um ein Ramanspektrum aufzunehmen wird die Probe mit einem monochromatischen Laser beleuchtet. Dabei nimmt man das Spektrum des zurückgestreuten Lichts auf und untersucht die Frequenzverschiebung in Bezug zum eingestrahlenen Licht, auch Ramanverschiebung genannt. Diese kommt durch die Wechselwirkung der angeregten Elektronen mit Phononen im Gitter zustande, was in einer Energieübertragung an diese Schwingungsmoden und dadurch in eine Verschiebung der Frequenz des emittierten Photons resultiert. Da das Phononenspektrum materialspezifisch ist kann man das untersuchte Material anhand seines Ramanspektrums identifizieren.

Durch das Ramanspektrum einer Graphenprobe kann eine Monolage eindeutig zugeordnet werden, während eine Doppellage nur durch einen geeigneten Fit von dickeren Lagen sicher unterschieden werden kann. Um dickere Lagen eindeutig zu identifizieren ist die Methode der Ramanspektroskopie allerdings unzureichend.

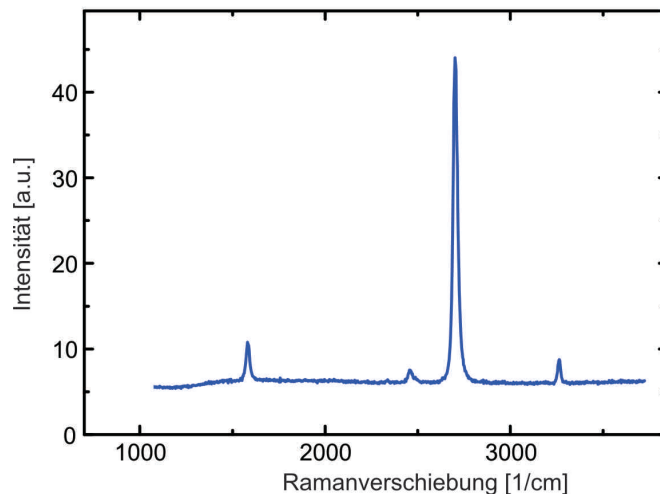


Abbildung 3.6: Ramanspektrum einer Graphenmonolage präpariert auf hydrophobem Substrat.

In Graphen findet man bei  $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$  den G-Peak und bei  $\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$  den D\* bzw. 2D-Peak (vgl. Abb.3.6). Der G-Peak wird von der Streckschwingung der Kohlenstoffatome in der Ebene erzeugt und ist deshalb sowohl im Spektrum von Graphen als auch im Graphit zu beobachten. Der zur Ausdehnung der Brillouin-Zone kleine Photonenimpuls bedingt eine Streuung im  $\Gamma$ -Punkt. Dort sind von den sechs möglichen Schwingungen nur zwei ramanaktiv, die entarteten optischen  $E_{2g}$  Phononen. Die bei ungeordnetem Kohlenstoff auftretende Dispersion dieser Anregung ist in Graphen allerdings nicht vorhanden, was eine Messgröße für die Ordnung im System bietet, die Anwendung verschiedener Wellenlängen aber erfordert [Fer01].

Der D\*-Peak wird von einem Intervalley-Doppelresonanzprozess erzeugt. Er weist auch in Graphen eine Dispersion und eine hohe Abhängigkeit von der Lagenanzahl der Probe auf [Tho00]. Er wird mit abnehmender Schichtanzahl schmaler und verschiebt sich etwas zu kleineren Wellenzahlen. Beim Übergang von einer Doppellage zu einer Monolage wird er zu einem schmalen lorentzförmigen Peak bei  $2720 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Laserwellenlänge von  $488 \text{ nm}$ . Der D\*-Peak einer Doppellage ist dagegen verbreitert und weist an seiner linken Flanke eine kleine Schulter auf. Dies wird durch die zweite Graphenlage verursacht, da nun zusätzliche Bänder existieren (zwei Lagen mit je zwei Untergittern vgl. Abschnitt 2.2). Durch die Simulation des D\*-Peaks



könnte man theoretisch auch Lagen höherer Dicke unterscheiden, dies ist allerdings durch die vielen Fittparameter sehr fehlerbehaftet. So lässt sich eine Monolage schon allein von der Betrachtung des D\*-Peaks eindeutig identifizieren.

Die Proben in dieser Arbeit wurden mit optischer Mikroskopie identifiziert und in einigen Fällen als Mono- oder Doppellagen durch Ramanspektroskopie vor der Kontaktierung bestätigt.

## 3.4 Struktur und Kontakte

In diesem Abschnitt wird der Prozess der Strukturierung der Graphenflocken in wohldefinierten Geometrien wie auch die anschließenden Schritte beschrieben um eine Probe zu kontaktieren.

### 3.4.1 Die Probenstrukturierung

Die durch den bisher beschriebenen Prozess erhaltenen Graphenflocken sind zufällig in ihrer Form und Größe. Um diese kontaktieren zu können wird schon beim Suchen eine geeignete Auswahl getroffen, so dass die Größe und Lage der Probe eine Kontaktierung zulässt. Auf SiO<sub>2</sub> findet man solche Flocken im Mittel auf jedem zweiten bis dritten Substrat, abhängig von der Art der Deposition des Graphens mit dem Nittotape.

Ist nun die Flocke gefunden und als Mono- bzw. Doppellage identifiziert, wird sie als nächstes in eine definierte Geometrie überführt um z.B. Asymmetrien im Magnetfeld durch Unterschiede der Ränder zu minimieren. Dies geschieht durch Plasmaätzen. Dazu wird zuerst eine Maske in der gewählten Geometrie erzeugt, die die Flocke während der Strukturierung schützt. Ausgehend von der Größe einer Graphenflocke könnte hierfür durchaus Photolithographie verwendet werden. Aufgrund der Variation von Position, Größe, Form und Ausrichtung der Graphenflocken müsste aber jeweils eine neue Photolithographiemaske hergestellt werden. Daher wird in der Regel auf Elektronenstrahlolithographie (EBL) zurückgegriffen. Diese wird nicht wegen der Möglichkeit der hohen Ortsauflösung, sondern wegen der Flexibilität des Designs verwendet, die der Variationen der erzeugten Flocken gerecht wird (s. Graphenflocken in Abb. 3.7a)).

Das Substrat mit der ausgesuchten Flocke wird nun mit PMMA 200k belackt (3000 rpm/5 s; 8000 rpm/30 s) und 1,5 h im Ofen bei 160°C ausgeheizt. Anschließend wird mittels EBL eine Ätzmaske in Form der gewünschten Geometrie aus dem Lack

### 3 Probenpräparation

strukturiert (s. Abb. 3.7b)). Nach der Entwicklung der Struktur wird die Probe für  $\sim 30$  s mit  $O_2$ - oder Ar-Plasma behandelt und dadurch die Graphenflocke in Form geätzt (s. Abb. 3.7c) und d)). Lässt man die Probe länger im Plasma wird der Lack durch die hohe Temperatur weiter ausgehärtet und bildet eine kaum zu entfernende isolierende Schicht auf der Probe, die die Kontaktierung verhindert. Möchte man deshalb Doppellagen ätzen oder eine Monolage aus einem Verbund dickerer Proben befreien muss man auf eine andere, stabilere Art der Ätzmaske ausweichen.

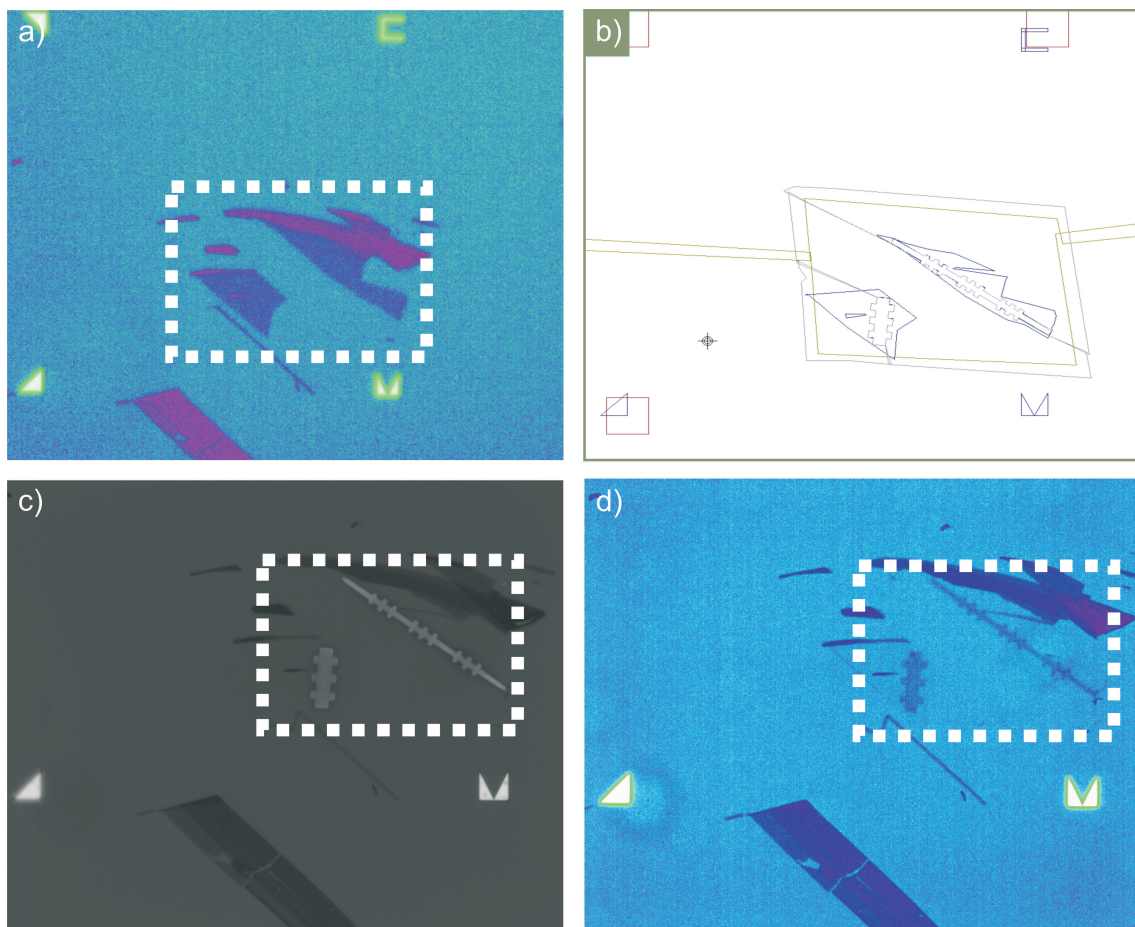


Abbildung 3.7: a) Graphenflocken auf einem mit Markersystem versehenen Si/SiO<sub>2</sub> Substrat. b) Designvorlage für die Strukturierung einer Lackätzmaske auf den gezeigten Flocken. c) Graphenflocken mit Lackätzmaske nach dem Schreib- und Entwicklungsprozess. d) In Hall-Bar Geometrie geätzte Monolagen. (Die gezeigten Bilder wurden in der Farbgebung zur Optimierung der Sichtbarkeit von Graphen modifiziert)

Anstatt nun eine Lackmaske zu strukturieren wird eine Aufdampfmaske im Lack strukturiert indem man einen doppelschichtigen Lack verwendet. Es wird PMMA

200k und darauf PMMA 950k mit denselben Schleudergeschwindigkeiten wie oben aufgespinnt. Nach dem Aufschleudern jeder Schicht wird die Probe für eine Stunde bei 160°C ausgeheizt. Nach dem Schreibvorgang und der Entwicklung der Struktur entsteht ein undercut (vgl. Abschnitt 3.4.2), der den Lift Off nach dem Aufdampfen ermöglicht. Durch Aufdampfen von 20nm Al wird die Ätzmaske nach einem Lift Off in n-Methylpyrrolidon (1,5 h, 60°C) erzeugt. Die Flocke wird nun im selben Verfahren geätzt, wobei ein Ätzprozess durch RIE (reactive ion etching) die Ätzzeit verkürzt und somit auch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des Al mit Graphen minimiert. Nach dem Ätzen wird die Al-Maske in einer 0,1-molaren, wässrigen KOH-Lösung entfernt, so dass die Graphenflocke frei von Rückständen und nun kontaktierbar zurückbleibt.

### 3.4.2 Die Kontaktierung

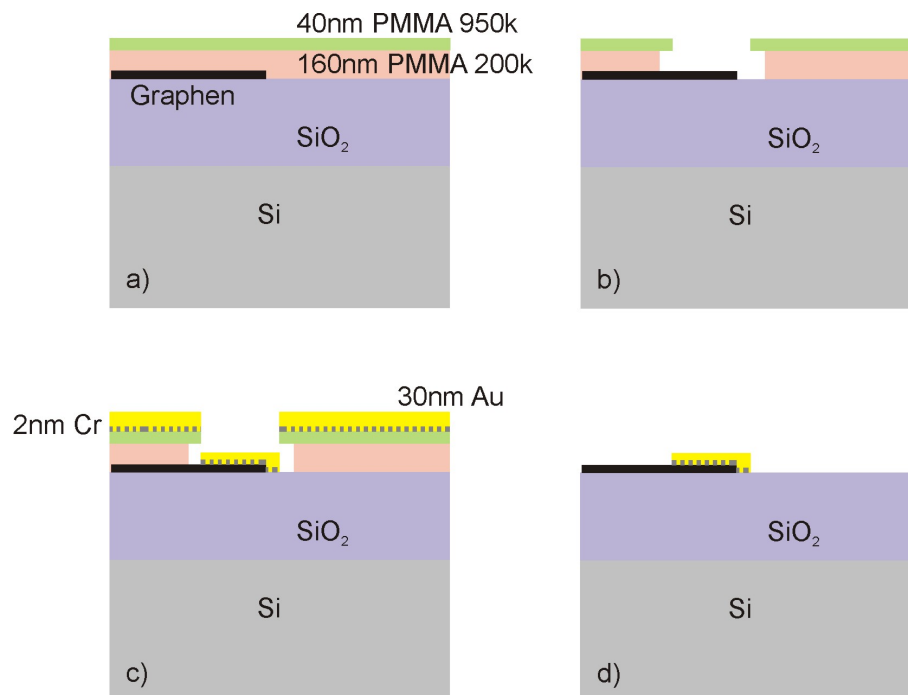


Abbildung 3.8: a) PMMA Doppelschicht aus 40nm PMMA 200k und 160nm PMMA 950k. b) Nach der Belichtung und Entwicklung entsteht die Aufdampfmaske für die Kontakte. c) Unter einem Vakuum von  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ mbar werden 2nm Cr als Haftvermittler und 30nm Au aufgedampft. d) Nach dem Lift Off Prozess bleiben die Kontaktelektroden auf dem Substrat.

Um die Probe zu kontaktieren ist ein weiterer EBL Prozess nötig. Dabei wird die Aufdampfmaske für die Kontaktstruktur wieder in PMMA geschrieben. Dazu wird wie bei der Metallmaske eine Schicht PMMA 200k und darauf PMMA 950k (3000 rpm/5 s; 8000 rpm/30 s) aufgebracht und jeweils für eine Stunde bei 160°C ausgeheizt (vgl. Abb. 3.8a)).

Anschließend wird die Kontaktstruktur mittels EBL in den Lack geschrieben, in einer Lösung von MIBK:IPA (Mengenverhältnis 1:3) für 120 s entwickelt und zum Stoppen des Entwicklungsprozesses in Isopropanol für 60 s geschwenkt. Da PMMA 200k empfindlicher auf Elektronenbestrahlung reagiert wird es bei der Entwicklung weiter entfernt als die obere Schicht von PMMA 950k. So entsteht ein „Undercut“, der beim Aufdampfen das Unterbrechen der Metallschicht an der Strukturkante und damit ein problemlosen Lift Off Prozess garantiert (s. Abb. 3.8b)).

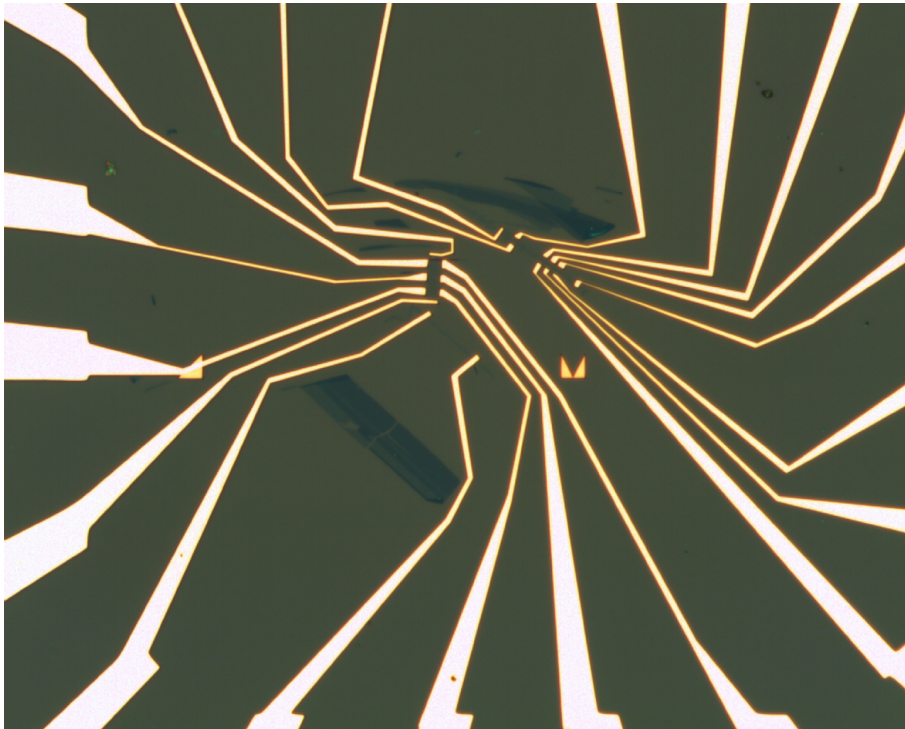


Abbildung 3.9: Kontaktierte Graphen Hall-Bar.

Die Probe wird dann in eine Aufdampfanlage eingebaut, die vor dem Aufdampfprozess über Nacht evakuiert wird. Erst bei einem Druck in der Größenordnung von  $10^{-7}$  mbar entstehen ohmsche Kontakte mit einem Kontaktwiderstand von einigen  $\Omega$  bei Raumtemperatur. Bei Drücken von  $10^{-6}$  mbar bis  $10^{-5}$  mbar ist die Fehlwahrscheinlichkeit der Kontaktierung relativ groß ( $\sim 50\%$ ), was wahrscheinlich an der Verunreinigungsichte in der Anlage liegt. Es werden 2nm Cr als Haftvermittler

aufgedampft, die keine geschlossene Schicht bilden, sondern Inseln, die den Kontakt von Gold zum Graphen nicht verhindern, und anschließend 30nm Au um die Kontakte zu erzeugen (s. Abb. 3.8c)). Das überschüssige Metall wird durch einen Lift Off in n-Methylpyrrolidon und anschließend Aceton bei 60°C entfernt und es bleibt nur die Kontaktstruktur auf der Probe erhalten wie in Abb. 3.8d) und Abb. 3.9 zu sehen.



# 4 Graphen auf hydrophobem Substrat

## 4.1 Die Präparation der hydrophoben Schichten

Als Substrat für Graphen wird üblicherweise eine thermisch gewachsene  $\text{SiO}_2$  Schicht auf hochdotiertem Si verwendet.  $\text{SiO}_2$  zeigt an der Oberfläche Defekte und freie Si-Bindungen, die die Eigenschaften des Substrats massiv beeinflussen. Die Si-Atome binden hauptsächlich an OH-Gruppen. Die Oberfläche einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird wegen dem polaren Charakter der OH-Gruppen hydrophil. Der hydrophile Charakter sowie Oberflächeneigenschaften wie Reaktivität werden durch hauptsächlich drei Strukturen verursacht (s. Abb. 4.1):

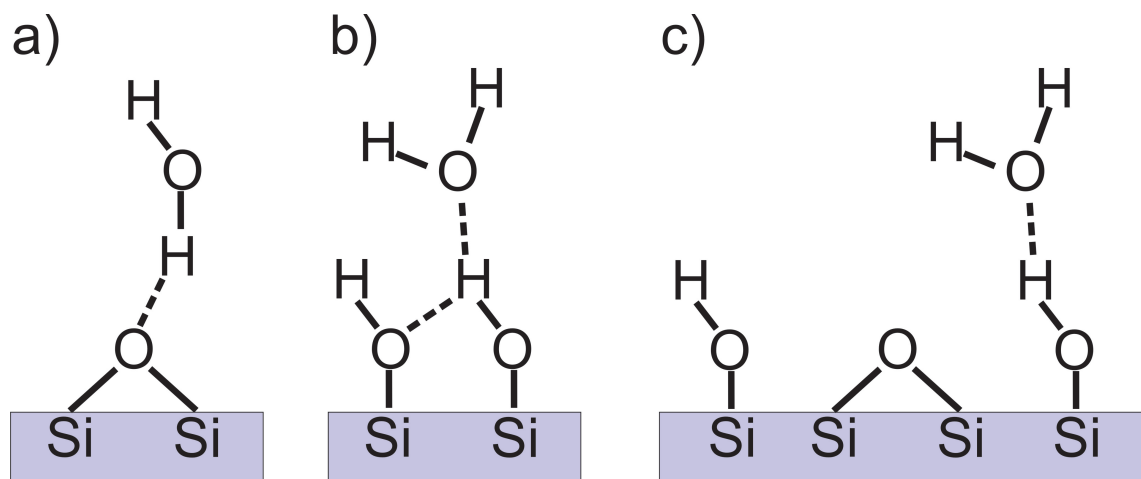


Abbildung 4.1:  $\text{SiO}_2$  Oberfläche mit a) Siloxanbrücken, b) durch Wasserstoffbrücken verbundene Silanolgruppen und c) isolierte Silanolgruppen, die alle den hydrophilen Charakter des  $\text{SiO}_2$  verursachen. Polare Moleküle wie z. B. Wasser können sich an diese anlagern.

1. Siloxangruppen (Abb. 4.1a)),
2. Silanolgruppen, die durch Wasserstoffbrücken miteinander gekoppelt sind (Abb.

4.1b)), oder auch

3. isolierte Silanolgruppen (Abb. 4.1c)) [Sal09], [Anw00].

Der Dipolcharakter der OH Gruppen zieht polare Moleküle an, die daran koppeln und dadurch die Bildung einer polaren Schicht auf dem Substrat verursachen. Meistens besteht diese aus Wasser, da das Vorkommen von Wasser in der Atmosphäre am häufigsten ist.

Ein logischer Ansatz um Dotierungseffekte durch polare Moleküle am Graphen zu unterbinden ist eine hydrophobe Umgebung zu erzeugen, die diese abstößt und so einen stabilen Zustand der Graphenflocke gewährleistet. Um eine solche hydrophobe Umgebung bereitzustellen, muß das Substrat, da es sich in direkter Umgebung der Flocke befindet, modifiziert werden. Die Graphenflocke sollte dabei möglichst nicht weiter beeinflusst werden, z. B. durch zusätzliche Bindungen oder Dipolmomente.

Um eine chemisch wohl definierte Oberfläche zur Deposition von Graphen zu erhalten müssen die Anschlussmöglichkeiten polarer Moleküle entfernt werden. Dazu wird eine selbstorganisierende hydrophobe Schicht aus Hexamethyldisilazan (HMDS) auf das Substrat gebracht. Um eine optimale Anlagerung von HMDS auf dem  $\text{SiO}_2$  zu erzielen wurden verschiedene Prozessierungstechniken in Betracht gezogen. Aufspinnen der Flüssigkeit auf dem Substrat führte zu streifenförmigen Verfärbungen, die auf Bereiche verschiedener Dicke schließen lassen und die Haftung von Graphen verhindern. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man die Substrate direkt in HMDS dippt.

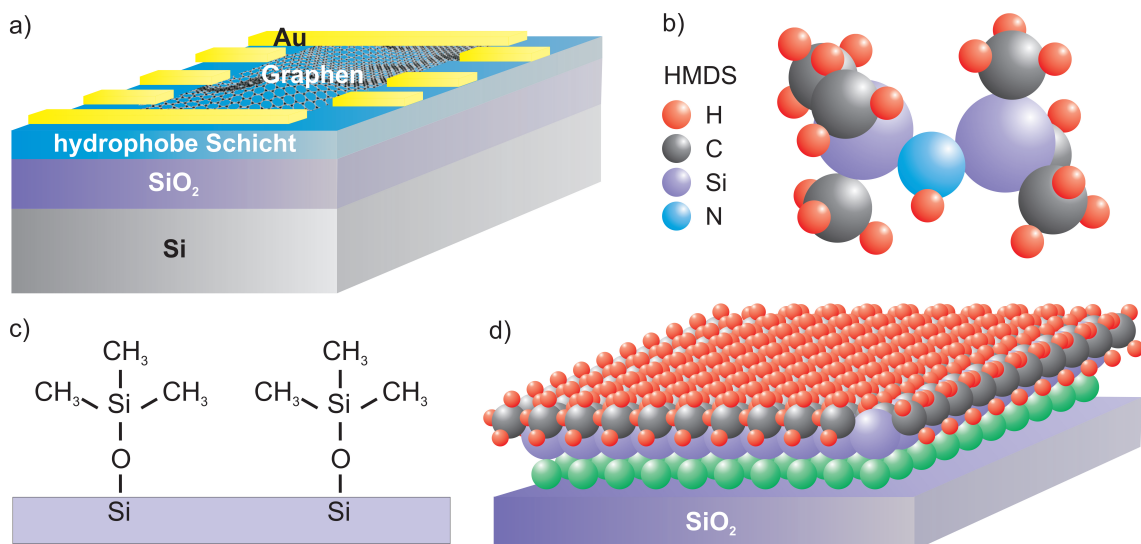
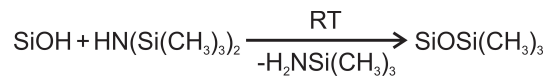


Abbildung 4.2: a) Schichtfolge einer kontaktierten Graphenlage b) HMDS Molekül c) Bindung der Trimethylsilane an  $\text{SiO}_2$  d) ideale Trimethylsilanschicht auf  $\text{SiO}_2$ .



Erfolg brachte schließlich das Legen der Substrate in eine HMDS: Aceton-Lösung vom Verhältnis 1:1 in einem teilweise abgedeckten Glasbehälter. Die Einlegezeit beträgt mindestens 10 h, wobei die Substrate aus der Lösung zu nehmen sind wenn diese mindestens zur Hälfte verdampft ist, da sonst das Aufbringen des Graphens wie auch die weitere Prozessierung nicht möglich ist. Der Behälter wird während dessen unter einem Abzug gestellt. Somit entsteht eine zusätzliche Schicht auf dem SiO<sub>2</sub>, die durch ihre hydrophobe Eigenschaft die polaren Moleküle abweist und die Bildung der genannten Oberflächenstrukturen verhindert. Das HMDS Molekül reagiert durch eine Kondensationsreaktion mit den Silanolgruppen der Oberfläche so, dass die OH Bindungen durch -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ersetzt werden, d.h. es entsteht eine kovalente Bindung zum Substrat, die sehr stabil ist (s. auch Abb. 4.2c).



Diese Reaktion findet bei Raumtemperatur statt und ist im Stande die Oberfläche in Bezug auf polare Moleküle zu passivieren. Für die dort abgelegten Graphenflo- cken sind quasi nur die CH<sub>3</sub>-Gruppen sichtbar, die inert und hydrophob sind [Sal09]. Die geringe Länge des Moleküls schließt zudem die Entstehung zusätzlicher Dipol- momente entlang des Moleküls weitgehend aus, wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wird.

Eine andere Möglichkeit das Substrat zu hydrophobisieren ist eine selbstorgani- sierte Schicht anderer Zusammensetzung zu wählen. Im Rahmen dieser Arbeit wur- de mit zwei zusätzlichen Chemikalien experimentiert, Octadecyltrichlorosilan (OTS) und fluorierte Phosphonsäure.

OTS wird aus der Dampfphase auf das SiO<sub>2</sub> aufgebracht. Dazu werden die Sub- strate zusammen mit einigen Tropfen OTS über Nacht im Ofen (T~170°C) gestellt. Dabei lagert sich OTS an das Substrat an und bindet kovalent mit der Oberflä- che, indem sich das Si Atom an das Sauerstoff der Silanolgruppen bindet und das Wasserstoffatom mit dem Chloratom als HCl ausdampft (vgl. Abb. 4.3). Die OTS Moleküle bilden im Idealfall auch Bindungen untereinander zwischen ihren Si Ato- men an der Basis und gewährleisten damit die Stabilität der Monolage. Ist allerdings zu viel Wasser auf der Oberfläche vorhanden kann dies zur Störung der Monolagen- bildung beitragen, indem sich zwei OTS Moleküle zwar aneinander aber nicht beide am Substrat binden und sich somit keine reine Monolage bildet.

Phosphonsäure wird aus der Lösung deponiert, indem das Substrat nach Deposi- tion von 2nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels ALD (atomic layer deposition) und kurzer Behandlung mit Sauerstoffplasma (t=30 s) über Nacht in einer Phosphonsäure: IPA (im Verhält- nis 1:1) Lösung gelegt wird. Die verschiedenen benutzten Moleküle, OTS, HMDS und

Phosphonsäure, ergeben verschiedene Grade der Hydrophobizität des Substrates, die mittels Kontaktwinkelmessung charakterisiert werden können (s. Abb. 4.4).

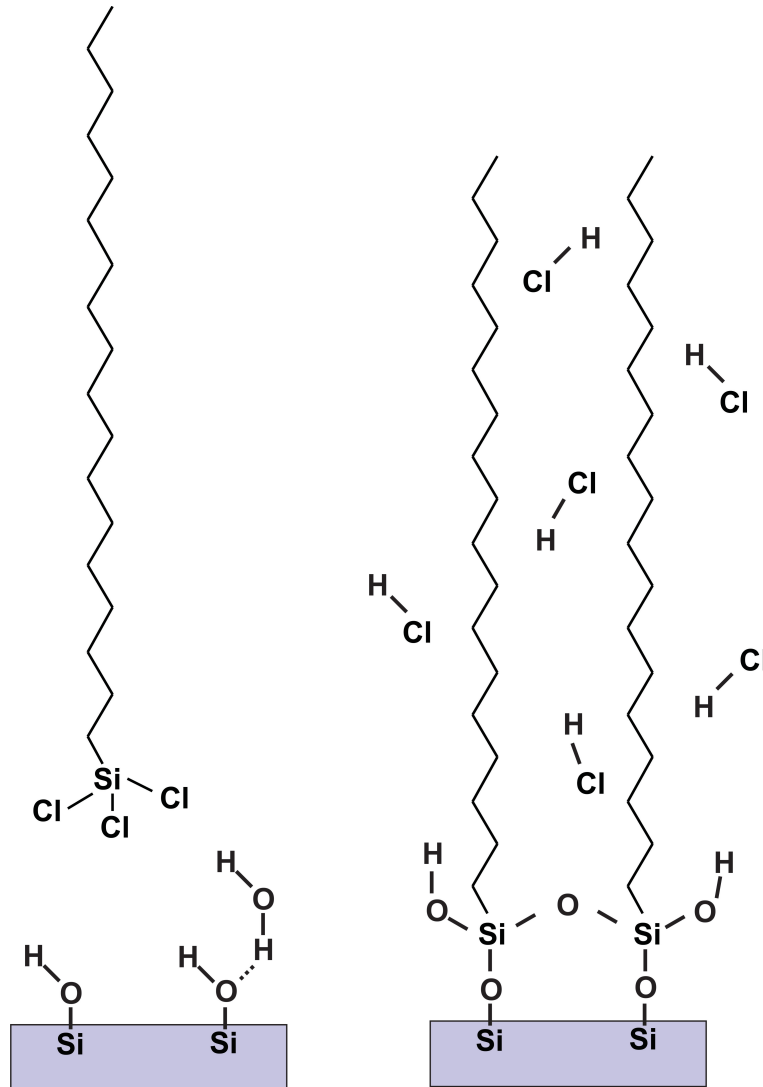


Abbildung 4.3: Schema der Anlagerung von OTS (n-Octadecyltrichlorosilan) auf SiO<sub>2</sub> unter Freisetzung von HCl.

Anschließend wird Graphen durch Abspaltung von HOPG auf das Substrat gebracht, strukturiert und kontaktiert wie im Abschnitt der Probenpräparation beschrieben.

Die Prozessierung der Graphenprobe ist bei Beschichtung des Substrates mit HMDS oder OTS reproduzierbar. Die Schicht aus fluorierter Phosphonsäure ist allerdings so hydrophob, dass PMMA sie nicht benetzen kann. Um dies trotzdem zu ermöglichen wurde das Aufdampfen eines Rahmens in Betracht gezogen. Dieser hält

#### 4.1 Die Präparation der hydrophoben Schichten

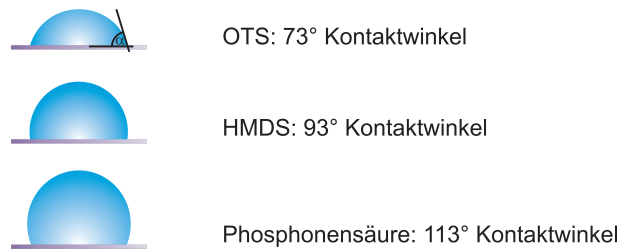


Abbildung 4.4: Kontaktwinkel von demineralisiertem Wasser auf HMDS, OTS und Phosphonsäure.

zwar die PMMA Schicht auf der Probe, die aber sehr instabil ist. Bei der Entwicklung der mit EBL geschriebenen Strukturen hebte sich die Schicht von der Oberfläche ab und bildete dadurch Risse. Dies ist gut an den leicht versetzten Abdrücken der Marker in der PMMA Schicht zu erkennen, in Abb. 4.5 in rötlicher Farbe neben den eigentlichen Goldmarkern zu erkennen.

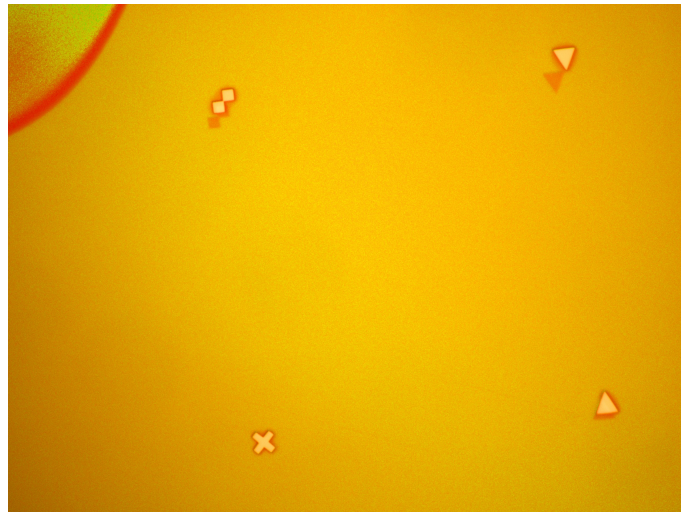


Abbildung 4.5: PMMA Film auf einer Phosphonsäureschicht auf SiO<sub>2</sub> in Falschfarben.

Um dies zu verhindern wurde die für den Lack sichtbare hydrophobe Fläche minimiert, indem um die Flocke herum mit Hilfe einer Schattenmaske SiO aufgedampft wurde. Dadurch ist es möglich die Probe zu belackern und so per Elektronenstrahl-lithographie zu kontaktieren. Durch die schlechte Haftung der aufgedampften Kontakte ist es allerdings nahezu unmöglich die kontaktierte Flocke durch den Lift-off Prozess zu bringen ohne dass die Kontakte abbrechen. Deswegen wird im Folgenden nur über Flocken auf HMDS und OTS berichtet.

## 4.2 Einfluss von Dotierung und Substrat auf Graphen

Durch den zweidimensionalen Charakter von Graphen und der im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhrchen großen Auflagefläche ist der Einfluß des Substrats auf eine Graphenflocke groß. Dies zeigt sich auch in den veränderten Eigenschaften der Graphenmonolagen auf modifiziertem Substrat, wie im Folgenden gezeigt wird.

Auf unbehandeltem Substrat kann die intrinsische Dotierung der Proben, wie auch ihre Mobilität von Probe zu Probe stark schwanken. Zudem zeigt der Feldeffekt eine mehr oder weniger starke Hysterese bei Raumtemperaturmessungen an Atmosphäre, wie auch Asymmetrien zwischen Elektronen und Löcher [Loh09, Far09, Che08, Che09, Rob08, Hua08]. Obwohl ausgedehnte experimentelle Studien nicht vorliegen und nur schwer realisierbar sind gibt es Anzeichen, dass die Morphologie und Defekte des Substrats, Verunreinigung während der Prozessierung wie auch Adsorbate aus der Atmosphäre die Schlüsselemente der niedrigen Reproduzierbarkeit und Qualität von Graphen sind [Ish07], [Sche07]. Dies wird durch Messungen an freihängenden mit hohem Durchflussstrom ausgeheizten Graphenflocken umso deutlicher, da diese einerseits den Effekten des Substrats nicht ausgesetzt sind, andererseits durch das Ausheizen auf hohe Temperaturen von Verunreinigungen der Prozessierung größtenteils frei sind, und vielfach höhere Mobilitäten zeigen [Du08], [Bol08]. Dass freihängende Graphenflocken bei niedrigen Temperaturen durch die Verkürzung der Kontakte gedehnt und dadurch die Ripples beeinflusst werden ist zwar möglich, erklärt aber nicht die hohe Mobilität der freihängenden Proben im Vergleich zum substratgebundenem Graphen bei Raumtemperatur und ist deswegen als Ursache des Qualitätssprungs auszuschließen.

Hier untersuchen wir die Möglichkeit reproduzierbare Graphenproben zu erhalten indem das Substrat modifiziert wird. Um die Eignung des in Abschnitt 4.1 vorgestellten Ansatzes festzustellen, betrachten wir erstmal welche Gründe für hysteretisches Verhalten und Dotierung von Graphen die bisherigen Experimente und theoretischen Modelle vorschlagen. Die Oberfläche des Substrats und die darauf adsorbierten Moleküle tragen entscheidend zu diesen Effekten bei, da sie einerseits dotieren andererseits die Morphologie der Probe beeinflussen können [Ish07, Stö08]. Die Substratqualität hängt von der  $\text{SiO}_2$  Schicht ab, die Defekte verschiedener Art aufweisen kann, die selbst oder durch Anbindung verschiedener funktioneller Gruppen Graphen beeinflussen. Zudem können verschiedene Moleküle an der Oberfläche adsorbiert werden, z. B. können Hydroxylgruppen an offene Si Bindungen an der

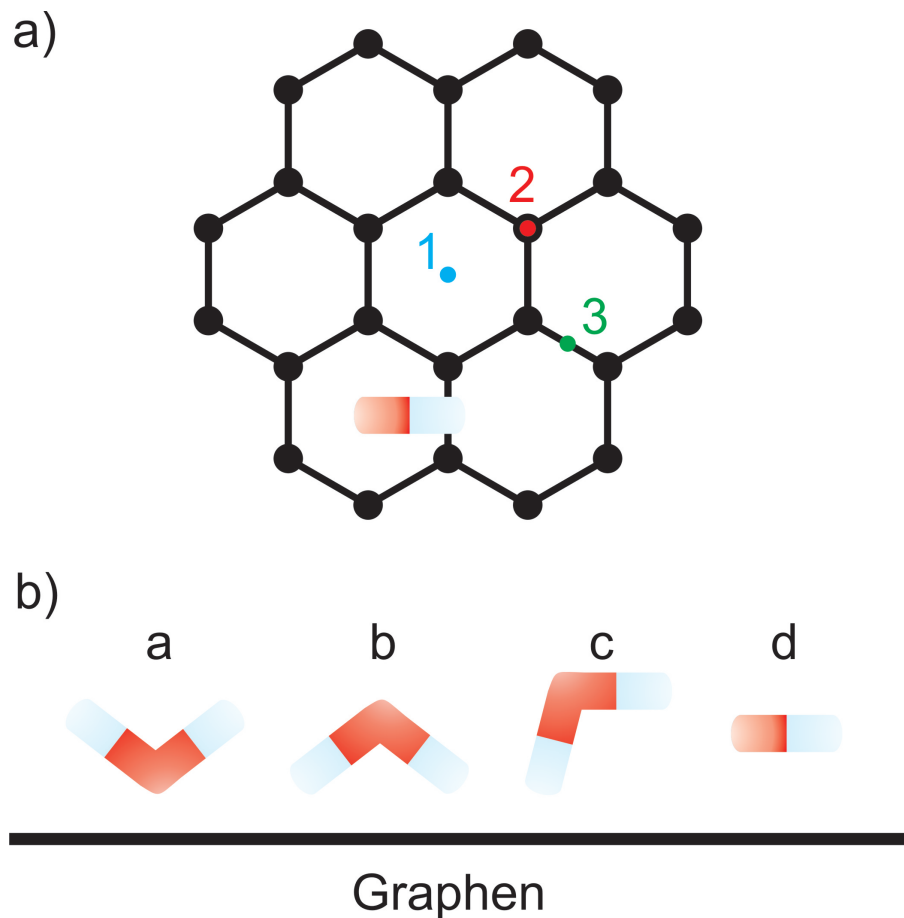


Abbildung 4.6: a) Mögliche Positionen des  $\text{H}_2\text{O}$  am Graphengitter und b) die verschiedenen Ausrichtungen zu Graphen.

Oberfläche koppeln und somit die Bildung einer Schicht aus polaren Adsorbaten ermöglichen. In der Atmosphäre besteht diese vorwiegend aus Wassermolekülen, die von den OH-Gruppen angezogen werden [Asa05, Asa09] (vgl. Abb. 4.1). Die  $\text{SiO}_2$  Oberfläche ist also sehr hydrophil. Die polaren Moleküle können als Ladungsüberträger zu Graphen fungieren und so die Probe dotieren. Da das in der Atmosphäre am weitesten vorkommende polare Molekül Wasser ist, kommt p-Dotierung am häufigsten vor. Diese Dotierung kann eventuell auch durch Wechselwirkung mit dem Substrat verstärkt werden [Lee08, Weh09, Weh08]. Zudem entsteht unerwünschte Dotierung durch Verunreinigungen während des Kontaktierungsprozesses wie z. B. aufgrund von Lackresten oder Lösungsmittel [Ish07].

Der Einfluss der Dotierung auf Graphen lässt sich anhand des Feldeffekts studieren, wie z. B. die hohe Dotierung bei Proben auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$  (s. Abb. 4.8). Die Dotierungsmechanismen können vielfältig sein, wobei sie bisher nicht eindeutig

aufgeklärt sind. Verschiedene Ansätze wurden vorgestellt um die Dotierungseffekte an Graphen zu erklären. Leenarts et al. untersuchten inwiefern Position und Ausrichtung des dotierenden Moleküls am Graphengitter relevant ist. Dies hängt mit der Position des höchsten besetzten Molekülorbitals (highest occupied molecular orbital HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (lowest unoccupied molecular orbital LUMO) zusammen [Lee08]. Hierbei gilt für Dotierung mit Wasser, dass das HOMO hauptsächlich beim Sauerstoff und das LUMO hauptsächlich bei den Wasserstoffatomen lokalisiert ist. Es zeigt sich, dass im Vergleich zur Ausrichtung des Moleküls die Position der Moleküle am Gitter die Ladungsübertragung weniger beeinflusst. Ist das Sauerstoffmolekül zum Graphen gewandt (siehe Abb. 4.6b) Ausrichtung a) überträgt sich Ladung zu Graphen, da das HOMO mit den Graphenorbitalen oberhalb des Diracpunkts wechselwirkt. Einflüsse über Niveaus unterhalb des Diracpunkts sind bei der Ladungsübertragung irrelevant, da die Niveaus alle gefüllt sind. Sind die Wasserstoffatome zum Graphen gewandt (Ausrichtung b, c), wird Ladung zum Molekül übertragen, wobei das LUMO nun mit den Niveaus unterhalb des Diracpunkts wechselwirkt. Hier werden die Niveaus oberhalb des Diracpunktes für die Ladungsübertragung irrelevant da diese leer sind. Ausrichtung d würde eine Wechselwirkung mit HOMO und LUMO verursachen, wobei die Ladungsübertragung von dem HOMO zu Graphen leicht überwiegen würde. Der Akzeptorcharakter des Wassers im Experiment wie auch die theoretischen Berechnungen nach Leenarts et al. und Gonzalez et al. [Lee08, Gonz07] zeigen, dass die Ausrichtung c auf Position 1 der Realität entspricht (vgl. Abb. 4.6a)).

Im Gegensatz dazu stellen Wehling et al. [Weh08, Weh09] fest, dass Graphen durch  $\text{H}_2\text{O}$  nicht direkt dotiert werden kann, weil HOMO und LUMO nicht im Energiebereich des Diracpunkts liegen. Sie schlagen vor, dass z. B.  $Q_3^0$  Defekte des amorphen  $\text{SiO}_2$  Substrates, d. h. Si- Atome die eine freie Bindung haben, die nötigen Bänder liefern. Dotierungseffekte rufen diese allerdings erst hervor, wenn sie durch Wechselwirkung mit Wassermolekülen zwischen Substrat und Graphen in der Energie verschoben werden, so dass ein Ladungsübertrag vom Graphen stattfindet. In Abb. 4.7 sind die Beiträge des Substrats in grün gezeigt und für jeweils a)  $2 \times 2$  bzw. b)  $4 \times 4 \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$  Zellen des Graphens gerechnet, wobei das Dipolmoment der Wassermoleküle schräg zum Substrat bzw. senkrecht zum Graphen zeigt. Im Rahmen dieser theoretischen Studie wurde auch die Möglichkeit der Clusterbildung an Graphen untersucht, der aber eine eher ineffiziente und deswegen nicht dominierende Rolle bei der Dotierung von Graphen zugewiesen werden konnte.

Um den Effekt der polaren Moleküle sowie der Auswirkungen der Behandlung

direkt zu untersuchen wurden Messungen an Graphen sowohl auf behandeltem wie auch auf unbehandeltem Substrat vorgenommen. Die kontaktierten Graphenflocken wurden durch Feldeffektmessungen bei Raumtemperatur und teilweise auch bei tiefen Temperaturen charakterisiert. Die Proben wurden auf 140 °C für 1-2 h ausgeheizt. Bei Graphen auf unbehandelten SiO<sub>2</sub> fällt die Dotierung bei ausgeheizten Proben sehr deutlich auf Werte im Bereich von  $\pm 4$  V. Davor sind typische Werte von +30V bis +60V für den Neutralitätspunkt zu beobachten, abhängig vom Ausgangsmaterial aber vor allem auch vom Präparationsprozess und den dabei herrschenden Umgebungsbedingungen. Dass die Dotierung durch die Evakuierung der Probenumgebung und der hohen Temperatur an der Probe verändert werden kann zeigt, dass die dotierenden Moleküle in ihrer Mehrheit keine kovalente Bindung mit dem Graphen eingehen sondern wirklich Adsorbate sind.

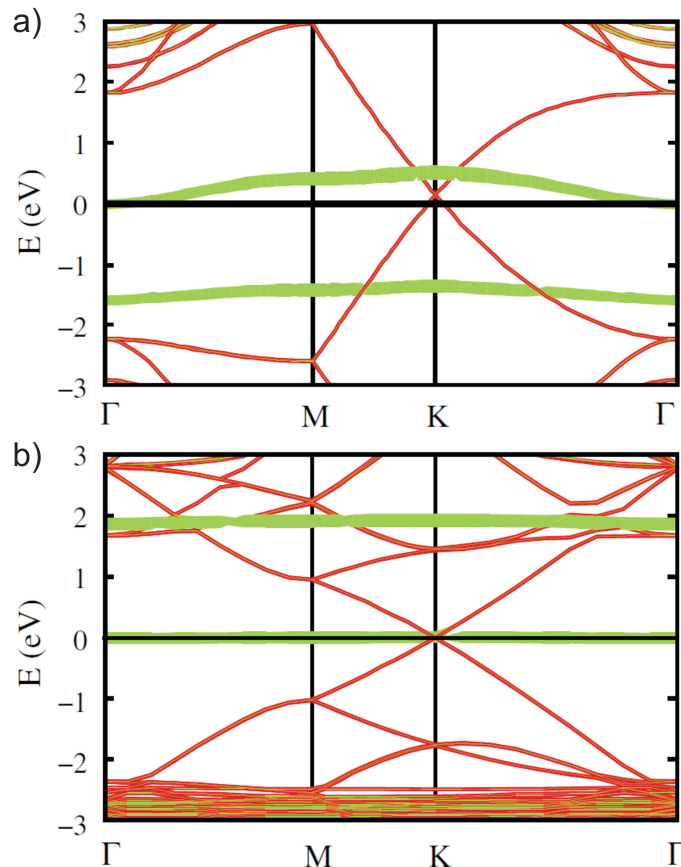


Abbildung 4.7: Dotierung von Graphen über “impurity bands” (Bänder erzeugt durch Verunreinigungen). [Weh09]

Betrachtet man die Feldeffektkurven für die zwei verschiedenen Feldfahrrichtungen von Flocken auf unbehandeltem SiO<sub>2</sub> kann man einen Hystereseeffekt im Neutrali-

tätspunkt feststellen. Dessen Lage kann um mehrere 10 V zwischen den zwei Kurven verschoben sein. In Abb. 4.8 ist eine Feldeffektkurve einer Graphenmonolage auf reinem  $\text{SiO}_2$ , die eine Hysterese von 25 V zeigt. Zudem ist hier eine massive Asymmetrie erkennbar, die durch die dotierenden Adsorbate verursacht wird [Loh10].

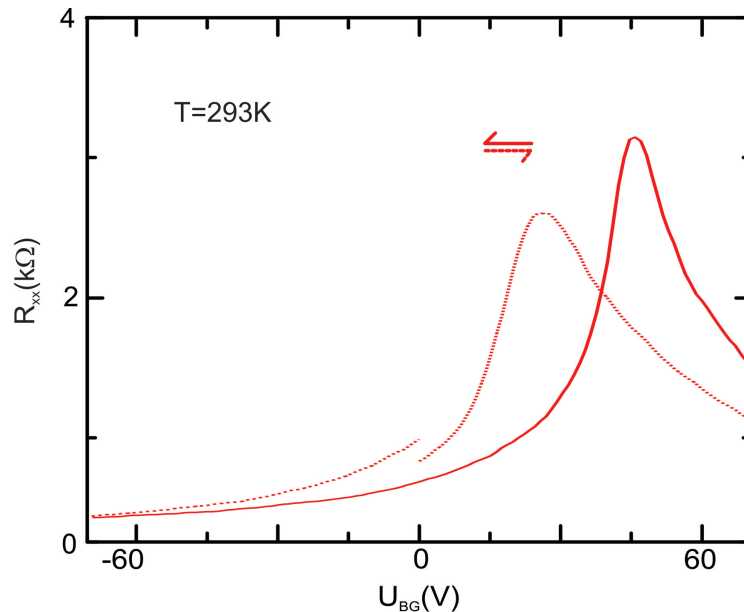


Abbildung 4.8: Feldeffekt einer Graphenmonolage auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$ .

Solche Effekte wurden auch bei Kohlenstoffnanoröhrchen schon beobachtet [Zha02, Bra03, McG06, Kim03]. Wie auch die Dotierungseffekte hat man dieses Phänomen über verschiedene Ansätze zu erklären versucht. Kim et al. haben diesen Effekt über polare Moleküle um die Kohlenstoffnanoröhrchen erklärt. Genauer betrachtet soll sich ein Cluster aus Wassermolekülen um das Kohlenstoffnanoröhrchen ausbilden, wobei seine Ausdehnung von der Luftfeuchtigkeit abhängt, welche die Hysterese verursacht. Die Dipole werden durch das angelegte elektrische Feld des Gate ausgerichtet und beeinflussen dabei das Feld am Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. Graphen. Graphenflocken bieten allerdings dafür mehr Angriffsfläche durch ihre zweidimensionale Struktur und im Vergleich zu den Röhrchen sehr ausgedehnte Fläche. Zudem kann eine Graphenlage von beiden Seiten durch polare Moleküle beeinflusst werden, einerseits von der Oberfläche und andererseits von Molekülen zwischen Substrat und Graphen.

Eine andere Erklärung der Hysterese wird durch Lee et al. [Lee07] vorgeschlagen, sie gehen davon aus, dass die OH-Gruppen an der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  als Ladungsüberträger fungieren. Dies würde Messungen anderer Gruppen erklären, die



sogar bei tiefen Temperaturen Hystereseeffekte beobachten. Im Gegensatz zu Wassermolekülen, scheint dort die Ursache der Hysterese bei tiefen Temperaturen nicht neutralisiert [Bar11]. Im Falle von Wassermolekülen, frieren diese aus und können nicht mehr im Feld ausgerichtet werden, was ein Verschwinden der Hysterese zur Folge hat.

In Abb. 4.8 ist zudem eine Asymmetrie zwischen Elektronen- und Löchermobilität zu erkennen. Diese ist auf Adsorbate zurückzuführen wie in der Dissertation von T. Lohmann [Loh10] ausführlich besprochen wird. Da die Asymmetrie nach Ausheizen im Hochvakuum größtenteils verschwindet, ist sie auch auf Adsorbate zurückzuführen. Er hat auch gezeigt, dass verschiedenartige polare Moleküle die Asymmetrie anders gestalten. Eine p-dotierte Probe ändert deshalb nach Begasung mit Ammoniak die Asymmetrielage von niedrigermobilen Elektronen auf niedrigermobilen Löchern.

Demzufolge würde ein hydrophobes Substrat bei Graphen die Hysterese vermindern oder ganz verschwinden lassen und die Asymmetrie begrenzen, wobei diese sofern sie durch Adsorbate auf der Graphenoberfläche verursacht wird durch das hydrophobe Substrat nur begrenzt beeinflussbar sein wird. Die im Folgenden gezeigten Messungen sollen die Möglichkeit der verschwindenden Hysterese auf hydrophobem  $\text{SiO}_2$  untersuchen. Die Hydroxylgruppen werden bei der Ablagerung der hydrophoben Schicht von der Oberfläche entfernt [Sal09], so dass sie die Flocke nicht mehr beeinflussen können. Durch den hydrophoben Charakter des Substrats wird zudem verhindert, dass polare Moleküle sich auf der Oberfläche anlagern und zwischen Substrat und Graphen verbleiben.

## 4.3 Feldeffekt von Graphen auf hydrophoben Schichten

Die Feldeffektmessungen in dieser Arbeit wurden auf Graphenmono- und Doppellagen auf hydrophoben Schichten vorgenommen, und mit Graphen ohne hydrophobe Umgebung verglichen. Es wird die Abhängigkeit des Längswiderstands  $R_{xx}$  von der Gatespannung betrachtet, wobei diese die Ladungsträgerdichte im Graphen vorgibt. Die genaue Abhängigkeit der beiden Größen voneinander ist durch die Geometrie des verwendeten Substrats und der Dielektrizitätszahl des Siliziumoxids bestimmt und resultiert für die hier verwendeten Substrate in einer Ladungsträgerdichte von  $n \sim 0,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pro angelegtem V. Die Spannung wird über ein RC Glied an der dotierten Si-Schicht, die als Gateelektrode fungiert, angelegt. Die Messungen wurden in Vierpunktgeometrie vorgenommen um Einfluss von Kontaktwiderständen auf die Messgrößen zu vermeiden (vgl. Abb. 4.9). Alle im Folgenden angegebenen Mobilitäten sind bei einer Ladungsträgerdichte von  $n = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt wenn nicht anders angegeben.

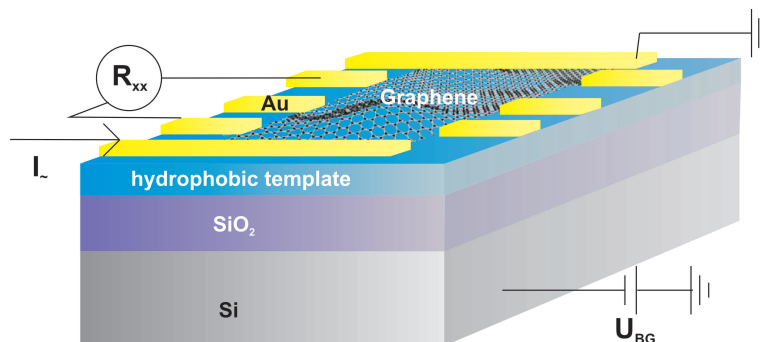


Abbildung 4.9: Messgeometrie einer Graphenprobe.

### 4.3.1 Graphen auf OTS

Mit einer selbstorganisierenden hydrophoben Schicht aus OTS wurde schon bei Kohlenstoffnanoröhrchen gearbeitet [Kim03]. In dieser Arbeit wird die OTS-Schicht als Vergleich zum vorwiegend genutztem HMDS verwendet. In Abb. 4.10a) sind zwei Feldeffektkurven einer Graphenmonolage auf OTS bei Raumtemperatur und unter Atmosphäre gezeigt. Die Feldeffektsignatur ist deutlich erkennbar, der Widerstand erreicht im Neutralitätspunkt  $R_{xx} = 4,5 \text{ k}\Omega$  und fällt für Elektronen und Löcher symmetrisch auf unter  $R_{xx} = 1 \text{ k}\Omega$  ab.

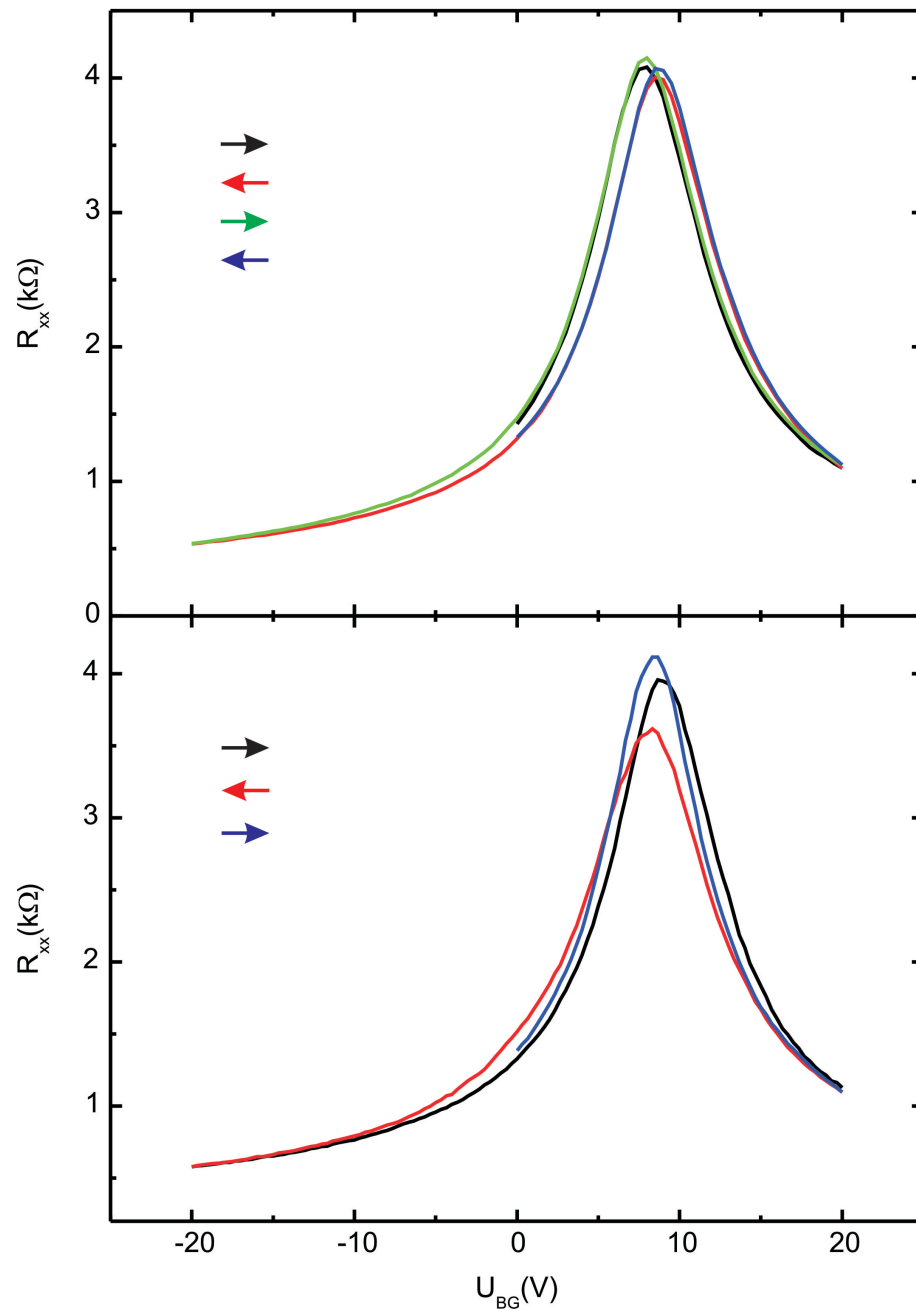


Abbildung 4.10: Feldeffektkurven einer Graphenmonolage präpariert auf OTS gemessen bei Raumtemperatur an zwei verschiedenen Zeitpunkten. Die zu beobachtende Hysterese ist zeitlich stabil und zeigt eine Lagendifferenz des Neutralitätspunkts von 0,7 V abhängig von der Fahrriichtung der Gateelektrode.

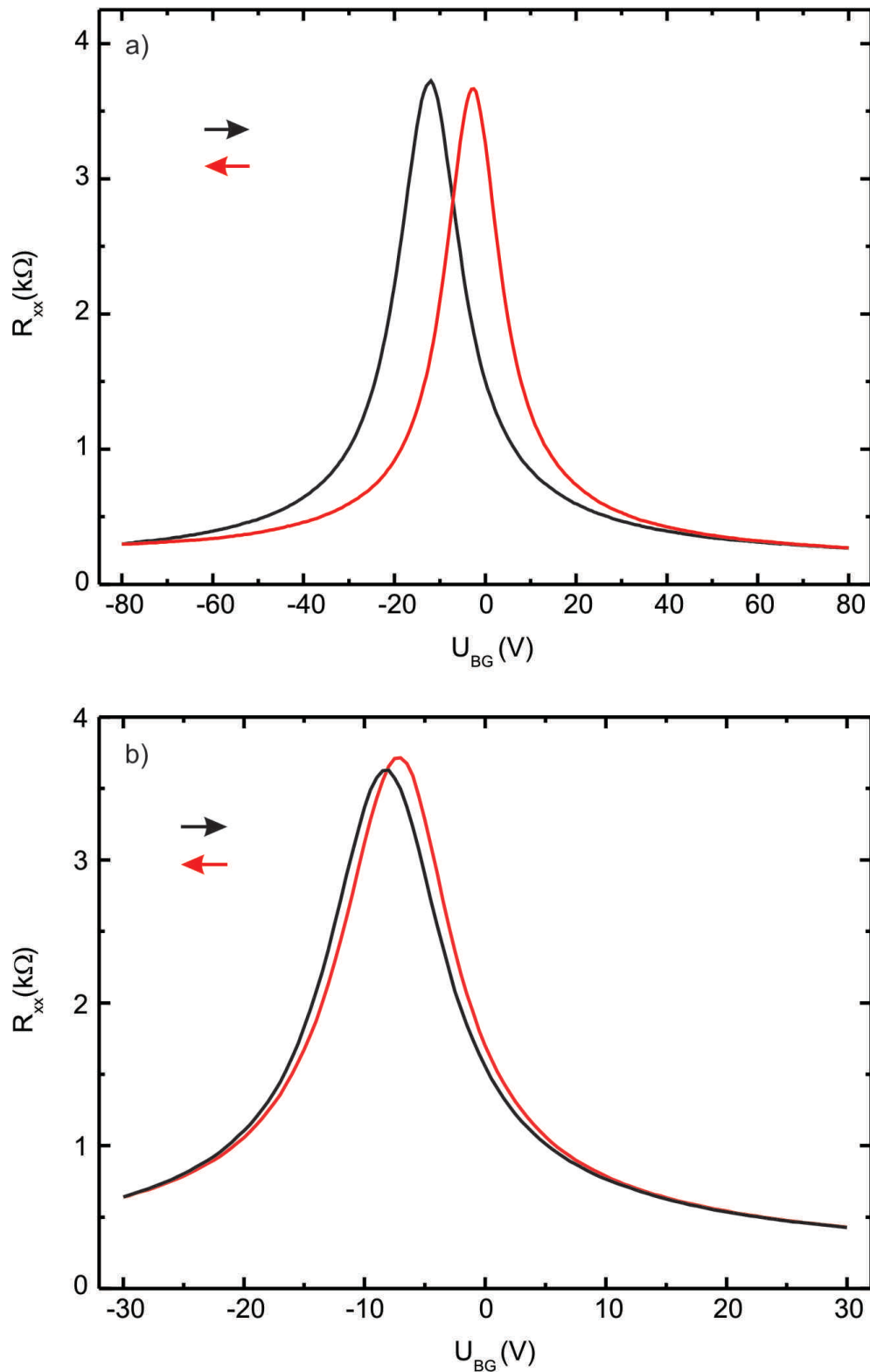


Abbildung 4.11: Feldeffekt der Graphenmonolage, an der die Messungen in Abb. 4.10 vorgenommen wurden bei Raumtemperatur. Nun wird das Gate zwischen a) -80 V und 80 V gefahren. Die Maxima driften im Vergleich zu Abb. 4.10 deutlich auseinander was das Induzieren weiterer Dipole an der Probe zeigt. b) Die anschließende Messung bei einem Bereich von  $\pm 30$  V zeigt wieder geringe Hysterese.

Die aus dem Feldeffekt berechnete Mobilität ist dementsprechend auch symmetrisch mit  $\mu = 12200 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  (bei  $n = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Bemerkenswert ist die niedrige Hysterese der untersuchten Probe. Der Neutralitätspunkt zwischen den zwei Fahrtrichtungen des Gate unterscheidet sich um nur 0,7 V in seiner Lage. Dies zeigt eine stabile Umgebung um die kontaktierte Flocke wie auch eine relativ große Adsorbantenfreiheit. Zeitlich ist die Hysterese stabil wie man beim Vergleich zweier Messungen derselben Probe an unterschiedlichen Zeitpunkten feststellen kann (siehe Abb. 4.10). Allerdings verschwindet sie nicht und scheint davon abhängig zu sein wie lange die Probe höheren elektrischen Feldern ausgesetzt ist. Vergleicht man die Feldeffektkurven aus Abb. 4.10 mit Messungen an der gleichen Probe aber nach einigen Gatezyklen mit höheren Spannungen, ist eine Erhöhung der Hysterese zu beobachten (siehe Abb. 4.11). Die Lage der Neutralitätspunkte der zwei Gaterichtungen driftet auseinander und erreicht eine Differenz von 9,3 V. Reicht der Messbereich allerdings erneut nur bis  $U_{\text{BG}} = \pm 30 \text{ V}$ , verschwindet die Hysterese wieder (siehe Abb. 4.11b). Dies lässt den Schluss zu, dass temporär Dipolmomente entstehen, die vorher nicht an der Probe waren.

Ein solcher Effekt kann von Dipolmomenten in den OTS Molekülen erzeugt werden, die durch die lange Einwirkdauer bzw. der Stärke des elektrischen Feldes entstehen. Das OTS Molekül ist sehr lang und kann deswegen induzierte Dipolmomente tragen. Ein anderer Ansatz um diesen Effekt zu erklären, ist die Ausrichtung polarer Moleküle auf dem Graphen. Diese würden sich auch mit zunehmenden Feld besser ausrichten und so die Hysterese vergrößern.

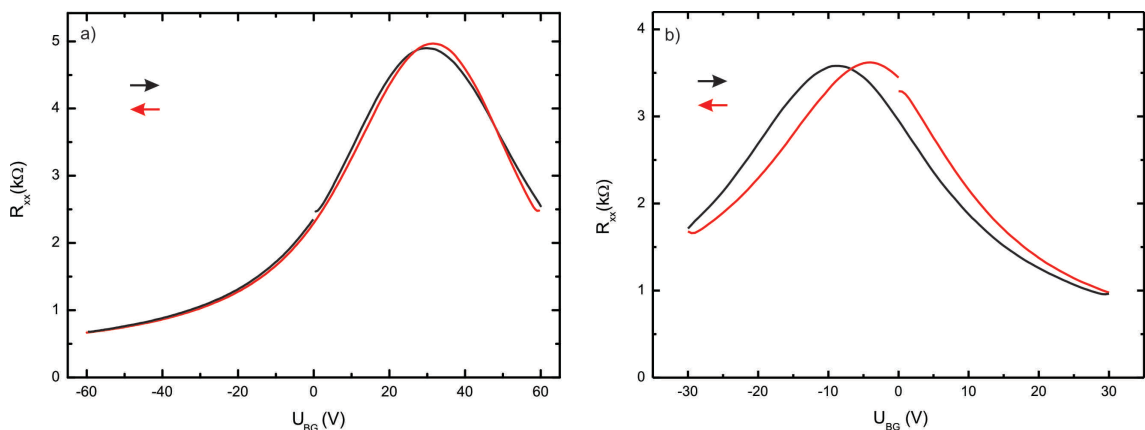


Abbildung 4.12: a) Feldeffektmessung an einer Doppellage, präpariert auf OTS bedecktem  $\text{SiO}_2$  bei Raumtemperatur unter Atmosphäre. b) Feldeffektmessung nach dem Ausheizen

Betrachtet man Doppellagen auf OTS ergibt sich ein etwas anderes Bild (s. Abb. 4.12). Die Mobilität ist mit  $\mu = 3400 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  (bei  $n=1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) deutlich niedriger als die einer Monolage. Die Dotierung ist zudem wesentlich höher und lässt sich auch durch Ausheizen der Probe nicht entfernen, wobei sie auf negative Werte verschoben wird (vergleiche Abb. 4.12 a mit b). Dies zeigt eine hohe Konzentration an n- und p-dotierenden Molekülen an der Graphendoppellage. Die hydrophobe Schicht scheint die Dotierung nicht so wirksam zu vermindern wie bei den Monolagen. Allerdings ist die Hysterese noch relativ niedrig  $\Delta U \sim 4 \text{ V}$  und auch unter Atmosphäre stabil. Sie nimmt auch bei Vergrößerung des Messbereichs nicht merklich zu. Wieso die Doppellage unempfindlicher auf induzierte Dipolmomente zu sein scheint ist nicht klar.

### 4.3.2 Graphen auf HMDS

Die hydrophobe Schicht aus Trimethylsilan, die sich durch die Behandlung mit HMDS ergibt zeigt einen Kontaktwinkel von  $93^\circ$  und damit einen stärkeren hydrophoben Charakter als die selbstorganisierende Schicht aus OTS (s. Abb. 4.4). Auf HMDS präparierte Graphenflocken zeigen ein etwas anderes Verhalten als die Flocken auf OTS. Die Dotierung liegt reproduzierbar zwischen  $\pm 10 \text{ V}$  und bleibt auch stabil unter Atmosphäre. Zudem kann man einen massiven Rückgang der Hysterese feststellen. Im Gegensatz zu Proben präpariert auf OTS zeigt sich keine Abhängigkeit der Feldeffektmessung vom Gatespannungsbereich, was eine größere Abhängigkeit vom Substrat als von adsorbierten polaren Molekülen indiziert. Die Ausrichtungsdynamik polarer Moleküle an der Graphenoberfläche sollte nicht von der Oberflächenbeschichtung abhängen. Somit kann man schlussfolgern, dass die durch das Feld vergrößerte Hysterese bei Proben auf OTS behandeltem Substrat von induzierten Dipolmomenten im OTS Molekül verursacht wird. Diese werden durch die größere Länge des OTS Moleküls begünstigt.

Betrachtet man eine Flocke auf unbehandeltem Substrat zeigt sich der gravierende Unterschied der Hysterese im Vergleich zu den hydrophoben Substraten, sie erreicht in der gezeigten Messung  $\sim 20 \text{ V}$  (siehe Abb. 4.8). In Abb. 4.13 sind die Feldeffektmessungen von 2 Graphenflocken präpariert auf HMDS. Man beobachtet bei beiden eine niedrige Dotierung wie auch eine fast verschwundene Hysterese. Allerdings haben die beiden Proben etwas verschiedene Mobilitäten. Die eine ist in eine Hall-Bar geätzt worden, die andere wurde in ihrer ursprünglichen Form kontaktiert, was zu etwas verschiedenen Transporteigenschaften führen kann.

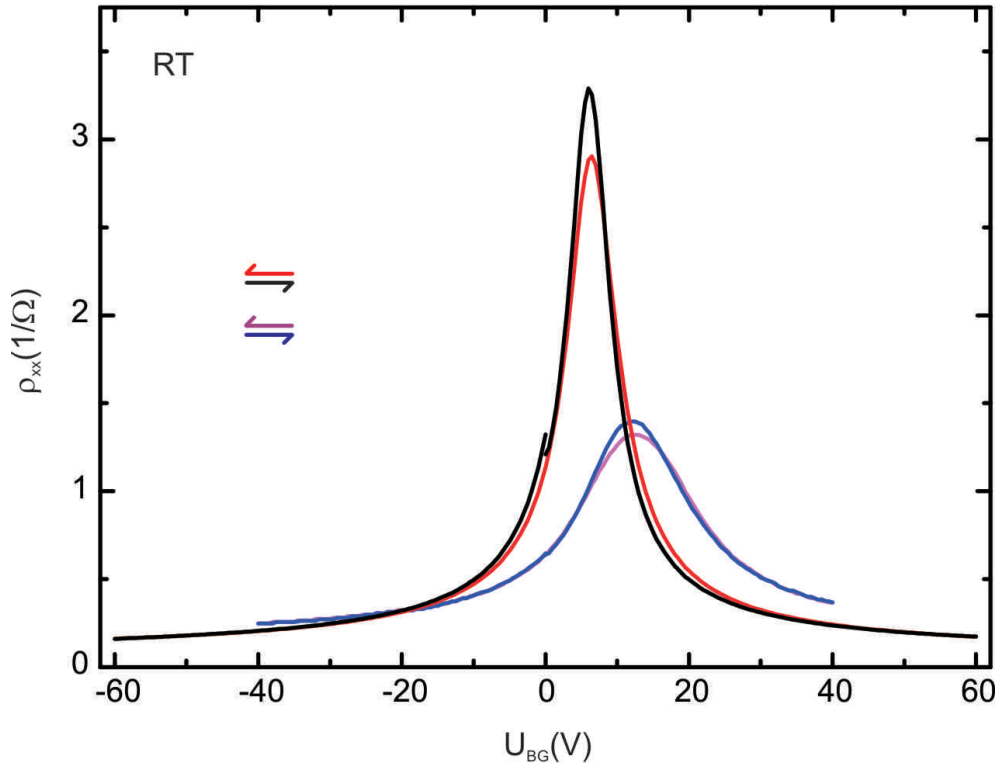


Abbildung 4.13: Feldeffektmessung an einer Graphenflocke, die in eine Hall-Bar geätzt wurde (rote und schwarze Kurven) und einer unstrukturierten Graphenflocke (blaue und lila Kurve) auf HMDS.

Die niedrige Dotierung zeigt sich mit einem Neutralitätspunkt von jeweils  $U_{\text{NP1}}=8$  V und  $U_{\text{NP2}}=12$  V respektive für die geätzte und nicht geätzte Probe. Zudem ist die Hysterese fast verschwunden und bleibt auch stabil, trotz des breiten Messbereichs von  $U_{\text{BG}} = \pm 60$  V im Gegensatz zu der Probe auf OTS im vorherigen Abschnitt. Die Graphen Hall-Bar zeigt eine Mobilität von  $\mu = 12000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und die nicht geätzte Probe  $\mu = 11700 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , wobei beide Werte bei  $n = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt wurden. Dies ist für zwei verschiedene Graphenflocken eine relativ kleine Abweichung. Zudem zeigt sich, dass die beobachteten Effekte nicht durch die Probenstrukturierung verursacht sind.

Die Dotierung der ungeätzten Probe liegt etwas höher, wobei die verbleibende Dotierung der beiden Proben z. B. auf Residuen der Prozessierung wie auch auf offene Bindungen an den Rändern zurückzuführen sind. An diese können sich Moleküle wie  $\text{O}_2$  binden und so Graphen p-dotieren [Sun10]. Da Sauerstoff über kein Dipolmoment verfügt wird es durch die hydrophobe Schicht auf dem Substrat nicht daran gehindert an die Probe zu gelangen und verursacht somit keine Hystereseeffekte

[Loh10]. Zusammen mit möglichen Adsorbaten auf der Oberfläche der Probe sowie Defekte in der hydrophoben Schicht liefert dies eine Erklärung für die verbleibende intrinsische Dotierung der Proben auf hydrophobem Substrat.

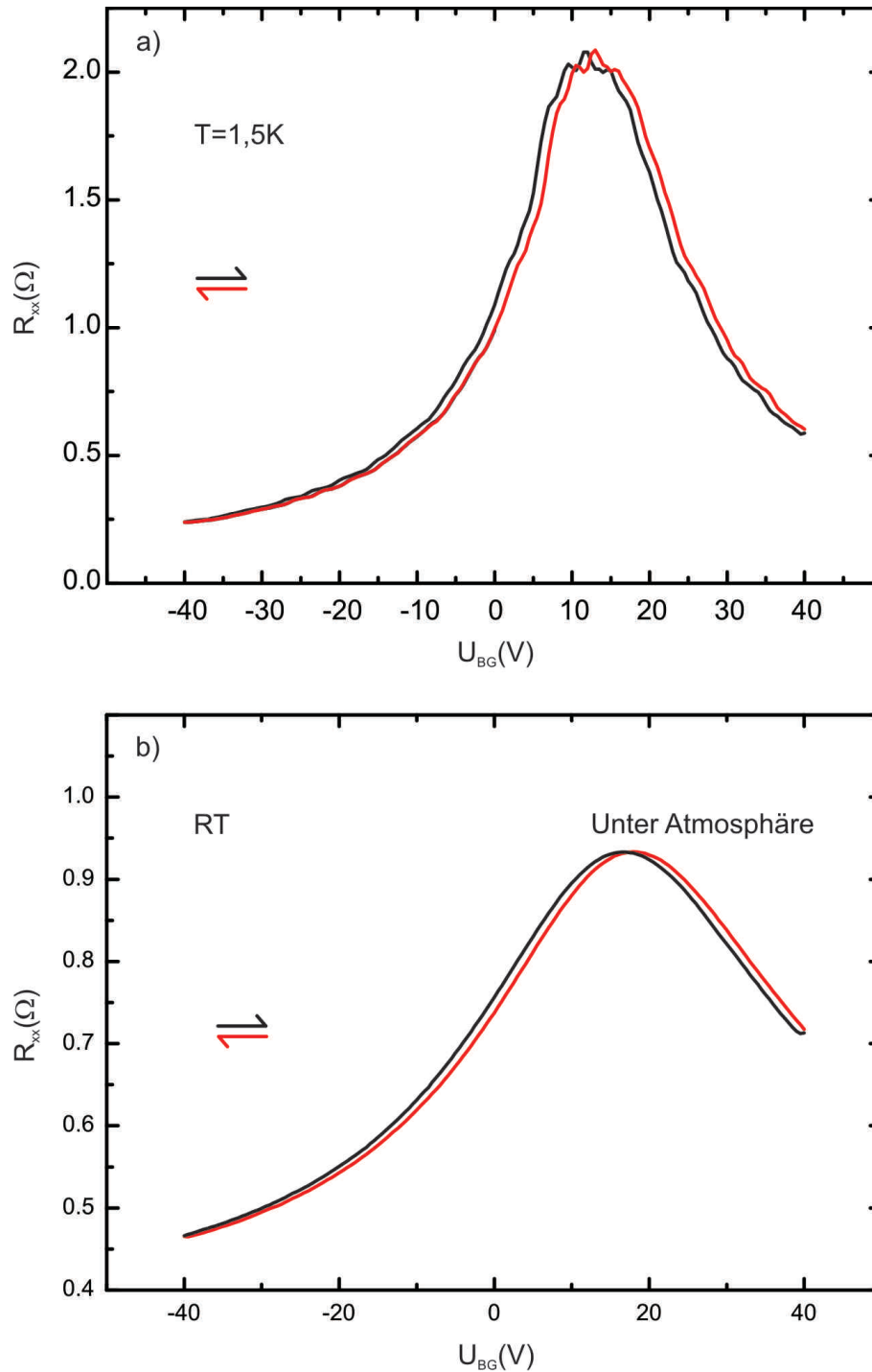


Abbildung 4.14: Feldeffektmessung an einer Graphen Doppellage a) bei  $T=1,5\text{ K}$  und b) bei Raumtemperatur an Atmosphäre.



Betrachtet man nun eine Doppellage auf HMDS (Abb. 4.14) kann man ebenfalls einen massiven Rückgang der Hysterese beobachten auf eine Neutralitätspunktverschiebung von nur  $\Delta U=2$  V. Die Dotierung geht mit  $U_{NP}=18$  V nicht so stark zurück wie bei den Monolagen. Sehr wahrscheinlich werden bei Doppellagen schon im Graphitkristall eingebettete Verunreinigungen zwischen den Lagen mit übertragen und können somit sowohl vom hydrophoben Substrat als auch vom Ausheizen der Probe im Hochvakuum nicht effizient beeinflusst werden. Zudem könnten dotierende Moleküle sich besser an eine Doppellage anheften, da die Oberfläche wie auch die Ränder der oberen Schicht sich weiter vom hydrophoben Substrat befinden als bei der Monolage. Die Dotierung sinkt auch nach längerem Ausheizen unter Hochvakuum bei Temperaturen von  $T=140$  °C nicht auf null bzw. nahe null sondern nur auf  $U_{NP}=12$  V. Die Mobilität bei Raumtemperatur beträgt  $\mu = 5300 \frac{cm^2}{Vs}$  für Löcher und  $\mu = 4250 \frac{cm^2}{Vs}$  für Elektronen, und steigt bei niedriger Temperatur auf  $\mu = 7000 \frac{cm^2}{Vs}$  für Löcher und  $\mu = 5800 \frac{cm^2}{Vs}$  für Elektronen (gerechnet bei  $U_{BG} = \pm 28$  V) an.

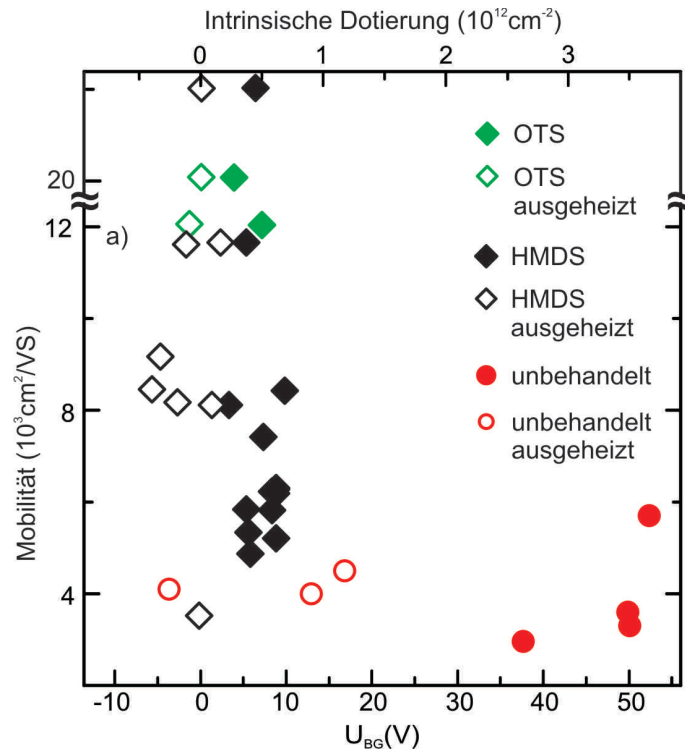


Abbildung 4.15: Mobilität vs. Dotierung von Graphen Monolagen auf unbehandeltem (rote Symbole), sowie mit OTS (grüne Symbole) und HMDS (schwarze Symbole) behandeltem  $SiO_2$ . Die Mobilität wurde bei einer Dichte von  $n = 1,25 \cdot 10^{12} cm^{-2}$  bestimmt.

Für eine statistische Analyse wurde die Mobilität und die Dotierung mehrerer

Graphen Monolagen auf HMDS und OTS behandeltem wie auch unbehandeltem Substrat bestimmt [Stat10]. Einen Überblick durch Auftragen der Mobilität über der Dotierung dieser Proben ist in Abb. 4.15 gezeigt. Der Einfluss der hydrophoben Schicht ist klar zu beobachten. Man kann eine reproduzierbar niedrige Dotierung der Graphen Monolagen auf hydrophobem Substrat feststellen und eine im Schnitt deutlich höhere Mobilität, die Werte bis zu  $20000 \frac{cm^2}{Vs}$  für Proben auf OTS bzw.  $22000 \frac{cm^2}{Vs}$  auf HMDS behandeltem Substrat erreicht. Polare Moleküle oberhalb der Flocke werden allerdings durch diese Methode nicht beeinflusst, was den Schluss zulässt, dass diese bei unseren Proben keine vorrangige Rolle bei der Entstehung der Dotierung und Hysterese einnehmen.

Die Anzahl der gemessenen Monolagen auf OTS allein ist nicht ausreichend um eine statistisch fundierte Schlussfolgerung zu ziehen. In Verbindung aber mit den deutlichen Veränderungen durch die HMDS Behandlung kann man eindeutig den Rückgang der Dotierung aufgrund des massiven Rückgangs der polaren Moleküle an der Monolage feststellen sowie eine im Schnitt höhere Mobilität der Proben auf hydrophobem Substrat. Dadurch wird auch der QHE beeinflusst, wie in Abschnitt 4.6 gezeigt wird.

## 4.4 Inhomogenität der Ladungsträgerkonzentration in Graphen auf hydrophobem Substrat

Betrachtet man die Ladungsträgerkonzentration einer Graphenflocke über ihre Fläche kann man erkennen, dass sie nicht homogen dotiert ist (siehe Abb. 4.16). Die Ladungsträgerkonzentration des Graphens wird vielmehr durch das herrschende elektrische Feld bestimmt und durch Unordnung gestört, z.B. durch Störstellen im Graphen und dotierende Moleküle an ihrer Oberfläche. So ist das isolierende Substrat mit den sich zwischen Substrat und Graphen befindenden Molekülen, sofern diese polar bzw. dotierend sind, wie auch sich auf der Oberfläche des Graphens befindenden Verunreinigungen für die Ladungsträgerkonzentrationslandschaft entscheidend. J. Martin et al. [Mar07] haben gezeigt, dass das Substrat und mögliche Ladungsfallen in diesem die Stärke dieser Fluktuationen nicht verursachen können.

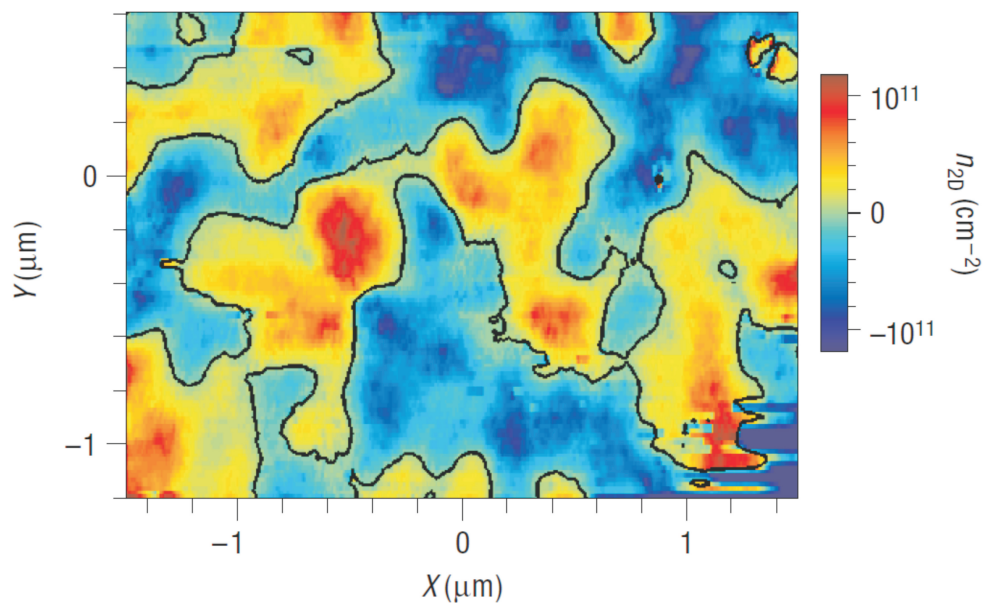


Abbildung 4.16: Ladungsträgerkonzentrationslandschaft einer Graphen Monolage auf  $\text{SiO}_2$  am Neutralitätspunkt. Die Elektronen und Löcherpfützen sind deutlich zu sehen, wobei der schwarze Rand der Strukturen die Ladungsträgerkonzentration 0 zeigt. Abbildung aus [Mar07]

Zudem zeigen sie die Signifikanz geladener Störstellen im Graphen deutlich indem sie direkt die Ladungsträgerkonzentration mittels eines Einzelelektronentransistors (SET: single electron transistor) messen. Dabei wird der SET, bzw. die Insel des Transistors als Sonde genutzt und über die Probe in einer fixen Höhe gefahren. Die Ladungsträgerkonzentrationslandschaft der Probe verursacht ein ortsabhängiges

elektrisches Potential und damit elektrisches Feld zur SET Insel. Dies führt zu einer direkten Reaktion im Strom durch den Transistor. Die Spitze und die Probe werden relativ zueinander rasterförmig bewegt, was die Erstellung einer Ladungskonzentrationskarte der Graphenflocke ermöglicht, wie sie in Abbildung 4.16 gezeigt wird.

Die inhomogene Verteilung der Ladungsträger beeinflusst die Transporteigenschaften, so dass der Diracpeak sich verbreitert. Wenn man den Diracpeak in der Feldeffektmessung einer Graphenprobe näher untersucht, kann man die Halbwertsbreite (FWHM) als Maß für die vorhandene Unordnung bzw. Inhomogenität der Ladungsträgerdichte nahe dem Neutralitätspunkt nutzen. Dies kann auch als Qualitätsmerkmal dienen wie z.B. bei Bolotin et al. [Bol08]. In Abb. 4.17 sind die Halbwertsbreiten einiger Proben auf HMDS behandeltem Substrat aufgeführt. Darunter sind auch diejenige Proben, an welchen die im Abschnitt 4.6 gezeigten QHE Messungen vorgenommen wurden. Die Halbwertsbreiten wurden durch einen Lorentzfit an die Feldeffektmessungen bestimmt. Sie liegen für Monolagen zwischen 7 V und 22 V und sind somit um einiges höher als  $\Delta U \sim 0,2$  V bei freihängendem Graphen [Bol08], [Fel09] und  $\Delta U \sim 2$  V bei Graphen auf BN. Sie sind aber geringer als bei Proben auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$ , z. B. wurden in unserer Gruppe Halbwertsbreiten von  $\Delta U \sim 20$  V ohne Vorbehandlung des Substrats gemessen [Loh10] [Ulb08]. Dies zeigt eine reduzierte Inhomogenität der Probe und somit weniger geladene Unordnung an bzw. in der Probe.

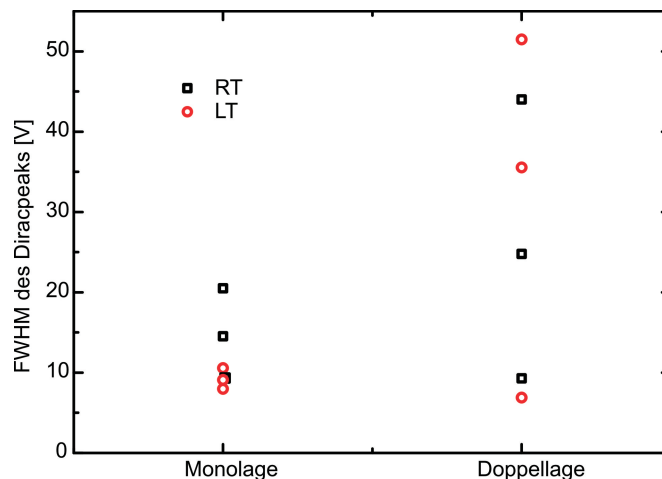


Abbildung 4.17: FWHM der Diracpeaks von Graphenproben auf HMDS behandeltem Substrat. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und bei  $T=2$  K-4 K untersucht.

Graphen präpariert auf einem hydrophoben Substrat zeigt also eine reduzierte Inhomogenität. Die Dichteinhomogenität wurde direkt mit geladenen Verunreinigungen bzw. von Zhang et al. [Zha09] sogar mit polaren Molekülen zwischen Substrat und Graphen in Verbindung gebracht. Wegen dem hydrophoben Charakter des Substrats sind polare Moleküle zwischen Substrat und Probe sowie an den Rändern des Graphens nahezu abwesend, so dass folglich auch die Ladungsträgerinhomogenität der Probe reduziert ist. Unordnung anderer Ursache wie z. B. Defekte bzw. Moleküle oberhalb der Probe können immer noch existieren, so dass die Inhomogenität teilweise erhalten bleibt.

Zudem ist der Effekt des hydrophoben Substrats bei Doppellagen nicht so ausgeprägt wie bei Monolagen und verhält sich somit wie die Dotierung der Proben (siehe Abschnitt 4.3). Die Doppellagen zeigen teilweise auch eine niedrigere Inhomogenität werden aber nicht so reproduzierbar positiv beeinflusst wie die Monolagen (vgl. Abschnitt 4.3). Hier werden die Verunreinigungen nicht so effizient vom hydrophoben Substrat beeinflusst und so zeigt die Halbwertsbreite auch eine größere Streuung.

Um die mittlere Ausdehnung der Inhomogenitäten abzuschätzen kann man auch  $\Delta n$  und  $\sigma_0$  in der Leitfähigkeitskurve ablesen (siehe mittleres Bild in Abb. 4.18). Dies ist der Halbwertsbreite des Diracpeaks entsprechend da der lineare Verlauf der Feldeffektkurve bei niedrigen Ladungsträgerdichten zum Fitten der Geraden benutzt wird.

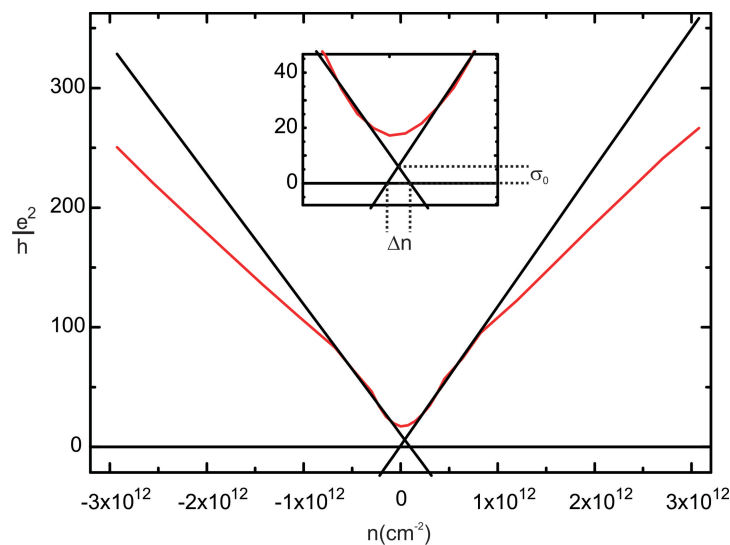


Abbildung 4.18:  $\Delta n$  und  $\sigma_0$  an einer Feldeffektkurve einer Graphen Monolage

## 4.5 Sublinearität des Feldeffektes

Die Inhomogenität der Ladungsträgerdichte am Diracpunkt ist nicht die einzige Information, die man aus der Feldeffektkurve gewinnen kann. In Graphen wird die Mobilität durch verschiedene Faktoren limitiert, wobei hier die verschiedenartigen Streuer betrachtet werden. Die Streuzentren im Graphen können in zwei Arten aufgespalten werden, in kurzreichweitige und langreichweitige Streuer. Kurzreichweitige Streuer beinhalten z. B. Punktdefekte und geladene Störstellen wie polare Moleküle, die an das Graphen koppeln, wobei langreichweitige Störstellen z. B. Spannungsfelder im Gitter beinhalten, die durch Störstellen wie auch durch die Rauigkeit des Substrats verursacht werden können, sowie durch die Eigenwelligkeit der Graphenmembran. Die kurzreichweitige Streuung wird im Feldeffekt bei hohen Dichten sichtbar und verursacht einen sublinearen Verlauf der Leitfähigkeitskurve. So ist es möglich durch fitten mit folgender Formel den Anteil der kurzreichweitigen Streuung im elektrischen Widerstand zu bestimmen [Dea10], [Hwa07], [Mor08].

$$\sigma^{-1} = (ne\mu + \sigma_0)^{-1} + \rho_s \quad (4.1)$$

Hier ist  $\sigma_0$  die minimale Leitfähigkeit am Neutralitätspunkt wie in Abb. 4.18 aufgezeigt,  $n$  die Ladungsträgerdichte,  $\mu$  die Mobilität und  $\rho_s$  der Anteil der kurzreichweitigen Streuung im spezifischen Widerstand.

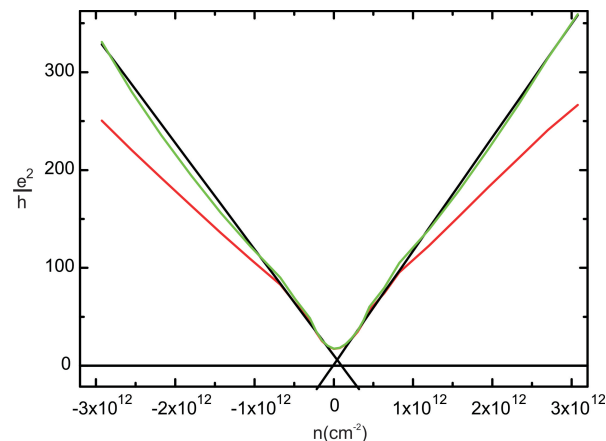


Abbildung 4.19: Sublinearität des Feldeffektes einer Graphenmonolage. Leitfähigkeit einer Graphenmonolage (rote Kurve) mit am niedrigen Ladungsträgerdichtebereich gefitteten Geraden (schwarz) und Feldeffektverlauf mit entferntem  $\rho_s$  (durch einen Fit mit Formel 4.1 bestimmt) (grüne Kurve).

In Abb. 4.19 ist die Leitfähigkeit einer Graphenmonolage (rote Kurve) gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Kurve, im Vergleich zum linearen Verlauf bei niedrigen Ladungsträgerdichten, zu höheren Dichten hin sublinear verläuft. Um den Anteil des spezifischen Widerstands zu ermitteln, der für den sublinearen Verlauf verantwortlich ist, wird die Kurve mit Formel 4.1 gefittet.

Es werden zwei Proben auf OTS und HMDS betrachtet. Durch den Fit kann das  $\rho_s$  zu  $20\Omega$  (auf OTS) und  $10\Omega$  (auf HMDS) bestimmt werden. Diese Werte sind deutlich niedriger als die bisher gezeigten Werte von Graphen Monolagen auf Substrat, sowohl  $\text{SiO}_2$  oder BN, die  $\rho_s \geq 60\Omega$  zeigen [Dea10, Mor08]. Dies illustriert die Minimierung von kurzreichweitigen Streuzentren in Graphen auf hydrophobem Substrat, was auch mit dem Fehlen dotierender Moleküle übereinstimmen kann. D.h. die Probe ist weitgehend frei von geladenen Streuzentren und damit auch in der Streuzentrendichte reduziert. Langreichweitige Ursachen von Streuung wie Ripples oder die Morphologie des Substrats werden allerdings nicht beseitigt, was an der im Vergleich niedrigen Mobilität sichtbar wird. Auf BN ist durch das atomar flache Substrat die langreichweitige Streuung reduziert, was zu den hohen Mobilitäten führt, die allerdings immer noch mitunter durch kurzreichweitige Streuung limitiert werden. Die Sublinearität besteht auch bei den freihängenden Graphenflocken und zeigt auch dort das Vorhandensein dieser Streuung. D. h. die Sublinearität führt dazu, dass die Mobilität bei höheren Ladungsträgerdichten beschränkt wird, da auch die Leitfähigkeit im Vergleich zu einem linearen Verlauf, der gleiche Werte in niedrigen Ladungsträgerdichten zeigt, dadurch reduziert wird.

Nicht nur Adsorbate und Defekte vom Substrat sondern auch Punktdefekte an den Rändern und Elektroden tragen zur kurzreichweitigen Streuung bei, werden aber durch die hydrophobe Schicht nicht beeinflusst. Die hydrophobe Schicht in den untersuchten Proben beeinflusst die Streuung, die vorwiegend für die Beschränkung der Mobilität verantwortlich ist, sehr ineffektiv, was aus der Verteilung der Mobilität bei verschiedenen Proben ersichtlich wird (vgl. Abb. 4.15). Vielmehr trägt sie zur Reduktion geladener Streuer bei.

## 4.6 QHE in Graphen auf hydrophobem Substrat

Die im Folgenden gezeigten QHE Messungen wurden mittels Lock-In Technik bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Die Hall- und Längsspannungen an der Probe wurden in der Vierpunktgeometrie gemessen um Kontaktwiderstände zu eliminieren. Zudem wurde der eingespeiste Strom mit einer Frequenz von  $f=13,333$  Hz moduliert um externe Störungen zu vermeiden und somit Rauschen zu reduzieren.

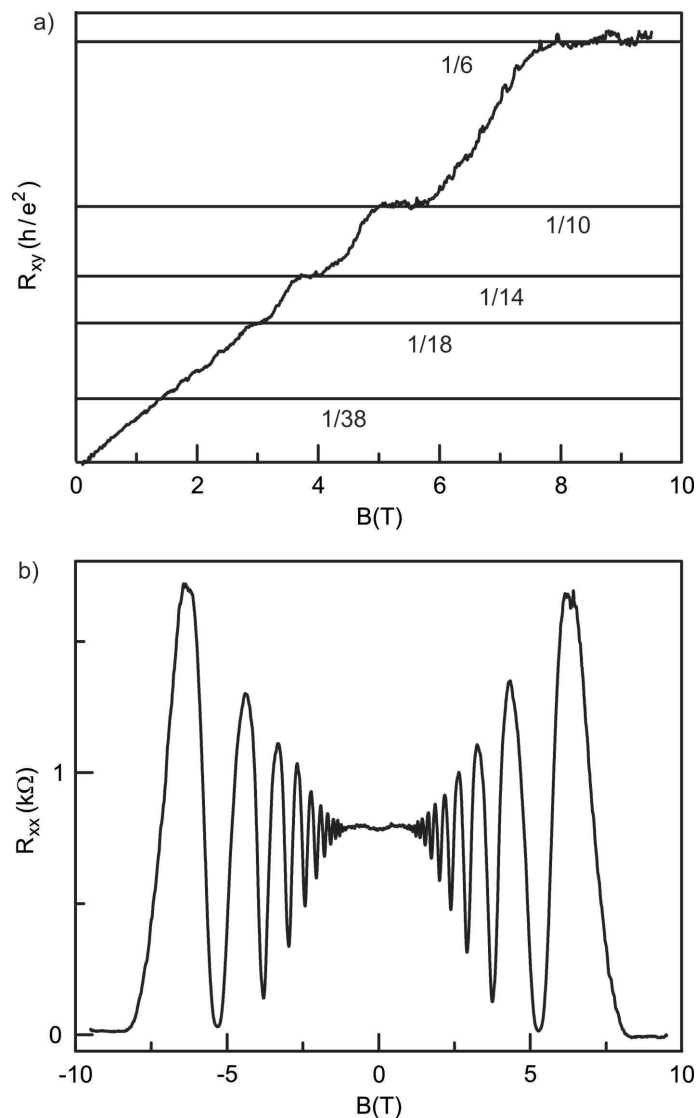


Abbildung 4.20: a) Hall- und b) Längswiderstand einer Graphen Monolage auf HMDS behandeltem Substrat bei  $T=1,6$  K und einer Ladungsträgerkonzentration von  $n = 1,25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Die QHE Messungen wurden an Graphen Mono- und Doppellagen vorgenommen,



die auf OTS und HMDS behandelten  $\text{SiO}_2$  aufgebracht wurden.

In Abb. 4.20 ist der Hallwiderstand  $R_{xy}$  und der Längswiderstand  $R_{xx}$  einer Graphenmonolage auf Trimethylsilan gezeigt. Im Hallwiderstand ist die Füllfaktorfolge einer Graphenmonolage zu erkennen, wobei die höheren Füllfaktoren wegen der geringen Ausprägung der Plateaus nicht mit Sicherheit identifiziert werden können. Deshalb wird zudem der Längswiderstand betrachtet. Die Shubnikov de Haas (SdH) Oszillationen sind sehr klar sichtbar und sehr symmetrisch auf beide Magnetfeldseiten.

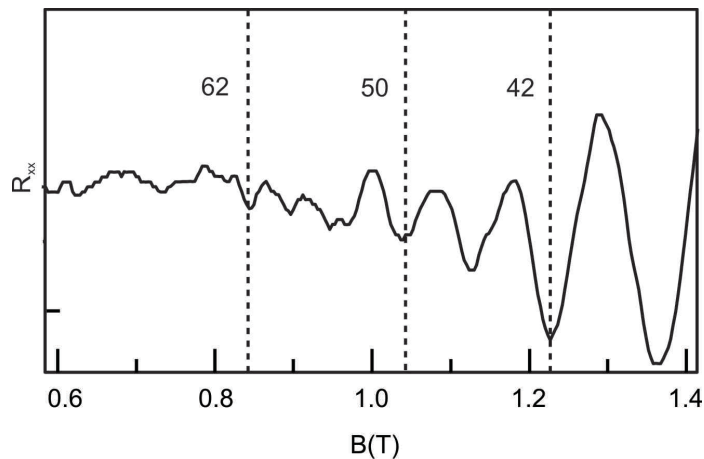


Abbildung 4.21: Längswiderstand bei niedrigen Feldern der in Abb. 4.20 gezeigten Messung.

Im Bereich niedriger Felder (Abb. 4.21) sind SdH Oszillationen bis zu Füllfaktoren von  $\nu = 62$  beobachtbar und dazu gehörig ein für Graphen auf Substrat früher Beginn der Oszillationen bei  $B_{\text{SdH}}=820$  mT. Die Streuzeit, die daraus abgeleitet werden kann ist mit  $\tau = 0,16\text{ps}$  länger als die durchschnittlichen Werte bei Graphen auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$ . Um die Streuzeit zu bestimmen wird ein einfaches Modell der SdH Oszillationen vorausgesetzt. Der Beginn dieser wird beim ersten Magnetfeld angenommen, das stark genug ist damit ein Elektron einmal den Zyklotronkreis durchlaufen kann ohne gestreut zu werden [Bol08]. Es wird angenommen

$$\omega_c \tau \approx 1 \quad (4.2)$$

Wobei  $\omega_c$  die Zyklotronfrequenz und  $\tau$  die Streuzeit darstellen. Für die Zyklotronfrequenz in Graphen gilt in einer halbklassischen Betrachtung

$$\omega_c = \frac{ev_F B}{\hbar \sqrt{\pi n}} \quad (4.3)$$

So ergibt sich für die Streuzeit

$$\tau = \frac{\hbar\sqrt{\pi n}}{ev_F B_{SdH}} \quad (4.4)$$

mit der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und dem Beginn der SdH Oszillationen im Magnetfeld  $B_{SdH}$ . Obwohl sich die Streuzeit im Vergleich zu Graphen auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$  wie auch die Mobilität sich verbessert, ist der Sprung nicht so hoch und auch nicht in eine andere Größenordnung wie bei Graphen auf BN bzw. freihängenden Proben [Bol09, Du09, Dea10]. Vergleicht man allerdings den Beginn der SdH-Oszillationen bei Graphen auf BN mit  $B_{SdH} \sim 780$  mT zeigt er sich ähnlich mit  $B_{SdH}=820$  mT auf hydrophobem Substrat. Dies erlaubt die Vermutung, dass es Streuer gibt, die zwar die Zyklotronbahn eines Elektrons stören, die Mobilität allerdings nicht sonderlich beeinflussen können. Die Unterscheidung zwischen Groß- und Kleinwinkelstreuung ist hier wohl passend, da Kleinwinkelstreuung zwar die Zyklotronbahn bzw. den Zustand eines Elektrons stören kann und damit auch den Einsatz der SdH-Oszillationen, die Mobilität der Probe allerdings kaum verändert. So trägt die Kleinwinkelstreuung zur Niveaubreiterung bei und verschiebt so den Ansatz der SdH Oszillationen zu höheren Magnetfeldern ohne die Leitfähigkeit der Probe massiv zu beeinflussen.

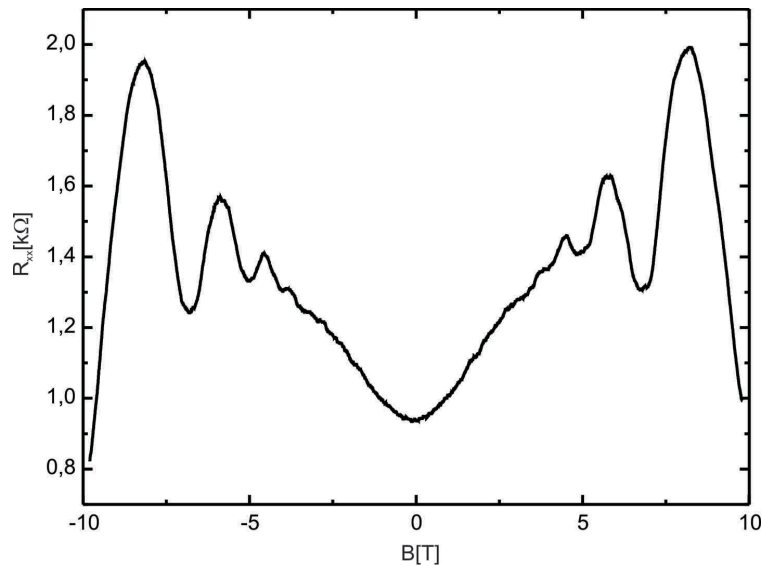


Abbildung 4.22: Magnetotransportmessung des Längswiderstands einer Graphen Doppellage auf HMDS bei  $T=2,5$  K und einer Ladungsträgerdichte von  $n = -1,75 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

In Abb. 4.22 ist der Längswiderstand einer Doppellage auf HMDS behandeltem

SiO<sub>2</sub> zu sehen. Auch bei der Doppellage sind die SdH Oszillationen gut sichtbar. Sie setzen erst bei  $B \approx 2,5$  T ein und zeigen, dass wie bei der Dotierung der Einfluss des hydrophoben Substrates zwar sichtbar ist, aber nicht so ausgeprägt wie bei den Monolagen.

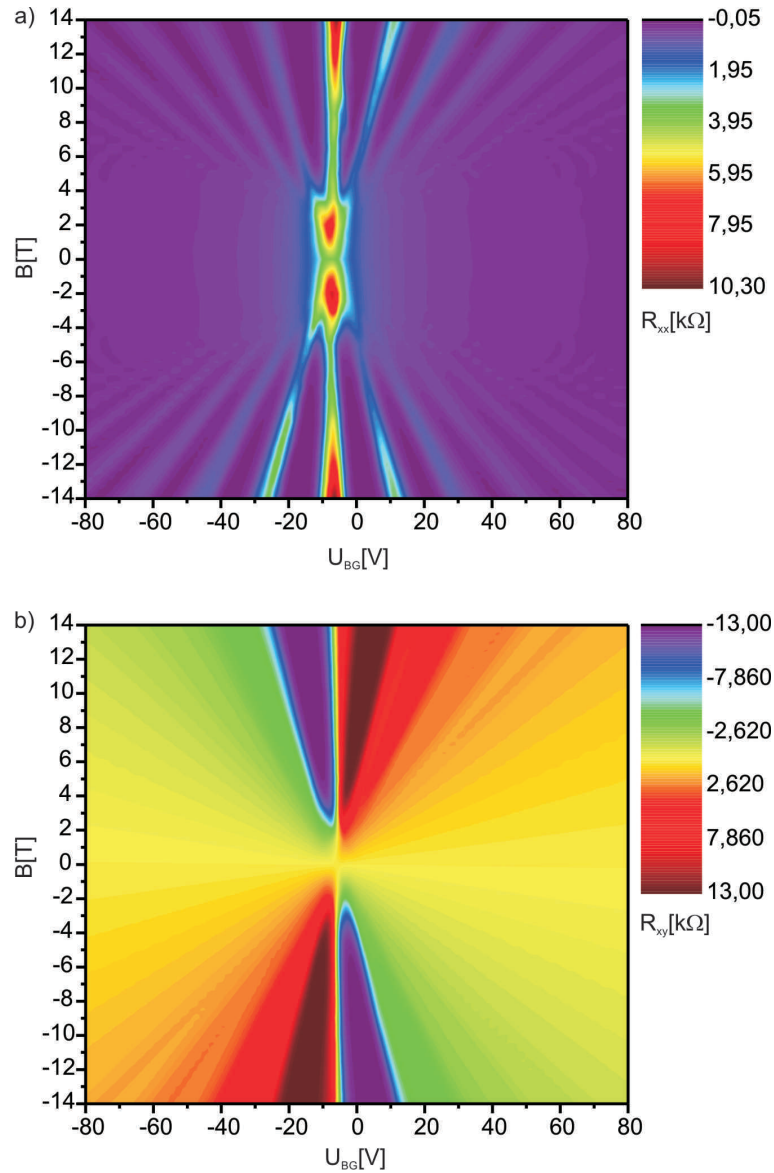


Abbildung 4.23: a) Magnetfeld- und Ladungsträgerdichteabhängigkeit des Längswiderstands einer zu einer Hall-Bar strukturierten Graphenmonolage auf OTS behandeltem SiO<sub>2</sub> und b) des Hallwiderstands der selben Probe ( $T = 4,2$  K).

Magnetfeld- und Ladungsträgerdichteabhängigkeit einer Graphenmonolage auf OTS behandeltem SiO<sub>2</sub> sind in Abb. 4.23 gezeigt. Der feldabhängige Hallwiderstand

zeigt die typischen Füllfaktoren einer Graphenmonolage. Die SdH Oszillationen setzen allerdings nicht so früh ein wie bei der Probe auf HMDS. Sie erscheinen erst bei  $B \sim 4$  T sind aber dann sehr deutlich. Zudem erscheinen sie in ihrer Ausprägung in der Elektron- und Lochseite sehr leicht asymmetrisch, wobei dies durch die verbleibenden Adsorbate entstehen kann (vgl. Abschnitt 4.2).

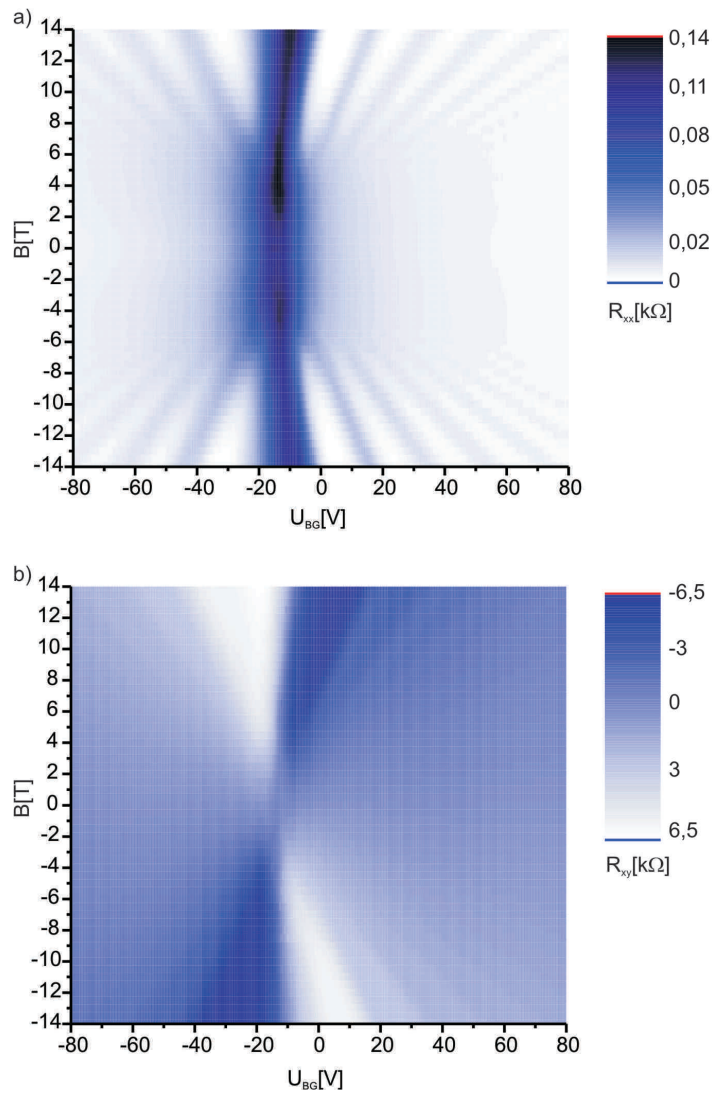


Abbildung 4.24: a) Magnetfeld- und Ladungsträgerdichteabhängigkeit des Längswiderstands einer zu einer Hall-Bar strukturierten Graphendoppellage auf OTS behandeltem  $\text{SiO}_2$  und b) des Hallwiderstands der gleichen Probe ( $T=4,2$  K).

Die Doppellage auf OTS behandeltem  $\text{SiO}_2$  zeigt genau wie bei Doppellagen auf HMDS behandeltem Substrat eine niedrigere Qualität als die Monolagen (s. Abb.

4.24). Der Hallwiderstand zeigt die Füllfaktoren einer Doppellage. Die SdH Oszillationen setzen erst bei  $B \sim 6$  T ein.

Die Messungen des QHE zeigen einen Unterschied zwischen den zwei hydrophoben Schichten OTS und HMDS. Dies kann vorwiegend durch die unterschiedliche Ausprägung des hydrophoben Charakters erzeugt werden, da der Kontaktwinkel von Wasser auf HMDS behandelten Substraten mit  $93^\circ$  eindeutig höher liegt wie nach einer OTS Behandlung mit  $73^\circ$ . Dies impliziert eine niedrigere Effizienz bei der Entfernung polarer Moleküle und damit auch Streuer. Zudem kann die Qualität der hydrophoben Lage variieren. Einerseits werden die zwei Lagen unterschiedlich aufgebracht (aus der Lösung und aus Dampf), andererseits hat das OTS Molekül eine höhere Tendenz zur Querverlinkung als das Trimethylsilanmolekül. Die Effekte werden wahrscheinlich vorwiegend durch die hydrophobe Ausprägung erzeugt. Zusätzlich wurde gezeigt, dass durch die hydrophobe Oberfläche des Substrats die Kleinwinkelstreuung, die die Sichtbarkeit der SdH- Oszillationen beeinflusst, reduziert wird.

## 4.7 Gepulste QHE Messungen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass durch die hydrophoben Schichten die Sichtbarkeit des Quanten-Hall-Effekts positiv beeinflusst werden kann. Die hier verwendeten Proben sind niedrig dotiert was eine relativ niedrige Konzentration an geladenen Streuern zeigt und somit ein anderes Verhalten bei Effekten in denen die Coulombwechselwirkung eine Rolle spielt, wie z. B. der fraktionelle QHE, hervorrufen könnte. Diese Möglichkeit wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von V. Krstic (Trinity College, Dublin) durch die im Folgenden gezeigten Messungen untersucht. Um eine Aufhebung der Niveaumentartung bei den vorliegenden Mobilitäten zu erreichen wurden die Messungen im gepulsten Magnetfeld (bis zu  $B \sim 56$  T) durchgeführt.

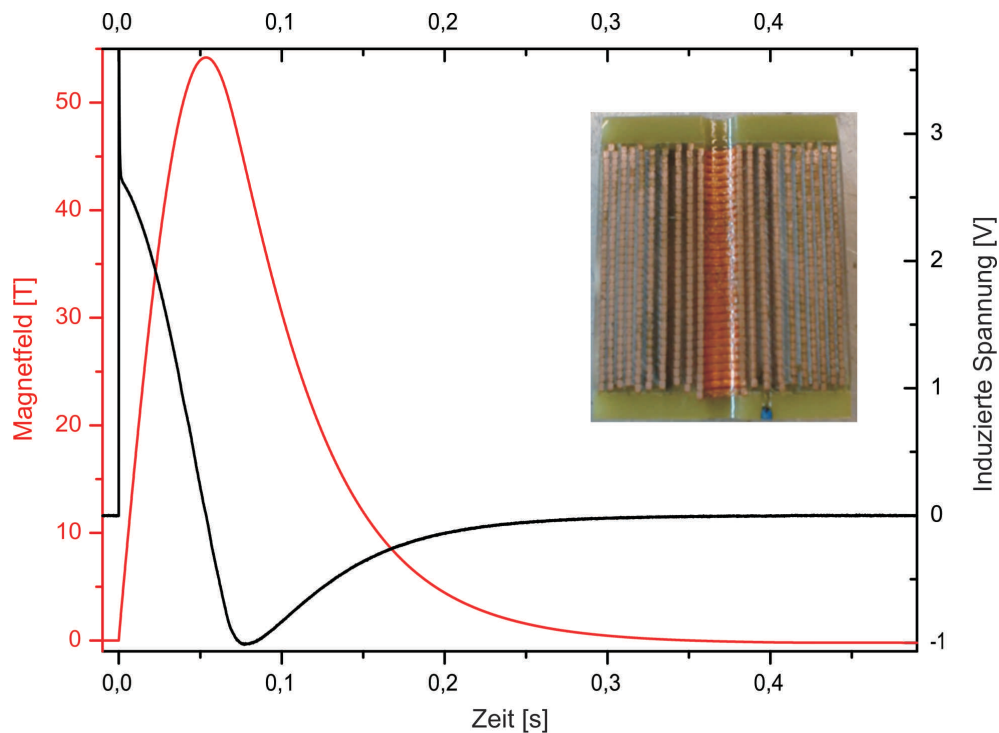


Abbildung 4.25: Pulsform des Magnetfeldes an der Probe und Querschnitt einer Spule (oben rechts) im experimentellen Aufbau für gepulste Magnetfelder.

Die Probe befindet sich bei  $T = 4,2$  K und die Transportmessungen werden mit Lock-In Technik vorgenommen. Um das hohe Magnetfeld zu erreichen wird ein hoher Strompuls durch eine speziell konzipierte Spule, die auf 77 K in flüssigem  $N_2$  gehalten wird, gefahren. Der Strompuls in der Größenordnung von ungefähr 30 kA - 60 kA,

abhängig von der verwendeten Spule und dem zu erreichenden Magnetfeld, wird durch Entladung einer Kondensatorbank erzeugt. Dementsprechend fällt seine Form, wie auch die Form des erzeugten Magnetfeldes aus (siehe Abb. 4.25).

Dies ist notwendig weil hohe Magnetfelder über  $B=33$  T sehr schwer als dc-Felder zu erzeugen sind. Im gepulsten Regime können dagegen Felder bis zu  $B=60$  T erzeugt werden. Je größer das erreichte Feld desto kürzer fällt der Puls aus. Die hier gezeigten Messungen wurden im Hochmagnetfeldlabor in Toulouse durchgeführt. Im verwendeten Aufbau ist das Magnetfeld in einem Bereich von  $20$  mm x  $20$  mm um die Probe homogen und erreicht dort seinen Maximalwert. Es erreicht nahezu  $B=60$  T bei einer Pulsanstiegszeit von  $t=57$  ms und einer Pulsweite von  $200$  ms. Wegen dem hohen Strompuls ist es essentiell die Probe von äußeren Einflüssen zu isolieren, was hier durch Trenntransformatoren geschah. Die im Folgenden präsentierten Messungen sind aus der in Phase mit dem in die Probe eingespeisten Strom  $I$  gemessenen Spannung bestimmt.

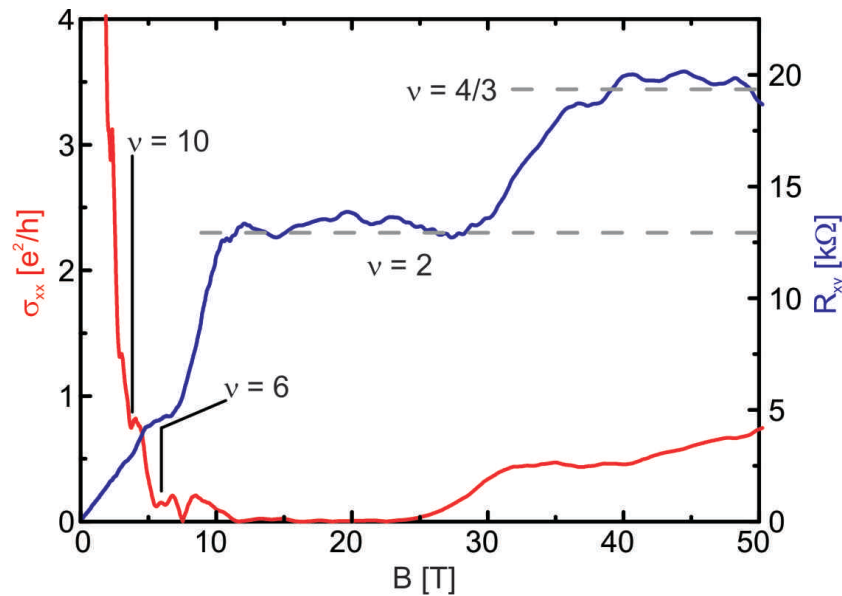


Abbildung 4.26: Hallwiderstand (blaue Kurve) und  $\sigma_{xx}$  Kurve (rote Kurve) einer Graphenmonolage im gepulsten Magnetfeld bei  $n=-1.13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und  $T=4,2$  K.[Han11]

Abb. 4.26 zeigt den Hallwiderstand und die  $\sigma_{xx}$  Kurve einer Probe deponiert auf HMDS behandeltem  $\text{SiO}_2$  bei einer Lochdichte von  $n=-1.13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  im gepulsten Magnetfeld bis zu  $B=54$  T. Die typischen Füllfaktoren der Graphen Monolage von  $\nu = 2, 6, 10$  sind deutlich sichtbar und werden auch von Minima im  $\sigma_{xx}$  begleitet. Besonders ausgeprägt ist das Plateau von  $\nu = 2$ , wozu ein ausgeprägtes Minimum in

$\sigma_{xx}$  gehört, welches die Nulllinie erreicht. Es erscheint ein Minimum bei  $B = 8,2$  T im Bereich von Füllfaktor  $\nu = 4$ , wobei kein Plateau beim Hallwiderstand es begleitet. Dazu ist zu erwähnen, dass bei den SdH Oszillationen Füllfaktoren sichtbar werden können, die noch kein Plateau oder eben ein sehr schwaches im  $R_{\text{Hall}}$  erzeugen, so dass sie im Längswiderstand besser sichtbar sind [Sto99]. Diese Tatsache bestätigt allerdings die Beobachtung des  $\nu = 4$  Niveaus in dieser Messung nicht.

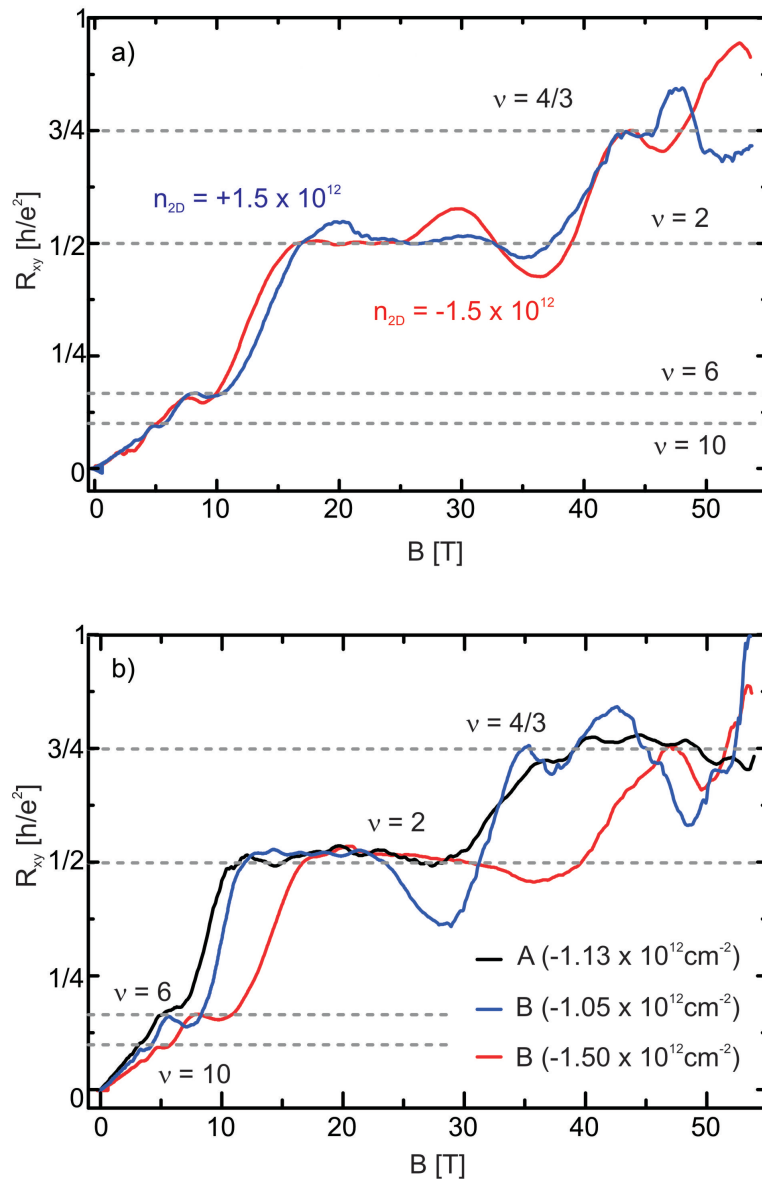


Abbildung 4.27: Hallwiderstand bei verschiedenen Ladungsträgerdichten für zwei verschiedene Proben bei  $T=4,2$  K auf a) HMDS und b) OTS behandeltem Substrat.



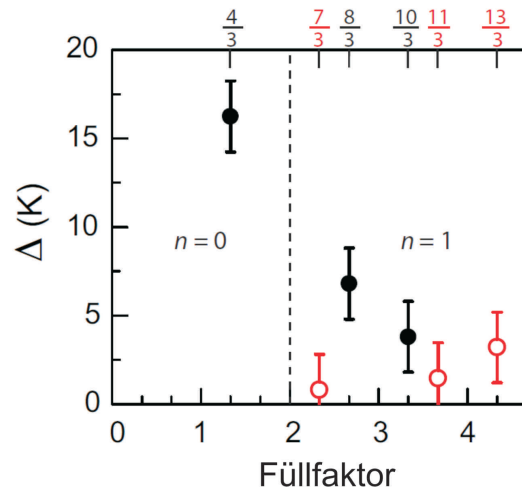


Figure 4.28: Energielücke einiger fraktioneller QHE Füllfaktoren aus Dean et al. [Dea10].

Betrachtet man die Kurve in Abb. 4.26 in höheren Feldern sieht man ein 10 T weites Plateau zwischen 35 T und 45 T bei einem Wert von  $\frac{3h}{4e^2}$ , das bei einem Füllfaktor von  $\nu = \frac{4}{3}$  sich befindet und von einem sehr flachen Minimum in der  $\sigma_{xx}$  Kurve begleitet wird [Asa05, Zha06]. Vergleicht man dies mit bisherigen Messungen des FQHE an Graphen finden wir ein ähnliches Verhalten bei  $T = 4$  K, wobei die Sichtbarkeit mit fallender Temperatur steigen würde. Da die Energielücke des  $\nu = \frac{4}{3}$  Zustands relativ groß ausfällt, ist es verständlich warum bei diesen Messungen gerade dieses Plateau sichtbar wird. [Che07, Pon09, Nov07, Zha06]

Abb. 4.27 zeigt den Hallwiderstand aufgenommen an zwei verschiedenen Proben bei mehreren Ladungsträgerdichten wobei das  $\nu = \frac{4}{3}$  Plateau in allen Kurven sichtbar wird und zwar im gleichen Dichte- und Magnetfeldintervall, was zusammen mit dem Minimum in  $\sigma_{xx}$  (siehe Abb. 4.26) eindeutig zeigt, dass dies nicht von Inhomogenitäten der Ladungsträgerdichte in der Probe kommen kann (durch Dotierung verursachte pn-Übergänge) sondern reproduzierbar für Elektronen und Löcher ist. Zudem sieht man, dass das Plateau in beiden Proben abhängig von der Dichte im Magnetfeld verschoben wird und bei ähnlichen Dichten für Elektronen und Löcher auftaucht was für ein FQHE Plateau spricht. Die Unregelmäßigkeiten in der Hallkurve können mit der Messmethodik zusammenhängen und sind auch bei den ganzzahligen QHE Plateaus sichtbar, besonders gut ist dies bei Füllfaktor  $\nu = 2$  beobachtbar [Han11].

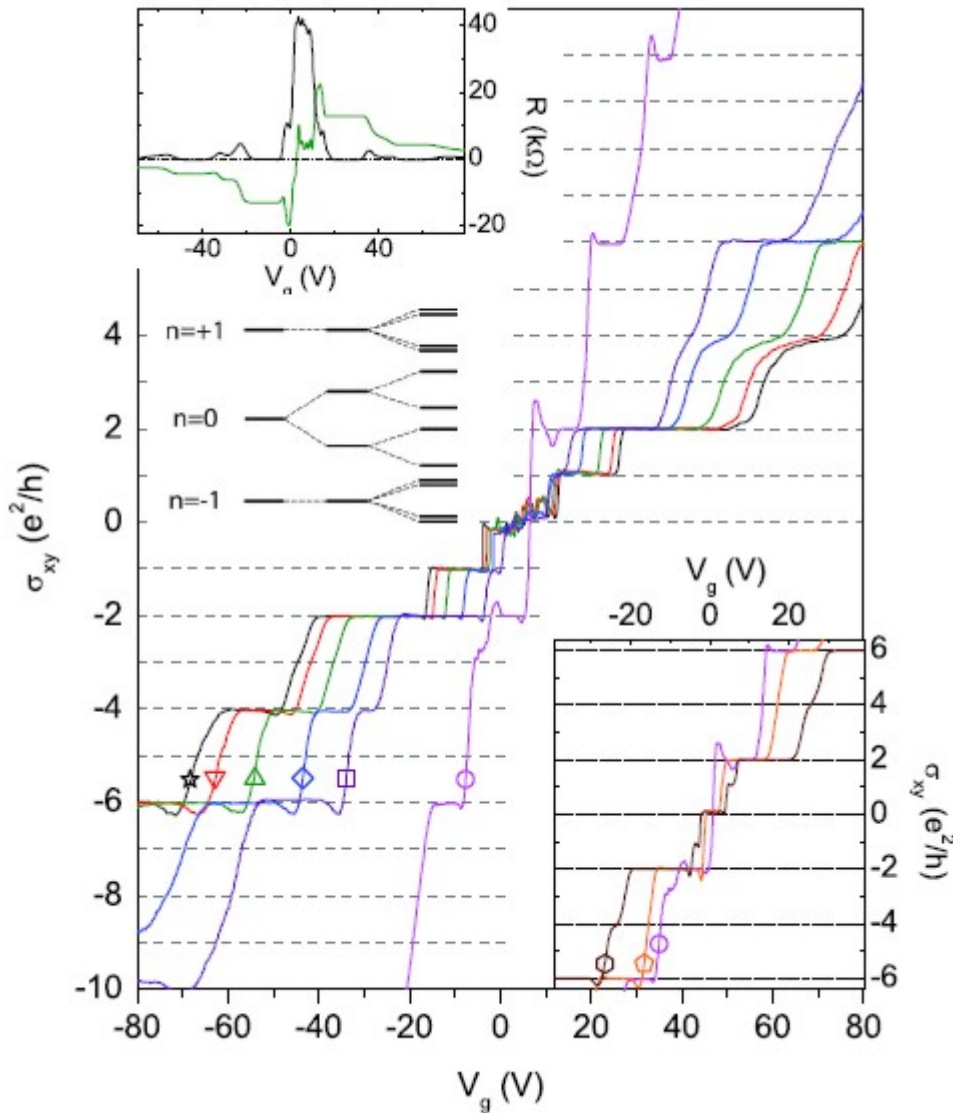


Abbildung 4.29:  $\sigma_{xy}$  über die Gatespannung bei verschiedenen magnetischen Feldern (9 T (Kreise); T=30 mK, 25 T (Quadrate) bei T=1,4 K wie die Folgenden auch, 30 T (Rauten), 37 T (Dreiecke), 42 T (umgekehrte Dreiecke), and 45 T (Sterne). Links oben ist  $R_{xx}$  und  $R_{xy}$  bei 25 T aufgetragen. Links mittig befindet sich ein Schema der LL Aufspaltung bei verschiedenen hohe Magnetfelder (von links B=0 T nach rechts bei hohen Magnetfeldern). Rechts unten:  $\sigma_{xy}$  um den Diracpunkt bei 9 T (Kreise), 11,5 T (Fünfecke) und 17,5 T (Sechsecke) bei 30 mK. Messung aus [Zha06]

Eine Erklärung dafür, dass bei hohen Ladungsträgerdichten das Plateau bei  $\nu = \frac{4}{3}$  im Hallwiderstand erscheint ist, dass es relativ zu den anderen Zuständen des fraktionellen QHE robuster ist, d.h. eine größere Energielücke besitzt und so bei

der höheren Temperatur von  $T=4,2$  K sichtbar sein kann. Ersichtlich ist das auch bei den temperaturabhängigen Messungen des fraktionellen QHE von Dean et al. in Abb. 4.28 [Dea10].

Durch die Abhängigkeit der e-e Wechselwirkung von der Ladungsträgerdichte in Verbindung mit der in diesen Proben notwendigen hohen Ladungsträgerdichte ist die Beobachtung fraktioneller Plateaus mit Füllfaktoren kleiner  $\nu = 1$  schwierig, allerdings sollten in Messungen bei tieferen Temperaturen weitere (größer  $\nu = 1$ ) messbar sein.

Betrachtet man die Messung von Zhang et al. [Zha06] bei Graphen auf unbehandeltem Substrat mit einer Mobilität von  $\mu \sim 50000 \frac{cm^{-2}}{Vs}$  und Magnetfeldern bis  $B=45$  T kann man keine Anzeichen von fraktionellem QHE feststellen (s. Abb. 4.29). Auch bei ähnlichen Magnetfeldern und Dichten wie die Messungen in Abb. 4.26 und Abb. 4.27 stellt man fest, dass das  $\nu = \frac{4}{3}$  Plateau bei der Probe auf unbehandeltem  $SiO_2$  nicht zu sehen ist.

Dies lässt die Vermutung zu, dass durch das hydrophobe Substrat die Streuung in der Probe so beeinflusst wird, dass ein Regime in dem die e-e Wechselwirkung dominiert und damit die Beobachtung des  $\nu = \frac{4}{3}$  Plateaus ermöglicht wird. Dies kann durch eine Reduktion von Kleinwinkelstreuung, wie im Abschnitt 4.6 angesprochen, geschehen. Da die Mobilität in den hier gemessenen Proben mit  $\mu \sim 21000 \frac{cm^{-2}}{Vs}$  deutlich niedriger ist, zeigt sich, dass Großwinkelstreuung durch das hydrophobe Substrat nicht reduziert wird. Deshalb ist die Mobilität ein relativ irrelevantes Maß für die Sichtbarkeit und Qualität des FQHE bei Einhaltung eines Mindestwertes. Dies wurde auch in GaAs 2DEGn schon in der Literatur untersucht [Che04, Uma09, Nue10]. Somit bestätigt sich die Vermutung, dass das hydrophobe Substrat zur Sichtbarkeit des  $\nu = \frac{4}{3}$  Plateaus beiträgt (vgl. Abb. 4.29 mit Abb. 4.26) [Zha06] aufgrund einer reduzierten Kleinwinkelstreuung, die zwar den FQHE aber nicht die Mobilität beeinflusst.



# 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Graphen auf hydrophobem Substrat präpariert und die Auswirkungen der hydrophoben Umgebung auf den elektronischen Transport und Magnetotransport untersucht. Betrachtet man die hier verwendeten Proben, ist es offensichtlich, dass im Vergleich zu Graphen auf unbehandeltem SiO<sub>2</sub> der hydrophobe Charakter des verwendeten Substrates sie positiv beeinflusst.

Proben auf hydrophilem Substrat (SiO<sub>2</sub>) werden durch die polaren Moleküle an dessen Oberfläche beeinflusst. Es wird eine massive Hysterese im Feldeffekt beobachtet sowie eine hohe intrinsische Dotierung der Graphenproben. Dies wird sowohl auf Ladungsübertragung von polaren Molekülen wie z. B. H<sub>2</sub>O, als auch auf die auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub> sich bildenden Silanolgruppen zurückgeführt [Sal09, Asa05, Asa09, Lee08, Weh09, Weh08]. Da Dotierung und Hysterese sich durch Evakuierung der Probenkammer sowie Ausheizen bis 140 °C in Hochvakuum vermindern lassen, ist davon auszugehen, dass sie größtenteils von polaren Adsorbaten verursacht werden [Loh09, Far09, Che08, Che09, Hua08, Rob08, Rin08].

Durch die Behandlung des Substrats mit OTS entsteht eine mit dem Substrat kovalent verbundene sich selbst organisierende Schicht wie auch durch die Behandlung mit HMDS, die eine kovalent gebundene Trimethylsilanschicht auf dem Substrat hinterlässt [Sal09]. Dabei zeigt die Trimethylsilanschicht einen höheren hydrophoben Charakter als das OTS. Dies verändert die Umgebung der Graphenproben derart, dass sich die Eigenschaften der Proben im Vergleich zum unbehandeltem SiO<sub>2</sub> auch verändern. Da die Silanolgruppen von der Substratoberfläche entfernt wurden, können sich keine polaren Moleküle mehr anlagern. Sie werden durch das hydrophobe Substrat abgestoßen, was zu einer reproduzierbaren Reduzierung der Dotierung der Proben führt. Diese bleibt auch unter Atmosphäre zeitlich stabil im Bereich von  $n = \pm 0,5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  (vgl. Abb. 5.1a)). Die verbleibende Dotierung ist den restlichen Adsorbaten oberhalb der Graphenoberfläche zuzuschreiben, sowie Verunreinigungen durch die Prozessierung wie PMMA- und Lösungsmittelresidua, die durch Evakuierung und Ausheizen auf 140 °C nicht entfernt werden können [Sal09, Ish07].

Die fehlenden Dipole auf dem Substrat führen zudem zu einer massiv reduzierten, bzw. bei HMDS behandeltem Substrat verschwindenden, Hysterese. Dies wurde auf OTS behandeltem Substrat schon bei Kohlenstoffnanoröhrchen beobachtet [Zha02, McG06, Bra03, Kim03]. Die Herkunft der Hysterese wird auch durch ihre feldabhängige Ausprägung bei Proben auf OTS bestätigt. Durch längeres Einwirken höherer elektrischer Felder werden Dipole entlang des OTS Moleküls induziert und verursachen dadurch erneut einen Hystereseeffekt im Feldeffekt der Graphenmonolage.

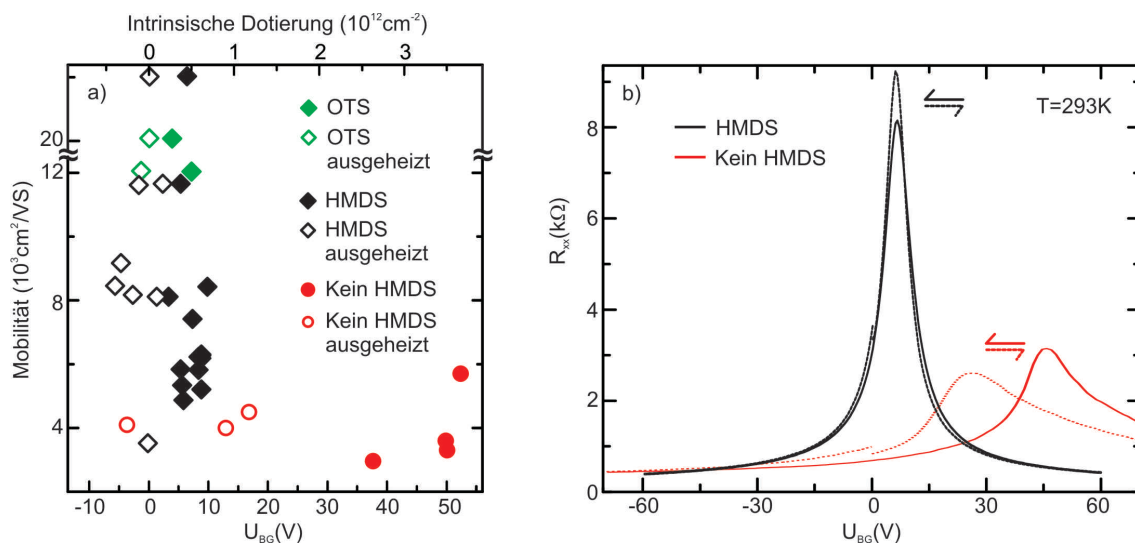


Figure 5.1: a) Dotierung über Mobilität von 16 Graphen Monolagen auf hydrophobem (grün: OTS; schwarz: Trimethylsilan) Substrat und b) Vergleich der Hysterese im Feldeffekt einer Graphenmonolage auf Trimethylsilan (schwarz) zu einer Graphenmonolage auf unbehandeltem Substrat (rot) unter Atmosphäre.

Das Verschwinden der Hysterese bei Proben auf HMDS, und die Stabilität dieses Effekts bei höheren elektrischen Feldern bestätigt diese Schlussfolgerung und zeigt, dass das Trimethylsilanmolekül eine vielfach kleinere Angriffsfläche für induzierte Dipolmomente bietet. So ist das Graphen auf Trimethylsilan in Dotierung und Ausprägung der Hysterese sogar unter Atmosphäre stabil. Die fehlende Hysterese kann mit Proben auf BN und freihängendem Graphen nicht verglichen werden, da es keine veröffentlichte Daten dazu gibt.

Zusätzlich ist eine weite Streuung der Mobilität zu beobachten und Werte bis zu  $\mu = 22000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  sind erreichbar. Die untersuchte Präparationsmethode kann die Mobilitäten der freihängenden Proben zwar nicht erreichen und zeigt auch nicht die

Güte der Messungen von Proben auf BN, bietet im Schnitt aber eine höhere Mobilität als unbehandelte Substrate sowie eine unter Atmosphäre stabile, reproduzierbar niedrige Dotierung und eine nahezu nicht vorhandene Hysterese (vgl. Abb. 5.1).

Weiterhin können die Proben auf HMDS eine niedrigere Ladungsträgerdichteinhomogenität zeigen wie Proben auf unbehandeltem Substrat. Dies drückt sich in der Halbwertsbreite des Diracpeaks im Feldeffekt aus. Sie fällt teilweise kleiner aus, was auf ein kleineres  $\Delta n$ , d.h. eine kleinere Ausprägung der e-h-Pfützen am Neutralitätspunkt, deutet [Mar07]. Der Effekt zeigt sich bei einigen Graphenmonolagen auf Trimethylsilan und ist mit der hydrophoben Eigenschaft des Substrats gut erklärbar, da keine polaren Moleküle Ladung zum bzw. vom Graphen leiten können. Dies bestätigen auch Zhang et al. [Zha09] durch korrelierte STM Messungen und lokale Messungen der Ladungsträgerdichte und zeigen, dass polare Moleküle an der Flocke für die Inhomogenität verantwortlich sind, insbesondere diese zwischen Substrat und Graphen. Voraussetzung scheint die gute Qualität der hydrophoben Schicht zu sein, da sich ansonsten die Inhomogenität durch Defekte in der Silanschicht wieder verstärken könnte. Allerdings sind durch die hydrophobe Schicht Adsorbate oberhalb der Flocke nicht zu beeinflussen, die offensichtlich auch zur Inhomogenität beitragen.

In der Leitfähigkeitskurve in Abb. 4.5b) wird zudem durch den sublinearen Verlauf ersichtlich, dass es zwei Arten von Streuung gibt, die in Graphen bei verschiedenen Ladungsträgerdichtebereichen dominant werden. Auch auf hydrophobem Substrat konnte ein sublinearer Verlauf bei höheren Ladungsträgerdichten und damit der Einfluss der kurzreichweitigen Streuung in Graphen festgestellt werden (Abb. 4.19b)) [Dea10, Hua08, Mor07]. Allerdings können die durch den Fit an die Leitfähigkeit sich ergebende Werte sehr niedrig sein, bis zu  $\varrho_s = 20\Omega$  auf OTS und bis zu  $\varrho_s = 10\Omega$  auf Trimethylsilan. Sie zeigen sich deutlich niedriger als Werte, die Proben auf Substrat, auch BN ( $\varrho_s > 60\Omega$ ) aufweisen [Dea10, Hua08, Mor07]. Somit zeigen die Proben in dieser Arbeit eine deutlich andere Streuungscharakteristik als Graphenproben auf hydrophile Substrate. Dies zeigt, dass diese Art von Streuung von der hydrophoben Schicht reduziert werden kann. Zudem wird deutlich, dass die Mobilität in den untersuchten Proben hauptsächlich von Streuung durch großflächig wirksame Unordnung wie z. B. Morphologie des Substrats oder der Eigenwelligkeit des Graphens eingeschränkt wird, die bei freihängenden Proben und auf BN massiv reduziert wird [Bol08, Dea10, Du08].

Ob die niedrigere Inhomogenität oder niedrigere kurzreichweitige Streuung zur besseren Sichtbarkeit des QHE beiträgt kann aus diesen Messungen nicht aufgeklärt werden. Proben auf hydrophobem Substrat können allerdings sehr deutliche SdH

Oszillationen mit einem sehr frühen Ansatz bei  $B_{\text{SdH}}=820$  mT zeigen, mit Proben auf BN mit  $B_{\text{SdH}}\sim 780$  mT vergleichbar, so dass Füllfaktoren bis zu  $\nu = 62$  sichtbar werden (vgl. Abb. 5.2a)). Dies zeigt eine Reduktion der Kleinwinkelstreuung auf hydrophobem Substrat, da diese zwar die Lebensdauer eines Elektronenzustands beeinflusst, die Mobilität allerdings kaum. Wie die Reduktion der Kleinwinkelstreuung stattfindet kann nicht eindeutig festgestellt werden, es sollte aber entweder durch der Passivierung der Substratoberfläche oder der Reduktion der polaren Moleküle verursacht werden.

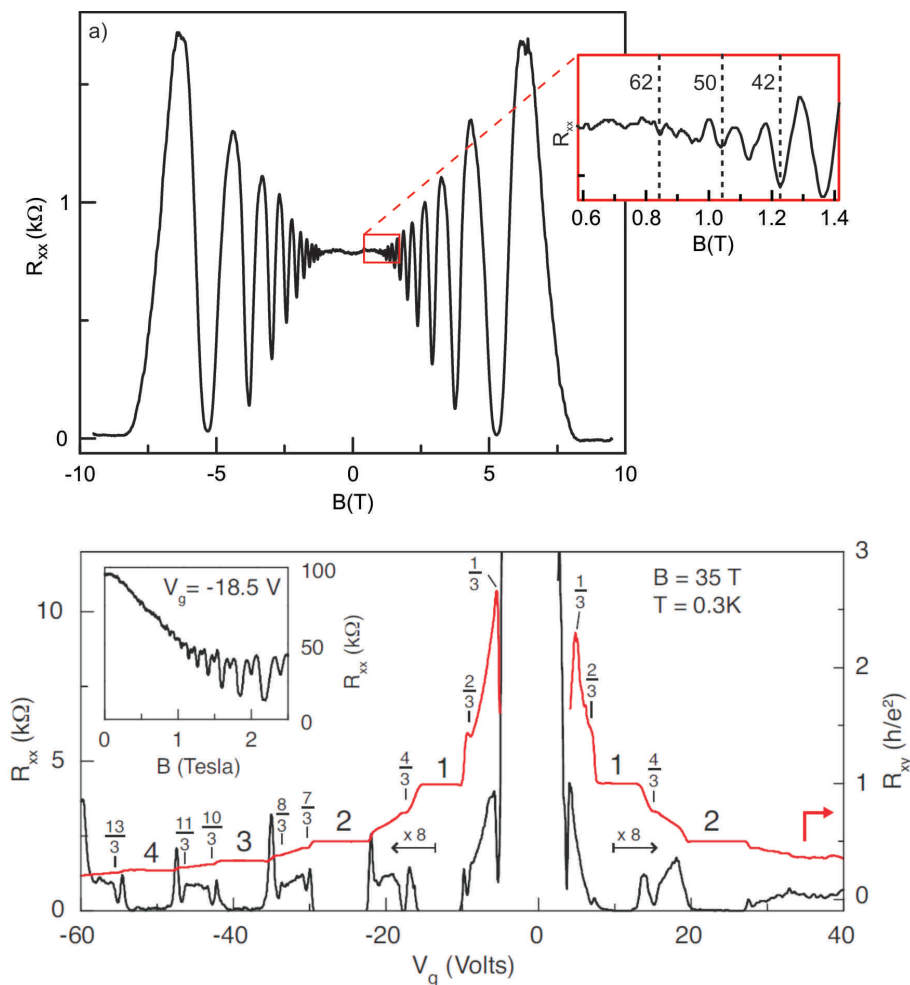


Figure 5.2: a) Längswiderstand mit SdH Oszillationen einer Graphenmonolage auf hydrophobem Substrat. Rechts oben ist die Kurve bei niedrigen Magnetfeldern gezeigt. b) Längs- und Hallwiderstand einer Graphenmonolage auf BN. Links oben sind die SdH Oszillationen bei niedrigen Feldern und einer Gatespannung von  $U_{\text{BG}}=-18,5$  V gezeigt [Dea10].

In Abschnitt 4.7 wurden Messungen im gepulsten Magnetfeld vorgestellt, die in



Zusammenarbeit mit der Gruppe von V. Krstic (CRANN, Trinity college, Dublin) erfolgten. Es konnte bei Graphen auf hydrophobem Substrat in Messungen im gepulsten Magnetfeld (bis  $B=57$  T) ein Plateau bei  $\nu = \frac{4}{3}$  im Hallwiderstand beobachtet werden. Da der  $\nu = \frac{4}{3}$  Zustand eine relativ zu den anderen Zuständen des fraktionellen QHE größere Energielücke besitzt wird es auch bei der höheren Temperatur von  $T=4,2$  K sichtbar [Dea10]. Messungen im selben Dichte- und Magnetfeldbereich von Zhang et al. bei deutlich höheren Mobilitäten von  $\mu \sim 50000 \frac{cm^{-2}}{Vs}$  zeigen keine Anzeichen von fraktionellem QHE und bestätigen damit, dass das hydrophobe Substrat zur Sichtbarkeit des  $\nu = \frac{4}{3}$  Plateaus beiträgt (vgl. Abb. 4.26 und 4.29) [Zha06]. Die hier gezeigten Messungen lassen den Schluss zu, dass nicht die Mobilität der verwendeten Proben für die Beobachtung des fraktionellen QHE entscheidend ist [Che04, Uma09, Nue10] sondern die Reduzierung der Kleinwinkelstreuung aufgrund des hydrophoben Substrats, die die Mobilität nicht beeinflusst.

Die hydrophobe Schicht bietet also ein Substrat für Graphen, das vorwiegend eine niedrige Dotierung und höhere Mobilität sowie eine verschwindende Hysterese zur Folge hat. Diese Eigenschaften bleiben stabil und unabhängig von Umgebungsbedingungen wie z. B. Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich wird aus der reduzierten Dichte der polaren Moleküle am Graphen eine etwas höhere Homogenität erzeugt. Eine deutlich niedrigere Ausprägung der kurzreichweitigen Streuung ist möglich, was zu einer unterschiedlichen Streuungscharakteristik im Vergleich zu Graphen auf Substraten wie  $SiO_2$  oder BN führt. Dieser Unterschied in der Streuung zeigt sich auch durch die reduzierte Kleinwinkelstreuung, die eine bessere Sichtbarkeit des QHE verursacht.

Dies könnte durch die Kombination mit einem atomar flachen Substrat zu Proben führen, die nicht nur sehr hohe Mobilitäten zeigen, sondern auch die Vorteile des hydrophoben Substrats haben. Das atomar flache Substrat würde dabei keine Eigenmorphologie besitzen, die das Graphen zusätzlich verformen könnte. Die Kombination von Silanen mit BN ist nicht möglich, da die Moleküle der selbstorganisierenden Schicht an freien Si-Bindungen koppeln. MICA könnte eine Alternative bieten, wobei MICA, obwohl Si-haltig, keine freie Si Bindungen ausweist. Ob es möglich ist freie Bindungen zu schaffen ohne Rauigkeit im Substrat zu induzieren und so ein atomar flaches hydrophobes Substrat zu erzeugen kann nur durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Zudem können weitere Kombinationen mit anderen hydrophoben Oberflächen möglich sein. Dadurch könnten höhere Mobilitäten in Kombination zu den Eigenschaften des hydrophoben Substrats erreicht werden. [Wan11]

Die Auswirkungen der modifizierten Streuungscharakteristik auf Graphen ist ein weiterer interessanter Punkt, wobei zusätzlich die Möglichkeit ihrer Manipulation weiter untersucht werden könnte. Wenn geklärt werden kann wie die Kleinwinkelstreuung zu manipulieren ist, wäre eine systematische Untersuchung ihrer Auswirkungen im Vergleich zur Großwinkelstreuung möglich. Dies könnte weitere Einsicht in den Transport, auch anderer 2DESe wie GaAs Heterostrukturen, gewähren.

## 6 Literaturverzeichnis

- Aber07 D. S. L. Abergel, P. Pietiläinen und T. Chakraborty, Appl. Phys. Lett. 91, 063125, 2007
- Abr88 A. A. Abrikosov Fundamentals of the Theory of Metals, North Holland, Amsterdam, 1988
- And05 T. Ando, J. Phys Soc. Jpn. 74, 777, 2005
- And65 H. Anders, Dünne Schichten für die Optik, Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1965
- Anw00 Anwander et al., Surface Characterization and Functionalization of MCM-41 Silicas via Silazane Silylation, J. Phys. Chem. B, Vol. 104, No. 15, 2000
- Asa05 Asay, D. B.; Kim, S. H. J. Phys. Chem. B, 109, 16760, 2005
- Asa09 Asay, D. B.; Barnette, A. L.; Kim, S. H. J. Phys. Chem. C, 113, 2128, 2009
- Bae10 S. Bae et al., Nature Nanotech. 5, 574, 2010
- Bar11 P. Barthold et al., New Journal of Physics 13, 043020, 2011
- Bee08 C. W. J. Beenakker, Rev. Mod. Phys. 80, S. 1337, 2008
- Ber04 C. Berger et al., Journal of Physical Chemistry B 108, 19912-19916, 2004
- Bla07 P. Blake et al., Appl. Phys. Lett. 91, 063124, 2007
- Bol08 Bolotin, K. I et al., Solid State Comm., 146, 351, 2008
- Bol09 K. I. Bolotin et al., Nature 462, 196, 2009
- Bos07 Bostwick, A.; Ohta, T.; Seyller, Th.; Horn, K.; Rotenberg, E. Nat. Phys. 2007, 3, 36.

- Bra03 Bradley, K.; Cumings, J.; Star, A.; Gabriel, J. C. P.; Grüner, G. Nano Lett. 3, 639, 2003
- Bru09 M. Bruna und S. Borini, Appl. Phys. Lett. 94, 031901, 2009
- Car95 F.A. Carey, R.J. Sundberg: Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-29217-9, 1995
- Cas07 E.V. Castro et al., Phys. Rev. Lett. 99, 216802, 2007
- Cas09 A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys., 81, 109, 2009
- Che04 T.-M. Chen et al., Physica E 22, 312 – 315, 2004
- Che06 Cheianov, V. V.; Fal'ko Phys. Rev. B, 74, 041403, 2006
- Che07 Cheianov, V. V.; Fal'ko, V.; Altshuter, B. L. Science, 315, 1252, 2007
- Che07 102 Cheianov, V. V. et al. Phys. Rev. Lett. 99, 176801, 2007
- Che08 Chen, J.-H.; Jang, C.; Adam, S.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D.; Ishigami, M. Nat. Phys., 4, 377, 2008
- Che09 Chen, J.-H.; Jang, C.; Ishigami, M.; Xiao, S.; Cullen, W. G.; Williams, E. D.; Fuhrer, M. S. Solid State Comm. 2009, 149, 1080.
- Chu09 Chun Hung Lui et al., Nature 462, 339, 2009
- Cor08 J. Coraux et al., Nano Lett. 8, 565, 2008
- Das08 S. Adam, S. Das Sarma, Sol. St. Comm. 146 (9-10), 356, 2008
- Dea10 C. R. Dean et al., Nature Nanotechnology 5, 722-726, 2010
- Dou92 P. Le Doussal, L. Radzihovsky PRL 69, p.1209, 1992
- Du08 Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. Nat. Nanotech. 3, 491, 2008
- Du09 X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, and E. Y. Andrei, Nature 462, 192, 2009
- Fal07 V. I. Falko, K. Kechedzhi, E. McCann, B. L. Altschuler, H. Suzuura and T. Ando, Solid State Comm., 143, S. 33, 2007

- Far09 Farmer, D. B. et al., Nano Lett. 9, 388, 2009
- Fel09 Feldman et al., Nature Phys. 5(12), 889, 2009
- Fer01 A. C. Ferrari und J. Robertson, Phys. Rev. B 64, 075414, 2001
- Gan11 W. Gannett et al., Appl. Phys. Lett. 98, 242105, 2011
- Gei07 A.K. Geim, K.S. Novoselov: The rise of graphene, Nature Materials 6, S. 183-191, 2007.
- Ger09 V. Geringer et al. Phys Rev Lett 102, 076102, 2009
- Gir99 S. M. Girvin, The quyntrum Hall effect: Novel ecitations and broken symmetries, Springer, Berlin, 1999
- Gonz07 B. S. González et al., J. Phys. Chem. C 111, 18862, 2007
- Gui08 F. Guinea, B. Horovitz, and P. Le Doussal, Phys. Rev. B, 77, 205421, 2008
- Gus05 V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. 95, 146801, 2005.
- Han11 S. Hansel et al., "Fractional Quantum-Hall Effect in Graphene on a Hydrophobic Substrate", to be submitted to PRB.
- Has08 Hass, J.; de Heer, W. A.; Conrad, E. H. J. Phys.: Condens. Matter 20, 323202 und Hass et al. Phys Rev. Lett. 100, 125504, 2008
- Hee07 W.A. de Heer et al., Sol. st. com. 143, 92, 2007
- Hen04 J. Henrie et al., Opt. Express 12, S. 1464, 2004
- Her08 I. F. Herbut, V. Juricic und O. Vafek, Phys. Rev. Lett. 100, 046403, 2008
- Hua08 Huard, B.; Stander, N.; Sulpizio, J. A.; Goldhaber-Gordon, D. Phys. Rev. B 2008, 78, 121402R.
- Hwa07 l E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. 98, 186806, 2007
- Hwa07b E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma, Phys. Rev. B 76, 195421, 2007

- Iba02 Ibach, Lüth: Festkörperphysik, 5. Auflage, Springer Verlag, ISBN: 3-540-66074-7, 2002
- Ish07 Ishigami, M.; Chen, J. H.; Cullen, W. G.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D. Nano Lett. 2007, 7, 1643.
- Iij91 S. Iijima, Nature 354, S. 56, 1991
- Jia07 Z. Jiang, Y. Zhang, H. L. Stormer, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. 99, 106802, 2007
- Jai89 J.K. Jain et al., Phys. Rev. Lett. 63 (2), 199, 1989
- Kat06 Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Nat. Phys. 2006, 2, 620. oder 18; eur. Phys. J. 51 157 2006
- Kat07 M.I. Katsnelson: Graphene: carbon in two dimensions, Materials Today 10, S. 20-27, 2007; M. I. Katsnelson und K. S. Novoselov, Sol. St. Comm. 143, 3, 2007
- Kim03 Kim, W.; Javey, A.; Vermesh, O.; Wang, Q.; Li, Y.; Dai, H. Nano Lett. 3, 193, 2003
- Kin88 K. Kinoshita: Carbon – electrochemical and physicochemical properties, Wiley-Interscience Publication, Weinheim, ISBN 0-471-84802-6, 1988
- Kli80 K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett. 45, S. 494-497, 1980
- Kop89 K. Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik, 2. Auflage, Teubner-Verlag Stuttgart, ISBN: 3-519-13083-1, 1989
- Kro85 H. W. Kroto et al., Nature 318, p. 162, 1985
- Kro93 H. W. Kroto, J. E. Fischer und D. E. Cox, The fullerenes, Pergamon Oxford, 1993
- Laf10 M. Lafkioti et al., Nano Lett. 10, 1149–1153, 2010
- Lan06 A. Lanzara et al., J. Phys. Chem. Solids 67, S. 2172-2177, 2006
- Lan37 L. D. Landau Phys. Z. Sowjet Union, 11 S. 26, 1937

- Lan80 L.D. Landau und E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*, Pergamon, Oxford, 1980
- Lee07 Lee, J. S.; Ryu, S.; Yoo, K.; Choi, I. S.; Yun, W. S.; Kim, J. J. *Phys. Chem. C*, 111, 12504, 2007
- Lee08 Lee, D. S.; Riedl, C.; Krauss, B.; v. Klitzing, K.; Starke, U.; Smet, J. *H. Nano Lett.*, 8, 4320, 2008
- Lee08a Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. B*, 77, 125416, 2008
- Lee08b Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M., *Appl. Phys. Lett.* 92, 243125, 2008 Loh09 Lohmann, T.; v. Klitzing, K.; Smet, J. H. *Nano Lett.* 2009, 9, 1973.
- Loh10 Timm Lohman, *Dissertation RWTH Aachen, Elektronischer Transport in Graphen*, 2010.
- Man68 C.L. Mantell: *Carbon and Graphite Handbook*, John Wiley & Sons, Oxford SBN 470 567791, 1968
- Mar08 J. Martin et al., *Nature Physics* 4, 144 – 148, 2008
- Mc06 E. McCann, V.I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* 96, 086805, 2006
- McG06 McGill, S. A. et al., *Appl. Phys. Lett.* 89, 163123, 2006
- Mer68 N. D. Mermin *Phys. Rev.*179, p. 250, 1968
- Mey07 J.C. Meyer et al., *Nature* 446, S. 60-63, 2007
- Min07 H. Min, B. Sahu, S.K. Banerjee, A.H. MacDonald, *Phys. Rev. B* 75, 155115, 2007
- Mor06 S. V. Morozov et al., *Phys Rev Lett* 97, 016801, 2006
- Mor08 S. V. Morozov et al., *Phys. Rev. Lett.* 100, 016602, 2008
- NDi08 A. T. N'Diaye et al., *New J. Phys* 10, 043033, 2008
- Nel87 D. L. Nelson and J. Peliti *J. Physique* 48, p. 1085, 1987
- Nom06 K. Nomura und A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* 96, 256602, 2006

- Nom07 K. Nomura und A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 98, 076602, 2007
- Nov04 K. S. Novoselov et al., Science, 306, 666, 2004
- Nov05 K. S. Novoselov et al., Nature, 438, 197, 2005
- Nov05a K. S. Novoselov et al., Proc. of the Nat. Academy of Sci. 102, S. 10451-10453, 2005
- Nov07 K. S. Novoselov et al., Science , 315, 1379, 2007
- Nue10 J. Nuebler et al., Phys. Rev B 81, 035316, 2010
- Obr07 A. N. Obratsov et al., Carbon 45, 2017, 2007
- Oht06 T. Ohta et al., Science 313, S. 951-954, 2006
- Par06 B. Partoens, F.M. Peeters, Phys. Rev. B 74, 075404, 2006
- Pei34 R. E. Peierls, Helv. Phys. Acta, 7, S. 81, 1934
- Pei35 R. E. Peierls, Ann. Inst. H. Poincarre, 8, s. 177, 1935
- Pie93 H.O. Pierson: Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, ISBN: 0-8155-1339-9, 1993
- Pon09 L. A. Ponomarenko et al., Science 320, 356, 2008
- Rei02 S. Reich et al., Phys Rev B 66, 035412, 2002
- Rin08 M. Rinkiö, M. Y. Zavodchikova, P. Törmä, A. Johansson, A. Phys. Status Solidi B 245, 2315, 2008
- Rob08 Robinson, J. P.; Schomerus, H.; Oroszla'ny, L.; Fal'ko, V. I. Phys. Rev. Lett. 101, 196803, 2008
- Sad06 M.L. Sadowski et al., Phys. Rev. Lett. 97, 266405, 2006
- Sal09 Nils Salingue: Chemie, Spektroskopie und Massenspektrometrie von silylierten, halogenierten und methylierten Siliziumoberflächen, Dissertation Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg 2009
- Sche07 F. Schedin et al., Nature Mater. 6, 652, 2007
- Sem84 G.W. Semenoff, Phys. Rev. Lett. 53, S. 2449-2452, 1984.



- Shy08 A. V. Shytov, M. S. Rudner, L. S. Levitov, Phys. Rev. Lett. 101, 156804, 2008
- Slo58 J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, Phys. Rev. 109, S. 272-279, 1958
- Spa81 I.L. Spain, Chemistry & Physics of Carbon 16, P.L. Walker, P.A. Throver (Eds.), Dekker, New York, S. 119-304, 1981
- Stau07 T. Stauber, N. M. R. Peres und F. Guinea, Phys. Rev. B 76, 205423, 2007
- Stat10 Es wurden auch Mobilitäten und Dotierungswerte von Proben von T. Lohmann und B. Krauss mit eingebunden.
- Stö08 U. Stöberl et al., J. Appl. Phys. Lett., 93, No. 051906, 2008
- Sto99 H. L. Stormer, Nobel Lecture: The fractional quantum Hall effect, Rev. Mod. Phys. 71, 875–889, 1999
- Sun10 Sunmin Ryu et al., Nano Lett. 10, 4944–4951, 2010
- Sut08 P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, Nat. Mat. 7, 406, 2008
- Tho00 C. Thomsen und S. Reich, Phys. Rev. Lett. 85, 5214, 2000
- Tri92 S.B. Trickey et al., Phys. Rev. B 45, S. 4460-4468, 1992
- Tsu82 D. C. Tsui, H. L. Stormer and A. C. Gossard, Phys. Rev. Lett. 48, 1559–1562, 1982
- Tsu99 D. C. Tsui, Nobel Lecture: Interplay of disorder and interaction in two-dimensional electron gas in intense magnetic fields, Rev. Mod. Phys. 71, 891–895, 1999
- Two06 J. Tworzydo et al., Phys. Rev. Lett. 96, S. 246802, 2006
- Ulb08 G. Ulbricht, Dissertation, Universität Stuttgart 2008
- Uma09 V. Umanky et al., Journal of Crystal Growth 311, 1658–1661, 2009
- Wac05 A. Wachter: Relativistische Quantenmechanik, Springer, ISBN 3-540-22922-1, 2005
- Wal47 P. R. Wallace, Phys. Rev., 71, 622, 1947

- Wan11 X. Wang et al., *Adv. Mater.* 23, 2464, 2011
- Weh08 T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 202110, 2008; T. O. Wehling et al. *Nano Lett.* 8, 173, 2008
- Weh09 Wehling, T. O.; Katsnelson, M. I.; Lichtenstein, A. I. *Chem. Phys. Lett.* 476, 125, 2009
- Xio06 G.-Y. Xiong, D. Z. Wang and Z. F. Ren, *Carbon*, 44, p. 969, 2009
- You09 A. V. Young, P. Kim, *Nat. Phys.* 5, 222, 2009
- Zha02 Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P. *Nanotechnology* 13, 195, 2002
- Zha05 Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Nature* 438, 201, 2005
- Zha06 Zhang, Y.; Jiang, D.; Small, J. P.; Purewal, M. S.; Tan, Y.-W.; Fazlollahi, M.; Chudow, J. D.; Jaszczak, J. A.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* 96, 136806, 2006
- Zha09 Zhang et al., *Nature Phys.* 5 (10), 722, 2009
- Zha86 F. C. Zhang und S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 33 2903, 1986
- Zhe02 Y. Zheng, T. Ando, *Phys. Rev B* 65, 245420, 2002.

## 7 Danksagung

Prof. Klaus von Klitzing danke ich dafür, dass er mich in seiner Abteilung aufgenommen und mein Promotionsvorhaben ermöglichte.

Prof. J. Wrachtrup danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur meiner Arbeit.

Dr. J. Smet danke ich für die Aufnahme in seiner Gruppe und die Betreuung meiner Arbeit. Er hat entscheidend zu meiner wissenschaftlichen und persönlichen Entwicklung beigetragen. Den Kollegen in der Gruppe Smet möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken, insbesondere G. Ulbricht, T. Lohmann, B. Krauss und J. Nübler. F. Ospald und D. Maryenko möchte ich für die vielen Diskussionen wissenschaftlicher und unwissenschaftlicher Natur danken. Dr. C. P. Jiang möchte ich für die wunderbare Zusammenarbeit danken, wie auch für ihre Freundschaft.

Dr. V. Kristic und Dr. S. Hansel danke ich für die tolle internationale Zusammenarbeit.

Dr. H. Klauk und Dr. U. Zschieschang danke ich dafür, dass sie die OTS und Phosphonensäurebeschichtung mir zur Verfügung stellten.

Ich danke M. Burghardt für die Zweitbetreuung meiner Arbeit.

I. Tsatsaris möchte ich für die Unterstützung danken, er hat durch unsere Gespräche mein Weltbild entscheidend geprägt.

A. Lafkioti und D. Lafkiotis danke ich für die moralische Unterstützung und die gelegentlichen Tritte in die richtige Richtung, sowie fürs Korrekturlesen.

Dr. C. Dais danke ich fürs Korrekturlesen und dafür mich immer wieder daran

## 7 Danksagung

erinnert zu haben, dass man sich auch mal amüsieren sollte.

Dr. E. Storace möchte ich für die vielen philosophischen und sonstigen Diskussionen danken, es war schön jemanden mit ähnlicher Denkweise um mich zu haben.

M. Schmid, I. Hagel, S. Wahl danke ich für die technische Unterstützung meiner Arbeit. Ihr habt wirkliche Kunstwerke geschaffen.

T. Reindl, A. Gueth und U. Waizmann danke ich für ihre Hilfe im Reinraum.

M. Hagel, S. Schmid, B. Lemke, Y. Link und B. Stuhlhofer danke ich für die Hilfe beim Aufdampfen und Bonden der nicht immer ganz so konventionellen Proben.

Ruth Jenz danke ich für die stets freundliche und kompetente Hilfe, z. B. wenn es darum ging Papierkram zu überwinden.

R. Noack danke ich, weil sie nie vor meinen Posterdrucken zurückgeschreckt ist.

# LEBENS LAUF

---

## Persönliche Angaben

Name : Myrsini Lafkioti  
Email : M.Lafkioti@gmail.com  
Geburtsdatum : 17.01.1981  
Geburtsort : Cholargos Attikis Greece  
Staatsbürgerschaft : deutsch und griechisch

- 
- Ab 2011** Postdoktorandin an der Universität Basel, in der Gruppe von Prof. Zumbühl.
- 2006-2010** Doktorarbeit über Transporteigenschaften von Graphen auf hydrophoben Substraten am Max Planck Institut für Festkörperforschung, Abteilung von Klitzing, in der Gruppe von Dr. J. Smet.
- 1999-2005** Studium der Physik an der Universität Stuttgart.  
Diplomarbeit (03.2004-06.2005) am Max Planck Institut für Metallforschung in Stuttgart, Abteilung Schütz, in der Gruppe von Dr. E. Goering.
- 1996-1999** Besuch des Zeppelin Gymnasiums Stuttgart.
- 1993-1996** Besuch der Lindenrealschule Stuttgart.
- 1986-1993** Besuch der Grundschule und des griechischen Gymnasiums in Kiato, Griechenland



## Kurze Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Graphen auf hydrophobem Substrat präpariert und die Auswirkungen der hydrophoben Umgebung auf den elektronischen Transport und Magnetotransport untersucht. Betrachtet man die hier verwendeten Proben, ist es ersichtlich, dass im Vergleich zu Graphen auf unbehandeltem SiO<sub>2</sub> der hydrophobe Charakter des verwendeten Substrates sie positiv beeinflusst.

Proben auf hydrophilem Substrat (SiO<sub>2</sub>) werden durch die polaren Moleküle an dessen Oberfläche beeinflusst. Es wird eine massive Hysterese im Feldeffekt beobachtet sowie eine hohe intrinsische Dotierung der Graphenproben. Dies wurde bereits sowohl auf Ladungsübertragung von polaren Molekülen wie z. B. H<sub>2</sub>O, als auch auf die auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub> sich bildenden Silanolgruppen zurückgeführt.

Durch die Behandlung des Substrats mit HMDS bzw. OTS entsteht eine mit dem Substrat kovalent verbundene sich selbst organisierende hydrophobe Schicht. Da die Silanolgruppen von der Substratoberfläche dadurch entfernt wurden, können sich keine polaren Moleküle mehr anlagern. Sie werden durch das hydrophobe Substrat abgestoßen, was zu einer reproduzierbaren Reduzierung der Dotierung der Proben führt. Diese bleibt auch unter Atmosphäre zeitlich stabil. Die fehlenden Dipole auf dem Substrat führen zudem zu einer massiv reduzierten, bzw. bei HMDS behandeltem Substrat verschwindenden, Hysterese. So ist das Graphen auf Trimethylsilan in Dotierung und Ausprägung der Hysterese sogar unter Atmosphäre stabil.

Zusätzlich ist eine weite Streuung der Mobilität zu beobachten und Werte bis zu 22000 cm<sup>2</sup>/Vs sind erreichbar. Die untersuchte Präparationsmethode kann die Mobilitäten der freihängenden Proben zwar nicht erreichen und zeigt auch nicht die Güte der Messungen von Proben auf BN, bietet im Schnitt aber eine höhere Mobilität als unbehandelte Substrate sowie eine unter Atmosphäre stabile, reproduzierbar niedrige Dotierung und eine nahezu nicht vorhandene Hysterese.

Weiterhin können die Proben auf HMDS eine niedrigere Ladungsträgerdichteinhomogenität zeigen wie Proben auf unbehandeltem Substrat. Voraussetzung scheint die gute Qualität der hydrophoben Schicht zu sein, da sich ansonsten die Inhomogenität durch Defekte in der Silanschicht wieder verstärken könnte. Allerdings sind durch die hydrophobe Schicht Adsorbate oberhalb der Flocke nicht zu beeinflussen, die offensichtlich auch zur Inhomogenität beitragen.

In den Leitfähigkeitsmessungen wird zudem durch den sublinearen Verlauf ersichtlich, dass es zwei Arten von Streuung gibt, die in Graphen bei verschiedenen Ladungsträgerdichtebereichen dominant werden. Auch auf hydrophobem Substrat konnte ein sublinearer Verlauf bei höheren Ladungsträgerdichten und damit der Einfluss der kurzreichweitigen Streuung in Graphen festgestellt werden. Er zeigt sich deutlich niedriger als bei Proben auf Substrat, auch BN. Somit zeigen die Proben in dieser Arbeit eine deutlich andere Streuungscharakteristik als Graphenproben auf hydrophile Substrate. Dies zeigt, dass diese Art von Streuung von der hydrophoben Schicht reduziert werden kann. Zudem wird deutlich, dass die Mobilität in den untersuchten Proben hauptsächlich von Streuung durch großflächig wirksame Unordnung wie z. B. Morphologie des Substrats oder der Eigenwelligkeit des Graphens eingeschränkt wird, die bei freihängenden Proben und auf BN massiv reduziert wird.

Ob die niedrigere Inhomogenität oder niedrigere kurzreichweitige Streuung zur besseren Sichtbarkeit des QHE beiträgt kann aus diesen Messungen nicht aufgeklärt werden. Proben auf hydrophobem Substrat können allerdings sehr deutliche SdH Oszillationen mit einem sehr frühen Ansatz bei B<sub>SdH</sub>=820 mT zeigen, mit Proben auf BN mit B<sub>SdH</sub>=780 mT vergleichbar, so dass Füllfaktoren bis zu 62 sichtbar werden. Dies zeigt eine Reduktion der Kleinwinkelstreuung auf hydrophobem Substrat, da diese zwar die Lebensdauer eines Elektronenzustands

beeinflusst, die Mobilität allerdings kaum. Wie die Reduktion der Kleinwinkelstreuung stattfindet kann nicht eindeutig festgestellt werden, es sollte aber entweder durch die Passivierung der Substratoberfläche oder der Reduktion der polaren Moleküle verursacht werden.

Die hydrophobe Schicht bietet also ein Substrat für Graphen, das vorwiegend eine niedrige Dotierung und höhere Mobilität sowie eine verschwindende Hysterese zur Folge hat. Diese Eigenschaften bleiben stabil und unabhängig von Umgebungsbedingungen wie z. B. Luftfeuchtigkeit. Zusätzlich wird aus der reduzierten Dichte der polaren Moleküle am Graphen eine etwas höhere Homogenität erzeugt. Eine deutlich niedrigere Ausprägung der kurzreichweitigen Streuung ist möglich, was zu einer unterschiedlichen Streuungscharakteristik im Vergleich zu Graphen auf Substraten wie SiO<sub>2</sub> oder BN führt. Dieser Unterschied in der Streuung zeigt sich auch durch die reduzierte Kleinwinkelstreuung, die eine bessere Sichtbarkeit des QHE verursacht.



## Abstract

In this work graphene on a hydrophobic substrate was prepared for the first time and the effects of the hydrophobic environment on electronic transport and magnetotransport were studied. In comparison to graphene on pristine SiO<sub>2</sub> a positive effect from the hydrophobic character of the substrate is confirmed.

Samples on hydrophilic substrate (SiO<sub>2</sub>) are affected from the polar molecules on its surface. A large hysteresis in the field effect measurements as well as a high intrinsic doping of the graphene is observed. This effect was already explained by charge transfer from polar molecules like H<sub>2</sub>O as well as the silanol groups on the SiO<sub>2</sub> surface.

By the HMDS or OTS treatment of the substrate a covalently bound self assembled hydrophobic layer develops. As the silanol groups are thereby removed, no polar molecules can adsorb to the surface. They are repelled by the hydrophobic substrate, which leads to a reproducible reduction of doping, also stable in time under ambient conditions. Because of the missing dipoles the hysteresis is also reduced, on HMDS treated substrates it vanishes. Thus graphene on trimethylsilane exhibits stable low doping and no hysteresis under ambient conditions.

Additionally the observed mobility values are rather scattered while values up to 22000 cm<sup>2</sup>/Vs are accessible. The studied preparation method cannot give mobility values as high as in suspended graphene or the transport measurement quality of graphene on BN. But it offers a higher mobility than pristine SiO<sub>2</sub> as well as stable, reproducible low doping and nearly non existent hysteresis.

Furthermore samples on trimethylsilane can show a lower inhomogeneity in charge carrier density than samples on pristine SiO<sub>2</sub>, provided that the hydrophobic layer is of good quality. Else the defects of the hydrophobic layer could enhance the inhomogeneity. However adsorbates on top of the graphene, which contribute to the inhomogeneity, cannot be repelled. A sublinear behaviour in the conductance measurements shows, that there are two kinds of scattering, which dominate at different charge carrier densities. This behaviour was also observed on hydrophobic substrates thus confirming the short range scattering in these graphene samples. It is clearly lower however than in other graphene samples on substrate, also BN. Consequently the samples prepared in this work show a different scattering than graphene on hydrophilic substrates, which shows, that this kind of scattering can be reduced by the hydrophobic layer. Moreover the mobility of the studied samples is mainly restricted from long range disorder like e.g. the morphology of the substrate or the rippling of graphene, which is massively reduced through suspending or on BN.

If the lower inhomogeneity or lower short range scattering is contributing to the better quality of the quantum Hall effect (QHE) cannot be clarified with the measurements in this work. However samples on hydrophobic substrate can show very clear Shubnikov de Haas oscillations with a very early onset of  $B_{SDH}=820$  mT, comparable to samples on BN with  $B_{SDH}=780$  mT, so that filling factors up to 62 become visible. This shows a reduction of small angle scattering on hydrophobic substrate as it affects the lifetime of an electronic state but the mobility only marginally. How the reduction of small angle scattering results cannot be definitely determined, however it should be caused either by the passivation of the substrate surface or by the reduction of polar molecules.

The hydrophobic layer provides a substrate for graphene, which predominantly offers low doping and higher mobility as well as no hysteresis in the field effect. These properties are stable and independent of ambient conditions like humidity. Additionally the reduced density of polar molecules at the graphene sample causes a higher homogeneity of charge carrier density. A considerably lower short range scattering is possible, leading to a different

scattering character compared to graphene on pristine SiO<sub>2</sub> or BN. This difference is also observed in the reduced small angle scattering, which causes a better quality of QHE measurement.