

Untersuchung kristallographisch definierter Graphen-Ränder



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER
NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von
Florian Oberhuber
aus Traunstein

im Jahr 2015

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Dieter Weiss angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 07.04.2015 eingereicht.
Das Promotionscolloquium fand am 24.09.2015 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Richter
Erstgutachter: Prof. Dr. Dieter Weiss
Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Schüller
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Jascha Repp

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen zu Graphen	5
2.1. Allgemeine Grundlagen	5
2.2. Graphen-Ränder	12
2.3. Graphen-spezifische Streuprozesse	17
2.4. Phasenkohärente Transport-Phänomene	20
2.5. Ladungsträgertransport im in-plane-Magnetfeld	31
2.6. Transportverhalten von GNRs	33
2.7. Raman-Spektroskopie	43
3. Methoden zur Präp. krist. defin. Graphen-Ränder	63
3.1. Bottom-up Prozesse	63
3.2. Top-down Prozesse	65
4. Probenpräparation und Messaufbauten	75
4.1. Probenpräparation	75
4.2. Messaufbauten	82
5. Ätzexperimente zur krist. Präp. von Rändern	87
5.1. Ätzexperimente in Argon-Atmosphäre	88
5.2. Ätzexperimente in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre	101
5.3. Ätzexperimente mit Wasserstoff-Plasma	107
5.4. Temperaturstabile Metalle zur Kontaktierung	108
6. Gitter kristallogr. anisotrop geätzter Antidots	111
6.1. Schwache Lokalisierung an verschiedenen Proben	112
6.2. Raman-Spekten an unterschiedlichen Proben	118
6.3. Raman-Spektren zu Probenpräparationsschritten	124
6.4. Raman-Spektren mit aufgespaltenem G-Peak	127
7. Kristallogr. präparierte Graphen-Nanoribbons	135
7.1. Kantenrauigkeit in GNRs	136
7.2. Phasenkohärenter Ladungsträgertransport	137
7.3. Coulomb-Blockade	141

8. Arrays nicht kristallograph. definierter GNRs	147
8.1. Methodik	147
8.2. Schwache Lokalisierung	149
8.3. Universelle Leitwertsfluktuationen	149
9. Zusammenfassung	155
A. Häufig verwendete Abkürzungen	159
B. Prozessdokumentation	161
B.1. Reinigung der Si-Chips und Auftragung von Graphen	161
B.2. Prozessierung für RIE	161
B.3. Kristallographisch anisotropes Ätzen	161
B.4. Prozessierung für Vakuumdeposition von Metallen	163
Literaturverzeichnis	165

1. Einleitung

Wozu wird das als Wundermaterial titulierte Graphen eines Tages nutzen? Diese Frage zählt derzeit zu den großen und umstrittenen Themen der Festkörperphysik. Zur Erörterung einer Antwort könnte betrachtet werden, dass Andre Geim und Konstantin Novoselov nur rund sechs Jahre nach ihrer ersten Graphen-Exfoliation [1] mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Das Interesse an Graphen ist seit dem Jahr 2004 sehr groß und die lange Liste theoretischer sowie experimenteller Arbeiten zeugt von einem wahren Hype. Das Forschungsgebiet wird in großem Maße vorangetrieben: Unternehmen wie Samsung arbeiten an der Marktreife, die Europäische Union fördert im Rahmen eines Flaggschiff-Programms. Offensichtlich hegen viele Menschen große Hoffnung über den künftigen Nutzen von Graphen.

Eines der potenziellen Anwendungsfelder für Graphen ist der Bereich Elektronik. Dies liegt im Wesentlichen an der bei Raumtemperatur hohen Ladungsträgerbeweglichkeit. Auch außergewöhnliche mechanische sowie optische Eigenschaften – unter anderem die ausgeprägte Flexibilität sowie die niedrige Strahlungsabsorption – eröffnen neue Möglichkeiten im Bereich flexibler und transparenter Elektronik. Ein großes Manko besitzt Graphen jedoch, wenn es darum geht, Silizium als Basis für Transistoren abzulösen. Der Grund liegt darin, dass Graphen keine Bandlücke besitzt und daher kein nichtleitender Zustand erreicht werden kann. Eine Bandlücke kann zwar künstlich erzeugt werden, indem Graphen mit Adsorbaten bedeckt oder in Form schmaler Streifen – sogenannten Graphen-Nanoribbons – strukturiert wird. Der Nachteil beider Methoden ist allerdings, dass dadurch wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt. Häufig wird aus diesen Gründen stark bezweifelt, dass Graphen Silizium ersetzen kann. Ebenso häufig wird daher auch eingeworfen, dass Graphen nicht zwingend Silizium ablösen müsse, sondern auf Basis von Graphen neue Technologien entwickelt werden könnten.

Diese Arbeit setzt an diesem Punkt an und beschäftigt sich mit den Grundlagen von zwei dieser gegenwärtigen und möglicherweise auch zukünftigen Themen der Festkörperphysik. Eines davon ist die Spintronik, das andere sind die topologisch geschützten Kanäle des Ladungsträgertransports. Die Grundidee der Spintronik ist es, als Informationsträger digitaler Daten nicht die Ladung der Elektronen, sondern deren Spin zu verwenden. Dazu müssen Möglichkeiten geschaffen werden, den Spinfreiheitsgrad der Elektronen zu manipulieren und die geschaffene Information verlustfrei zu transportieren. Topologisch geschützter Ladungsträgertransport kann beispielsweise anhand des seit 30 Jahren bekannten Quanten-Hall-Effektes erläutert werden. Dabei propagieren die Ladungsträger nicht homogen über das leitfähige Material verteilt, sondern lediglich in den sogenannten Randkanälen. Dabei werden in verschiedene Richtungen propagierende Elektronen in

räumlich getrennte Randkanäle gezwungen und somit Streuprozesse unterbunden. Während beim Quanten-Hall-Effekt dieser ballistische Ladungsträgertransport durch Anlegen eines Magnetfeldes und die damit verbundene Landau-Quantisierung hervorgerufen wird, ist dies bei Materialien mit speziellen topologischen Eigenschaften auch ohne Magnetfeld möglich. Neben den topologischen Isolatoren vereinen auch die hier untersuchten kristallographisch definierten Graphen-Ränder diese beiden Themengebiete: In jeweils einem Transportkanal propagieren nur Ladungsträger gleicher Spinorientierung.

Wie theoretisch bereits vor knapp 20 Jahren von Fujita *et al.* [2] vorhergesagt und experimentell vor knapp 10 Jahren von zwei verschiedenen Gruppen nachgewiesen wurde [3–6], bildet sich an Graphen-Rändern einer bestimmten kristallographischen Orientierung eine besonders hohe elektronische Zustandsdichte aus. Die Randzustände dieser zigzag-Kanten müssten entsprechend weiterer theoretischer Vorhersagen eine Spin-Polarisation aufweisen [2, 7] und daher den oben beschriebenen ballistischen Transport spin-polarisierter Ladungsträger ermöglichen. Experimentelle Ergebnisse wurden bislang jedoch nur zu ballistischem Transport an zigzag-Kanten [8] sowie zur mit der Spinpolarisation verbundenen Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband [9] publiziert. Diese noch kurze Liste experimenteller Untersuchungen ist der herausfordernden Präparation der zigzag-Kanten geschuldet. Da diese möglichst atomar glatt sein müssen, sind herkömmliche Strukturierungsmethoden wie die Elektronenstrahllithographie ausgeschlossen und stattdessen neue Herangehensweisen erforderlich.

Nemes-Incze *et al.* [10] berichteten im Jahr 2010 über einen kristallographisch anisotropen Ätzprozess, mit welchem sie Kanten entlang der zigzag-Richtung präparieren konnten. Darüber hinaus deuteten auch Raman-Spektren von Krauss *et al.* [11] darauf hin, dass die mit diesem Prozess präparierten Kanten aus zigzag-Segmenten bestehen könnten. Der kristallographisch anisotrope Ätzprozess lässt sich im Vergleich zu alternativen Methoden zur Kantenpräparation leicht mit einer Vorstrukturierung der Proben durch Elektronenstrahllithographie kombinieren. Dies bietet den Vorteil, dass eine äußerst große Gestaltungsfreiheit bei der Strukturierung späterer Bauelemente gewährt ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein Ätzprozess entwickelt, der dem von Nemes-Incze *et al.* [10] nachempfunden ist. Die in der Erarbeitungsphase gewonnenen Erkenntnisse führten zur Entwicklung eines etwas veränderten Ätzprozesses. Während Nemes-Incze *et al.* [10] ihr Graphen in Inert-Atmosphäre ätzten, wurden hier die Proben in Inert-Atmosphären mit kontrollierter und niedriger Sauerstoff-Konzentration präpariert. Darüber hinaus war eine Vorbehandlung der Proben für das Erreichen von kristallographischem Ätzen erforderlich. Um die kristallographische Orientierung sowie die Rauigkeit der mit dem Ätzprozess präparierten Ränder zu untersuchen, wurden Proben mit Antidot-Gittern anhand von Messungen zum Ladungsträgertransport sowie zur Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Graphen-Proben wurden dazu aus drei Gründen mit Antidots strukturiert. Erstens konnte an Antidots anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen leicht nachvollzogen werden, ob der Ätzprozess kristallographisch anisotrop verläuft. Zweitens stellten diese Proben ein adäquates Modellsystem dar, anhand dessen sich die kristallographische Orientierung der geätzten Ränder nachvollziehen

lässt. Und drittens konnten die an kristallographisch geätzten Antidots aufgezeichneten Messdaten mit früher an der Fakultät für Physik untersuchten gewöhnlichen Antidot-Proben verglichen werden [12, 13]. Mit Hilfe dieses Vergleichs wird in Kapitel 6 überprüft, ob und mit welcher Kantenrauigkeit die angestrebten zigzag-Kanten geätzt wurden. Die Messungen an Antidot-Gittern entstanden während und nach der Erarbeitungsphase des Ätzprozesses. Im Anschluss wurden Graphen-Nanoribbons mit kristallographisch geätzten Rändern präpariert, um diese wiederum anhand von Messungen zum Ladungsträgertransport zu charakterisieren.

Neben der Untersuchung kristallographisch definierter Graphen-Ränder werden in einem Kapitel phasenbrechende Streumechanismen analysiert, die allgemein in Graphen auftreten. Bei vorangegangenen Experimenten am Lehrstuhl von Silvia Minke [14] wurde beobachtet, dass diese Phasenstreuung unter Umständen an den Rändern nicht kristallographisch orientierter Graphen-Nanoribbons auftritt. Auch an den hier kristallographisch geätzten Antidot-Gittern und Nanoribbons wurden Hinweise auf Phasenstreuung an Graphen-Rändern vorgefunden. Um diesen Beobachtungen nachzugehen, wurden Arrays parallel zueinander verlaufender Graphen-Nanoribbons untersucht. Die Nanoribbons waren nicht mit dem kristallographischen Ätzprozess präpariert worden, sondern mit Hilfe von Elektronenstrahllithographie entlang einer beliebigen Kristallrichtung. Die durchgeführten Messungen orientierten sich dabei an einer Publikation von Lundeberg *et al.* [15]. In dieser konnten phasenbrechende Streumechanismen reduziert werden, indem magnetische Defekt-Momente durch ein Magnetfeld ausgerichtet wurden. Die Reduktion der mit den magnetischen Momenten verbundenen Spin-flip-Streuung führte zur Erhöhung der Phasenkohärenzlänge. Smirnov *et al.* [16] beobachteten dies später ebenfalls bei Messungen zum Aharonov-Bohm-Effekt in ringförmigen Graphen-Strukturen.

Zur Einführung in die oben beschriebene Thematik werden in Kapitel 2 Grundlagen zu Graphen erläutert. Beginnend mit der Bandstruktur und dem ambipolaren Feldefekt werden dabei zunächst allgemeine Grundlagen diskutiert. Anschließend wird auf Details zu den oben erwähnten zigzag-Kanten eingegangen und ein Vergleich zu anderen Graphen-Rändern hergestellt. Darüber hinaus wird in Kapitel 2 das Fundament für das Verständnis der später diskutierten Messergebnisse gelegt. Dazu wird der phasenkontrahrente Ladungsträgertransport, die Coulomb-Blockade sowie die Raman-Spektroskopie diskutiert. Das Kapitel 3 befasst sich anschließend mit Veröffentlichungen zur Präparation kristallographisch definierter Ränder. Insbesondere wird auf die Präparation von zigzag-Kanten und auf die mit jeder Methode erzielten Ergebnisse eingegangen. Die Präsentation der hier durchgeführten Experimente beginnt in Kapitel 4 mit einer allgemeinen Einführung in die Probenpräparation sowie die verwendeten Messaufbauten. Die Erarbeitung des hier untersuchten kristallographisch anisotropen Ätzprozesses wird in Kapitel 5 diskutiert. Schließlich folgen drei Kapitel zu Messungen an verschiedenen Probenstrukturen. Zunächst werden in Kapitel 6 Messdaten zum Ladungsträgertransport und zur Raman-Spektroskopie an Antidot-Gittern diskutiert. Kristallographisch orientierte Graphen-Nanoribbons werden anhand der in Kapitel 7 vorgestellten Messdaten charakterisiert. Das Kapitel 8 befasst sich schließlich mit Messungen zu phasenkontrah-

rentem Ladungsträgertransport in Graphen-Nanoribbon-Arrays. Eine Zusammenfassung zu den Ergebnissen des Ätzprozesses sowie den verschiedenen Messdaten findet sich in Kapitel 9.

2. Grundlagen zu Graphen

2.1. Allgemeine Grundlagen

2.1.1. Kristallstruktur

Kohlenstoff kann in festem Aggregatzustand verschiedene Kristallstrukturen bilden. Die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ eines Atoms erlaubt zum einen die Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen. Die daraus resultierende tetraedrische Kristallstruktur ist die Diamantstruktur und involviert alle vier Valenzelektronen. Aufgrund dessen ist Diamant elektrisch isolierend, wohingegen die zweite mögliche Kristallstruktur leitfähige Strukturen bildet. Bei der sp^2 -Hybridisierung tragen lediglich drei der vier Valenzelektronen zu den kovalenten σ -Bindungen unter den Kohlenstoffatomen bei, das vierte delokalisiert. Die delokalisierten Elektronen bilden das bindende π -Band sowie das antibindende π^* -Band. Während sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome in der Regel dreidimensionale Strukturen ausbilden (Diamant), ist die hexagonale Kristallstruktur sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome zunächst zweidimensional und der Stromtransport durch das π -Elektronensystem erfolgt genau in dieser Ebene. Die zweidimensionalen Strukturen können in aufgerollter Form auftreten (Fullerene und Kohlenstoffnanoröhrchen), sowie durch van-der-Waals-Wechselwirkung aufeinander gestapelt werden und eine dreidimensionale Struktur bilden – Graphit. Der Begriff Single-layer Graphen (SLG) bzw. Graphen steht für eine einzige zweidimensionale Lage sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs. Zwei Lagen werden als Bilayer Graphen (BLG) bezeichnet, drei als Trilayer Graphen (TLG), und darüber als Few-layer Graphen (FLG).

2.1.2. Elektronische Eigenschaften

Andre Geim und Konstantin Novoselov isolierten im Jahr 2004 erstmals SLG auf einem Siliziumwafer [1], und bestätigten die im Jahr 1947 von Philip Wallace veröffentlichten Berechnungen zur Bandstruktur von Graphen [20]. Den Ausgangspunkt dafür bildet das hexagonale Gitter von Graphen, das in zwei jeweils trigonale Untergitter A und B gegliedert ist (s. Abb. 2.1). Äquivalent zu den beiden Untergittern im Realraum ergeben sich für die erste Brillouin-Zone voneinander verschiedene Eckpunkte K und K'. Wie in Abb. 2.2 gezeigt, berühren sich an genau diesen das Valenz- und Leitungsband.

Die Aufstellung des Hamilton-Operators zur Berechnung der Bandstruktur erfolgt im Tight-Binding-Modell mit Berücksichtigung der Nächste-Nachbar-Wechselwirkung. Je-

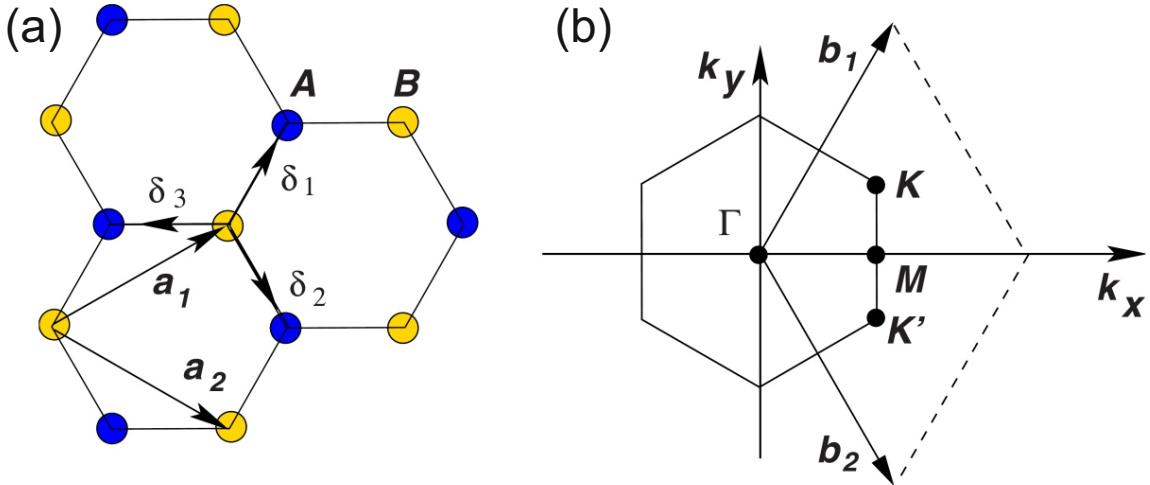


Abbildung 2.1: (a) Reales und (b) reziprokes Gitter von Graphen, welche durch die Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 bzw. die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 aufgespannt werden. (a) Die blau und gelb gefärbten Punkte stellen Kohlenstoffatome der beiden Untergitter A und B dar. Die Vektoren $\delta_{1,2,3}$ zeigen zum nächstgelegenen Nachbaratom. (b) Der Γ - bzw. G-Punkt markiert das Zentrum der ersten Brillouin-Zone, an deren Eckpunkten K und K' sich Valenz- und Leitungsband berühren (s. Bandstruktur in Abb. 2.2). Der M-Punkt liegt auf der Mitte der Verbindungsgeraden zwischen zwei benachbarten K bzw. K' -Punkten. Grafik aus [17].

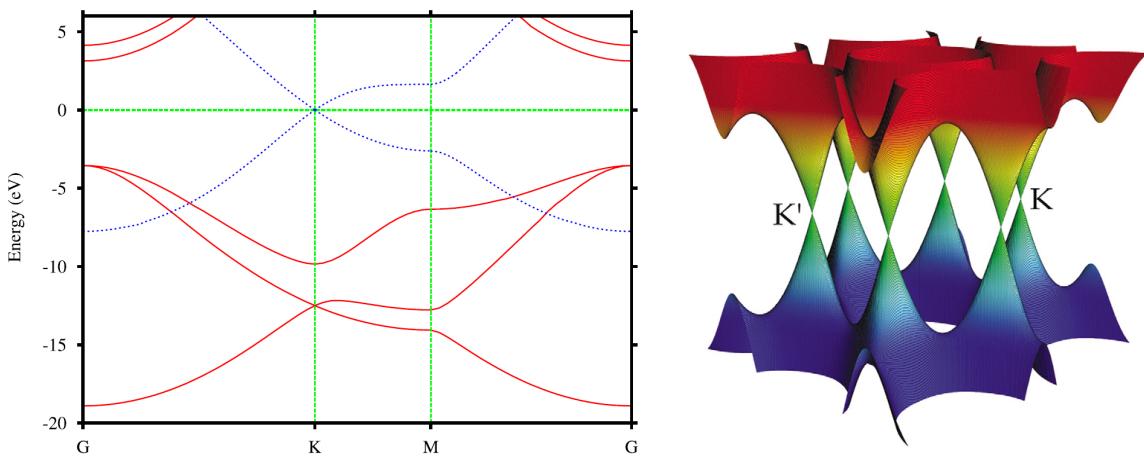


Abbildung 2.2: Bandstruktur von SLG. In der linken Darstellung zeigen die roten Linien σ -Bänder, die blau gepunkteten die π bzw. π^* -Bänder. Valenz- und Leitungsband berühren sich am K-Punkt. Rechts ist eine dreidimensionale Visualisierung der π -Bänder zu sehen. Darin sind auch die lineare Dispersionsrelation und die Doppel-Kegel der Bandstruktur an den K- und K' -Punkten erkennbar. Grafiken aus [18, 19].

weils benachbarte Kohlenstoffatome gehören nicht dem gleichen Untergitter an, weswegen die Eigenzustände des Hamilton-Operators Superpositionen aus Wellenfunktionen auf beiden Untergittern sind [21, 22]. Formal manifestiert sich das in der zweikomponentigen Spinorstruktur der Eigenzustände

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} |\Psi_A\rangle \\ |\Psi_B\rangle \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

in welcher sich die Subindizes auf die beiden Untergitter A und B beziehen [21]. Der Spin wird an dieser Stelle nicht berücksichtigt, ergäbe aber eine vier-komponentige Spinorstruktur. Der SLG-Hamilton-Operator für das Gesamtsystem besitzt eine Struktur, die sich separieren lässt für die Bereiche um den K-Punkt und den K'-Punkt [17, 23]:

$$\hat{H}_K = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \text{ und} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{K'} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x + ik_y \\ k_x - ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma}^* \cdot \mathbf{k}. \quad (2.3)$$

\mathbf{k} ist der Wellenvektor, und $v_F \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Fermi-Geschwindigkeit für Ladungsträger in Graphen. $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ und $\boldsymbol{\sigma}^* = (\sigma_x, -\sigma_y)$ sind Pauli-Matrizen, die hier den Pseudospin anstelle des Spins darstellen [17, 24, 25]. Der Pseudospin bezieht sich auf die Zugehörigkeit zu einem der beiden Untergitter A oder B, und stellt neben dem Spin einen zweiten Freiheitsgrad dar [25, 26]. Beide Freiheitsgrade zusammen können folglich zu einer vierfachen Entartung von Zuständen führen. Der Gültigkeitsbereich der beiden Hamilton-Operatoren liegt im Energiebereich $|E| < 1 \text{ eV}$ [24]. Die lineare Dispersionsrelation der Ladungsträger in SLG ergibt sich aus der Vereinfachung der Gln. 2.2 und 2.3 auf die Form

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|. \quad (2.4)$$

Das Vorzeichen gibt an, ob sich der Ladungsträger im Leitungsband (π^* -Band) oder im Valenzband (π -Band) befindet. Die lineare Dispersionsrelation stellt sich als die charakteristische Doppelkegelstruktur dar (s. Abb. 2.2), und die energetisch nahen Bereiche um die K-Punkte werden als Valleys bezeichnet.

Die Wellenfunktionen $\Psi_{\pm, \mathbf{K}}$ und $\Psi_{\pm, \mathbf{K}'}$ als Lösungen zu den Hamilton-Operatoren in den beiden Valleys sind ebenfalls voneinander verschieden [17, 24]:

$$\Psi_{\pm, \mathbf{K}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta(\mathbf{k})/2} \\ \pm e^{i\theta(\mathbf{k})/2} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

$$\Psi_{\pm, \mathbf{K}'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta(\mathbf{k})/2} \\ \pm e^{-i\theta(\mathbf{k})/2} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \quad (2.6)$$

Der Vektor \mathbf{r} stellt die Ortskoordinate dar und die zwei-komponentige Spinorstruktur bezieht sich auf den Pseudospin. Eine wesentliche Bedeutung kommt der Phase

$$\theta(\mathbf{k}) = \arctan \left(\frac{k_y}{k_x} \right) \quad (2.7)$$

zu. Wenn $\theta(\mathbf{k})$ um 2π rotiert, bedeutet dies, dass sich die Phasen beider Wellenfunktionen um π verschieben, und sich folglich das Vorzeichen der Wellenfunktionen ändert. Die Phasenverschiebung um π ist auch als Berry-Phase bekannt [27]. Allgemein beschreibt dieser Begriff die Phasenverschiebung einer Wellenfunktion, während sich ein Parameter des Quantensystems adiabatisch verändert und zu seinem Anfangswert zurückkehrt [27, 28]. Hier ist dieser sich adiabatisch ändernde Parameter der Wellenvektor und für gewöhnlich röhrt die Berry-Phase von der Entartung von Elektronenzuständen. Die Berry-Phase wird später im Abschnitt 2.4 über phasenkohärente Effekte bzgl. der Interferenzen von Elektronenwellen von Bedeutung sein.

Ein weiterer Aspekt, der bei den phasenkohärenen Effekten aufgegriffen wird, ist eine mit den Untergittern verbundene Erhaltungsgröße: die Helizität bzw. Chiralität. Der zugehörige Helizitäts-Operator gibt mit

$$\hat{h} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \quad (2.8)$$

die Projektion des Pseudospins auf den Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ an [17, 24]. Die Wellenfunktionen in Gl. 2.5 und 2.6 sind Eigenfunktionen des Helizitätsoperators \hat{h} mit den in Tabelle 2.1

	Elektronen	Löcher
K-Valley	+1	-1
K'-Valley	-1	+1

Tabelle 2.1: Helizitäten bzw. Chiralitäten von Elektronen und Löchern in K- und K'-Valleys.

dargestellten Eigenwerten [24]. Diese drücken aus, dass der Pseudospin entweder parallel oder anti-parallel zum Impuls ist, und innerhalb eines Valleys stets eine Kopplung zwischen beiden Vektoren besteht. Dass die Helizität eine Erhaltungsgröße ist, hat Konsequenzen für Streuprozesse im Allgemeinen. An dieser Stelle sei ein einfaches Beispiel betrachtet, in welchem sich ein Elektron in einem K-Valley befindet und einen Streuprozess eingeht. Ist die Streuung nicht mit der Änderung des Valleys verbunden, und ändert sich der Pseudospin dabei nicht, so kann der Impulsvektor im Hinblick auf Gl. 2.8 nicht seine Richtung ändern. Die so eintretende Vorwärtsstreuung ist der Ursprung für das Klein-Tunneln und kommt in dieser und abgewandelter Form auch bei Graphenspezifischen Streuprozessen (s. Abschnitt 2.3), phasenkohärenten Effekten (s. Abschnitt 2.4), sowie der Raman-Spektroskopie (s. Abschnitt 2.7) zum Tragen [24].

Die Hamilton-Operatoren in den Gln. 2.2 und 2.3 sind formal der Dirac-Weyl-Gleichung für masselose Neutrinos ähnlich, weswegen Graphen die Beobachtung von quantenelektrodynamischen Effekten mit experimentell leichter zugänglichen Elektronen anstelle von Neutrinos erlaubt [21, 22, 25, 26]. Aus diesem Grund werden die K-Punkte auch als Dirac-Punkte bezeichnet.

Es ist darauf hinzuweisen, dass in diesem Abschnitt die grundlegende Physik von SLG beschrieben wurde. Die Ladungsträger besitzen in BLG wie in SLG einen Pseudospin, ebenso ist die Helizität eine Erhaltungsgröße. Jedoch ist der Hamilton-Operator von BLG der Schrödinger-Gleichung mit ihrer quadratischen Dispersionsrelation ähnlich [25]. Im Rahmen dieser Arbeit spielen auch die Wellenfunktionen von BLG eine Rolle: Die Berry-Phase beträgt nicht π wie bei SLG, sondern 2π .

2.1.3. Ambipolarer Feldeffekt

Eine bedeutende Eigenschaft, die Graphen von anderen Halbleitern differenziert, ist die verschwindende Bandlücke und der damit verbundene ambipolare Feldeffekt. Der Ursprung liegt in der Berührung des Valenz- und Leitungsbandes an den K-Punkten. Die Veränderung des Fermi-Niveaus kann damit unterbrechungsfrei geschehen und zwischen Elektronen- und Lochtransport schalten. Experimentell wird dies beispielsweise durch die Positionierung von Graphen auf einer 300 nm dicken Oxidschicht eines Siliziumwafers realisiert. Ist das Graphen kontaktiert, so kann durch Anlegen einer Backgate-Spannung V_{bg} an der Rückseite des Oxids die Ladung auf dem Graphen gesteuert werden [1]. In der linken Grafik von Abb. 2.3 ist eine typische Gate-Kurve von SLG zu sehen. Der Widerstand des Graphens nimmt den höchsten (jedoch stets endlichen) Wert bei der Backgate-Spannung an, welche das Fermi-Niveau in den Dirac-Punkt bzw. Ladungsträgerneutralitätspunkt schiebt. Bei undotiertem Graphen geschieht dies für $V_{bg} = 0$, bei dotiertem durch Anlegen der Spannung V_{cnp} ¹. Am Dirac-Punkt ist die Ladungsträgerdichte n zwar im Mittel Null, jedoch entstehen in der Regel aufgrund von Dotierung und Wechselwirkungen mit dem Substrat Inhomogenitäten [29, 30]. Eine Visualisierung

¹Der Subindex cnp steht für den Begriff charge neutrality point.

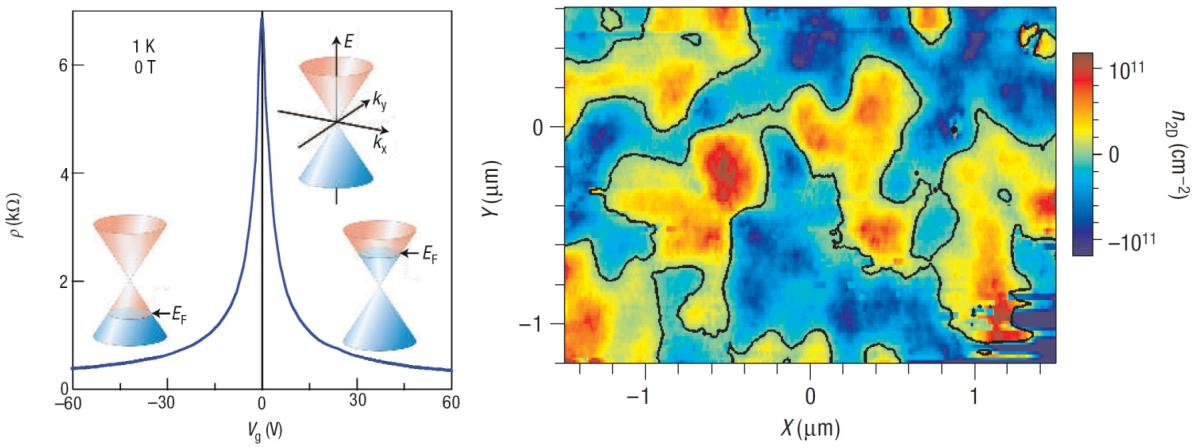


Abbildung 2.3: Die linke Grafik enthält eine an SLG gemessene Gate-Kurve. Die Insets zeigen die Doppelkegel der Bandstruktur an den K-Punkten. An ihnen wird verdeutlicht, wie durch Änderung der Backgate-Spannung die Fermi-Energie verschoben wird. Die rechte Abbildung zeigt eine Messung zur räumlichen Ladungsträgerdichte in Graphen, während die mittlere Ladungsträgerdichte Null war. Die Löcherbereiche sind in blauer, die Elektronenbereiche in roter Farbe dargestellt. Grafiken aus [25, 29].

zu diesen sog. electron/hole puddles findet sich in Abb. 2.3.

Ist die laterale Ausdehnung des Graphens wesentlich größer als die Oxiddicke, so genügt als Modell zunächst der ideale Plattenkondensator. In diesem berechnet sich die Ladungsträgerdichte aus

$$n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d e} (V_{bg} - V_{cnp}) \approx 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \cdot (V_{bg} - V_{cnp}) , \quad (2.9)$$

wo ε_0 die elektrische Feldkonstante, $\varepsilon_r = 3,9$ die Dielektrizitätszahl und $d = 300 \text{ nm}$ die Dicke der SiO_2 -Schicht, sowie e die Elementarladung ist. Aus der Relation $n e = C_g (V_{bg} - V_{cnp})$ ergibt sich die Gate-Kopplung $C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_r / d = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ F m}^{-2}$.

Das Modell des Plattenkondensators kann jedoch unzulänglich sein. Wird eine Spannung zwischen dem Graphen und der Rückseite des Oxids angelegt, so stellt dies eine Potentialdifferenz dar und es entstehen elektrische Feldlinien. Sind die lateralen Ausdehnungen des Graphens größer als die Oxiddicke, so sind die Feldlinien annähernd parallel zueinander und senkrecht zum Graphen. Dieser Fall entspricht dem Gültigkeitsbereich des Plattenkondensatormodells. Wenn jedoch die laterale Ausdehnung des Graphens im Bereich der Oxiddicke liegt, so krümmen sich zusätzlich weitere Feldlinien vom Backgate hin zum Graphen, was eine erhöhte Feldlinien- und Ladungsträgerdichte bewirkt. Quantitativ stellt sich dies in einer erhöhten Gate-Kopplung C_g dar. Die elektrische Feldverteilung kann mit einer Finite-Element-Methode simuliert werden. Silvia Minke bestimmte in ihrer Dissertation mit Hilfe der Software COMSOL Multiphysics die Gate-Kopplung für

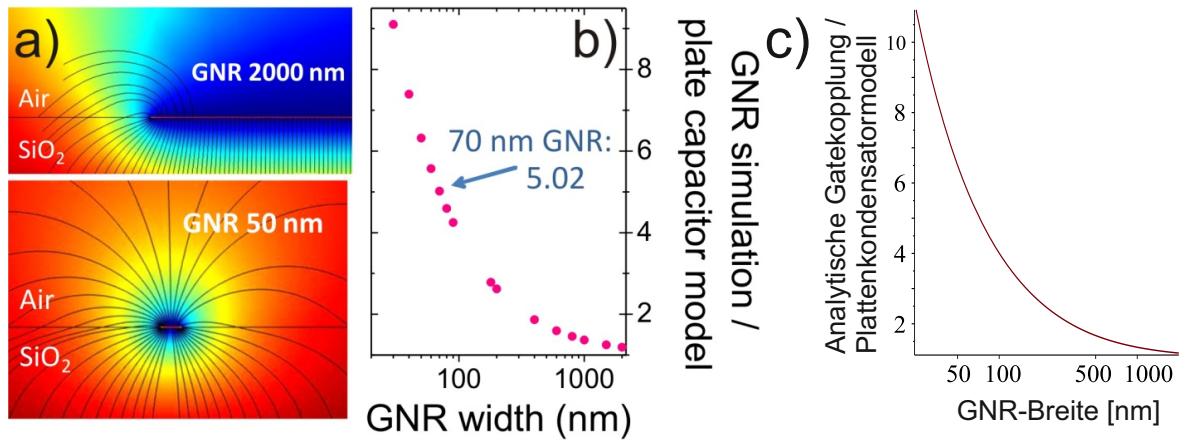


Abbildung 2.4: (a) Simulation zur Feldlinienverteilung für zwei GNRs der Breiten 2000 nm bzw. 50 nm auf einer 300 nm dicken Schicht SiO_2 . Die Kolorierung gibt den Potentialverlauf wider, die schwarzen Linien stellen die Feldlinien dar. (b) Aufgetragen ist das Verhältnis von der simulierten Gate-Kopplung zu der des Plattenkondensatormodells für verschiedene Ribbon-Breiten. (c) Verhältnis der nach Gl. 2.10 bestimmten Gate-Kopplung zu der des Plattenkondensatormodells. Grafiken (a-b) aus [14].

verschiedene Probengeometrien [14]. In Abb. 2.4 (a) findet sich eine Veranschaulichung der Problematik anhand von zwei unterschiedlich breiten Graphen-Nanoribbons (GNRs). Es ist ersichtlich, dass die Feldlinienkrümmung auch für breite GNRs zutrifft, jedoch ist der Effekt nur für schmale GNRs signifikant. Dies ist auch in Abb. 2.4 (b) zu sehen, in der das Verhältnis $C_{g, \text{Simulation}}/C_{g, \text{Plattenkondensator}}$ für verschiedene Ribbon-Breiten aufgetragen ist. Gelmont *et al.* [31] untersuchten den Sachverhalt theoretisch und erhielten für einen Streifen der Breite W auf einem Oxid der Dicke d die Gate-Kopplung

$$C_{g, \text{analytisch}} = \frac{2 \varepsilon_0 (1 + \varepsilon_r)}{W} \cdot \frac{K(\tanh(\alpha))}{K(1/\cosh(\alpha))} \quad (2.10)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{\pi W}{4d} \cdot \frac{\varepsilon_r}{1 + \varepsilon_r}, \quad (2.11)$$

wobei $K(k)$ das vollständige elliptische Integral der ersten Art ist. Eine Auftragung des damit bestimmten Verhältnisses $C_{g, \text{analytisch}}/C_{g, \text{Plattenkondensator}}$ findet sich in Abb. 2.4 (c). Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ kann mit Hilfe des Zusammenhangs $\sigma = ne\mu$ ermittelt werden. Experimenteller Zugang besteht anhand der Gate-Kurve in Bereichen, in welchen die Leitfähigkeit σ linear von der Gate-Spannung abhängt:

$$\mu = \frac{1}{e} \cdot \frac{d\sigma}{dn} = \frac{1}{C_g} \cdot \frac{d\sigma}{dV_{bg}} . \quad (2.12)$$

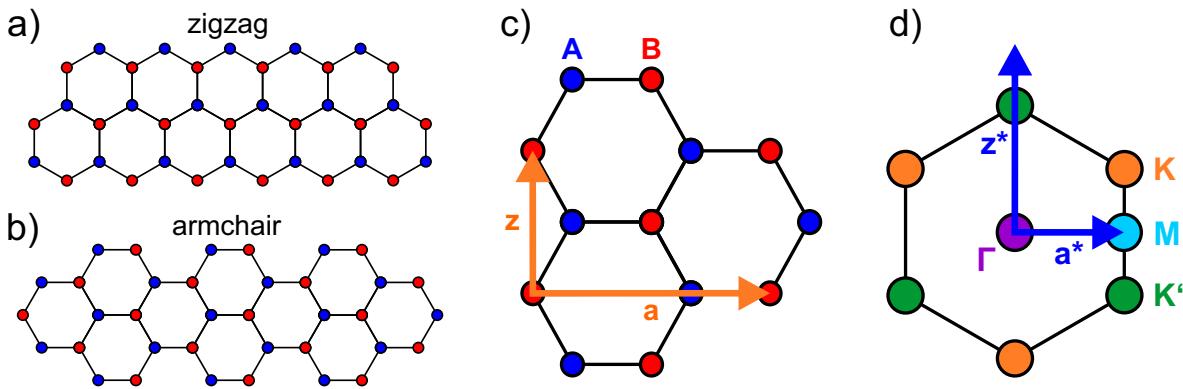


Abbildung 2.5: Struktur von zigzag- und armchair-Rändern im Orts- (a - c) und reziproken Raum (d). Die Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{z} zeigen entlang der armchair- bzw. zigzag-Richtung. Die Vektoren \mathbf{a}^* und \mathbf{z}^* sind die zugehörigen reziproken Gittervektoren. Grafiken (c) und (d) nach [32].

2.2. Graphen-Ränder

Für Graphen-Ränder unterscheidet sich die Bandstruktur in einigen wesentlichen Punkten von der für „bulk“ -SLG. Die punktförmige Berührung von Valenz- und Leitungsband an den K- und K'-Punkten (s. Abb. 2.2) wird für bestimmte Winkelorientierungen des Randes relativ zu den Kristallachsen dahingehend verändert, dass die Bänder um $E = 0$ flach verlaufen. Der flache Bandverlauf hebt die elektronische Zustandsdichte um den Ladungsträgerneutralitätspunkt an [2]. Des Weiteren sind GNRs mit Rändern definierter kristallographischer Orientierung hinsichtlich ihrer Bandlücken von Interesse. Zunächst stellen die GNRs eindimensionale Quantentröge dar, welche über das Ladungsträger-Confinement zum Entstehen verschiedener Subbänder führen. Die Bandlücke ist jedoch nicht weiter durch den energetischen Abstand der Subbänder definiert, sondern durch von der kristallographischen Orientierung des Randes abhängige Effekte [2, 7]. In diesem Abschnitt werden diese Rand-Effekte sowie Ergebnisse aus verschiedenen theoretischen Modellen diskutiert. Darüber hinaus wird ein Überblick über bislang veröffentlichte experimentelle Nachweise dieser Vorhersagen gegeben.

Die für Graphen charakteristischen Ränder verlaufen entlang der in Abb. 2.5 (a & b) dargestellten zigzag- und armchair-Orientierungen. Die im Ortsraum entlang der armchair- und zigzag-Richtung zeigenden Einheitszellenvektoren \mathbf{a} und \mathbf{z} sowie die zugehörigen reziproken Gittervektoren \mathbf{a}^* und \mathbf{z}^* sind in Abb. 2.5 (c & d) gezeigt. Der reziproke Raum eines Armchair-GNRs (AGNR) liegt entlang der Γ -M-Richtung, der eines Zigzag-GNRs (ZGNR) entlang der Γ -K-Richtung. Die am äußersten Rand gelegenen Kohlenstoffatome finden im Gegensatz zu den weiter innen liegenden lediglich zwei statt drei Nachbaratome zum Eingehen kovalenter Bindungen vor. Eines ihrer drei sp^2 -Hybridorbitale wird von nur einem Elektron besetzt und als dangling bond bezeichnet. Der dangling bond steht für kovalente Bindungen zur Verfügung, welche entsprechend der Elektronegativität des Bindungspartners eine p- oder n-Dotierung des Randes induzieren können. Im

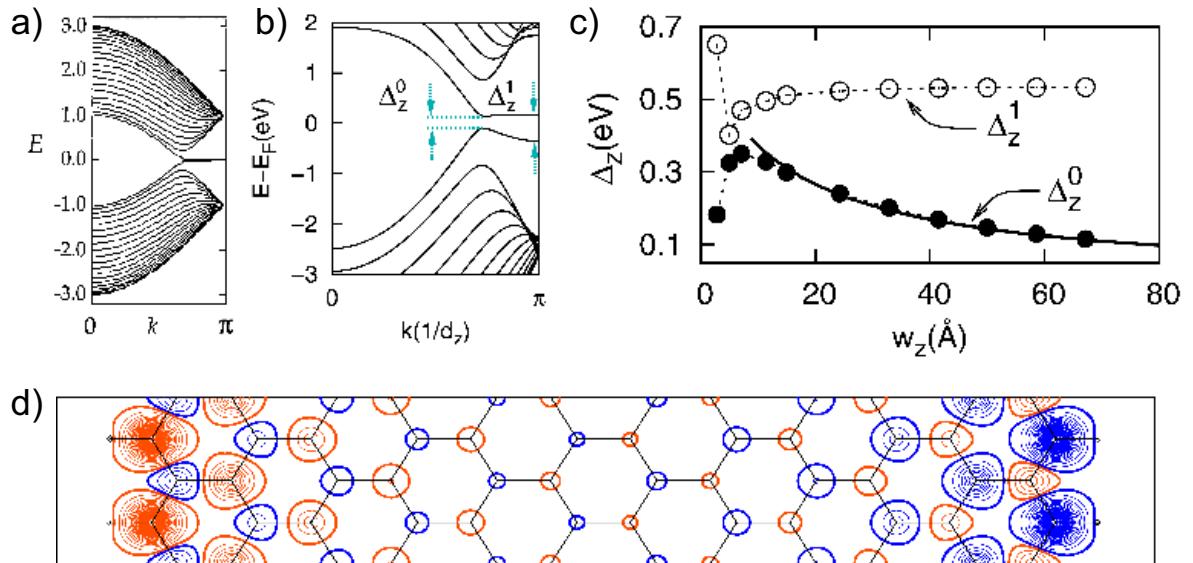


Abbildung 2.6: Bandstruktur von zigzag-Rändern. (a) Bandstruktur aus dem Tight-Binding-Modell [2]. (b) Bandstruktur aus der DFT-Berechnung [7]. (c) Bandlücken aus DFT-Berechnungen für verschiedene Breiten w_z von ZGNRs [7]. (d) Kontourplot der Ladungsträgerdichte in roter und blauer Farbe für die beiden unterschiedlichen Spinorientierungen. Grafiken aus [2, 7].

Experiment stammen mögliche Bindungspartner in der Regel aus den Atmosphären und Flüssigkeiten, denen die Probe ausgesetzt ist [13, 33, 34]. In theoretischen Modellen wird zur Beseitigung des dangling bonds in der Regel jeweils ein Wasserstoffatom an ein Rand-Kohlenstoffatom gebunden.

2.2.1. Bandstrukturen

Fujita *et al.* [2] veröffentlichten im Jahr 1996 Berechnungen zur Bandstruktur von armchair- und zigzag-Rändern basierend auf zwei Modellen. Zum einen war dies ein Tight-Binding-Modell ohne Berücksichtigung des Spins oder von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, zum anderen war dies das Hubbard-Modell. Einige der aus dem Tight-Binding-Modell erhaltenen Ergebnisse lassen sich auch mit anderen theoretischen Modellen erhalten, andere Ergebnisse allerdings sind lediglich aus den Vernachlässigungen resultierende Artefakte. Zu den Artefakten zählen unter anderem die Berührung von Valenz- und Leitungsband für ZGNRs (s. Abb. 2.6 (a)), sowie für bestimmte Breiten von AGNRs (s. Abb. 2.7 (a & b)). Zu den gültigen Ergebnissen des Tight-Binding-Modells zählt die eingangs erwähnte flache Bandstruktur von zigzag-Rändern im Bereich $2\pi/3 \leq kd_z \leq \pi$ (s. Abb. 2.6 (a); d_z ist die Einheitszellenlänge) und die daraus resultierende hohe lokale elektronische Zustandsdichte (s. Abb. 2.6 (d)). Die hohe lokale elektronische Zustandsdichte konnte experimentell mit Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie nachgewiesen werden [3–6].

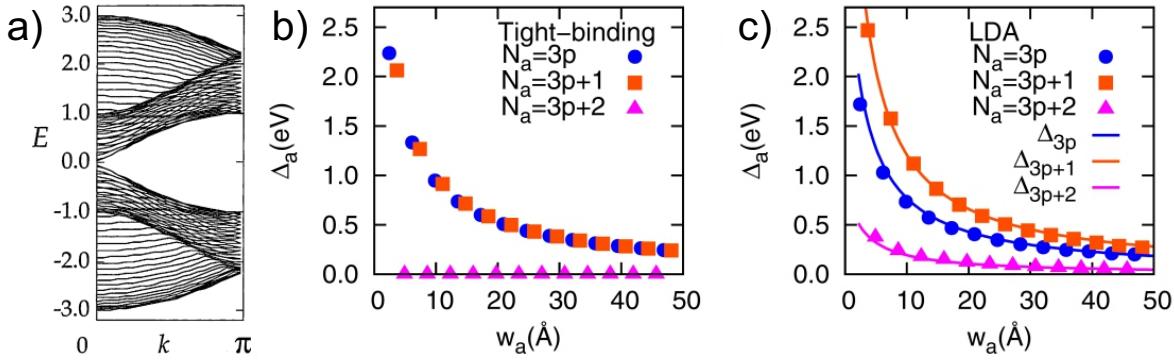


Abbildung 2.7: Bandstruktur von armchair-Rändern. (a) Bandstruktur aus dem Tight-Binding-Modell für eine der AGNR-Breiten, bei welcher sich Valenz- und Leitungsband berühren [2]. (b) Bandlücken aus Tight-Binding-Berechnungen für verschiedene Breiten von AGNRs [7]. Die Größe N_a stellt die Anzahl von Dimerreihen dar, p ist positiv und ganzzahlig. (c) Bandlücken aus DFT-Berechnungen für verschiedene Breiten von AGNRs [7]. Grafiken aus [2, 7].

Des Weiteren zeigten Fujita *et al.* [2] qualitativ, dass im Hubbard-Modell unter Einbeziehung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie des Spins eine magnetische Ordnung entsteht. Im Grundzustand ist der Spin innerhalb jedes einzelnen Untergitters des Ortsraumes gleich ausgerichtet, jedoch antiparallel zueinander zwischen verschiedenen Untergittern. Diese magnetische Ordnung bezüglich der Untergitter kann zu einer interessanten magnetischen Ordnung eines gesamten ZGNRs führen, wenn sie mit zwei weiteren charakteristischen Eigenschaften von ZGNRs kombiniert wird. Erstens ist die elektronische Zustandsdichte am Rand sehr hoch und zweitens gehören die äußersten Atome gegenüberliegender Ränder eines ZGNRs verschiedenen Untergittern an. Damit ergibt sich die in Abb. 2.6 (d) gezeigte ferrimagnetische Ordnung innerhalb von zigzag-Rändern sowie die antiferromagnetische Kopplung gegenüberliegender zigzag-Ränder von ZGNRs. Der Gesamtspin eines ZGNRs ist im Einklang mit dem Lieb'schen Theorem Null: Der Gesamtspin $S = \frac{1}{2}|N_A - N_B|$ eines halb gefüllten Systems mit zwei Untergittern A und B sollte Null sein, wenn die Anzahl an Gitterpositionen beider Untergitter (N_A bzw. N_B) gleich groß ist [35, 36]. Die beschriebene magnetische Ordnung kann ausschließlich in ZGNRs auftreten, da die äußersten Randatome einer Seite nur an zigzag-Rändern dem gleichen Untergitter angehören, und nur an zigzag-Rändern die Zustandsdichte hoch genug ist, um eine magnetische Ordnung zu begünstigen.

Auf Dichtefunktionaltheorie basierende Berechnungen von Son *et al.* [7] aus dem Jahr 2006 zeigten ebenso wie die Tight-Binding-Berechnungen ein für ZGNRs um $E = 0$ flaches Valenz- und Leitungsband (s. Abb. 2.6 (b)). Im Gegensatz zu Tight-Binding- ergeben LDA²-Berechnungen Bandlücken für ZGNRs und AGNRs aller Breiten (s. Abb. 2.6 (c)) bzw. Abb. 2.7 (c)).

²Local Density Approximation

2.2.2. Spintronik in ZGNRs

Die in Abb. 2.6 (d) dargestellte antiferromagnetische Kopplung gegenüberliegender Ränder eines ZGNRs bietet Möglichkeiten für Experimente zum Spintransport. Ein Überblick zu verschiedenen Möglichkeiten wird beispielsweise von Yazyev [36] gegeben. Wimmer *et al.* [37] stellten als Gedankenexperiment eine Probenstruktur mit einem Defekt vor, welcher den Ladungsträgertransport von exakt einer Spinsorte unterbinden könnte (s. Abb. 2.8 (a & b)). Zur Verdeutlichung können die beiden in Abb. 2.8 (a) dargestellten ZGNRs betrachtet werden, von denen einer den angesprochenen Defekt aufweist. Im Vergleich zum defektfreien ZGNR ist im Defektbereich der zigzag-Rand durch armchair- und kristallographisch nicht definierte Bereiche unterbrochen, an welchen die elektronische Zustandsdichte niedriger ist und keine Spinpolarisation auftritt. Wird an die beiden Probengeometrien eine Bias-Spannung angelegt (s. Abb. 2.8 (b)), um einen Stromfluss vom ZGNR in ein Graphenstück größerer lateraler Ausdehnung zu injizieren, so zerstört der Defekt den spinpolarisierten Stromfluss des betroffenen Kanals, weswegen ein Netto-Spinstrom fließen müsste.

Ein weiterer Gedanke für Spintransportexperimente in halbmetallischen ZGNRs stammt von Son *et al.* [38]. Während in einem gewöhnlichen ZGNR eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband die Ladungsträger unterschiedlicher Spinpolarisation trennt (s. Abb. 2.8 (d)) und die Spinpolarisation gegenüberliegender zigzag-Ränder eines ZGNRs entgegengesetzt ist (s. Abb. 2.8 (c)), könnte das Anlegen einer wie in Abb. 2.8 (e) gezeigten Sidegate-Spannung die Bandlücke für Ladungsträger einer Spinsorte schließen (s. Abb. 2.8 (f)), welche den Stromfluss an der Fermikante tragen würde. Eine experimentelle Herausforderung dazu stellt allerdings die dazu benötigte hohe elektrische Feldstärke von $3,0 \text{ V}/\text{\AA}$ dar³.

Das von Wimmer *et al.* [37] vorgestellte Gedankenexperiment zeigt, dass ein nicht perfekter zigzag-Rand nicht zwingend die besprochene magnetische Ordnung aufweisen muss, wenn der Rand nicht exakt kristallographisch definiert ist. Im Hinblick auf Experimente ist dabei von Interesse, wie stark die Form eines zigzag-Randes vom Ideal abweichen darf, ohne den elektronischen Randzustand zu unterbinden. Ein Beispiel für nicht ideale zigzag-Ränder mit Randzustand sind chirale GNRs [40–42] (siehe Abschnitt 3.2.1 zur Präparation). Diese bestehen aus einer periodischen Wiederholung von zigzag- und armchair-Segmenten, und erhalten beispielsweise bei einem Verhältnis der Segmente von 8:1 weiterhin die hohe elektronische Zustandsdichte am Rand [40]. Theoretische Untersuchungen von Yazyev *et al.* [41] zeigen weiterhin, dass die magnetische Ordnung trotz der unterbrechenden armchair-Segmenten weitgehend unberührt bleiben müsste.

Darüber hinaus ist für das Zustandekommen des spinpolarisierten Randzustandes entscheidend, dass eine Austauschkopplung zwischen den beiden Rändern vorhanden sein muss, diese jedoch von der Breite w des ZGNRs abhängt. Dabei zeigten Jung *et al.* [43]

³Beispielsweise Messungen von Stampfer *et al.* [39] mit einer 300 nm vom GNR entfernten Plungergate-Elektrode reichen bis zu einer Plungergate-Spannung von 20 V, was einer Feldstärke von $6,67 \text{ mV}/\text{\AA}$ entspricht. Typische Durchbruchsspannungen von 300 nm dickem SiO_2 liegen um 100 V ($33,3 \text{ mV}/\text{\AA}$).

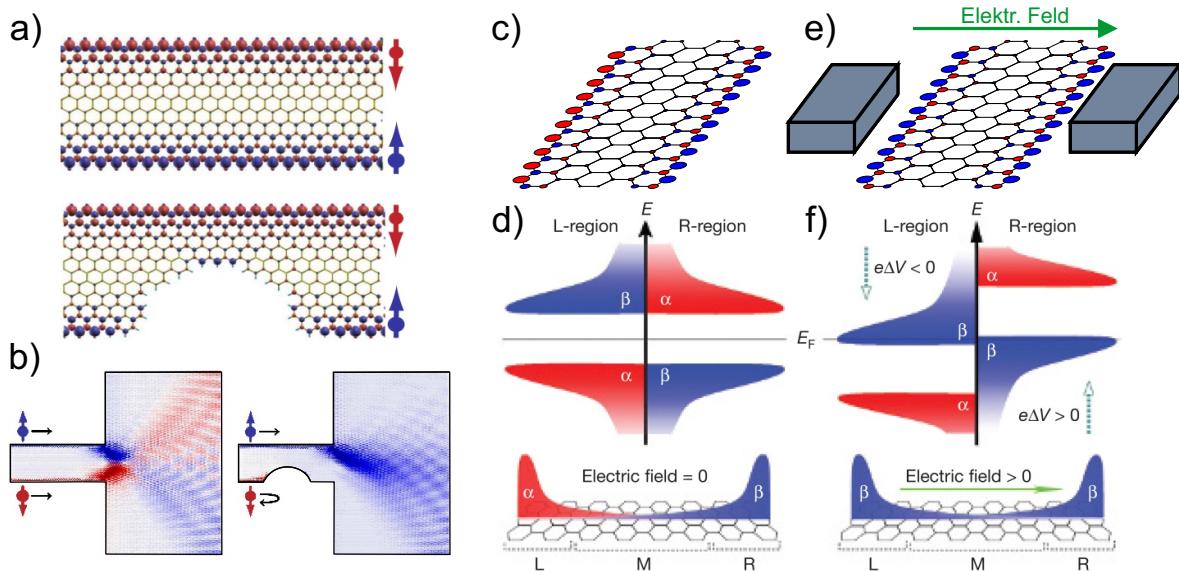


Abbildung 2.8: Gedankenexperimente zum Spintransport in ZGNRs. (a) Der Vergleich zwischen beiden Grafiken zeigt, dass ein Defekt an einem zigzag-Rand die hohe Zustandsdichte und die zugehörige Spinpolarisation lokal unterbricht. (b) Bei Anlegen einer Bias-Spannung zerstört der Defekt den Transport im betroffenen Transportkanal und es fließt ein Netto-Spinstrom. (c) Ein reiner ZGNR weist eine Bandlücke auf, die zu dessen linken und rechten Rand Majoritätsladungsträger unterschiedlicher Spinpolarisation hervorruft (d). (e) Bei Anlegen einer Sidegate-Spannung zwischen zwei neben dem ZGNR gelegenen Elektroden kann die Bandlücke geschlossen werden und die Ladungsträger an der Fermikannte weisen an beiden Rändern des ZGNRs die gleiche Spinpolarisation auf (f). Grafiken (a & b) aus [37], Grafiken (d & f) aus [38].

in theoretischen Untersuchungen, dass die Stärke der Austauschwechselwirkung mit w^{-2} skaliert und die Größe der Bandlücke mit w^{-1} . Magda *et al.* [9] berichteten im Jahr 2014 aus Rastertunnelspektroskopie gewonnene experimentelle Daten zu verschiedenen GNRs auf Gold-Oberflächen (siehe Abschnitt 3.2.1 zur Probenpräparation). Während die Bandlücken von AGNRs qualitativ mit den in Abb. 2.7 (c) gezeigten DFT-Berechnungen von Son *et al.* [7] übereinstimmten, zeigten die Bandlücken von ZGNRs einen stufenförmigen Übergang bei Breiten um 7 nm. Bei schmaleren ZGNRs lag die Größe der Bandlücken im Bereich 0,2–0,3 eV, bei breiteren ZGNRs um Null. Die Autoren machten die magnetische Ordnung der ZGNRs für die von Null abweichenden Bandlücken der schmalen ZGNRs verantwortlich.

2.3. Graphen-spezifische Streuprozesse

Als Graphen-spezifisch gelten im Rahmen dieser Arbeit Streuprozesse die allgemein mit hexagonalen Gittern verbunden sind. Dies sind zum einen Streuprozesse bei denen Ladungsträger von einem K in ein K'-Valley oder umgekehrt wechseln (Intervalley-Streuung). Zum anderen sind dies Streuprozesse innerhalb der jeweiligen Valleys (Intra-valley-Streuung). Zunächst werden dazu Streuungen betrachtet, die von einem Störpotential

$$V(\mathbf{r}) \propto \frac{e^{-|\mathbf{r}|^2/r_0^2}}{r_0^2} \quad (2.13)$$

mit Ausdehnung r_0 in einem Abstand \mathbf{r} hervorgerufen werden [24]. Intravalley-Streuprozesse werden so durch ein Matrix-Element

$$\langle \Psi_{\pm, \mathbf{k}'}(\mathbf{k}') | V(\mathbf{r}) | \Psi_{\pm, \mathbf{k}}(\mathbf{k}) \rangle \propto e^{-|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2 r_0^2} \quad (2.14)$$

beschrieben [24], Intervalley-Streuprozesse durch [24]

$$\langle \Psi_{\pm, \mathbf{k}'}(\mathbf{k}') | V(\mathbf{r}) | \Psi_{\pm, \mathbf{k}}(\mathbf{k}) \rangle \propto e^{-|\mathbf{K}-\mathbf{K}'|^2 r_0^2} . \quad (2.15)$$

Der Vergleich beider Matrix-Elemente zeigt, dass für Intervalley-Streuprozesse die Änderung des Wellenvektors sehr groß ist und daher nur kurzreichweitige Störpotentiale mit Ausdehnung im Bereich der Gitterkonstante oder kleiner diesen Streuprozess hervorrufen können [24]. Langreichweitige Störpotentiale induzieren lediglich Intravalley-Streuung [24].

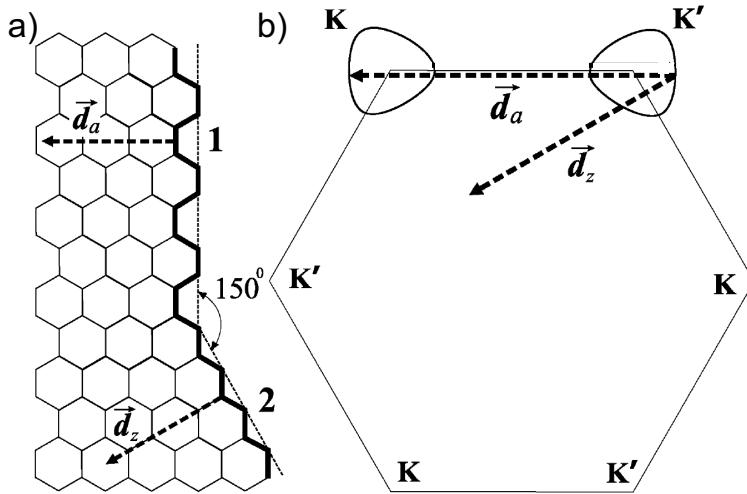


Abbildung 2.9: Entstehungsmechanismus der Intervalley-Streuung an Armchair-Kanten. (a) Abgebildet sind eine Armchair- (1) sowie eine Zigzag-Kante (2) im Ortsraum mit jeweils dazu senkrechten elastischen Streuvektoren \mathbf{d}_a und \mathbf{d}_z . (b) Die in den reziproken Raum übertragenen Streuvektoren zeigen, dass Intervalley-Streuprozesse nur an Armchair-Kanten stattfinden können. Grafik in veränderter Form aus [50].

2.3.1. Intervalley-Streuung

Kurzreichweitige Störpotentiale können beispielsweise Gitterlücken oder Störungen des Kristallgitters in Form von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sein. Letzteres kann durch Physisorption von Atomen oder Molekülen wie Kohlenwasserstoffen oder Hydroxiden entstehen. Eine Abhängigkeit von der Temperatur oder der Ladungsträgerdichte ist für den Streuprozess in Anbetracht seines Mechanismus nicht zu erwarten, wie auch durch Transportexperimente bestätigt wurde [12, 44–48]. Typische Werte für den mittleren Abstand zwischen Intervalley-Streuprozessen (die Intervalley-Streulänge) beginnen in unbehandeltem Graphen bei etwa 200 nm [45, 46, 48] und können bis zu 1 μm betragen [45]. Ist Graphen künstlich mit punktförmigen zufällig angeordneten Defekten versehen, so gibt die Intervalley-Streulänge den mittleren Defekt-Abstand an [47, 49].

Eine besondere Form von Gitterlücken stellen die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Ränder dar. Intervalley-Streuung kann dabei nur an Armchair-Rändern und nicht an Zigzag-Rändern eintreten. Der Sachverhalt wird anhand von Abb. 2.9 erläutert, in der links eine Zigzag- sowie eine Armchair-Kante im Ortsraum und rechts die erste Brillouin-Zone abgebildet sind. Die Vektoren \mathbf{d}_z und \mathbf{d}_a stellen die Vektoren für elastische Streuprozesse an Zigzag- bzw. Armchair-Kanten dar. Ausschlaggebend für die Orientierung der Vektoren ist, dass elastische Streuprozesse senkrecht zu den Rändern erfolgen müssen (insofern die Kante keine Rauigkeit aufweist). Als Begründung können prinzipiell zwei unterschiedliche Argumentationen hinzugezogen werden, von denen jedoch lediglich ei-

ne auf Transportphänomene anwendbar ist⁴ [51]. Dieser zu Folge kann eine Kante als ein Defekt betrachtet werden, der im Ortsraum senkrecht zur Kante stark lokalisiert ist und somit im reziproken Raum in dieser Richtung stark delokalisiert ist. Daher ist dieser mit der elastischen Defekt-Streuung verbundene Wellenvektor senkrecht zur Kante orientiert, was gleichbedeutend damit ist, dass die Defekt-Streuung parallel zur Kante keinen Impuls an einen Ladungsträger transferieren kann. Die Übertragung der Vektoren \mathbf{d}_z und \mathbf{d}_a vom Ortsraum in den reziproken Raum zeigt, dass ein elastischer Streuprozess senkrecht zum Zigzag-Rand einen Ladungsträger lediglich von einem K' in ein anderes K' -Valley überführt. Intervalley-Streuung ist jedoch durch die Streuung von Ladungsträgern zwischen inäquivalenten Valleys definiert, d.h. zwischen K und K' . Wie in Abb. 2.9 (b) ersichtlich, ist dies ausschließlich an Armchair-Kanten möglich. Damit ergibt sich im Hinblick auf die Probencharakterisierung ein wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen beiden Randtypen, wie später noch in den Abschnitten 2.4.2 und 2.7.5 erläutert wird.

2.3.2. Intravalley-Streuung

Zu den langreichweitigen Störpotentialen, die Intravalley-Streuung erzeugen, zählen unter anderem Korrugationen des Graphens (engl. Ripples) sowie geladene Störstellen [24]. Damit wäre Intravalley-Streuung ein von Temperatur und Ladungsträgerdichte unabhängiger Prozess, jedoch existiert neben dem auf dem Störpotential in Gl. 2.13 basierten Mechanismus noch ein zweiter. Dieser ist mit einer Symmetriebrechung verbunden, die mit der Ladungsträgerdichte zusammenhängt.

Die Eigenzustände $\Psi_{\pm, \mathbf{K}}$ und $\Psi_{\pm, \mathbf{K}'}$ um den K bzw. K' -Punkt (Gl. 2.5 bzw. 2.6) sind durch eine wohldefinierte Helizität charakterisiert, jedoch nur im Bereich $|E| < 1 \text{ eV}$ um die K -Punkte. Die Bandstruktur in Abb. 2.2 zeigt, dass bei Energien $|E| > 1 \text{ eV}$ die Dispersionsrelation nicht linear und isotrop ist, sondern eine Krümmung und eine trigonale Symmetrie aufweist. Dieser Effekt wird als trigonales Warping bezeichnet und führt zur Ungültigkeit der Hamilton-Operatoren in den Gln. 2.2 und 2.3, sowie der Eigenzustände in den Gl. 2.5 und 2.6 [17, 24, 52, 53]. Als Konsequenz ist die Helizität in diesem Bereich keine exakte Symmetrie und stellt damit keine Erhaltungsgröße dar. Geht ein Ladungsträger einen Streuprozess ein, bei dem nicht das Valley gewechselt wird, so sind der Änderung des Impulsvektors keine Einschränkungen gesetzt, und es kann Rückstreuung stattfinden [24]. Diese als Intravalley-Streuung bezeichneten Prozesse wären unter Erhaltung der Helizität nicht erlaubt.

In experimentellen Transportdaten wurde eine bei höheren Ladungsträgerdichten intensivere Intravalley-Streuung nur von Tikhonenko *et al.* [44, 45] berichtet. Der experimentelle Zugang zu der Größe ist jedoch schwierig, weswegen zum Teil keine Korrelation mit der Ladungsträgerdichte festgestellt werden kann [46].

⁴Die auf Raman-Spektroskopie bezogene Argumentation wird in Abschnitt 2.7.5 erläutert

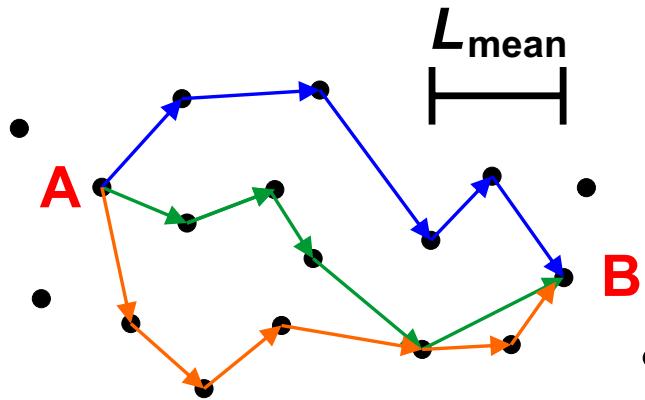


Abbildung 2.10: Allgemeine Veranschaulichung zu phasenkohärenten Effekten. Eingezeichnet sind zwei Punkte A und B, zwischen denen ein Ladungsträger propagiert. Der Abstand der beiden Punkte ist erheblich größer als die mittlere freie Weglänge L_{mean} , weswegen die elastischen Streuzentren (schwarze Punkte) eine Vielzahl an Propagationspfaden (farbige Linien) ermöglichen.

2.4. Phasenkohärente Transport-Phänomene

Phasenkohärente Effekte geben auf vielfältige Weise Informationen über den Ladungsträgertransport auf mikroskopischer Ebene preis. Die Beschreibung dieser Phänomene erfolgt im quantenmechanischen Bild durch die Darstellung der Ladungsträger in Form von Wellenfunktionen. Ladungsträger können an statischen Verunreinigungen des Festkörpers elastisch streuen. Ein solcher Streuprozess ist reversibel und verändert nicht die Phaseninformation der Partialwellen. Sind zwei Punkte A und B weiter voneinander entfernt als der Abstand der statischen Verunreinigungen, so können Ladungsträger auf verschiedenen Pfaden von A nach B propagieren (vgl. Abb. 2.10). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens am Punkt B wird durch die Überlagerung der Partialwellen der einzelnen Pfade beschrieben. Sind die Partialwellen kohärent, so interferieren sie am Punkt B miteinander. Während der Propagation auf den Pfaden gehen die Ladungsträger auch verschiedene weitere Streuprozesse ein und können zudem von einem Magnetfeld beeinflusst werden. Zu den weiteren Streuprozessen zählen zum einen die im Abschnitt 2.3 besprochenen elastischen Inter- und Intravalley-Streuprozesse, zum anderen inelastische und damit irreversible Streuprozesse. All diese Faktoren verändern die Phaseninformation der Teilchen und somit die Interferenz der Partialwellen am Punkt B. Dies spiegelt sich schließlich in der Wahrscheinlichkeit für die Propagation der Teilchen und damit in der Leitfähigkeit des Festkörpers wider. Auf diese Weise lassen sich aus der Aufzeichnung des Transportverhaltens Rückschlüsse auf die Streuprozesse ziehen, die im Rahmen dieser Arbeit wesentlich zur Materialcharakterisierung sind. Die relevanten Kenngrößen und Interferenzeffekte werden dazu im Folgenden erläutert.

2.4.1. Streulängen

Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge L_{mean} definiert den mittleren Abstand zwischen elastischen Streuprozessen von Ladungsträgern an statischen Verunreinigungen und stellt in der Regel die kürzeste Streulänge eines Festkörpersystems dar [54]. Die Zeit zwischen zwei Streuprozessen ist die Relaxationszeit $\tau_{\text{mean}} = L_{\text{mean}}/v_F$. Basierend auf dem diffusiven Drude-Modell kann die klassische Leitfähigkeit aus L_{mean} berechnet werden [54]:

$$\sigma = g_s g_v \frac{e^2}{h} \frac{k_F L_{\text{mean}}}{2} . \quad (2.16)$$

Dabei sind g_s und g_v die Spin- bzw. Valley-Entartung, und $k_F = \sqrt{n\pi}$ der Fermi-Wellenvektor. Aus dem Drude-Modell ergibt sich auch mit Hilfe der Einstein-Beziehung $\sigma = e^2 \rho(E_F) D$ [54] und der Zustandsdichte von Graphen $\rho(E_F) = 4\sqrt{n\pi}/hv_F$ [16] die Diffusionskonstante D . Für zweidimensionale Materialsysteme ist diese [54]

$$D_{\text{2D}} = \frac{1}{2} v_F L_{\text{mean}} . \quad (2.17)$$

Inter- und Intravalley-Streulänge

Die im Abschnitt 2.3 erläuterte elastische Intervalley-Streuung wird quantitativ in Form der Streulänge L_i erfasst. Die elastische Intravalley-Streuung setzt sich aus den Streulängen für trigonales Warping (L_w) und für die langreichweiten Störpotentiale (L_z) zusammen. Die Streuzeiten ergeben sich zusammen mit der Diffusionskonstante D aus $L_{i,w,z,*} = \sqrt{D \tau_{i,w,z,*}}$. Die Streureate $\tau_*^{-1} = \tau_i^{-1} + \tau_w^{-1} + \tau_z^{-1}$ stellt die Summe aller Inter- und Intravalley-Streuraten dar.

Thermische Länge

Stromtransport wird in Festkörpern von Ladungsträgern nahe der Fermi-Kante getragen. Die Fermi-Verteilung weicht um E_F für endliche Temperaturen in einem Energiebereich $k_B T$ auf, weswegen auch die den Transport vermittelnden Ladungsträger in ihrer Energie voneinander abweichen. Ebenso verschieden sind daher die Wellenlängen einzelner Partialwellen, was das Auftreten von Interferenzeffekten einschränkt. Die sich aus der thermischen Mittelung ergebende Dephasierung tritt nach der Zeit $\tau_T = \hbar/k_B T$ ein, die zusammen mit der Diffusionskonstante die thermische Länge L_T definiert [55]:

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}} . \quad (2.18)$$

Phasenkohärenzlänge

Eine wesentliche Bedingung für das Auftreten der Interferenzeffekte ist die Erhaltung der Phaseninformation von Partialwellen während der Propagation auf den betrachteten Pfaden. Die Phaseninformation kann durch irreversible inelastische Streuprozesse zerstört werden. Dazu zählen Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, wobei letzteres der bei tiefen Temperaturen dominante Streuprozess ist [24]. Der Verlust der Phaseninformation tritt im Mittel nach Zurücklegen der Phasenkohärenzlänge L_ϕ ein, und die Phasenkohärenzzeit τ_ϕ ist durch die Beziehung $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ gegeben.

Die Phasenkohärenzlänge besitzt unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten für verschiedene Transportregime [12, 44–47, 56, 57], die durch die Relation zwischen L_{mean} oder L_ϕ und der Probenbreite W und -länge L klassifiziert und in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind. Für Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit kleinem Impulsübertrag im diffusiven Regime besteht der Zusammenhang $L_\phi \propto 1/\sqrt{T}$ [58], im ballistischen Regime und mit großem Impulsübertrag ist der Zusammenhang $L_\phi \propto 1/T$ [59]. Beide Komponenten der Temperaturabhängigkeit von L_ϕ konnten in Graphen experimentell von Ki *et al.* [46] und Tikhonenko *et al.* [57] bestätigt werden. Neben der Temperaturabhängigkeit weist die Phasenkohärenzlänge auch einen Zusammenhang mit der Ladungsträgerdichte auf [44–46, 48, 57]: je geringer diese ist, desto kürzer wird L_ϕ .

Die Auswirkungen von Temperatur und Ladungsträgerdichte auf L_ϕ können in Abb. 2.11 anhand experimentell gewonnener Daten nachvollzogen werden. Die gezeigten Werte wurden durch Fitten von Messreihen zur Schwachen Lokalisierung (Erklärung im Abschnitt 2.4.2) für drei verschiedene Ladungsträgerdichten extrahiert. Die Daten weisen neben den beiden bereits angesprochenen Abhängigkeiten noch eine weitere Charakteristik auf: Das Ansteigen der Phasenkohärenzlänge mit fallender Temperatur sättigt ab einer Gate-abhängigen Temperatur bei einem Gate-abhängigen Wert. Ein derartiges Verhalten wurde bereits vor der Entdeckung von Graphen an mesoskopischen Metalldrähten berichtet und auf Spin-flip-Streuung an magnetischen Verunreinigungen zurückgeführt [61]. Ki *et al.* [46] führten dieses Sättigungsverhalten in Graphen zunächst noch auf Probeninhomogenitäten zurück. Morozov *et al.* [56] interpretierten eine vom Magnetfeld unabhängige Ausprägung der Universellen Leitwertsfluktuationen (Universal Conductan-

Relation	Transportregime	Betrachtungsgröße
$L_{\text{mean}}, L_\phi < W, L$	Diffusiv	σ
$W < L_{\text{mean}}, L_\phi < L$	Quasi-ballistisch	σ
$W, L < L_{\text{mean}}, L_\phi$	Ballistisch	G

Tabelle 2.2: Klassifizierung der Transportregime: Wird phasenkohärenter Transport betrachtet, so bezieht sich die Relation auf L_ϕ , sonst auf L_{mean} [54]. Je nach Regime ist die relevante Betrachtungsgröße die Leitfähigkeit σ , oder der Leitwert G .

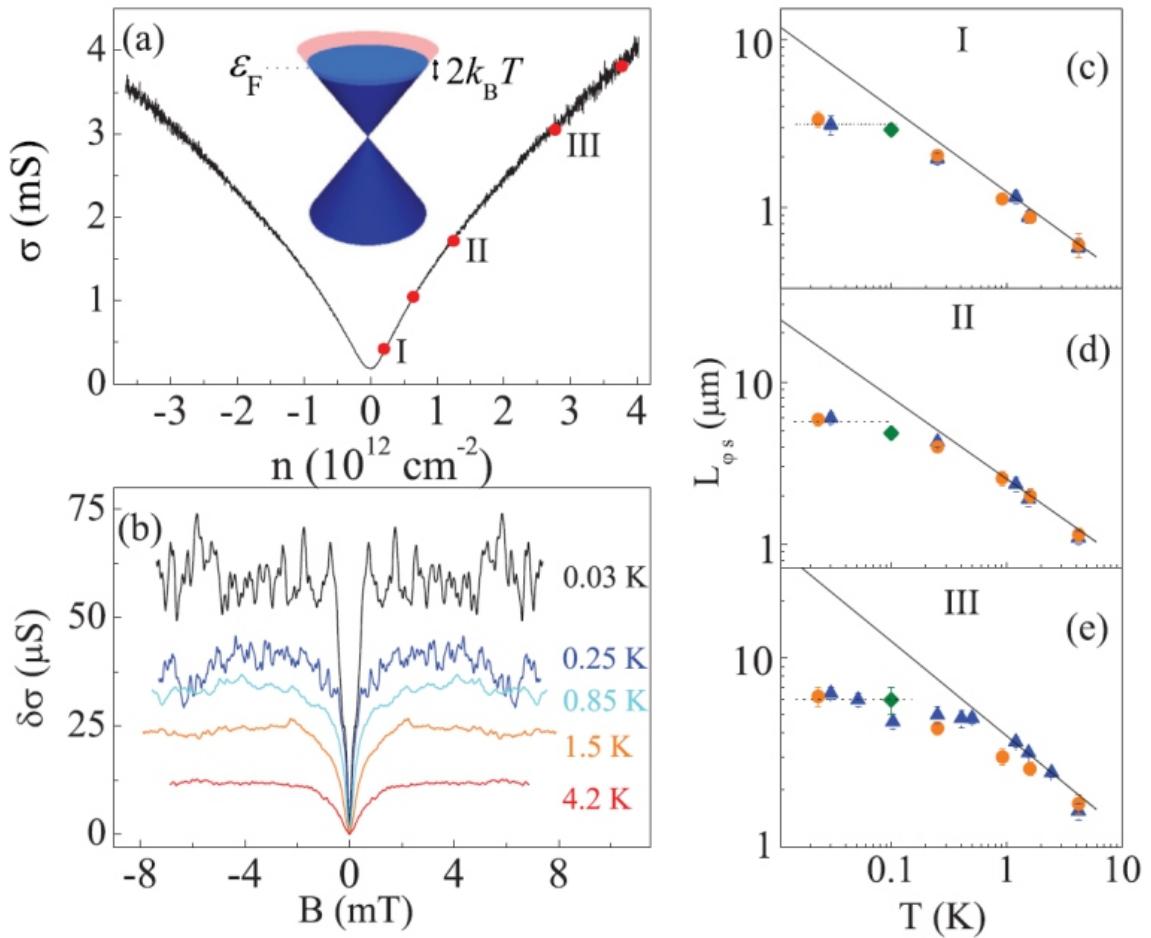


Abbildung 2.11: (a) Gatekurve von Graphen bei $T = 30 \text{ mK}$. Die durch römische Ziffern nummerierten roten Punkte geben die Bereiche der Ladungsträgerdichten an, für welche die Phasenkohärenzlänge (hier L_ϕ) gemessen wurden. (b) Messung zur Schwachen Lokalisierung im Ladungsträgerbereich III für verschiedene Temperaturen (Erklärung im Abschnitt 2.4.2). (c)-(e) Fitwerte für Phasenkohärenzlängen für drei verschiedene Ladungsträgerdichten und eine Reihe von Temperaturen. Die verschiedenen Symbole in den Graphen stehen für verschiedene Wiederholungen des Experiments. Die Linien sind Fitgeraden bzgl. $L_\phi \propto 1/\sqrt{T}$. Alle gezeigten Daten stammen von der gleichen Probe. Grafik aus [60].

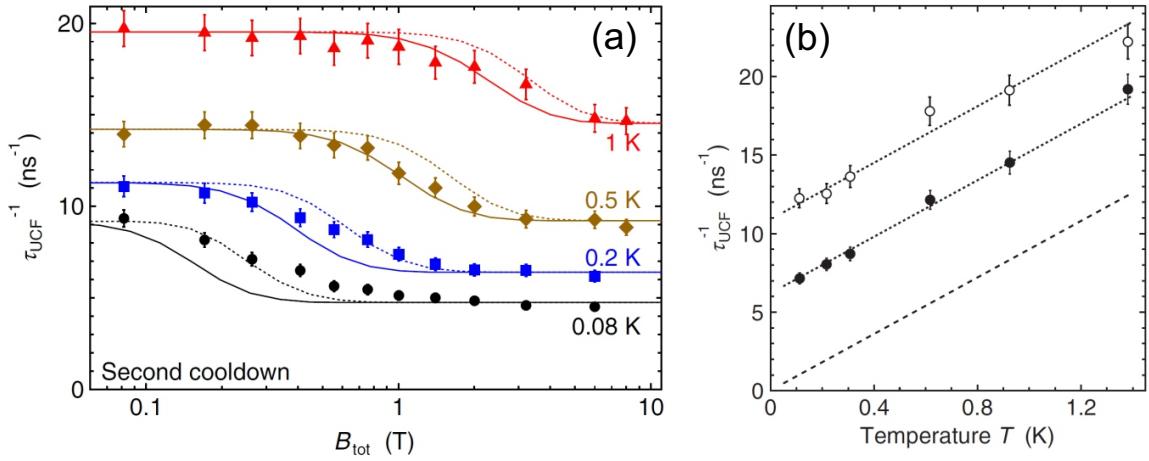


Abbildung 2.12: (a) Aus UCFs (s. Abschnitt 2.4.3) gewonnene Phasenstreuuraten für verschiedene Temperaturen und Gesamtmagnetfelder $B_{tot} = \sqrt{B_{\parallel}^2 + B_{\perp}^2}$, die aus in-plane- (B_{\parallel}) und out-of-plane-Komponenten (B_{\perp}) zusammengesetzt waren. (b) Aus UCFs extrahierte Phasenstreuuraten bei $B_{\parallel} = 0$ (\circ) and $B_{\parallel} = 6$ T (\bullet). Die Daten in den Abbn. (a) und (b) wurden an der gleichen Probe, allerdings nach verschiedenen Abkühlvorgängen aufgezeichnet. Grafiken aus [15].

ce Fluctuations / UCFs, Erklärung im Abschnitt 2.4.3) als Abwesenheit von Spin-flip-Streuung [62,63]. Später jedoch folgten detailliertere Studien zu Spin-Flip-Streuprozessen in Graphen, z.T. mit unterschiedlichen Schlussfolgerungen [15, 16, 49, 60, 64, 65].

Untersuchungen von Kozikov *et al.* [60] an gewöhnlichem Graphen zeigten bei wiederholtem Aufwärmern und Abkühlen von Proben die gleichen Messwerte (s. Abb. 2.11(c)-(e)). In Verbindung mit der Konsistenz zwischen verschiedenen Proben und weiteren Betrachtungen kamen die Autoren zu dem Schluss, dass das beobachtete Sättigungsverhalten nicht von Spin-flip-Streuung an magnetischen Atomen stammen könne. An Stelle dieser wurden zwar resonante Zustände, die zum Beispiel von Hydroxygruppen oder Gitterlücken stammen könnten, als verantwortlich gezeichnet, jedoch konnte die Datenlage diese These wiederum nicht vollständig stützen.

Hong *et al.* [49] erzeugten magnetische Verunreinigungen in Form kovalent gebundener Fluor-Atome und konnten ebenso einen mit der Ladungsträgerdichte skalierenden Sättigungswert von L_{ϕ} feststellen. Das Entfluorinieren einer Vergleichsprobe konnte das Sättigungsverhalten im betrachteten Wertebereich eliminieren, was wiederum die These der Spin-flip-Streuung an magnetischen Verunreinigungen unterstrich.

Weitere Experimente zur Thematik von Lundeberg *et al.* [15] und Smirnov *et al.* [16] zeigten, wie das Sättigungsverhalten der Phasenkohärenzlänge durch Anlegen von Magnetfeldern beeinflusst werden kann. Lundeberg *et al.* untersuchten gewöhnliches Graphen hinsichtlich der UCFs bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Die aus den Messungen ermittelte Phasenstreurate sank mit zunehmendem Magnetfeld von einem Plateau auf ein anderes, und dies mit zunehmender Temperatur bei höheren Ma-

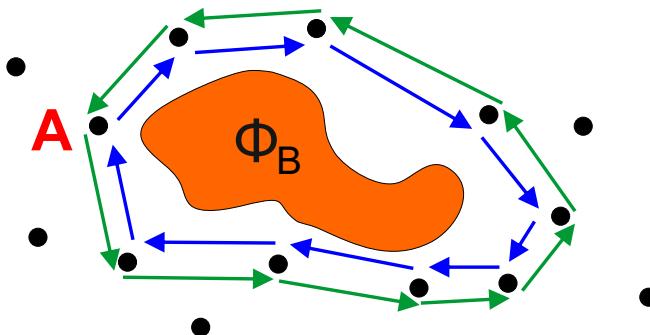


Abbildung 2.13: Allgemeine Veranschaulichung zur WL. Eingezeichnet ist ein Ausgangspunkt A für zwei in entgegengesetzter Richtung laufenden geschlossene Propagationspfade. Wird ein magnetischer Fluss Φ_B in der Fläche eingeschlossen, so wird die Interferenz der beiden Partialwellen am Punkt A dephasiert.

gnetfeldern (s. Abb. 2.12(a)). Die Autoren folgerten daraus, dass das Magnetfeld fluktuirende magnetische Momente ausrichte, wodurch die Phasenkohärenzlänge erhöht würde. Die Temperaturabhängigkeit röhre von dem notwendigen Kriterium, dass die Zeeman-Aufspaltung größer als die thermische Energie sein müsse. Jedoch wiesen die Autoren auch darauf hin, dass magnetische Momente nicht der einzige Grund für das Sättigungsverhalten von L_ϕ sein können. Der Grund ist sehr anschaulich in Abb. 2.12(b) zu sehen, in der trotz Anlegen eines Magnetfeldes die extrapolierte Phasenstreurate bei $T = 0$ etwa 6 ns^{-1} betragen würde. Der Ursprung des nicht-magnetischen Sättigungsgverhaltens konnte jedoch nicht geklärt werden. Smirnov *et al.* beobachteten ähnlich wie Lundeberg *et al.* einen Zusammenhang zwischen der Phasenkohärenzlänge und dem Magnetfeld bei der Untersuchung von ringförmigen Graphenproben hinsichtlich des Aharonov-Bohm-Effekts (AB). Die Fourier-Analyse des Fluktuationsmusters in der Leitfähigkeit zeigte, dass die Ausprägung der AB-Oszillation bei Anlegen eines in-plane-Magnetfeldes anstieg. Des Weiteren wurden erst durch Anlegen des in-plane-Magnetfeldes die erste und zweite harmonische Schwingung sichtbar, was auf eine erhöhte Phasenkohärenzlänge zurückgeführt wurde. Die Messdaten zeigten zudem, dass bei gleichem in-plane-Magnetfeld die Ausprägung der AB-Oszillationen mit zunehmendem Gesamt-magnetfeld stieg. Dies deutete auf eine anisotrope Spinstreuung hin.

2.4.2. Schwache Lokalisierung

Der Effekt der Schwachen Lokalisierung (weak localization / WL) kann allgemein anhand von zwei zeitumkehrsymmetrischen sowie ringförmigen Pfaden veranschaulicht werden, die in entgegengesetzter Richtung die gleiche geschlossene Fläche umlaufen (vgl. Abb. 2.13). Gehen die Teilchen außer den Streuprozessen an den statischen Verunreinigungen keine weiteren ein, und wirkt auch kein Magnetfeld auf sie, so sind die Partialwellen bei der Ankunft am Anfangspunkt der Trajektorie phasengleich und interferieren konstruktiv. Liegt ein Magnetfeld senkrecht zu der geschlossenen Fläche an, so entsteht

eine Phasendifferenz ϕ zwischen beiden Partialwellen. Diese kann durch die geschlossene Integration der kanonischen Impulse \mathbf{p}^+ bzw. \mathbf{p}^- beider Umlaufrichtungen um die Fläche S bestimmt werden [54]:

$$\phi = \hbar^{-1} \oint_+ \mathbf{p}^+ \cdot d\mathbf{l} - \hbar^{-1} \oint_- \mathbf{p}^- \cdot d\mathbf{l} = \frac{2eBS}{\hbar} = \frac{2S}{L_m^2} . \quad (2.19)$$

Die Gleichung definiert die magnetische Länge $L_m = \sqrt{\hbar/eB}$. In einem Festkörper gibt es eine Vielzahl an möglichen Pfaden, die Dephasierung der konstruktiven Interferenz betrifft jedoch nur Pfade mit $S \gtrsim L_m^2$ [54]. Da die magnetische Länge invers proportional zur Wurzel des Magnetfeldes ist, sind mit steigendem Magnetfeld eine zunehmende Anzahl von Pfaden von der Dephasierung betroffen. Dies unterscheidet die WL vom Aharonov-Bohm-Effekt, bei dem die Magnetfeldvariation an einem einzigen Ring eine periodische Oszillation der Leitfähigkeit verursacht. Bei der WL hingegen werden mit steigendem Magnetfeld sukzessiv die konstruktiven Interferenzen der Partialwellenpaare zerstört, wodurch die Ladungsträger propagieren und der Widerstand sinkt.

Bisher wurde die WL allgemein beschrieben, in Graphen jedoch haben die Pseudospin-Bahn-Kopplung und die Valleystruktur der Bänder einen wesentlichen Einfluss auf den Mechanismus des Effekts. Zunächst wird die konstruktive Interferenz der beiden entgegengesetzt laufenden Pfade aufgrund der Berry-Phase π von SLG in destruktive überführt, während die Berry-Phase 2π von BLG die konstruktive erhält [66, 67]. Die destruktive Interferenz in SLG würde sich als erhöhte Leitfähigkeit manifestieren, die als schwache Antilokalisierung (weak anti-localization / WAL) bezeichnet wird. Die Erwartung von WAL in SLG und WL in BLG ist jedoch noch vereinfacht, da die im Abschnitt 2.3 beschriebenen Inter- und Intravalley-Streuprozesse und weitere Aspekte den Mechanismus noch weiter beeinflussen. Zum einen führt das Rippling des Graphens zu Random-Magnetfeldern und dephasiert die Partialwellen [56], zum anderen zerstört Intravalley-Streuung die Interferenz. Diese beiden Effekte erklären, warum häufig keine WL oder WAL beobachtet werden. Lediglich Intervalley-Streuung kann Ladungsträger aus verschiedenen Valleys miteinander interferieren lassen und die WL wiederherstellen [66–68]. In experimentellen Untersuchungen ist der WL-Effekt jedoch häufig schwächer ausgeprägt als die UCFs und wird erst durch Mittelung von Messdaten in einem Bereich $\Delta V_{bg} = 2V$ um die betrachtete Gatespannung erkennbar [44–46]. Da Intervalley-Streuung aus Symmetriegründen nur an Punktdefekten und Armchair-Kanten stattfindet, kann aus einem vorhandenen WL-Effekt auf diese zurück geschlossen werden.

Wie bereits angesprochen sinkt (steigt) der Probenwiderstand bei der WL (WAL) mit steigendem Magnetfeld aufgrund der Dephasierung von Partialwellenpaaren. Von der Dephasierung betroffen sind Pfade mit Längen über der magnetischen Länge L_m , jedoch kleiner als die Phasenkohärenzlänge L_ϕ [54]. In Zeiten übersetzt bedeutet dies, dass die mit der magnetischen Länge verbundene Zeit τ_B nicht länger als die Phasenkohärenzzeit sein darf [54]. Dies grenzt den Magnetfeldbereich der Widerstandsänderung auf einen Bereich zwischen Null und einem kritischen Feld B_c ein. Die Größen τ_B und

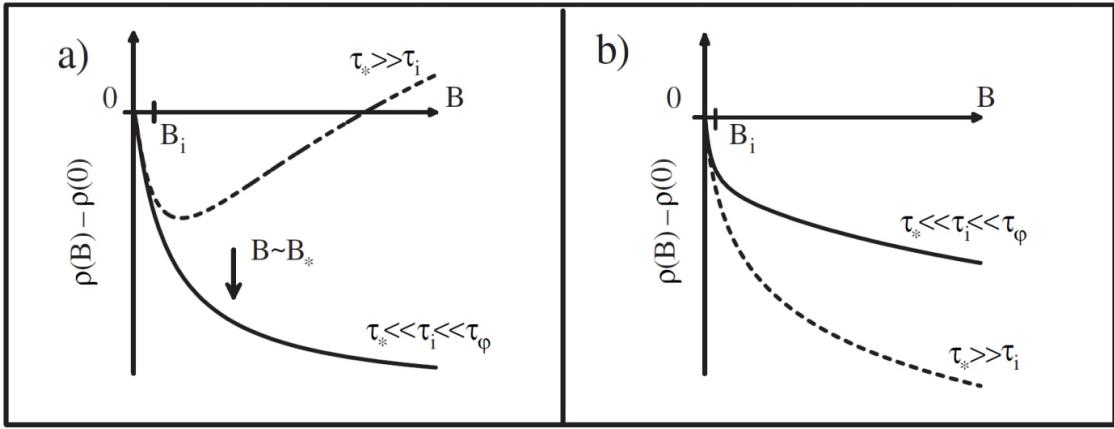


Abbildung 2.14: WL für zweidimensionales SLG (a) und BLG (b). Die Streuzeit τ_* ist hier anders als auf Seite 21 definiert: $\tau_*^{-1} = \tau_w^{-1} + \tau_z^{-1}$. Grafik aus [71].

B_c sowie die Widerstandskurve sind durch das Transportregime bestimmt. Für das in Tabelle 2.2 charakterisierte diffusive Regime gilt das zweidimensionale WL-Modell, für das quasi-ballistische Regime sind die Trajektorien in der Breite komprimiert und es gilt das eindimensionale WL-Modell [54]. Das ballistische Regime wird in Bezug auf die WL im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert. Während das zweidimensionale WL-Modell durch die Phasenkohärenzlänge sowie die Inter- und Intravalley-Streulänge beschrieben werden kann, muss für das eindimensionale Modell des Weiteren die Probenbreite W hinzugezogen werden. Für zweidimensionales SLG und BLG sind die Leitfähigkeitskurven und die Größen τ_B und B_c wie folgt beschrieben [54, 68–70]:

$$\Delta\sigma_{xx, 2D, SLG}(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_*}\right) \right] \quad (2.20)$$

$$\Delta\sigma_{xx, 2D, BLG}(B) = \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right) - F\left(\frac{B}{B_\phi + 2B_i}\right) + 2F\left(\frac{B}{B_\phi + B_*}\right) \right] \quad (2.21)$$

$$F(z) = \ln(z) + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{z}\right), \quad B_{\phi,i,*} = \frac{\hbar c}{4e} \left(\frac{1}{L_{\phi,i,*}}\right)^2 \quad (2.22)$$

$$\tau_{B, 2D} = \frac{L_m^2}{2D}, \quad B_c \approx \frac{h}{e L_\phi^2} \quad (2.23)$$

Dabei stellt ψ die Digamma-Funktion dar, und es ist zu betonen, dass die Kurvenformen in den Gln. 2.20 und 2.21 allein durch die Streulängen gegeben sind. Die Streuzeiten

bzw. -raten können aus den Streulängen unter Einbeziehung der Diffusionskonstante ermittelt werden. Des Weiteren zeigt der Vergleich zwischen den Gln. 2.20 und 2.21, dass ihr Unterschied ausschließlich bei einem Vorzeichenwechsel vor dem letzten Term in der eckigen Klammer liegt. Die qualitative Kurvenform kann sich aufgrund dieses Unterschiedes unter Umständen für SLG und BLG unterscheiden, wie in Abb. 2.25 zu sehen ist. Während der Magnetowiderstand für BLG stets mit der Magnetfelderhöhung sinkt, kann die Kurvenform für SLG bei bestimmten Verhältnissen zwischen der Inter- und Intravalleystreuzzeit auch eine komplexere Form annehmen. Für kleine Verhältnisse τ_ϕ/τ_* und τ_ϕ/τ_i ein Übergang zwischen WL und WAL beobachtet werden, wie Tikhonenko *et al.* zeigten [57]. Die Intervalley-Streulänge ist auch bedeutend bei der Beschreibung des WL-Effektes in eindimensionalem SLG, da sie neben den Gitterlücken im Graphen auch an den Rändern der GNRs auftritt. Entsprechend des Verhältnisses zwischen Intervalley-Streulänge und Probenbreite kann die Leitfähigkeit durch zwei verschiedene Gleichungen beschrieben werden [14, 54, 68, 72]:

$$W \ll L_i : \Delta\sigma_{xx, 1D, SLG}(B) = \frac{2e^2\sqrt{D}}{h} \left[\left(\frac{1}{\tau_\phi} \right)^{-1/2} - \left(\frac{1}{\tau_\phi} + \frac{1}{\tau_B} \right)^{-1/2} \right] \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} W \gg L_i : \Delta\sigma_{xx, 1D, SLG}(B) = & \frac{2e^2\sqrt{D}}{h} \cdot \left[\left(\frac{1}{\tau_\phi} + \frac{2}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_B} \right)^{-1/2} \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{1}{\tau_\phi} + \frac{1}{\tau_*} + \frac{1}{\tau_B} \right)^{-1/2} - \left(\frac{1}{\tau_\phi} + \frac{1}{\tau_B} \right)^{-1/2} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\tau_{B, 1D} = \frac{3L_m^4}{DW^2}, \quad B_c \approx \frac{h}{eWL_\phi} \quad (2.26)$$

Die Gln. 2.24 und 2.25 sind in Form der Streuraten dargestellt, sie ließen sich jedoch ebenso wie die Gln. 2.20 und 2.21 ausschließlich in Form der Streulängen darstellen.

2.4.3. Universelle Leitwertsfluktuationen

Universelle Leitwertsfluktuationen resultieren wie der WL-Effekt aus der Interferenz von Partialwellen der Ladungsträger. Im Gegensatz zur WL werden hier jedoch nicht ausschließlich geschlossene Pfade betrachtet, sondern allgemein die Propagation von einem Punkt A zu einem Punkt B über dazwischen liegende Störstellen. Bereits kleine Veränderungen der Störstellenkonfiguration oder der Propagationspfade verschieben die Phasendifferenzen der Partialwellen und erzeugen so aperiodische, reproduzierbare Fluktuationen des Leitwertes in der Größenordnung e^2/h in jedem einzelnen phasenkohärenten

Segment des Festkörpers [54]. In der Praxis ist eine Änderung der Störstellenkonfiguration zwar nicht möglich, jedoch können das Fermi-Niveau oder das Magnetfeld so variiert werden, dass sich die Propagationspfade verändern. Ist die Veränderung des Fermi-Niveaus oder des Magnetfeldes gleichzeitig klein genug, als dass sich dadurch die Probeneigenschaften nicht wesentlich verändern, so kann beispielsweise über die Autokorrelationsfunktion für das Magnetfeld [14, 54]

$$F(\Delta B) = \int_{B_1}^{B_2} dB G(B) \cdot G(B + \delta B) \quad (2.27)$$

die Phasenkohärenzlänge bestimmt werden [14, 54]. Diese ist im Korrelationsfeld B_c enthalten, bei dem die Autokorrelationsfunktion entsprechend

$$F(B_c) = \frac{1}{2} F(0) \quad (2.28)$$

die Hälfte ihres Maximums annimmt [54]. Für $B = B_c$ ist genau ein Flussquant $\Phi_0 = h/e$ in einem phasenkohärenten Segment eingeschlossen, dessen Größe A_ϕ im diffusiven Regime L_ϕ^2 und im quasi-ballistischen Regime $L_\phi W$ beträgt [14, 54]. Die Phasenkohärenzlänge ist schließlich durch die Relation $B_c = C_1 \Phi_0 / A_\phi$ gegeben, wobei der Vorfaktor $C = 0,42$ für $L_\phi \ll L_T$, sowie $C = 0,95$ für $L_\phi \gg L_T$ beträgt [54].

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Phasenkohärenzlänge besteht in der Analyse der Fluktuationsamplitude. Diese ist ebenso wie die Autokorrelationsfunktion weitestgehend unabhängig von spezifischen Probenparametern, und ebenfalls muss eine Fallunterscheidung bzgl. $L_\phi \ll L_T$ oder $L_\phi \gg L_T$ unternommen werden. Die Universalität der Fluktuationen liegt in den Transmissions- und Reflexionswahrscheinlichkeiten einzelner Transportkanäle. Die Anzahl der Transportkanäle ist zum einen durch die Spin- und Valleyentartung bestimmt, zum anderen durch die Existenz verschiedener Arten von Propagationspfaden. Ein Teil der Pfade gleicht den in Abb. 2.13 gezeigten geschlossenen Pfaden der WL, deren Quanteninterferenz durch ein senkrecht zur Probe angelegtes Magnetfeld aufgehoben werden kann. Diese Brechung der Zeitumkehrsymmetrie (Time Reversal Symmetry, TRS) eliminiert die den Pfaden entsprechenden Quasiteilchen: die Cooperonen [54]. Neben diesen zeitumkehrsymmetrischen Pfaden sind noch andere Propagationspfade für die Ausbildung von UCFs verantwortlich. Die entsprechenden Quasiteilchen werden als Diffusonen bezeichnet und können nicht von der absoluten Magnetfeldstärke bzw. der TRS beeinträchtigt werden [54].

Die Amplitude der UCFs wird durch die Standardabweichung $\delta G_{\text{rms}} = \sqrt{\text{Var}(G)} = \sqrt{\langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle}$ erfasst. Bei $T = 0$ ist diese für eine vollständig phasenkohärente Probe durch $\delta G_{\text{rms}} \propto (g_s g_v / \sqrt{\beta}) \cdot (e^2 / h)$ bestimmt [54]. Eine bestehende TRS äußert sich dabei durch den Parameter $\beta = 1$, eine gebrochene TRS durch $\beta = 2$ (vgl. Tabelle 2.3). Im quasi-ballistischen Regime zerfällt die Probe in einzelne phasenkohärente Segmente, die

Parameter	Wert	Beschreibung	Fall
g_s	2	Spinentartung	Ja
	1		aufgehoben
g_v	2	Valleyentartung	Volle Entartung
	$\sqrt{2}$		Schwache Interv.-Str., starke Intrav.-Str.
	1		Starke Intervalley-Streuung
β	2	Zeitumkehr-symmetrie	gebrochen
	1		besteht

Tabelle 2.3: Beschreibung der Parameter für die Spin- und Valleyentartung (g_s bzw. g_v), sowie die Zeitumkehrsymmetrie (β , TRS) in den Gln. (2.29)-(2.31). Die Aufhebung der Valleyentartung wird experimentell in [48] und theoretisch in [74] ausgeführt.

somit in Reihe geschaltet sind. Dies bedingt eine Leitwertsreduktion um den Faktor L_ϕ/L , wodurch δG_{rms} um den Faktor $(L_\phi/L)^{3/2}$ herabgesetzt wird [73]. Kommt des Weiteren für den Fall $L_\phi \gg L_T$ thermische Mittelung dazu, so zerfällt die Probe in $N = (L_\Phi/L_T)^2$ unkorrelierte Transportkanäle, und δG_{rms} sinkt um einen weiteren Faktor L_T/L_Φ [73]. Die beiden beschriebenen Fälle können in den Gln. 2.29 bzw. 2.31 nachvollzogen werden. In Gl. 2.30 wird die UCF-Amplitude für den Übergangsbereich zwischen beiden Regimen beschrieben.

$L_\phi \ll L_T$:

$$\delta G_{\text{rms}} = \sqrt{12} \frac{g_s g_v}{2} \sqrt{\frac{1}{\beta}} \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_\phi}{L} \right)^{3/2} \quad (2.29)$$

$L_\phi \approx L_T$:

$$\delta G_{\text{rms}} = \sqrt{12} \frac{g_s g_v}{2} \sqrt{\frac{1}{\beta}} \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_\phi}{L} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{9}{2\pi} \left(\frac{L_\phi}{L_T} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (2.30)$$

$L_\phi \gg L_T$:

$$\delta G_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \frac{g_s g_v}{2} \sqrt{\frac{1}{\beta}} \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_T \sqrt{L_\phi}}{L^{3/2}} \right) \quad (2.31)$$

Die Amplitude der UCFs in den Gln. 2.29 bis 2.31 gilt für den Transport in jeweils einem quasi-ballistischen Leiter mit Leitwert G_1 . Ist eine Anzahl N von Leitern parallel geschaltet, so steigt die Fluktuationsamplitude der UCFs, jedoch sinkt ihre Sichtbarkeit im Vergleich zu anderen Transporteffekten durch diese Ensemble-Mittelung [14]. Dies resultiert aus der Leitwertssteigerung auf $G_N = N \cdot G_1$ und der damit einhergehenden

Erhöhung der Standardabweichung auf $\delta G_N = \sqrt{N} \cdot \delta G_1$. Absolut sind damit UCFs bei Parallelschaltung von Leitern um einen Faktor \sqrt{N} stärker ausgeprägt. Die Amplituden anderer Transporteffekte, wie die WL, steigen um einen Faktor N und lassen somit die UCFs in den Hintergrund treten. Dieser Sachverhalt wurde von S. Minke aufgegriffen, um durch Ensemble-Mittelung UCFs zu unterdrücken und WL-Effekte erkennbar zu machen [14].

Bislang wurden die UCFS allgemeingültig beschrieben, allerdings ein für Graphen spezifischer Aspekt bzgl. der Valleyentartung noch nicht aufgegriffen. Diese konnte experimentell durch starke Intervalley-Streuung vollständig aufgehoben werden ($g_s = 1$, vgl. Tabelle 2.3) [48], für starke Intravalleystreuung wird theoretisch jedoch nur eine Teilauflhebung erwartet ($g_s = \sqrt{2}$) [74]. Die experimentelle Aufhebung der Valleyentartung wurde von Pal *et al.* [48] durch das Einstellen verschiedener Verhältnisse zwischen der Phasenkohärenzlänge und der Intervalley-Streulänge realisiert. Dazu wurde die im electron/hole puddle Regime kurze Phasenkohärenzlänge genutzt, die das Eintreten der Intervalley-Streuung unterband. Somit war δG_{rms} in jedem phasenkohärenten Segment bei kleinen Ladungsträgerdichten um einen Faktor 2 größer als bei hohen Ladungsträgerdichten.

2.5. Ladungsträgertransport im in-plane-Magnetfeld

Die in Kapitel 2.4 besprochenen phasenkohärenten Effekte beruhten zum Teil darauf, dass ein senkrecht zum zweidimensionalen Elektronengas angelegtes Magnetfeld die Phase der elektronischen Partialwellen verschiebt. Insofern würde ein parallel zur Ebene des Elektronengases angelegtes Magnetfeld (in-plane) zwar keinen Einfluss auf die Ladungsträger ausüben, allerdings stellt Graphen unter bestimmten Bedingungen keine exakt ebene Fläche dar. Liegt Graphen bereits auf einem rauen Substrat wie SiO₂ auf, so ist seine eigene Oberfläche ebenfalls gewellt [75]. In diesem Fall wird der Ladungsträgertransport auch von in-plane-Magnetfeldern beeinflusst [64], da die Korrugation des Graphens dazu führt, dass an den relativ zum in-plane-Magnetfeld verkippten Bereichen auch eine senkrecht zum Graphen orientierte Magnetfeldkomponente (out-of-plane) entsteht (s. Abb. 2.15 (a)). Bereiche mit unterschiedlichen Kippwinkeln werden so von out-of-plane-Magnetfeldern unterschiedlichen Betrages und unterschiedlichen Vorzeichens durchsetzt, wodurch die elektronischen Partialwellen verschiedene Phasenverschiebungen erfahren. Diese verschieden gekippten Bereiche bleiben zwar weiterhin jeweils in sich phasenkohärent, allerdings werden sie voneinander entkoppelt. Die Phasenkohärenzlänge sinkt aus diesem Grund mit zunehmendem Magnetfeld. Lundeberg *et al.* zeigten anhand von Messungen zur Schwachen Lokalisierung (s. Abb. 2.15 (b)), dass die Phasenstreurate entsprechend [64]

$$\tau_\phi^{-1} \mapsto \tau_\phi^{-1} + \sqrt{\pi} \frac{e^2}{\hbar^2} v_F Z^2 R B_\parallel^2 \quad , \quad (2.32)$$

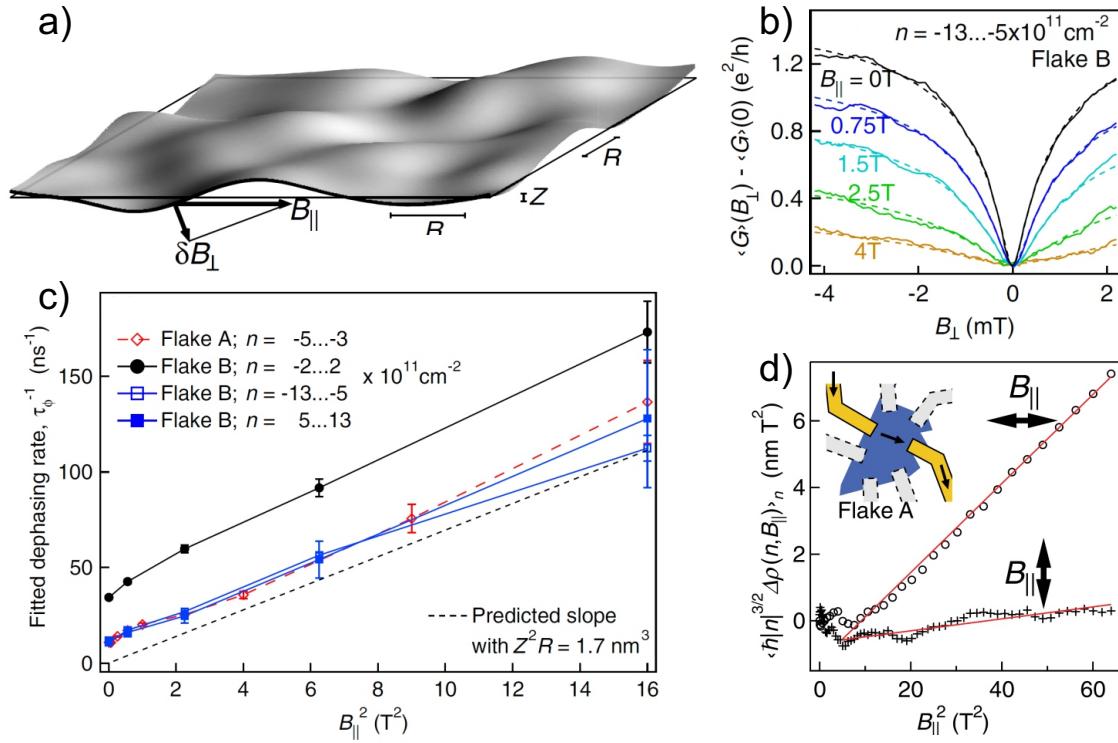


Abbildung 2.15: (a) Korrugation des Graphens mit der lateralen Korrelationslänge R und Höhe Z der Oberflächen-Welligkeit. An den gegenüber dem in-plane-Magnetfeld verkippten Stellen entstehen senkrecht zur Graphenfläche orientierte Magnetfeld-Komponenten δB_{\perp} . (b) Die mit steigendem in-plane-Magnetfeld sinkende Phasenkohärenzlänge kann anhand von Messungen zur Schwachen Lokalisierung nachgewiesen werden. Die durchgehenden Linien sind experimentelle Daten, die unterbrochenen Linien sind Fitkurven. (c) Aus WL-Fits extrahierte Phasenstreuuraten. (d) Abhängigkeit des Probenwiderstandes von der Stärke des in-plane-Magnetfeldes sowie der relativen Orientierung zwischen Stromflussrichtung und Magnetfeld. Grafik aus [64].

mit dem in-plane-Magnetfeld B_{\parallel} ansteigt (s. Abb. 2.15 (c)), wobei R die laterale Größe der Korrugation und Z die Amplitude der Welligkeit darstellen (s. Abb. 2.15 (a)). Neben der Phasenstreureute ändert sich der Widerstand der Probe, da die propagierenden Ladungsträger von der Lorentz-Kraft abgelenkt werden. Lundeberg *et al.* [64] konnten dabei eine Veränderung des Widerstandes gemäß

$$\Delta\rho = \frac{\sin^2\theta + 3\cos^2\theta}{4} \frac{1}{\hbar|n|^{3/2}} \frac{Z^2}{R} B_{\parallel}^2 \quad (2.33)$$

beobachten (s. Abb. 2.15 (d)), wobei θ der Winkel zwischen dem Stromfluss und dem in-plane-Magnetfeld ist und n die Ladungsträgerdichte.

2.6. Transportverhalten von GNRs

Eine experimentelle Untersuchung von ballistischem Transport in GNRs stellt aufgrund mehrerer Aspekte eine Herausforderung dar. Aufgrund der schmalen Probenstruktur können neben den für Graphen gewöhnlichen Streuprozessen ebenso an den Rändern der GNRs phasenbrechende Streuungen auftreten. Die Konsequenzen reichen über hochohmiges bis hin zu isolierendem Verhalten, dessen Interpretation in der Literatur jedoch nicht einheitlich ist. Als mögliche Ursachen des hohen Widerstandes werden in der Literatur vor allem Coulomb-Blockade und Anderson-Lokalisierung diskutiert. Dem später folgenden Abschnitt zur Probenauswertung voraus greifend ist an dieser Stelle anzumerken, dass an den im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben Coulomb-Blockade gemessen wurde. Deshalb wird in diesem Abschnitt über das Transportverhalten von GNRs vor allem die Coulomb-Blockade in GNRs zusammen mit den notwendigen theoretischen Grundlagen ausführlich diskutiert. Zu ballistischem Transport werden lediglich zentrale Aspekte angesprochen.

2.6.1. Ballistischer Transport

Entsprechend theoretischer Vorhersagen ist für AGNRs und ZGNRs mit defekt-freien Rändern ballistischer Transport zu erwarten [76–78]. Im Falle von ballistischem Transport ist, im Gegensatz zu der in Abb. 2.3 gezeigten Gatekurve, bei Erhöhung der Ladungsträgerdichte ein stufenförmiger Anstieg des Leitwertes zu erwarten. Die Plateaus liegen bei ganzzahligen Vielfachen des Leitwertquants e^2/h . Die quantitativen Ergebnisse einzelner theoretischer Untersuchungen über die exakte Lage der Plateaus in ZGNRs und AGNRs sowie die unter Umständen verschiedenen Robustheiten der ballistischen Transportkanäle gegenüber Unordnung sind im Einzelnen jedoch voneinander verschiedenen [77, 78]. Experimentell wurde ein quantisierter Leitwert in Graphen nur sehr selten berichtet: Baringhaus *et al.* [8] beobachteten ballistischen Transport an epitaktisch auf

SiC-Oberflächen gewachsenen ZGNRs mit einem Leitwert-Plateau bei $1e^2/h$ und einem weiteren bei $2e^2/h$ [8] (siehe Abschnitt 3.1 zur Probenpräparation und weiteren Details der Transportmessungen); Tombros *et al.* [79] beobachteten an Suspended-Graphen-Nanoconstrictions⁵ weitere Leitwert-Plateaus, jedoch waren diese nur bei Anlegen eines Magnetfeldes sichtbar. Über die Leitwertquantisierung hinaus wurden auch von anderen Gruppen treppenförmige Gatekurven berichtet, deren Stufenhöhen allerdings kleiner als $1e^2/h$ waren und ihr Ursprung somit nicht auf das Entstehen bzw. Abklingen von Transportkanälen zurückgeführt werden konnte [82,83]. Als Ursache ist stattdessen in Betracht zu ziehen, dass die in [82,83] untersuchten GNRs elektronische Subbänder ausbildeten und diese den stufenförmigen Leitwertsanstieg hervorriefen.

2.6.2. Coulomb-Blockade

Der Abschnitt zur Coulomb-Blockade ist in zwei Teile gegliedert. Zunächst werden, teils einer Einführung von T. Ihn [84] folgend, die im Rahmen dieser Arbeit wesentlichen Grundlagen diskutiert. Anschließend werden Berichte über das Auftreten von Coulomb-Blockade in GNRs sowie mögliche Interpretationswege von Messdaten diskutiert. Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass diese theoretische Einführung in die Thematik, ihrer Bedeutung in der später folgenden Probencharakterisierung angemessen, nur grundlegend und in vielen Aspekten vereinfacht behandelt wird.

Grundlagen der Coulomb-Blockade

Der Begriff Coulomb-Blockade bezeichnet ein weitestgehend isolierendes Probenverhalten, welches sich am eindeutigsten manifestiert, wenn der Probenwiderstand in Abhängigkeit von sowohl Gate- als auch Source-Drain-Spannung analysiert wird. Eine Auftragung des Probenstromes in Form einer Farbkodierung gegenüber der Gate- und Biasspannung (x - bzw. y -Achse) wie in Abb. 2.16 (a) macht die für die Coulomb-Blockade charakteristischen Rauten sichtbar. Innerhalb dieser als Coulomb-Diamanten bezeichneten Zonen ist die Probe isolierend. Ein vereinfachtes Bild zum Blockade-Regime ist in Abb. 2.16 (g) dargestellt. Zu sehen sind die chemischen Potentiale des Source- und Drain-Kontaktes μ_S und μ_D , die durch zwei rechteckige Potentialwände und eine dazwischen liegende Ladungsinsel getrennt sind.

Die Ladungsinsel ist ein Probenbereich mit räumlich kleinen Abmessungen, die den energetischen Abstand der elektronischen Subbänder bestimmen. Eine Skizze zu einem solchen Quantenpunkt findet sich in Abb. 2.17, in welcher weiterhin die schwache Kopplung des Quantenpunktes an den Source- und Drain-Kontakt sowie die weitere Umge-

⁵Suspended Graphen ist eine frei hängende Graphenschicht, die lediglich im Bereich von Source- und Drain-Kontakt mechanisch fixiert ist. Dadurch wird die Wechselwirkung mit dem Substrat eliminiert, die Unordnung für die Ladungsträger reduziert und so deren Beweglichkeit erhöht. Realisiert wird dies i.d.R. durch Wegätzen des SiO₂-Substrates unter dem Graphen mit Flusssäure [80], oder durch Bestrahlen und Entwickeln eines Lackes, auf welchem das Graphen aufliegen kann [81].

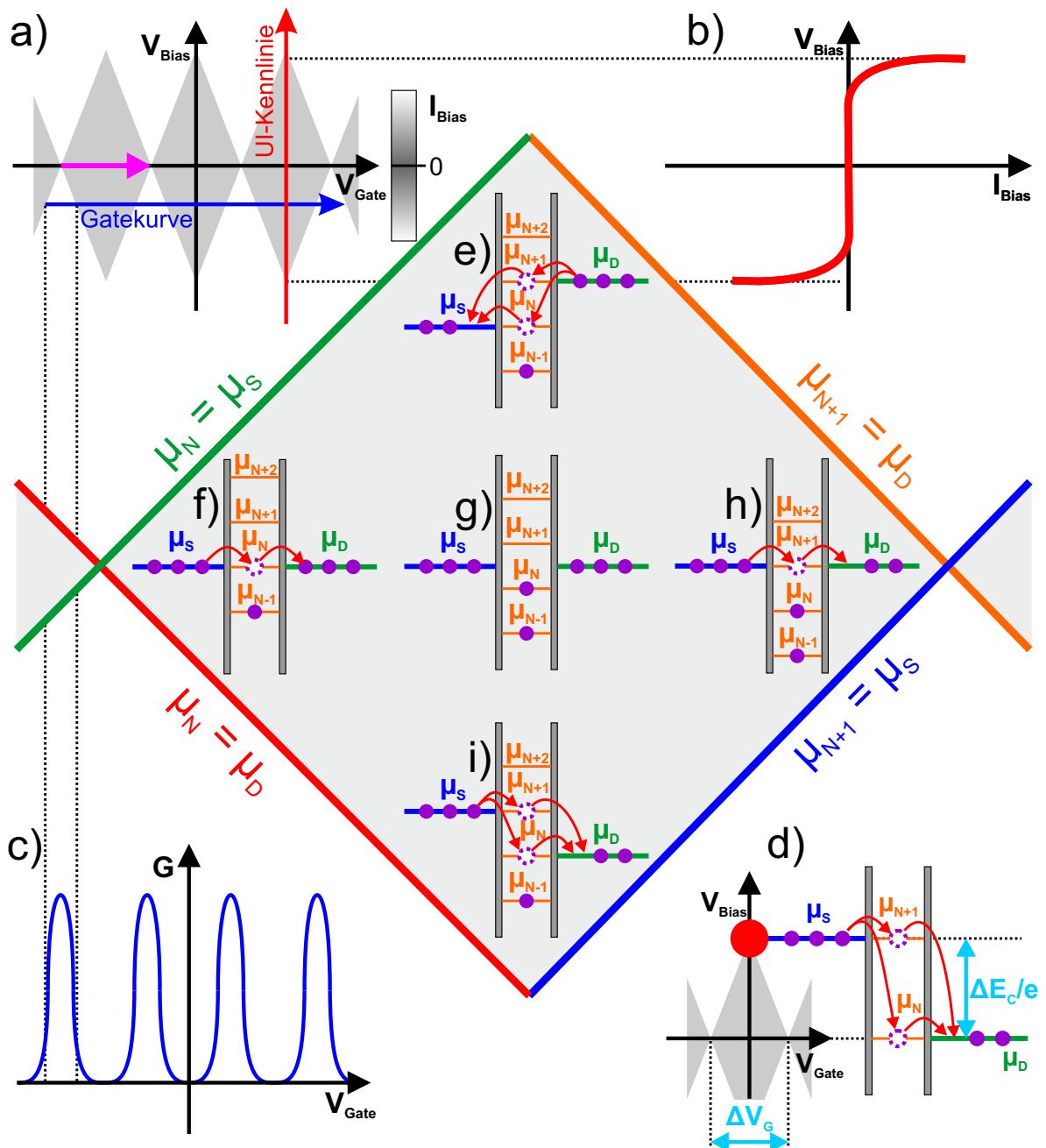


Abbildung 2.16: (a) Coulomb-Diamanten in der Gate-Bias-Spektroskopie, die entlang des roten und blauen Schnittes die in den Grafiken (b) und (c) dargestellte Gatekurve und U - I -Kennlinie ergeben. (d) Übersicht zur Ladungsenergie ΔE_C sowie der durch ΔV_G erfassten Breite der Diamanten. Die Lage der chemischen Potentiale bezieht sich auf den Bereich des Coulomb-Diamanten, welcher durch den roten Punkt gekennzeichnet ist. (g) Blockade-Regime. (e & i) Aufhebung der Blockade durch Anlegen einer Bias-Spannung. (f & h) Aufhebung der Blockade durch Variation der Gate-Spannung.

bung über Tunnelkontakte gezeigt ist. Auf die einzelnen Größen in Abb. 2.17 wird auf Seite 38 genauer eingegangen. Die Energieniveaus des Quantenpunktes werden in diesem Abschnitt und insbesondere in Abb. 2.16 nicht direkt dargestellt, sondern zur Vereinfachung die chemischen Potentiale $\mu_{N\pm 1, 2, \dots}$ des mit $N \pm 1, 2, \dots$ Elektronen geladenen Quantenpunktes⁶. Das in Abb. 2.16 (g) visualisierte Blockade-Regime tritt ein, wenn sich die Energieniveaus von sowohl Source- als auch Drain-Kontakt über den mit Elektronen besetzten Niveaus des Quantenpunktes sowie unter den unbesetzten Niveaus des Quantenpunktes befinden. Tunnelprozesse vom Source-Kontakt über den Quantenpunkt zum Drain-Kontakt sind in diesem Fall unterbunden und die Probe ist isolierend.

Die Blockade kann durch Variation der Gate- oder Bias-Spannung aufgehoben werden, wenn dabei die Lagen der Energieniveaus von Source- und Drain-Kontakt sowie dem Quantenpunkt so übereinstimmen, dass freie Niveaus des Quantenpunktes besetzt und anschließend entladen werden können. Dies ist über den gesamten Rand sowie außerhalb eines Coulomb-Diamanten der Fall. Die den vier Ecken eines Diamanten entsprechenden Szenarien sind dazu in den Abbn. 2.16 (e, f, h, i) dargestellt. Die farbigen Geraden um die Abbn. 2.16 (e - i) schließen einen Diamanten ein und kennzeichnen das elektronische Tunneln im Übergangsbereich zwischen den verschiedenen Eckszenarien.

Der Übergang in den Abbn. 2.16 ($f \mapsto g \mapsto h$) beschreibt eine Variation der Gate-Spannung. Diese entspricht einer Parameterveränderung entlang des magentafarbenen Pfeiles in Abb. 2.16 (a). Liegt dabei zugleich eine von Null abweichende Bias-Spannung an, so entspricht dies der Variation der Gate-Spannung entlang des blauen Pfeiles und macht bei einer Auftragung des Leitwertes gegenüber der Gate-Spannung wie in Abb. 2.16 (c) sowohl isolierende Bereiche als auch leitfähige Resonanzen sichtbar. Die Variation der Gate-Spannung verändert die Lage der Energie-Niveaus der Ladungsinsel, während die Lage von Source- und Drain- Kontakt unverändert bleibt. Fällt ein Niveau des Quantenpunktes mit den Niveaus von Source- und Drain-Kontakt zusammen (s. Abbn. 2.16 (f & h)), können Elektronen tunneln. Sind die Energieabstände der Zustände des Quantenpunktes gleich groß, wird die Blockade bei Variation der Gate-Spannung periodisch aufgehoben. Die Periodizität in der Gate-Spannung ist die in Abb. 2.16 (d) dargestellte Größe ΔV_G . Die Abbn. 2.16 (f - h) beschreiben eine Situation mit Null Bias-Spannung. Wird eine Bias-Spannung ungleich Null an die Probe angelegt, können Elektronen tunneln während ein Niveau der Ladungsinsel zwischen den Niveaus von Source- und Drain-Kontakt liegt. Dieses Szenario liegt außerhalb des Diamanten, in den weißen Bereichen entlang des blauen Pfeiles in Abb. 2.16 (a), und bestimmt zum Teil die in Abb. 2.16 (c) dargestellte Breite der Resonanz. Dabei ist anzumerken, dass neben der Bias-Spannung auch die Elektronentemperatur T_e maßgeblich für die Breite des Resonanzpeaks verantwortlich ist. Eine theoretische Untersuchung von Beenakker [85] zur Linienform von Resonanzen im Leitwert ergab [39, 85] (hier bereits konkret für den Fall eines Backgates)

⁶Der Quantenpunkt kann durch Aufwendung von Energie mit Elektronen aufgeladen werden. Die chemischen Potentiale stellen dies vereinfacht dar, während in der Realität die Energieniveaus eines Quantenpunktes durch dessen Ladungszustand beeinflusst werden.

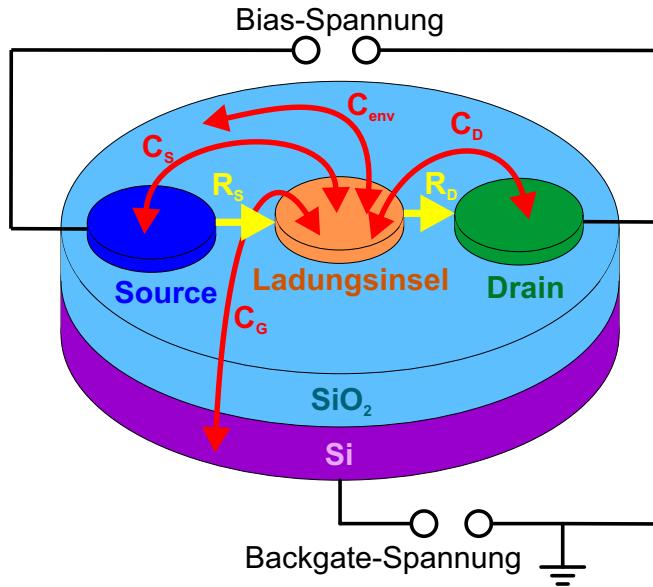


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung zur kapazitiven Kopplung eines Quantenpunktes an Source- und Drain-Kontakt, ein Backgate, sowie die Umgebung. Zu den Kontakten ist die Ladungsinsel über Tunnelwiderstände verbunden. Die Erde stellt ein gemeinsames Bezugspotential für die Backgate- und Bias-Spannung dar. Grafik nach [86].

$$G(\delta V_{bg}) \propto \cosh^{-2} \left(\frac{e \alpha_{bg} \delta V_{bg}}{x k_B T_e} \right) . \quad (2.34)$$

Dabei gibt die Variable $\delta V_{bg} = V_{bg} - V_{bg, \text{Res.-Max.}}$ die Abweichung der angelegten Backgate-Spannung von der des Resonanzmaximums an. Der Parameter x nimmt abhängig vom zutreffenden Transportregime den Wert 2 [85] oder den Wert 2,5 [39, 85] an. Der Parameter α_{bg} wird als lever arm des Backgates bezeichnet, erfasst die unterschiedliche Effektivität von Gate- zu Bias-Spannung in der Herstellung der Leitfähigkeit, und wird im Verlauf dieses Grundlagenabschnittes noch weiter erläutert.

Alternativ zu der bislang diskutierten Variation der Gate-Spannung kann die Blockade auch durch Anlegen einer Bias-Spannung aufgehoben werden. Ausgehend vom Blockade-Regime in Abb. 2.16 (g) kann dies in den Abb. 2.16 (e & i) sowie entlang der Achsen zwischen den Abb. 2.16 (f \mapsto e, e \mapsto h, f \mapsto i und i \mapsto h) nachvollzogen werden. Während sich das tiefer liegende Niveau von Source- und Drain-Kontakt auf gleicher Höhe wie ein Niveau des Quantenpunktes befindet (z.B. die rote Gerade von Abb. 2.16 (f) nach Abb. 2.16 (i) mit $\mu_N = \mu_D$), können Elektronen aus dem anderen Kontakt (z.B. Source) zum Quantenpunkt tunneln (z.B. μ_N), und von dort in das tiefer gelegene (z.B. Drain). Exakt in der oberen und unteren Ecke eines Diamanten (s. Abb. 2.16 (e & i)) findet ein Übergang von Null hin zu zwei Tunnelmöglichkeiten statt, beispielsweise für Abb. 2.16 (i)

sind dies die Wege $\mu_S \mapsto \mu_N \mapsto \mu_D$ sowie $\mu_S \mapsto \mu_{N+1} \mapsto \mu_D$. Der dadurch erlaubte Stromfluss manifestiert sich auch in der in Abb. 2.16 (b) dargestellten U-I-Kennlinie. Der Vergleich der Abb. 2.16 (e & g) bzw. (g & i) zeigt, dass die reine Variation der Bias-Spannung dazu führt, dass sich der Ladungszustand des Quantenpunktes von N Elektronen auf $N + 1$ Elektronen erhöhen kann. Die dem System in Form der Bias-Spannung zugeführte Energie wird als Ladungsenergie (charging energy) ΔE_C bezeichnet (s. Abb. 2.16 (d)) und beinhaltet Informationen zu wesentlichen Eigenschaften eines Quantenpunktes.

Insgesamt kann sowohl eine Variation der Gate-Spannung als auch eine Variation der Bias-Spannung zur Herstellung bzw. Aufhebung der Coulomb-Blockade dienen (Überblick in Abb. 2.16 (d)). Die experimentell dazu erforderlichen Spannungsveränderungen finden jedoch in unterschiedlichen Skalenbereichen statt: Typischerweise heben Bias-Spannungen um 10 mV die Blockade auf, die Breite der Diamanten liegt im Rahmen dieser Arbeit im Bereich $0,1 \text{ V} \leq \Delta V_{bg} \leq 1 \text{ V}$. Dieser Unterschied wird im zuvor angeprochenen lever arm des Backgates quantitativ erfasst:

$$\alpha_{bg} = \frac{\Delta E_C}{e \Delta V_{bg}} . \quad (2.35)$$

Es ist anzumerken, dass der lever arm nicht die Flankensteigung der Diamanten wider- spiegelt. Diese beinhalten hingegen Information über die Kopplung des Quantenpunktes an den Source- und Drain-Kontakt. Zum Verständnis der Kopplung sei auf Abb. 2.17 verwiesen, in welcher alle auftretenden Kopplungen schematisch skizziert sind. Die Tunnelkontakte mit Widerständen R_S und R_D zwischen dem Quantenpunkt und dem Source- bzw. Drain-Kontakt können gleichermaßen als Kondensatoren betrachtet werden. Neben den damit verbundenen Kapazitäten C_S und C_D aus der Kopplung an den Source- und Drain-Kontakt ist die Ladungsinsel mit der Kapazität C_G an ein Backgate gekoppelt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Kapazität C_G (Einheit F) nicht mit der auf Seite 10 eingeführten Gate-Kopplung C_g (Einheit F m^{-2}) verwechselt werden darf. Darüber hinaus werden sonstige Kopplungen des Quantenpunktes an die Umgebung mit der Kapazität C_{env} erfasst. Die Summe dieser Kapazitäten ist die Gesamtkapazität C_Σ , welche über die folgende Relation mit der Ladungsenergie verbunden ist:

$$C_\Sigma = C_S + C_D + C_G + C_{env} = \frac{e^2}{\Delta E_C} . \quad (2.36)$$

Die Kapazität C_G zwischen dem Quantenpunkt und dem Gate ist in der Breite eines Coulomb-Diamanten enthalten:

$$C_G = \frac{e}{\Delta V_G} . \quad (2.37)$$

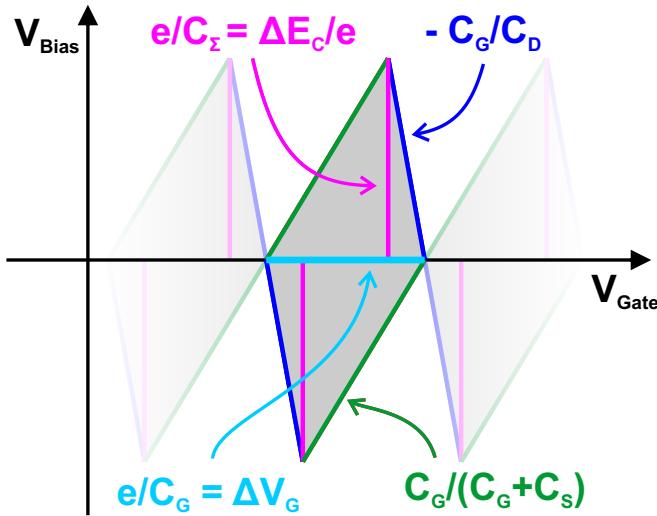


Abbildung 2.18: Bestimmung von Kapazitäten aus Coulomb-Diamanten. Grafik nach [86, 87].

Die Source- und Drain-Kapazität C_S bzw. C_D können, wie in Abb. 2.18 illustriert, bei Kenntnis der Kapazität C_G aus den Flankensteigungen eines Diamanten extrahiert werden [86]. Die Kapazität C_{env} zwischen dem Quantenpunkt und der Umgebung erschließt sich bei Kenntnis der Gesamt-, Gate-, Source- und Drain-Kapazität aus der Relation 2.36.

Coulomb-Blockade in GNRs

In Graphen-Quantenpunkten sind Coulomb-Diamanten, ähnlich zu dem Verhalten an den im Grundlagenabschnitt eingeführten Quantenpunkt-Modellsystemen, in der Regel annähernd gleichförmig und treten periodisch auf [89–91]. Die Gleichförmigkeit der Diamanten sowie deren Periodizität kann jedoch unter anderem aufgehoben sein, wenn die Quantenpunkte sehr klein sind [89], oder eine Probe aus mehreren Quantenpunkten besteht [88, 92]. Dies ist für GNRs der Fall, in denen diverse Quantenpunkte hintereinander in Reihe geschaltet sind. Verschieden große oder unterschiedlich kapazitiv gekoppelte Quantenpunkte führen zu ungleich großen und geformten Coulomb-Diamanten, welche die unterschiedlichen Gesamtkapazitäten bzw. Kapazitäten zum Gate, dem Source- sowie Drain-Kontakt und der Umgebung widerspiegeln.

Als Ursache für das Auftreten von Quantenpunkten in GNRs kann zum einen ein einfaches geometrisches Modell herangezogen werden [93]: Die lithographische Präparation der GNRs kann zu Rauigkeiten der Ränder führen, durch welche ein GNR an verschiedenen Stellen unterschiedlich breit sein kann. Die schmalen Stellen können dabei als Einschnürung zwischen den breiteren Stellen betrachtet werden - die Quantenpunkte sind dabei die breiten Stellen. Neben diesem Modell wird auch Unordnung in der energetischen Potentiallandschaft eines GNRs als Ursprung der verschiedenen Quantenpunkte diskutiert [39, 92, 94, 95]. Zur Erläuterung muss zunächst das für GNRs typische Blockade-Verhalten verstanden werden. In Abb. 2.19 (a & b) ist eine Gatekurve für einen 85 nm breiten sowie 500 nm langen GNR aufgetragen, deren Form von der einer klassischen Gatekurve stark abweicht (s. Abb. 2.3). Der Backgate-Spannungsbereich $\Delta V_{\text{gap}, \text{bg}}$ mar-

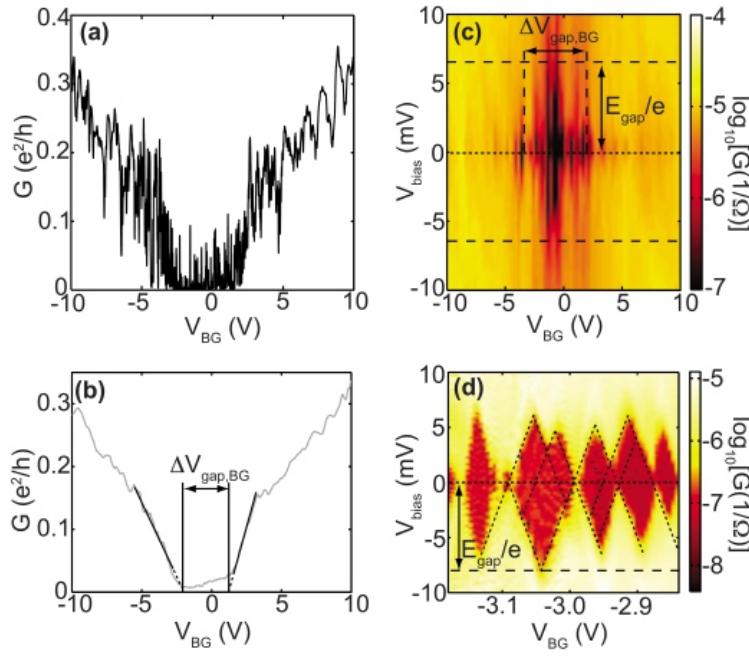


Abbildung 2.19: (a) Gatekurve für eine 85 nm breite sowie 500 nm lange Graphenprobe. (b) Gatekurve bei Mittelung der Daten aus (a) über einen Gatebereich von 2,5 V. (c) Farbplot des Leitwertes gegenüber der Bias- und Backgatespannung. (d) Zoom in einen Teilbereich der Grafik (c). Grafik aus [88].

kiert das Blockade-Regime und wird als Transportlücke bezeichnet (transport gap). Bei einer Auftragung des Leitwertes in Form einer Farbskala gegenüber der Backgate- und Bias-Spannung wie in Abb. 2.19 (c) liegen die Coulomb-Diamanten innerhalb dieses Bereiches $\Delta V_{gap,bg}$. Der größte Diamant in Abb. 2.19 (c) mit der Ladungsenergie E_{gap} kann dem kleinsten Quantenpunkt der Probe zugeordnet werden und die zugehörige Spannung $\Delta V_{gap,bias} = E_{gap}/e$ wird als Source-Drain-Lücke bezeichnet (source-drain gap). Um einen Vergleich zwischen der Transportlücke und der Source-Drain-Lücke herzustellen kann die Transportlücke in die Energieskala überführt werden. Den Ausgangspunkt dazu stellt die Formel $E = \hbar v_F k$ dar, aus der über $k = \sqrt{\pi n}$ und $n e = C_g (V_{bg} - V_{cnp})$ die Relation

$$\Delta E_F = 2 \hbar v_F \sqrt{\pi \cdot \frac{C_g}{e} \cdot \frac{\Delta V_{gap,bg}}{2}} = \hbar v_F \sqrt{\frac{2 \pi C_g \Delta V_{gap,bg}}{e}} \quad (2.38)$$

aufgestellt werden kann [39, 96]. Die dabei getroffene Annahme, dass der Ladungsträgerneutralitätspunkt exakt in der Mitte der Transportlücke liegt, ergibt die Faktoren “2” in Formel 2.38.

Stampfer *et al.* [39] beobachteten Transportlücken von $\Delta E_F \approx 110 - 340$ meV für einen GNR ($W \approx 45$ nm, $L \approx 300$ nm), welche wesentlich größer als die Source-Drain-Lücke

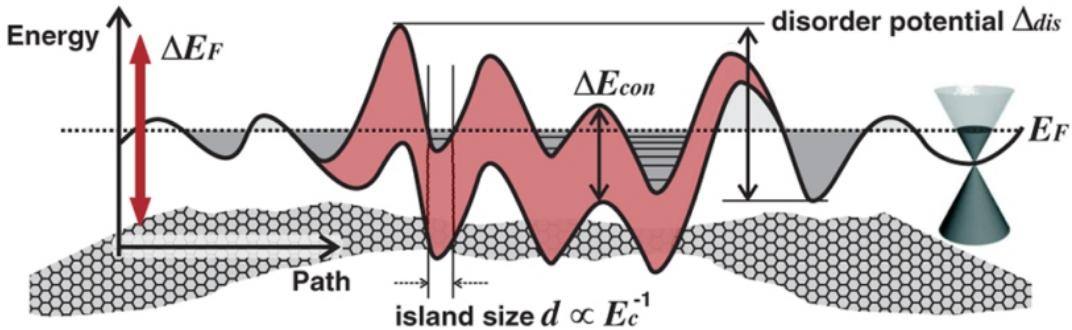


Abbildung 2.20: Potentiallandschaft eines GNRs im Bild der Coulomb-Blockade aufgrund multipler Quantenpunkte. Grafik aus [39].

von circa 8 meV war. Der zunächst einfachste Erklärungsversuch für die Transportlücke war das Ladungsträger-Confinement. Jedoch reicht dieses nicht aus, um die Größe der Transportlücke vollständig zu erklären, da die aus dem Ladungsträger-Confinement rührende Bandlücke für die GNR-Breite von $W \approx 45$ nm lediglich $\Delta E_{\text{con}} \approx \gamma \pi a_{C-C} / W \approx 26$ meV beträgt ($\gamma = 2,7$ eV ist das Austauschintegral, $a_{C-C} = 0,142$ nm ist der Abstand benachbarter Kohlenstoffatome) [39]. Infolgedessen wurde vermutet, dass die Transportlücke von Unordnung im System stammen müsste, welche mit einem Unordnungspotential Δ_{dis} (disorder potential) verbunden wurde. Eine mögliche Erklärung für diese Unordnung sind die von Martin *et al.* [29] beobachteten Ladungsträgerdichtefluktuationen (s. Abb. 2.3 zu den electron/hole puddles). Stampfer *et al.* [39] berechneten anhand von⁷ $\Delta n \approx \pm 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ eine Fluktuation der Potentiallandschaft von $\Delta E_n \approx 2 \hbar v_F \sqrt{\pi \Delta n} \approx 104$ meV. In Verbindung mit der Confinement-Energie von $\Delta E_{\text{con}} \approx 26$ meV kommt dies der ermittelten Transportlücke nahe und wird in Abb. 2.20 veranschaulicht.

Verschiedene Veröffentlichungen greifen auf, in welcher Weise die Source-Drain-Lücke und die Transportlücke in Relation zueinander oder in Relation zu der Probenlänge und -breite stehen [88, 93–95]. Die Ergebnisse sind zum Teil unterschiedlich: Während beispielsweise Molitor *et al.* in [88, 95] eine Korrelation von Transport- zu Source-Drain-Lücke beobachteten, konnten Gallagher *et al.* [94] dies nicht feststellen. Eine Übereinstimmung zwischen Molitor *et al.* [88, 95] und Daten von Han *et al.* [97] (diese wurden erst von Sols *et al.* [93] als Coulomb-Blockade interpretiert) ergibt sich allerdings bei der mit wachsender GNR-Breite sinkenden Source-Drain-Lücke. Gallagher *et al.* [94] konnten zudem feststellen, dass die Source-Drain-Lücke zusammen mit der Probenlänge ansteigt, woraus sich ein geschlossenes Bild für den Zusammenhang zwischen Source-Drain-Lücke und Probengeometrie abzeichnet. Dies wird zudem dadurch unterstrichen, dass Gallagher *et al.* [94] erstens keine Korrelation zwischen der Transportlücke und der Probenlänge feststellten, und sich zweitens die Transportlücke durch Ausheizen der Proben verändert ließ. Dies legt nahe, dass die Transportlücke primär mit den electron/hole puddles in Verbindung zu setzen sei, da sich beim Ausheizen die Konfiguration geladener Störstellen

⁷Martin *et al.* [29] bestimmten die Standardabweichung der Ladungsträgerdichte zu $\Delta n_{B=0 T} = \pm 3,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, was eine Fluktuation der Potentiallandschaft von $\Delta E_n \approx 46$ meV ergeben würde.

und damit die Konfiguration der electron/hole puddles in der Regel verändert.

Die im Grundlagenabschnitt diskutierten Kapazitäten eines Quantenpunktes können zur Bestimmung dessen geometrischer Größe genutzt werden. Dabei gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Lösungsansätze: Zum einen kann die Größe ausschließlich aus der Gesamtkapazität C_{Σ} ermittelt werden [39, 84, 95], zum anderen ausschließlich aus der Kapazität C_G zwischen Quantenpunkt und Gate [92, 94]. Die Bestimmung über die Gesamtkapazität beginnt bei der Eigenkapazität $C_{\text{self capacitance}} = 8 \varepsilon_r \varepsilon_0 r$ eines Quantenpunktes [84], wobei r den Radius des als scheibenförmig angenommenen Quantenpunktes darstellt. Die Ladungsenergie hängt mit der Eigenkapazität über

$$\Delta E_C = \frac{e^2}{C_{\text{self capacitance}}} = \frac{e^2}{8 \varepsilon_r \varepsilon_0 r} \quad (2.39)$$

zusammen [84] und für einen auf SiO_2 aufliegenden Quantenpunkt wird die relative Permittivität für die Eigenkapazität aus einer Mittelung über die der Luft bzw. des Vakuums und die des SiO_2 bestimmt [39, 95], d.h.

$$\varepsilon_{r, \text{self capacitance}} \approx \frac{\varepsilon_{r, \text{Vak}} + \varepsilon_{r, \text{SiO}_2}}{2} \approx \frac{1 + 3,9}{2} = 2,45 \quad . \quad (2.40)$$

Für die Größenbestimmung des Quantenpunktes über C_G wird davon ausgegangen, dass die Gate-Kopplung für einen Quantenpunkt innerhalb eines GNRs der Gate-Kopplung des gesamten GNRs gleicht:

$$\frac{C_{G, \text{QD}}}{A_{\text{QD}}} = C_{g, \text{QD}} = C_{g, \text{GNR}} = \frac{C_{G, \text{GNR}}}{A_{\text{GNR}}} \quad (2.41)$$

($A_{\text{GNR/QD}}$ ist die Fläche des GNRs bzw. Quantenpunktes). Bei Kenntnis der Geometrie des GNRs kann unter Berücksichtigung der auf Seite 10 diskutierten geometrieabhängigen Gate-Kopplung für GNRs sowie unter Verwendung der Gl. 2.37 die Fläche des Quantenpunktes bestimmt werden:

$$A_{\text{QD}} = \frac{C_{G, \text{QD}}}{C_{g, \text{GNR}}} = \frac{e}{\Delta V_G C_{g, \text{GNR}}} \quad . \quad (2.42)$$

2.7. Raman-Spektroskopie

2.7.1. Mechanismus, Phononendispersion und Zerfallsverbreiterung

Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem inelastischen Streuprozess eines Photons, in welchem Phononen erzeugt oder vernichtet werden können. Das einfallende Photon erzeugt zunächst ein Elektron-Loch Paar und beide Ladungsträger können Energie verlieren oder gewinnen, indem sie Schwingungen der Atome oder Ionen in Molekülen oder Festkörpergittern erzeugen bzw. vernichten. In den Prozess sind neben reellen Zuständen auch virtuelle involviert, wodurch das Zeitfenster für den Prozess sehr kurz ist. Die bei der anschließenden Rekombination der Ladungsträger emittierten Photonen sind in ihrer Wellenlänge von den einfallenden verschiedenen. Dadurch können bei Beleuchtung mit monochromatischen Photonen aus der Analyse des emittierten Lichtes zahlreiche Informationen über die Eigenschaften einer Probe gewonnen werden [98].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie eingesetzt, um experimentell die kristallographische Orientierung von Probenändern zu bestimmen (s. Abschnitt 2.2 über Zigzag- und Armchair-Ränder). Eine quantitative Bestimmung wird durch das Vorhandensein bestimmter Gitterschwingungen ermöglicht, deren Aktivierung das Auftreten von Intervalley-Streuprozessen an Armchair-Kanten erfordert (s. Abschnitt 2.3). Untersucht wird dabei der Teil des Emissionsspektrums, der gegenüber dem einfallenden Laserstrahl einer Rotverschiebung unterliegt. Im einfachsten Fall für einen aus zwei Photonen und einem Phonon bestehenden Prozess verlangen die Energie- und Impulserhaltung dabei [99]

$$\omega_L = \omega_{Em} \pm \omega_{Ph} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_{Em} \pm \mathbf{q} \quad (2.44)$$

Dabei geben ω_L , \mathbf{k}_L und ω_{Em} , \mathbf{k}_{Em} die Kreisfrequenzen und Wellenvektoren der Photonen des einfallenden Laserstrahls bzw. der emittierten Photonen an. Das Vorzeichen \pm vor der Frequenz ω_{Ph} und dem Vektor \mathbf{q} des Phonons gibt an, ob die Gitterschwingung in einem Stokes Prozess erzeugt (+), oder in einem Anti-Stokes Prozess vernichtet (-) wird.

Photonen besitzen wesentlich kürzere Wellenvektoren als Phononen, was aufgrund der Impulserhaltung den Phononwellenvektor zunächst auf $\mathbf{q} \approx 0$ festlegt [99], den Ursprung der ersten Brillouin-Zone bzw. Γ -Punkt. Weitere Phononwellenvektoren sind ausschließlich zulässig, wenn sie durch einen zweiten Phononwellenvektor oder durch eine Defektstreuung kompensiert werden, so dass $\mathbf{q} + (-\mathbf{q}) = 0$ gilt [99].

Die zu Phononwellenvektoren gehörigen Frequenzen ergeben sich aus der in Abb. 2.21 dargestellten Dispersionsrelation. In Graphen gibt es sechs Normalmoden, drei akustische und drei optische, von denen jeweils zwei innerhalb der Graphenlage schwingen und

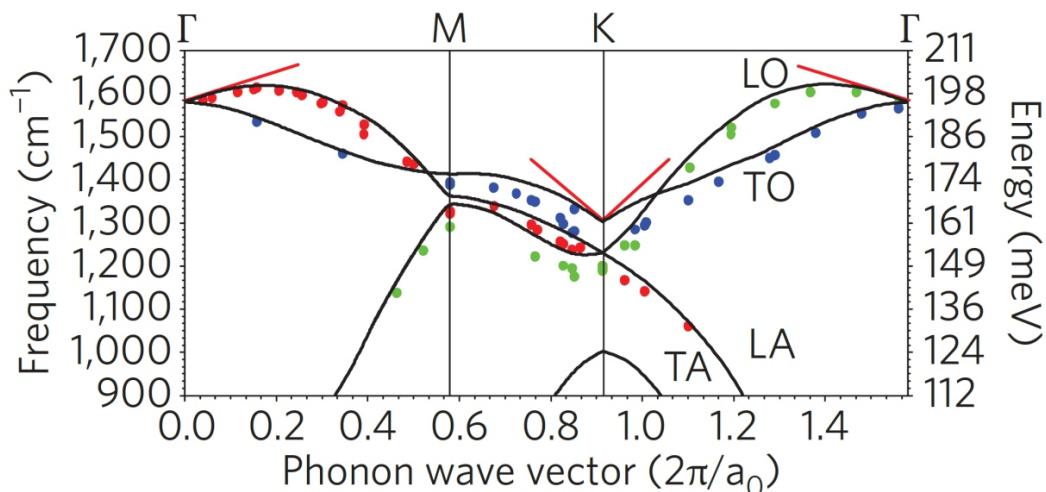


Abbildung 2.21: Die schwarzen Linien geben die Phononendispersion in Graphen wieder. Die Beschriftungen bezeichnen die longitudinal- bzw. transversal-optischen und -akustischen Moden (LO, TO, LA, TA). Abgebildet sind lediglich die vier in-plane-Moden und nicht die beiden out-of-plane-Moden. Die farbigen Punkte entsprechen Messdaten und die roten Geraden geben an, wo die Phonenenergie aufgrund von Kohn-Anomalien abgesenkt ist. Die Einheit Wellenzahl kann mit Hilfe der Beziehung $1 \text{ meV} = 8,0655447 \text{ cm}^{-1}$ in die Energieskala übersetzt werden [99]. Die Größe $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$ stellt die Gitterkonstante von Graphen dar. Grafik aus [99].

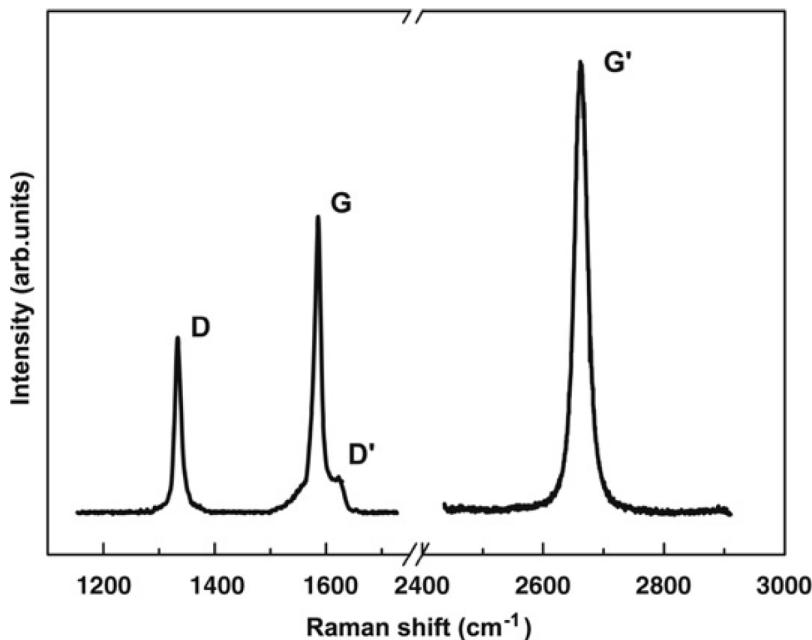


Abbildung 2.22: Ramanspektrum einer Graphenkante, aufgenommen bei einer Laser-Anregungsenergie von $2,41 \text{ eV}$ ($\lambda = 515 \text{ nm}$). Die in Wellenzahl-Einheit skalierte x-Achse gibt die Energiedifferenz zwischen einfallenden und emittierten Photonen an. Der in der Grafik mit G' beschriftete Peak wird häufig auch als 2D-Peak bezeichnet. Einzelheiten zu den Peaks werden in Abschnitt 2.7.2 erläutert. Grafik aus [100].

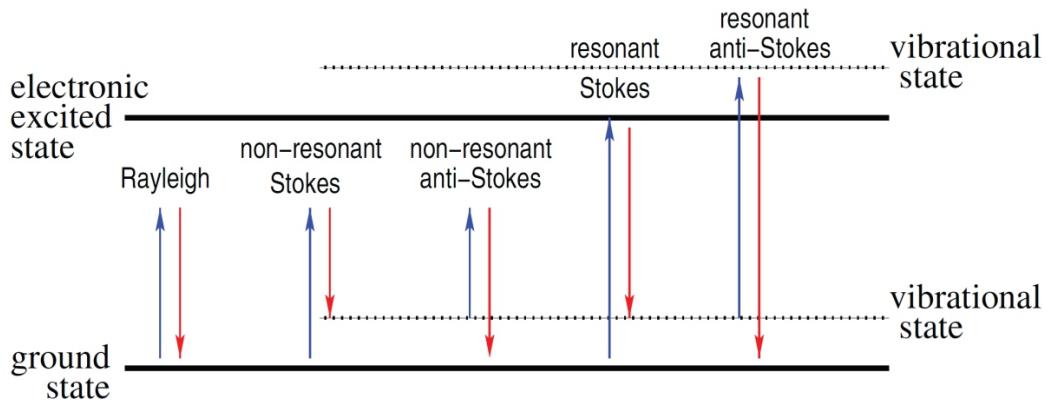


Abbildung 2.23: Resonanzbedingung für Ramanstreuung. Die blauen Pfeile stellen die Anhebung eines Elektrons aus dem Valenzband durch das einfallende Photon dar, die roten die Rekombination des Elektron-Loch-Paares. Gezeigt ist neben den Raman-Streuprozessen auch die Rayleigh-Streuung, bei der einfallende und emittierte Photonen die gleiche Wellenlänge besitzen. Grafik aus [99].

eine senkrecht dazu [100]. Hier von Bedeutung sind lediglich die in-plane-longitudinal-optische (LO), sowie die in-plane-transversal-optische Mode (TO), die beide am Γ -Punkt entartet sind. Des Weiteren weist die TO-Mode am K-Punkt und die LO-Mode am Γ -Punkt eine Kohn-Anomalie auf. Dies bedeutet, dass die Phononfrequenz abgesenkt ist, weil die Gitterschwingungen der Ionenrümpfe durch das Elektronengas abgeschirmt werden. Dieser Fall tritt ein, wenn ein Phononwellenvektor \mathbf{q} ein Elektron an der Fermi-Kante in einen anderen freien Zustand an der Fermi-Kante streuen kann: $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ [101]. Möglich ist dies in der Regel für Phononwellenvektoren $q \propto 2k_F$ [101]. Da sich Valenz- und Leitungsband in SLG an den K- und K'-Punkten berühren, tritt die Kohn-Anomalie in undotiertem SLG bei $\mathbf{q} = \Gamma$ und $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ auf [102]. Bei Veränderung der Ladungsträgerdichte schiebt die Kohn-Anomalie zu anderen \mathbf{q} -Vektoren, wie später in Abschnitt 2.7.6 erläutert wird.

In Abb. 2.22 ist ein Spektrum mit den für Graphen typischen Peaks gezeigt, deren Intensität mit Hilfe der Störungstheorie beschrieben werden kann. Ist nur ein Phonon in den Raman-Streuprozess involviert, so sind drei energetische Niveaus am Prozess beteiligt: ein Niveau im Valenzband (VB), von dem aus das Elektron in ein Niveau im Leitungsband (LB) oder dessen Nähe angehoben wird, sowie ein drittes Niveau, das über die Erzeugung oder Vernichtung des Phonons erreicht wird. Für einen Prozess aus n Phononen wächst auch die Anzahl an involvierten Energie-Niveaus auf $(n+2)$ und die Streuwahrscheinlichkeit wird durch eine Matrix der Ordnung $(n+2)$ mit

$$\mathcal{M} = \sum_{s_0, \dots, s_n} \frac{\langle f | \hat{H}^{\text{em}} | s_n \rangle \langle s_n | \hat{H}^{\text{ph}} | s_{n-1} \rangle \dots \langle s_1 | \hat{H}^{\text{ph}} | s_0 \rangle \langle s_0 | \hat{H}^{\text{em}} | i \rangle}{(\hbar\omega_L - E_n + i\Gamma_n/2) \dots (\hbar\omega_L - E_1 + i\Gamma_1/2)(\hbar\omega_L - E_0 + i\Gamma_0/2)} \quad (2.45)$$

beschrieben [99]. Dabei geben $|i\rangle$ und $|f\rangle$ den Anfangs- und Endzustand mit einfallendem und emittiertem Photon an. Die Zwischenzustände (ohne Anwesenheit von Photonen) und deren Energien sind durch $|s_k\rangle$ bzw. E_k mit $k = 0, \dots, n$ beschrieben. Γ_k/\hbar sind die Zerfallsraten der Zwischenzustände und die Hamilton-Operatoren \hat{H}^{em} sowie \hat{H}^{ph} beschreiben die Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld bzw. den Phononen. Die hohe Intensität der in Raman-Spektren auftretenden Peaks ist darauf rückführbar, dass Nenner in Gl. 2.45 Null werden [99]. Anschaulich bedeutet dies, dass Peaks in Ramanspektren auftreten, wenn involvierte Zwischenzustände reell sind. Derartige Prozesse werden als resonant bezeichnet, und entsprechend der Anzahl an verschwindenden Nennern werden sie als Resonanz-, Doppelresonanz-, Dreifachresonanz-Prozesse, etc. bezeichnet. Eine Veranschaulichung zu einfach resonanten Stokes- bzw. Anti-Stokes-Prozessen befindet sich in Abb. 2.23.

2.7.2. Relevante Raman-Moden

Die für diese Arbeit relevanten Peaks in Raman-Spektren (s. Abb. 2.22) treten zum Teil allgemein in sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff auf (Bezeichnung G und G' für graphite), zum Teil werden sie durch Unordnung bzw. Defekte hervorgerufen (D und D' für disorder). Die Erklärung des D-Peaks durch einen Doppelresonanzmechanismus von Baranov *et al.* [103] sowie Thomsen und Reich [104] zog die Erkenntnis nach sich, dass der G'-Peak die Oberschwingung des D-Peaks ist [99]. In der jüngeren Literatur wird diesem Sachverhalt häufig durch die Namensgebung 2D-Peak Rechnung getragen.

G-Peak

Der G-Peak tritt bei einer Wellenzahl um 1580 cm^{-1} auf und basiert auf einem einfach resonanten Prozess (s. Abb. 2.24 (a) & (b)). Das Phonon entstammt der zweifach entarteten optischen Mode am Γ -Punkt und entspricht der zueinander entgegengesetzten Schwingung der beiden Untergitter A und B (s. Abb. 2.24 (c)) [99, 100]. Der G-Peak wird nur für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome um 1580 cm^{-1} beobachtet, und die Intensität der Mode erfasst quantitativ die Anzahl der vom Laserstrahl beleuchteten Atome [50].

D-Peak

Der D-Peak tritt bei circa 1350 cm^{-1} auf und basiert auf einem Doppelresonanzprozess mit einem Photon sowie einem elastischen Streuprozess (s. Abb. 2.25 (a)-(d)). Das Elektron wird bei der Phononenemission von einem Valley in ein benachbartes nicht-äquivalentes Valley gestreut, beispielsweise von K nach K'. Dabei wird in den Grafiken das Elektron aus Symmetriegründen vom linken Rand des linken Valleys zum rechten Rand des rechten Valleys gestreut. Zur Wahrung der Impulserhaltung muss der Phononwellenvektor durch einen elastischen Intervalley-Streuprozess kompensiert werden. Wie

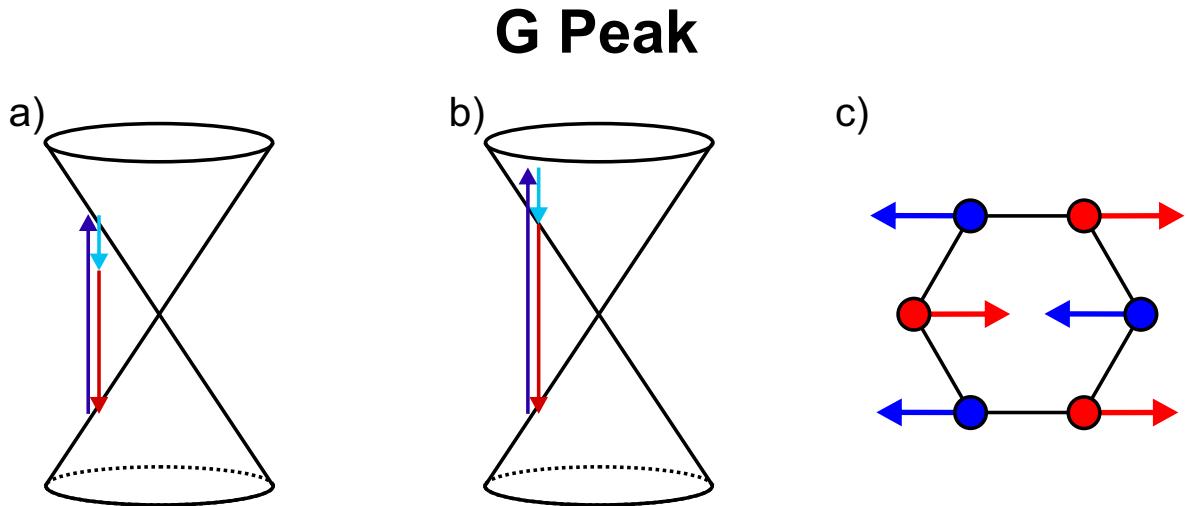


Abbildung 2.24: *G-Peak: Ein einfallendes Photon hebt ein Elektron vom VB in einen reellen (a) bzw. virtuellen (b) Zustand des LB an (dunkelblauer Pfeil). Bei der Emission des Phonons (cyanfarbener Pfeil) fällt das Elektron in einen virtuellen (a) bzw. reellen (b) Zustand herab und rekombiniert unter Emission eines Photons mit dem Loch (roter Pfeil). (c) Entgegengesetzte Schwingungsrichtung der beiden Untergitter (blau bzw. rot).*

in Abschnitt 2.3 erläutert, ist dies lediglich an Armchair-Kanten möglich. Die dem D-Peak entsprechende radiale Atemschwingung stammt aus der TO-Mode um den K-Punkt (s. Abb. 2.25 (e)).

2D-/G'-Peak

Der bei ca. 2700 cm^{-1} auftretende 2D-Peak basiert im Wesentlichen auf dem gleichen Doppelresonanzmechanismus wie der D-Peak. Während sich der D-Peak aus einer elastischen Defektstreuung und einer inelastischen Phononstreuung zusammensetzt, fällt die Defektstreuung beim 2D-Peak weg und wird durch eine weitere Phononstreuung substituiert (s. Abb. 2.26). Da letzteres ebenso das TO-Phonon am K-Punkt ist, tritt der 2D-Peak bei der doppelten Wellenzahlverschiebung des D-Peaks auf [100].

D'-Peak

Der D'-Peak wird, wie in Abb. 2.27 skizziert, durch elastische Intravalley-Streuung aktiviert. Der Doppelresonanzmechanismus involviert neben der Defektstreuung ein LO-Phonon in der Nähe des Γ -Punktes, das zu einer Wellenzahlverschiebung von ca. 1620 cm^{-1} führt [100]. Wie auch in Abb. 2.22 zu sehen, ist der D'-Peak typischerweise sehr schwach ausgeprägt, was eine quantitative Bestimmung seiner Intensität beeinträchtigen kann.

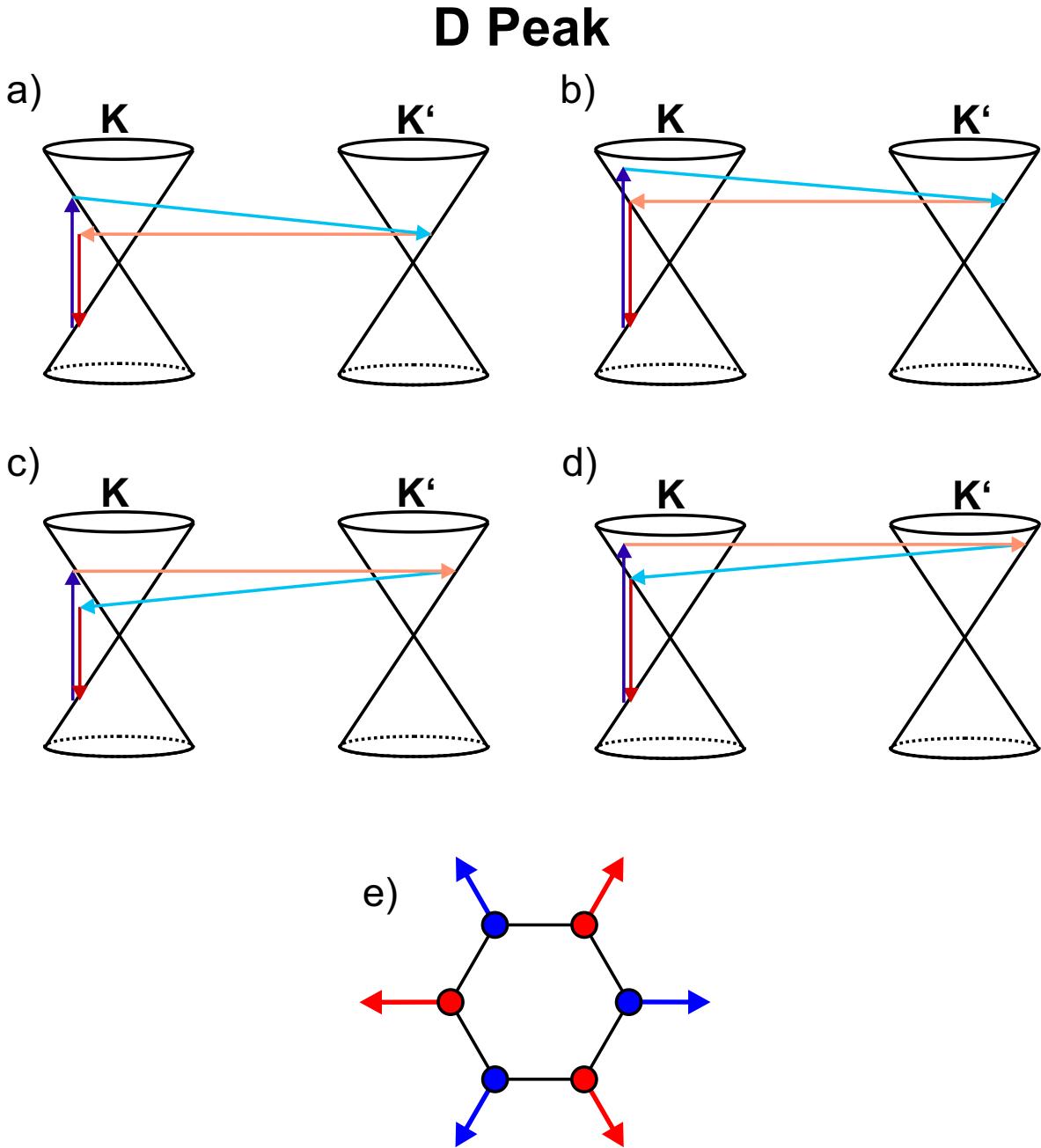


Abbildung 2.25: *D-Peak:* (a) und (b) Das in das LB angehobene Elektron streut zuerst unter Emission eines Phonons in ein nicht äquivalentes benachbartes Valley und anschließend in einem elastischen Intervalley-Streuprozess (roter Pfeil) zurück in das ursprüngliche, wo es schließlich mit dem Loch rekombiniert. (c) und (d) Gleicher Prozess wie (a) bzw. (b), lediglich mit vertauschter Reihenfolge zwischen der Phononemission und dem Intervalley-Streuprozess. Die Prozesse (a) und (c) heben das Elektron in einen reellen Zustand an, die Prozesse (b) und (d) in einen virtuellen. (e) Atmungsschwingung der Atome der TO-Mode am K -Punkt [99].

2D/G' Peak

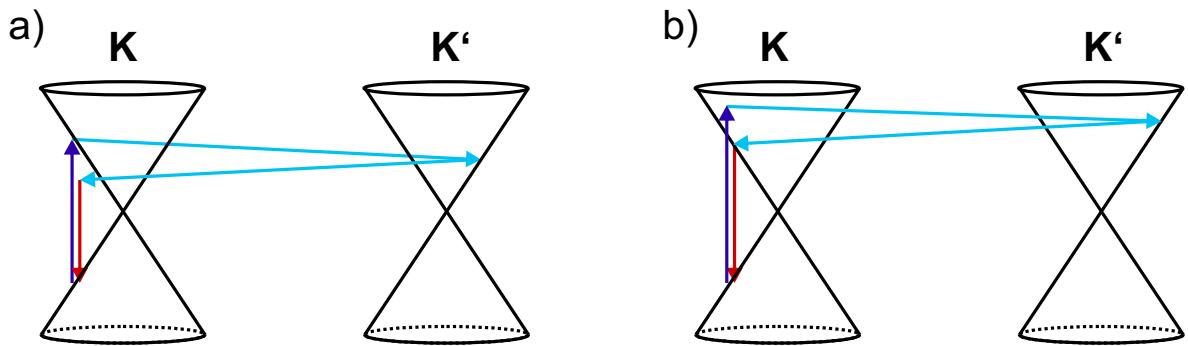


Abbildung 2.26: 2D-/G'-Peak: Ein Elektron wird in einen reellen (a) bzw. virtuellen (b) Zustand angehoben und über ein TO-Phonon in ein benachbartes nicht äquivalentes Valley gestreut. Von dort streut es über ein zweites TO-Phonon zurück in einen virtuellen (a) bzw. reellen (b) Zustand des ursprünglichen Valleys, wo es über die Rekombination mit dem Loch ein Photon emittiert.

D' Peak

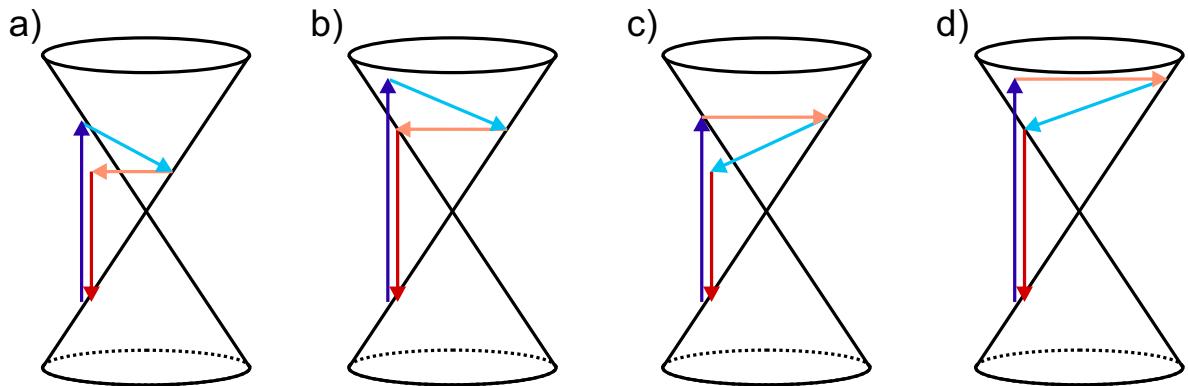


Abbildung 2.27: D'-Peak: Ein Elektron wird in einen reellen (a,c) bzw. virtuellen (b,d) Zustand angehoben. Dort kann es über ein LO-Phonon innerhalb des Valleys gestreut werden. Den ursprünglichen Wellenvektor erlangt das Elektron über einen elastischen Intravalley-Streuprozess (a,b). Die beiden Streuprozesse können auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden (c,d). Am Ende rekombiniert das Elektron unter Photonemission mit dem Loch.

2.7.3. Wellenlänge und Polarisation einfallender Photonen

Die Wellenlänge und Polarisation der auf die Probe eintreffenden Photononen sind ausschlaggebend für die Intensitäten und Wellenzahlverschiebungen einzelner Peaks. Ist das anregende Licht linear polarisiert, so verändern sich die Intensitäten der Peaks unter bestimmten Bedingungen bei Rotation der Polarisationsrichtung. Die Mechanismen für die Peakaktivierung sind in Bezug auf die Resonanz entscheidend für das Verhalten der Peaks unter Variation der Anregungsenergie. Während die doppelresonanten Peaks unter Erhöhung der Anregungsenergie zu höheren Wellenzahlen schieben, bleibt die Position des G-Peaks unverändert. Hingegen ändert sich die Intensität des G-Peaks bei Veränderung der Wellenlänge, die Intensität des D-und 2D-Peaks verändern sich jedoch nicht.

Intensität vs. Wellenlänge

Das für die Defektanalyse entscheidende Intensitätsverhältnis zwischen D- und G-Peak ist invers proportional zur vierten Potenz der anregenden Photonenennergie: $I(D)/I(G) \propto \omega_L^{-4}$ [105, 106]. Eine experimentelle Untersuchung von Cançado *et al.* [107] zu den Intensitäten des D-, G-, D'- und 2D-Peaks unter Variation der Anregungsenergie zeigte, dass sich lediglich der G-Peak verändert - proportional zur vierten Potenz der Anregungsenergie mit $I(G) \propto \omega_L^4$. Theoretische Untersuchungen jedoch können die experimentellen Ergebnisse noch nicht untermauern [99]: Basko leitete in [108] eine Abhängigkeit des D-Peaks mit $I(D) \propto \omega_L$ her und in [109] eine Veränderung des G-Peaks mit $I(G) \propto \omega_L^2$, letzteres jedoch nur in einem begrenztem Wellenlängenbereich.

Position vs. Wellenlänge

Abb. 2.28 (a) zeigt die Verschiebung von Peakpositionen doppelresonanter Prozesse. Der Grund für die Dispersion der Peaks ist in Abb. 2.28 (b) zu sehen: Bei einer höheren Anregungsenergie ist für die Aktivierung des Prozesses ein längerer Phononwellenvektor erforderlich [104, 110, 111]. Verbunden mit der in Abb. 2.21 gezeigten linearen Dispersion der Phononäste in der Nähe des Γ - und K-Punktes (aufgrund der Kohn-Anomalien) erhöht sich die Phononfrequenz [102, 112]. Die Gemeinsamkeiten im Entstehungsmechanismus verleiht dem 2D-Peak die doppelte Steigung der Dispersion verglichen mit der des D-Peaks.

Die Peakpositionen verschieben sich nicht nur mit der Anregungsenergie, sondern auch mit der Ladungsträgerdichte. Auf diesen Aspekt wird in Abschnitt 2.7.6 eingegangen.

Intensität vs. Polarisierung

Bei der Betrachtung der Peaks unter Rotation der linearen Polarisierung ist zu beachten, dass zwischen der Untersuchung von Rändern und Stellen inmitten von Proben unterschieden werden muss. An Rändern weisen sowohl der D-, als auch der G-Peak

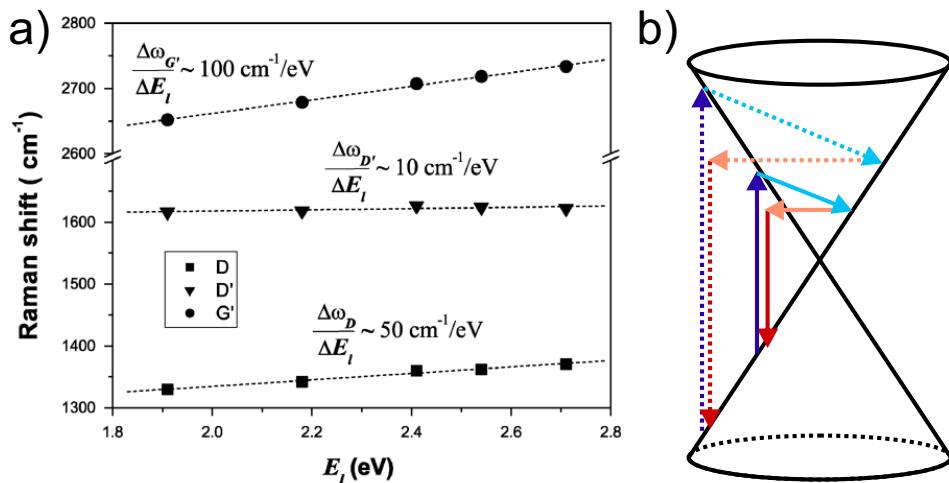


Abbildung 2.28: (a) Verschiebung des D-, 2D- (G' -) und D' -Peaks unter Variation der Anregungsenergie. (b) Veranschaulichung zur Dispersion der Peakpositionen anhand des D' -Peaks. Der in gepunkteten Linien dargestellte Mechanismus basiert auf einer höheren Anregungsenergie als der Mechanismus mit den durchgezogenen Linien. Grafik (a) aus [50].

eine Abhängigkeit auf, während experimentelle Untersuchungen abseits der Ränder ein derartiges Verhalten lediglich für den 2D-Peak zeigten [113].

Experimente von Cançado *et al.* [51] und Casiraghi *et al.* [114] zeigten eine Polarisationsabhängigkeit des D-Peaks an Armchair-Rändern, welche durch die optische Anisotropie von Graphen erklärt werden kann [115]. Sowohl der Absorptions- als auch Emissionskoeffizient sind für Doppelresonanzprozesse proportional zu $|\mathbf{P} \times \mathbf{k}|^2$, wobei \mathbf{P} die Polarisierung der einfallenden bzw. emittierten Photonen ist und \mathbf{k} der Wellenvektor des Elektrons [115]. Hinzu kommt der in Abschnitt 2.3 erläuterte Aspekt, dass für Intervalley-Streuprozesse der Wellenvektor des Elektrons senkrecht zur Armchair-Kante orientiert sein muss. Damit ergibt sich eine maximale D-Peak-Intensität für Polarisierung parallel zur Armchair-Richtung. Sind einfallendes und emittiertes Licht parallel zueinander polarisiert⁸, und misst θ den Winkel zwischen der Polarisierung und der Armchair-Richtung, so müsste die Intensität für eine ideale Armchair-Kante eine $\cos^4(\theta)$ -Abhängigkeit aufweisen. In realen Proben kann jedoch Kantenrauigkeit zu leichten Abweichungen von diesem Verhalten führen [51, 114]. Abseits von Rändern tritt zwar kein D-Peak auf, die optische Anisotropie des Graphens bewirkt jedoch eine Intensitätsveränderung des 2D-Peaks, wenn die Polarisationsrichtung zwischen einfallenden und emittierten Photonen variiert wird⁹ [113].

Der G-Peak weist an Armchair- und Zigzag-Kanten eine unterschiedliche Polarisations-

⁸Dies kann durch die Verwendung von zwei Polarisatoren realisiert werden: einer zur Polarisierung der auf die Probe einfallenden Strahlung, ein zweiter Analysator zur Polarisierung der von der Probe emittierten Strahlung.

⁹Dies kann durch die relative Rotation beider Polarisatoren zueinander realisiert werden.

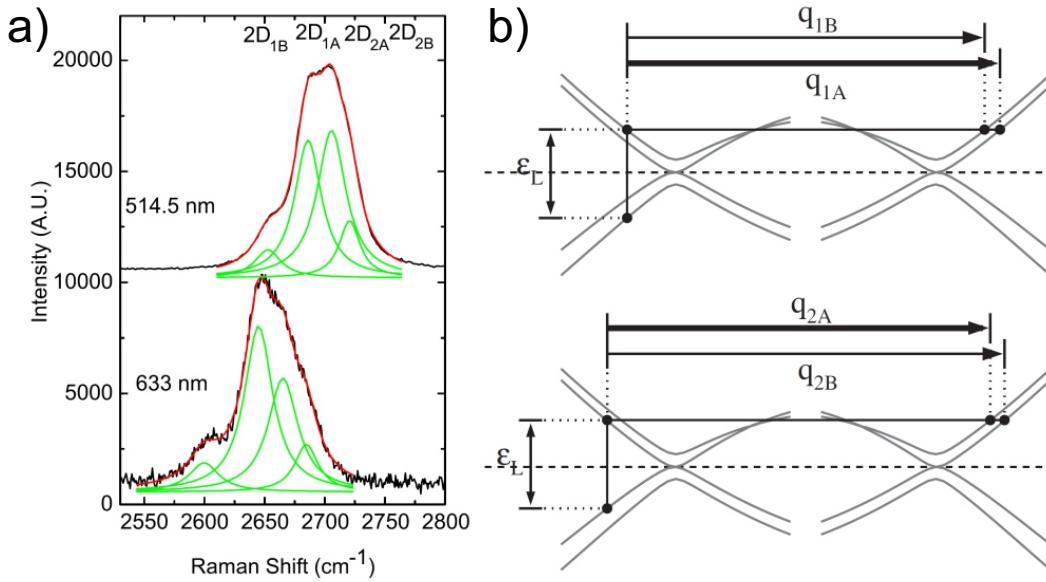


Abbildung 2.29: (a) Für BLG setzt sich der 2D-Peak aus vier einzelnen überlappenden Peaks zusammen, deren Intensitäten sich unter Variation der Anregungswellenlänge ändern. Die vier Moden $2D_{1A}$, $2D_{1B}$, $2D_{2A}$ und $2D_{2B}$ können den in Grafik (b) dargestellten Phononübergängen zugeordnet werden. Dort gibt die Größe ε_L die Anregungsenergie der einfallenden Photonen an. Grafiken aus [121].

abhängigkeit auf, wie experimentell in [116–118] demonstriert wurde. Theoretisch wird dies durch unterschiedliche Elektron-Phonon-Kopplungen verstanden [99, 119], welche die LO-Mode in ZGNRs sowie die TO-Mode in AGNRs unterbinden [119]. Abseits von Rändern wurde, wie auch in [120] theoretisch erwartet, noch keine Polarisationsabhängigkeit des G-Peaks beobachtet. Eine Ausnahme bildet lediglich das im Abschnitt 2.7.7 beschriebene verspannte Graphen.

2.7.4. Bestimmung der Lagenanzahl

Der 2D-Peak besteht in SLG aus einer einzigen Lorentz-verbreiterten Kurve. Für BLG setzt sich der 2D-Peak, wie in Abb. 2.29 (a) gezeigt, aus vier einzelnen überlappenden Peaks zusammen. Der Grund dafür liegt in der mit steigender Lagenzahl zunehmenden Anzahl von elektronischen Bändern und der damit wachsenden Anzahl möglicher Phononübergänge [121]. Für BLG gibt es jeweils zwei π - und π^* -Bänder, wodurch die vier in Abb. 2.29 (b) gezeigten Phononübergänge stattfinden können. Der 2D-Peak erlaubt so eine eindeutige Identifikation von SLG gegenüber mehrlagigem Graphen. Aufgrund der Gemeinsamkeiten im Prozessmechanismus ändert auch der D-Peak seine Form mit der Lagenzahl [121, 122].

2.7.5. Unordnung, Defekte und Ränder

Den Ursprung der auf Raman-Spektroskopie basierten Defektanalyse bildet die im Jahr 1970 von Tuinstra und König [123] berichtete Relation zwischen dem Intensitäts-Verhältnis von D- zu G-Peak und der Größe L_A einzelner Kohlenstoff-Kristallite:

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto \frac{1}{L_A} . \quad (2.46)$$

Die nach den beiden Autoren benannte Relation wird seitdem neben der Bestimmung von Kristallitgrößen (z.B. [105, 107]) ebenso zur Charakterisierung verschiedener Kohlenstoffarten verwendet (z.B. [124–126]). Die Relation 2.46 stößt jedoch bei der Beschreibung anderer Defektarten, darunter auch zufällig verteilten Punktdefekten, an ihre Grenzen [106, 127–129]. In diesem Fall bedarf es zur Bestimmung ihres mittleren Abstandes L_D der Relation

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto \frac{1}{L_D^2} . \quad (2.47)$$

Die Verwendung des Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Peak ist dennoch ein gängiges Mittel zur Charakterisierung von Probendefekten. Abhängig von der konkreten Problemstellung muss allerdings die Tuinstra-König-Relation erweitert bzw. angepasst werden, oder eine neue Größe zur quantitativen Erfassung der Defekte eingeführt werden. Ein in den Relationen 2.46 und 2.47 augenscheinlich fehlender Faktor ist die in Abschnitt 2.7.3 beschriebene Abhängigkeit der G-Peak-Intensität von der vierten Potenz der anregenden Wellenlänge. Eine experimentelle Berücksichtigung dieses Sachverhaltes findet sich für die Beschreibung von Kristalliten in [105, 107] und für punktförmige Defekte in [106]. Weitere zu berücksichtigende Aspekte werden in den folgenden kurzen Abschnitten getrennt voneinander betrachtet.

Defektabstände

Die Relationen 2.46 und 2.47 können ungültig sein, wenn einzelne den D-Peak erzeugende Defekte nicht einen bestimmten Mindestabstand zueinander aufweisen. Dies gründet darauf, dass der D-Peak in einem engen Bereich um einen Punktdefekt oder einen Rand erzeugt wird (blau markierte Bereiche in Abb. 2.30 (a,b)). Liegen beispielsweise, wie in Abb. 2.30 (a) gezeigt, zwei Defekte weit voneinander entfernt, so erzeugen Phononen unabhängig voneinander in beiden blau markierten Ringen den D-Peak. Die aus beiden Defekten zusammengesetzte D-Peak-Intensität bildet sich in diesem Fall durch einfache Addition der Einzelintensitäten. Liegen jedoch die beiden Defekte so nahe beieinander wie in Abb. 2.30 (b), dass die blauen den D-Peak erzeugenden Bereiche überlappen, so summieren sich die Einzelintensitäten nicht trivial zu einer Gesamtintensität. Statt mit

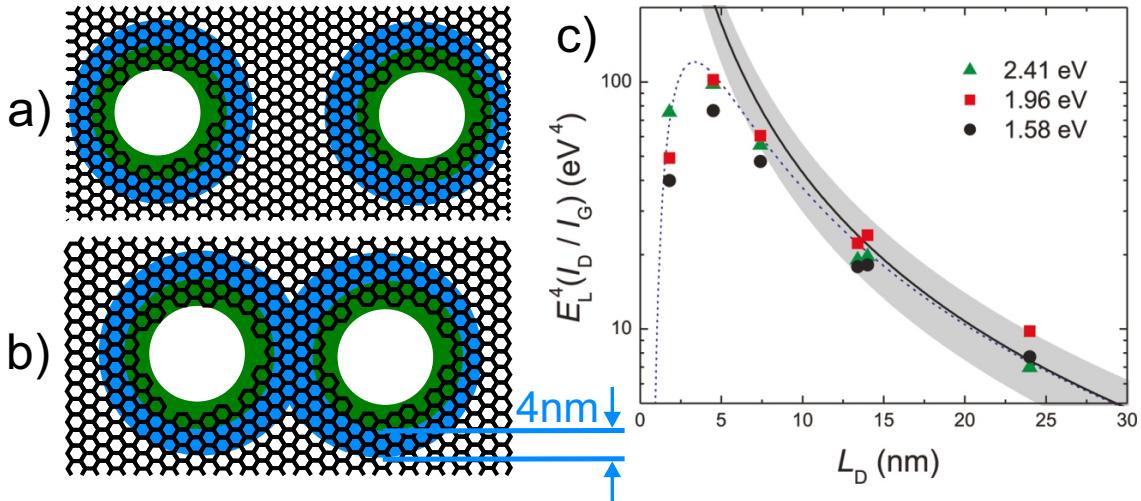


Abbildung 2.30: (a) Die grünen Bereiche zeigen an, wo das Kristallgitter zerstört bzw. ungeordnet ist. Im blau markierten Bereich, der aktivierten Zone [127], treten die den D-Peak erzeugenden Phononen auf. Die Intensitäten addieren sich für ausreichend entfernte Defekte wie in (a), nicht jedoch für kurze Abstände wie in (b). (c) Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ kombiniert mit der anregenden Photonenenergie E_L^4 für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Dichten an Punktdefekten. Die blau gestrichelte und die schwarze Linie stellen Berechnungen dar, die schattierte Zone markiert die Fehlergrenze. Grafik (c) aus [106].

sinkendem Defektabstand zu steigen, nimmt in diesem Fall das Intensitäts-Verhältnis von D- zu G-Peak ab (s. Abb. 2.30(c), Graph im Bereich $L_D < 5\text{nm}$). Der Quotient $I(D)/I(G)$ weist ein Maximum für den Wert von L_D auf, der die räumliche Ausdehnung der D-Peak aktiven Zone wiedergibt. Während die Daten in Abb. 2.30(c) an Proben mit Punktdefekten gesammelt wurden, berichten Ryu *et al.* [130] ein ähnliches Ergebnis für GNRs mit verschiedenen breiten Stromkanälen. Neben dieser Methode tritt die Ausdehnung des D-Peak erzeugenden Bereiches auch bei Raster-Scans an Rändern in Erscheinung, jedoch ist es schwierig diesen Effekt von der wesentlich größeren räumlichen Ausdehnung des auf die Probe treffenden Laserstrahls zu trennen [114, 122, 130–132]. Das Problem kann durch eine Fourier-Faltung zwischen dem D-Peak Bereich und einer gaußschen Intensitätsverteilung des Laserstrahlprofils gelöst werden [122, 132].

Ein Großteil der experimentell bestimmten Breiten der D-Peak aktiven Zone [106, 122, 127–130, 132, 133] liegt nahe an der theoretisch erwarteten Ausdehnung von $\ell_{ph} \approx 4\text{ nm}$ [108, 114]. Der Wert ergibt sich aus der Betrachtung, dass einer der in den Doppelresonanzprozess involvierten Zustände nur virtuell ist. Die Phononenergie von $\hbar\omega_{ph} \approx 0,17\text{ eV}$ kann daher als die Energieunschärfe des Prozesses betrachtet werden. Mit dieser ergibt sich aus der Unschärferelation die Lebensdauer des Elektron-Loch-Paares von $1/\omega_{ph} \approx 3,9\text{ fs}$. In dieser Zeit kann ein mit der Fermi-Geschwindigkeit $v_F \approx 10^6\text{ m/s}$ propagierender Ladungsträger eine Distanz von etwa $\ell_{ph} = v_F/\omega_{ph} \approx 4\text{ nm}$ zurücklegen.

Zigzag- und Armchair-Ränder

Der auf Intervalley-Streuprozessen basierende D-Peak benötigt aus Symmetriegründen für seine Aktivierung Armchair-Kanten (s. Abb. 2.9). Die Begründung liegt darin, dass ein elastischer Streuprozess senkrecht zu einer Kante erfolgen muss. Auf Seite 19 wurde eine für Ladungsträgertransport und Raman-Spektroskopie gültige Begründung angeführt, warum elastische Streuprozesse senkrecht zu Rändern auftreten müssen. Neben dieser existiert dafür eine weitere Argumentation, die jedoch ausschließlich auf Raman-Spektroskopie anwendbar ist [99, 108, 114]. Den Ausgangspunkt stellt die Energie $\hbar\omega_L = 2,33 \text{ eV}$ (für $\lambda_L = 532 \text{ nm}$) der anregenden Photonen dar, wodurch das Elektron und Loch jeweils die Energie $\varepsilon = \hbar\omega_L/2 = 1,17 \text{ eV}$ erhalten. Dadurch definiert sich die Wellenlänge der Elektronen von $\hbar v_F / \varepsilon \approx 0,6 \text{ nm}$, die wesentlich kürzer als die räumliche Ausdehnung $\ell_{ph} \approx 4 \text{ nm}$ der D-Peak aktiven Zone ist. Das Problem kann somit als quasi-klassisch angesehen und näherungsweise im Bild geometrischer Optik betrachtet werden [99, 108]: Die Bewegungsrichtung des Elektrons muss senkrecht zu einem translationsinvarianten Rand verlaufen, damit es senkrecht dazu streuen kann, seine Bewegungsrichtung invertiert und schließlich mit dem Loch rekombinieren kann. Fällt das Elektron schief auf eine translationsinvariante Kante, so kann es hingegen nicht mit dem Loch rekombinieren.

Cançado *et al.* [51] berichteten unterschiedliche D-Peak-Intensitäten an verschieden zueinander orientierten Stufenkanten von HOPG. Ein Vergleich mit hochauflösenden Aufnahmen an einem Rastertunnelmikroskop erlaubte die Zuweisung der niedrigen D-Peak-Intensität zur Zigzag-Kante und der hohen D-Peak-Intensität zur Armchair-Kante. You *et al.* [131] und Cong *et al.* [116] berichteten Experimente zur Abhängigkeit der D-Peak-Intensität von der Orientierung natürlicher Bruchkanten von Graphen, jedoch ohne Kenntnis der Kantenorientierung aus rastersondenmikroskopischen Aufnahmen. Eine Diskussion zu Raman-Spektren an speziell präparierten Rändern findet auf Seite 61 und in Kapitel 3 statt.

2.7.6. Ladungsträgerdichte und -sorte

Die Positionen des G-, D- und 2D-Peaks geben Aufschluss über die Ladungsträgerdichte und Dotierungsart einer Probe (s. Abb. 2.31). Verantwortlich für die Frequenzverschiebungen der Peaks ist die auf Seite 45 erläuterte Kohn-Anomalie: Die Phononfrequenzen sind für die TO-Mode am K-Punkt und die LO-Mode am Γ -Punkt abgesenkt, da das Elektronengas die Schwingungen der Ionenrümpfe abschirmt. Wird die Fermi-Energie von Null verschoben, so tritt beispielsweise die den G-Peak beeinflussende Kohn-Anomalie nicht weiter bei $q \propto 2k_F = 0$ auf, sondern bei $q \propto 2k_F = 2\sqrt{n\pi}$. Das bedeutet, dass die Kohn-Anomalie mit zunehmender Dotierung vom Γ - und K-Punkt wegschiebt. Da der G-Peak jedoch weiterhin den Phononen am Γ -Punkt entspricht und der D- sowie 2D-Peak Phononen am K-Punkt, verändert sich deren Schwingungsfrequenz bei zunehmender Dotierung (s. Abb. 2.31 (b & c)) [102, 134–136, 138]. Während der G-Peak unabhängig von

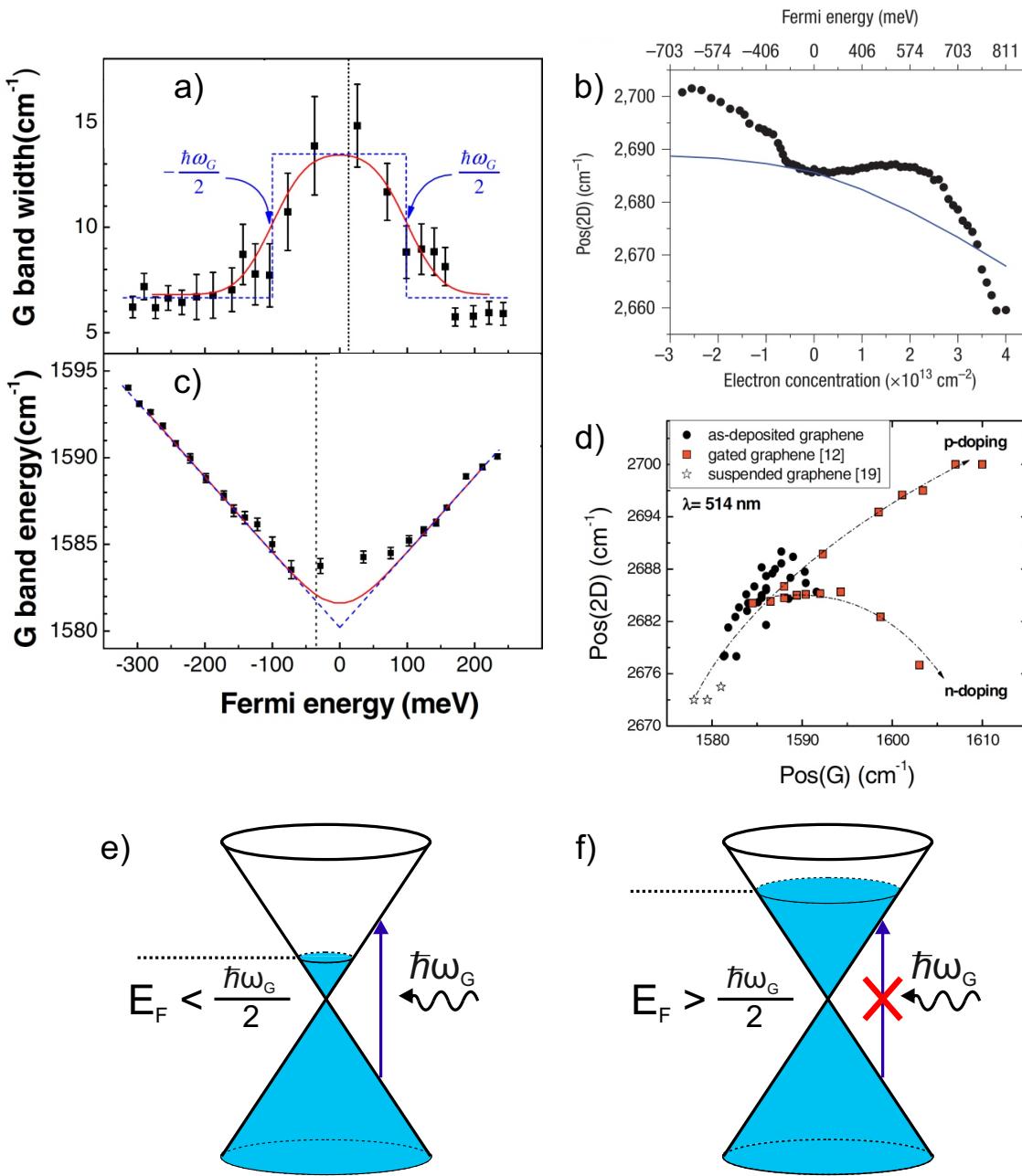


Abbildung 2.31: (a) Die Halbwertsbreite des G-Peaks sinkt bei höherer Dotierung. Die blaue und rote Linie entsprechen Berechnungen ohne bzw. mit Ladungsträgerinhomogenität [134], die schwarzen Punkte stellen experimentelle Daten dar. (b) Verschiebung des 2D-Peaks unter Variation der Dotierung. (c) Mit zunehmender Dotierung schiebt der G-Peak zu höheren Wellenzahlen. (d) Auftragung von 2D- gegen G-Peak-Position für verschiedene Probenarten, Ladungsträgerarten und -dichten. (e,f) Landau-Dämpfung in SLG: Ein Phonon (oszillierende Linie) kann ausschließlich dann ein Elektron-Loch-Paar erzeugen (dunkelblauer Pfeil), wenn die halbe Phononenergie größer ist als die Fermi-Energie (gepunktete Linie). Grafiken (a,c) aus [135], Grafik (b) aus [136], und Grafik (d) aus [137]. Die Grafiken (e,f) sind Quelle [100] nachempfunden.

der Art der Dotierung mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu höheren Wellenzahlen schiebt (s. Abb. 2.31 (c)) [102, 134, 135, 138], trifft dies für den 2D-Peak nur im Lochregime zu (s. Abb. 2.31 (b)) [136]. Für n-Dotierung schiebt der 2D-Peak zwar für kleine Ladungsträgerdichten ebenfalls zu höheren Wellenzahlen, jedoch bei weiter ansteigender Dotierung zu niedrigeren Frequenzen. Ohne exakte Kenntnis der Ladungsträgerdichte kann somit die in Abb. 2.31 (d) gezeigte Auftragung der 2D-Peak Position gegen die des G-Peaks Auskunft über die Art der Dotierung geben [13, 137].

Neben der Wellenzahlverschiebung erfährt der G-Peak noch eine weitere Veränderung in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte. Aufgrund der Landau-Dämpfung ist die Halbwertsbreite bei geringer Dotierung erhöht. Die Dämpfung tritt auf, wenn ein G-Peak-Phonon in ein Elektron-Loch-Paar zerfällt (s. Abb. 2.31 (e)) [135, 138]. Der Effekt ist jedoch unterbunden, wenn die Ladungsträgerdichte einen bestimmten Schwellwert überschreitet: Ist die Fermi-Energie E_F größer als die halbe Phononenergie $\hbar\omega_G/2 \approx 100 \text{ meV}$, so kann aufgrund des Pauli-Prinzips kein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden (s. Abb. 2.31 (f)) [135]. Aufgrund dessen fällt die in Abb. 2.31 (a) dargestellte Halbwertsbreite bei der Schwelle der Fermi-Energie von circa 14 cm^{-1} auf circa 7 cm^{-1} ab. Theoretisch würde der Übergang zwar als stufenförmig erwartet werden (blaue unterbrochene Linie in Abb. 2.31 (a)), Yan *et al.* [135] erklären die Abweichung der experimentellen Daten allerdings durch die inhomogene Ladungsträgerdichte am Ladungsträgerneutralitätspunkt. Die rote Linie in Abb. 2.31 (a) entspricht einer Berechnung der Kurvenform für eine Variation der Ladungsträgerdichte um $\Delta n \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

2.7.7. Aufspaltung und Verschiebung des G-Peaks

In Carbon Nanotubes führen deren Krümmung sowie das Ladungsträger-Confinement zu Veränderungen in der Phononendispersion [139]. Ein Aspekt darunter ist die Aufhebung der Entartung von LO- und TO-Mode am Γ -Punkt, wodurch der G-Peak in der Regel in zwei überlappende Moden aufspaltet. In Graphen wurde dieses Phänomen hingegen nur selten beobachtet. Einzelne Experimente an Graphen werden hier in ihren wesentlichen Merkmalen beschrieben, um die Hintergründe der Aufspaltung zu beleuchten. Zusätzlich zur eigentlichen Aufspaltung gibt es auch Mechanismen, welche die Position des G-Peaks verschieben können. Diese an Armchair- und Zigzag-Kanten unterschiedlichen Effekte werden ebenfalls in Grundzügen besprochen. Diskutiert werden in diesem Abschnitt zunächst von Graphen-Rändern entkoppelte Experimente, bei denen eine G-Peak-Aufspaltung im Flocken-Zentrum auftritt. Anschließend wird auf Aspekte eingegangen, die im Zusammenhang mit Rändern und GNRs stehen.

G-Peak-Aufspaltung in verspanntem Graphen und BLG

Unabhängig von den Rändern wurde eine G-Peak-Aufspaltung an zwei verschiedenen Probentypen beobachtet: BLG [141] und verspanntes Graphen [140, 142]. In BLG wurde das Auftreten von zwei nahe zueinander gelegenen Peaks mit der Erzeugung von Inter-

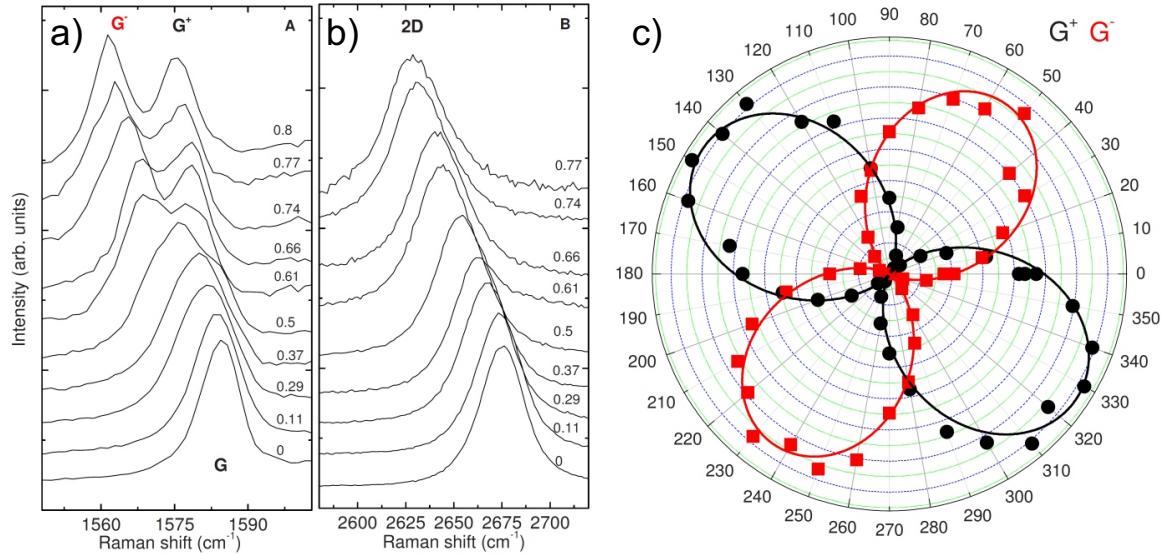


Abbildung 2.32: (a) G^- bzw. G^+ - und G^+ - Peak bei verschiedenen Verspannungsstärken (von unten nach oben zunehmend, Angabe in Prozent). Mit zunehmender Verspannung steigt die Intensität der in Verspannungsrichtung polarisierten G^- - Mode. Sowohl die G -Peaks in (a) als auch der 2D-Peak in (b) weisen eine mit steigender Verspannung zunehmende Rotverschiebung auf. (c) Aufgetragen sind die Intensitäten der beiden G -Peaks gegenüber dem Winkel θ_{in} zwischen der Verspannungsrichtung und der Polarisation des einfallenden Lichtes. Das von der Probe emittierte Licht wird nach Durchgang eines parallel zur Ver- spannungsrichtung orientierten Polarisators detektiert ($\theta_{out} = 0$). Die schwarzen Punkte und roten Quadrate geben gemessene Intensitäten für den G^+ - bzw. G^- - Peak dar, die Linien in den entsprechenden Farben sind Fitkurven gemäß $I_{G^-} \propto \sin^2(\theta_{in} + 34^\circ)$ bzw. $I_{G^+} \propto \cos^2(\theta_{in} + 34^\circ)$. Grafiken aus [140].

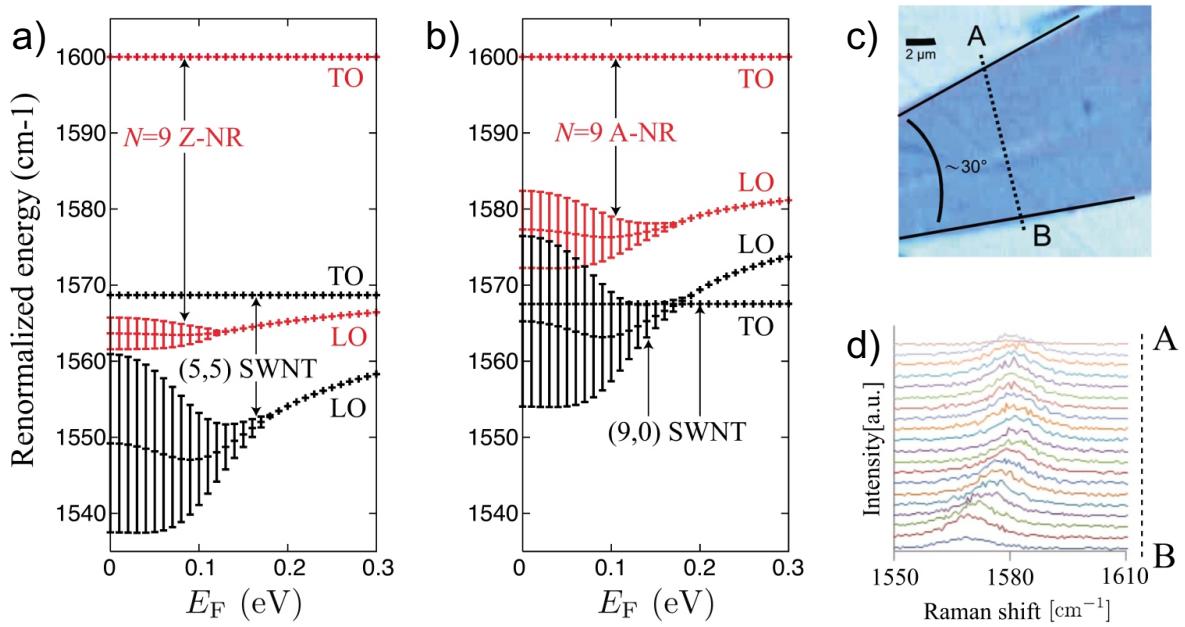


Abbildung 2.33: Renormierte Frequenzen der LO- und TO-Moden in Abhängigkeit von der Fermi-Energie für ZGNRs (a) bzw. AGNRs (b). Aktiv darunter sind lediglich die TO-Mode in ZGNRs sowie die LO-Mode in AGNRs. Des Weiteren sind in den Grafiken (a) und (b) die Phononfrequenzen für Single Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) mit jeweils zu den GNRs ähnlichen elektronischen Bandstruktur enthalten. (c) Lichtmikroskopische Aufnahme einer ca. fünf Lagen dicken Graphen-Flocke (dunkle Fläche) auf 300 nm SiO₂. Die beiden Ränder schließen einen Winkel von ca. 30° ein. (d) Raman-Spektren entlang der gepunkteten Linie in (c). Entsprechend der aktiven Moden kann Kante A als die Zigzag-Kante mit der TO-Mode, und Kante B als Armchair-Kante mit der LO-Mode identifiziert werden. Grafiken aus [119].

und Intraband Übergängen aus den G-Peak Phononen erklärt. In verspanntem Graphen treten zwei senkrecht zueinander orientierte G-Peak-Moden auf, von denen eine (G⁻ in Abb. 2.32) entlang der Verspannungsrichtung orientiert ist. Die Intensität der G⁻-Mode steigt mit zunehmender Verspannung (s. Abb. 2.32 (a)) und schiebt, ebenso wie der 2D-Peak sowie die senkrecht zur Verspannungsrichtung polarisierte G⁺-Mode, zu niedrigeren Wellenzahlen (s. Abb. 2.32 (a & b)). Der 2D-Peak ist dabei nicht aufgespalten. Wird die Probe mit linear polarisiertem Licht angeregt, so variieren die Intensitäten der beiden separaten G-Peaks unter Rotation der Polarisationsrichtung mit einer Winkelverschiebung $\pi/2$ zueinander (s. Abb. 2.32 (c)).

G-Peak-Aufspaltung an Graphen-Rändern

Berechnungen von Sasaki *et al.* [119] zu renormierten Phononfrequenzen an GNRs liefern für die LO-Mode unterschiedliche Ergebnisse an AGNRs und ZGNRs (s. Abb. 2.33 (a)

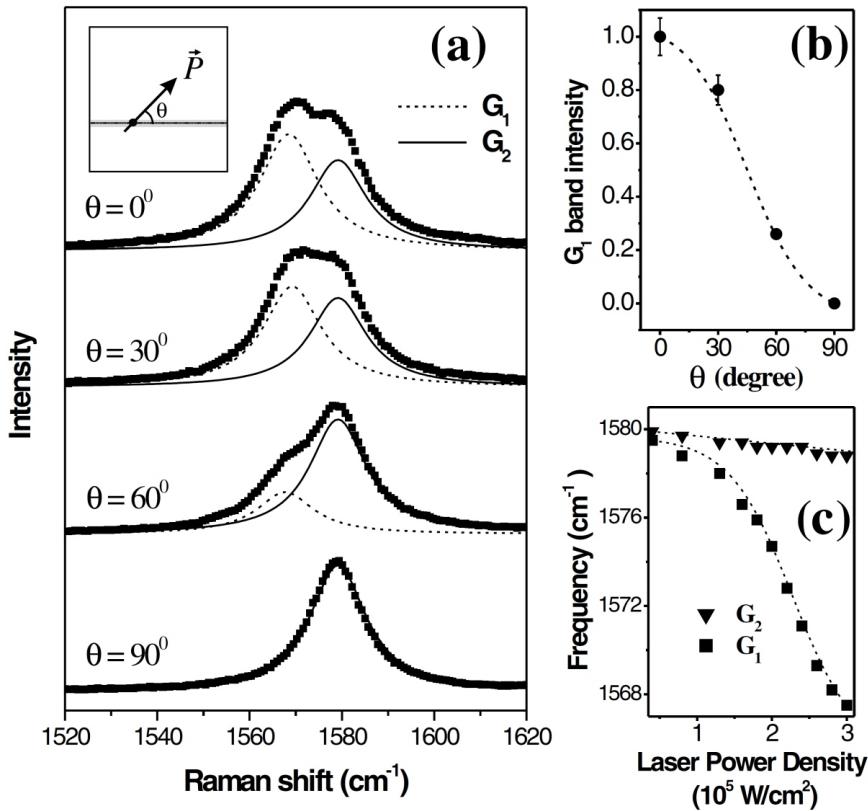


Abbildung 2.34: Aufspaltung des G-Peaks eines Single-layer-GNRs unbekannter kristallographischer Orientierung auf einem HOPG-Substrat. (a) Spektren mit Lorentz-Fits unter Drehung der linearen Polarisation der einfallenden Strahlung. (b) Intensität der Komponente G_1 bei Drehung der linearen Polarisation. (c) Mit steigender Anregungsintensität weist v.a. die mit dem GNR verbundene Mode G_1 eine zunehmende Rotverschiebung auf. Grafik aus [143].

& b)). Des Weiteren zeigten ihre Symmetriebetrachtungen, dass nicht LO- sowie TO-Moden in AGNRs und ZGNRs Raman-aktiv sind: In ZGNRs ist nur die TO-Mode aktiv, in AGNRs nur die LO-Mode. Die theoretischen Betrachtungen wurden durch Experimente an einer Graphen-Multilage untermauert (s. Abb. 2.33 (c & d)). Die Graphen-Flocke besaß zwei Ränder, die einen Winkel von 30° einschlossen, und bei denen der G-Peak bei verschiedenen Wellenzahlen auftrat. Die Kante mit dem blauverschobenen G-Peak wurde somit als die Zigzag-Kante mit der Raman-aktiven TO-Mode identifiziert (Kante A in Abb. 2.33 (c & d)), die Kante mit dem rotverschobenen G-Peak als die Armchair-Kante mit der LO-Mode (Kante B in Abb. 2.33 (c & d)). Experimente von Cong *et al.* [116] zu D- und G-Peak-Intensitäten sowie Frequenzverschiebungen bestätigten die Ergebnisse von Sasaki *et al.* [119].

Experimente von Cançado *et al.* [143] an Single-layer-GNRs unbekannter kristallographischer Orientierung auf einem HOPG-Substrat zeigten einen gespaltenen G-Peak (s. Abb. 2.34), dessen eine Komponente mit dem GNR selbst und die andere mit dem HOPG-

Substrat verbunden wurde. Die Grundlage für die Argumentation lag in der Orientierungsabhängigkeit der beiden Peak-Intensitäten von der linearen Polarisation der einfalldenden Strahlung. Während eine Komponente (G_2) das typisch isotrope Verhalten des G-Peaks auf Graphit zeigte (s. Abb. 2.34 (a) und auch die Diskussion auf Seite 52), war die andere Komponente (G_1) nur bei parallel zum GNR orientierter Polarisation stark ausgeprägt. Bei senkrecht zum GNR orientierter Polarisation fiel die Intensität auf Null (s. Abb. 2.34 (a & b)). Unterstützt wurde diese These zudem durch die Diskussion der in Abb. 2.34 (c) dargestellten Frequenzverschiebung unter Variation der Anregungsintensität. Während die mit dem Substrat verbundene Komponente G_2 nur eine geringfügige Rotverschiebung aufweist, ist der Effekt erheblich stärker für die mit dem GNR verbundene Mode G_1 ausgeprägt. Die Autoren argumentierten, dass die Rotverschiebung durch das Aufheizen entsteht, jedoch bei G_2 aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Substrates nur geringfügig in Erscheinung tritt. Für den GNR hingegen ist die Wärmedissipation weniger effizient, wodurch der Heizeffekt und die Rotverschiebung bei G_1 stärker in Erscheinung treten.

Yang *et al.* [144] beobachteten ebenfalls einen aufgespaltenen G-Peak an mit Wasserstoff-Plasma kristallographisch anisotrop geätzten Single-layer- und Bilayer-ZGNRs. Eine Serie von Raman-Spektren zeigte, dass mit sinkender Breite des ZGNRs die blauverschobene Mode an Intensität verlor und die Intensität der rotverschobenen Mode anstieg (s. Abb. 2.35 (a)). Die Autoren erklärten die bei 1583 cm^{-1} auftretende Mode durch eine Rotverschiebung des G-Peaks aufgrund des an ZGNRs auftretenden elektronischen Randzustandes. Die Mode bei 1594 cm^{-1} wurde mit dem zentralen Steg des ZGNRs verbunden. Die Autoren beobachteten auch, dass die Intensitäten beider Moden dem gleichen Trend folgten, wenn die lineare Polarisation der anregenden Strahlung rotiert wurde (s. Abb. 2.35 (b)).

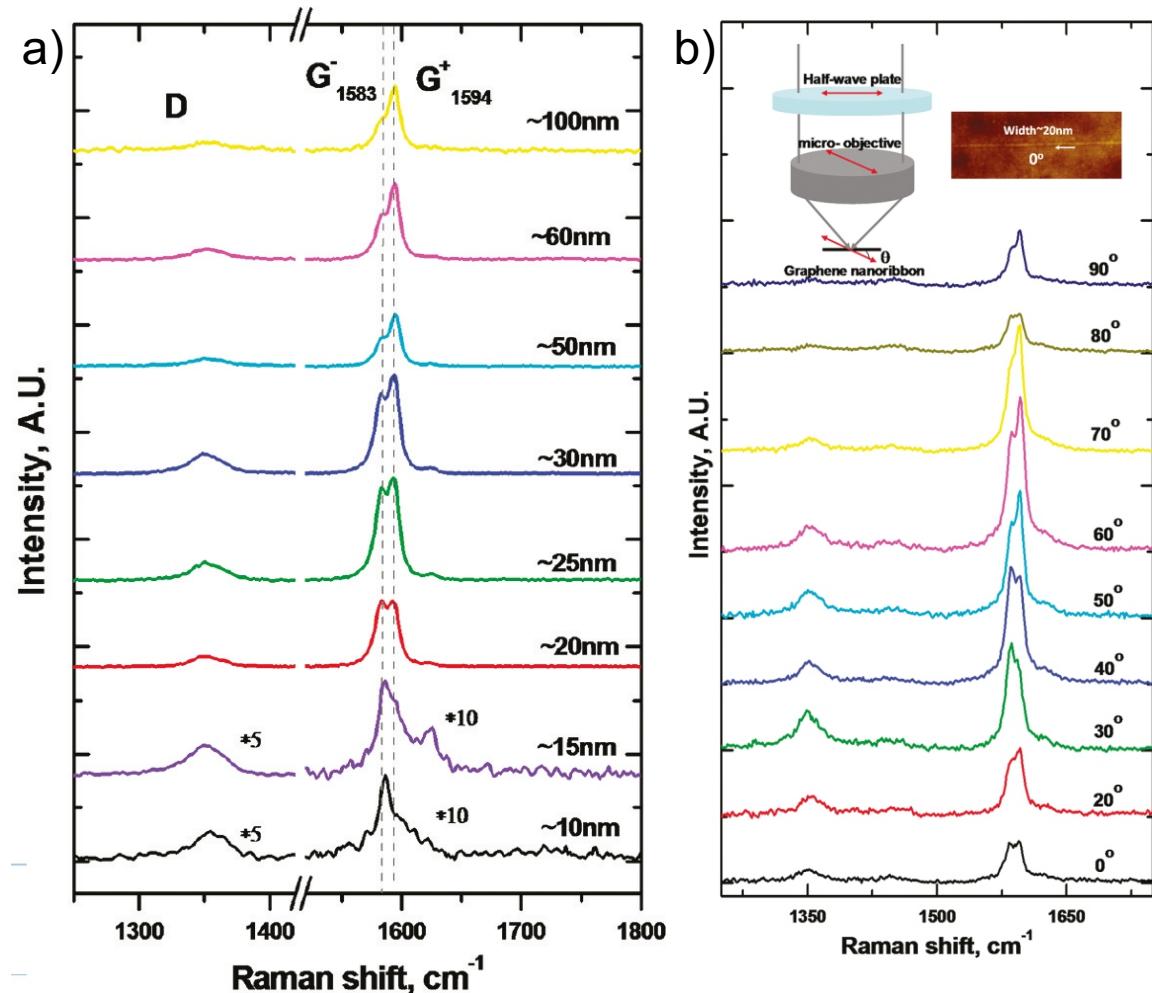


Abbildung 2.35: Raman-Spektren an mit H_2 -Plasma anisotrop geätzten SLG- und BLG-ZGNRs (Lagenzahl in der Quelle nicht exakt für jedes Spektrum indiziert). (a) Mit abnehmender Breite sinkt die Intensität der Mode bei 1594 cm^{-1} und steigt die Intensität der Mode bei 1583 cm^{-1} . (b) Die Intensitäten beider G-Peak-Moden folgen unter Rotation der linearen Polarisation der einfallenden Strahlung dem gleichen Trend. Grafiken aus [144].

3. Methoden zur Präparation kristallographisch definierter Graphen-Ränder

Die Untersuchung kristallographisch definierter Graphen-Ränder erfordert deren Präparation mit atomarer Präzision. Die im Abschnitt 2.2 erläuterten STM-Untersuchungen (Scanning Tunneling Microscopy) zum elektronischen Randzustand konnten zwar an nur wenigen Nanometer langen Kantenbereichen realisiert werden, jedoch erfordern die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken längere, exakt definierte Ränder. Der Größenordnungsbereich lithographisch definierter Probenstrukturen für Transportmessungen beginnt bei wenigen Hundert Nanometern und wird nach oben durch die Größe der Graphenprobe eingeschränkt. Bei Raman-Untersuchungen erfasst ein einzelnes Spektrum die Information von einem Probenbereich in der Größe des Laserspots. Dessen Durchmesser ist durch die anregende Wellenlänge bestimmt. Bei dem häufig verwendeten sichtbaren Spektralbereich sind dies ebenso mehrere Hundert Nanometer, größere Probenbereiche können jedoch durch Aufzeichnen mehrerer Spektren in einem Rastermuster untersucht werden.

Die auf der Belichtung und Entwicklung von Polymer-Lacken basierenden Lithographieverfahren genügen nicht zur Definition kristallographischer Graphen-Ränder, da sie keine atomare Präzision gewährleisten. Die Kantenpräparation erfordert daher neue Methoden, und dieser Abschnitt soll dazu dienen, einen Überblick über die bestehenden Technologien zu vermitteln. Unter den Methoden gibt es zwei verschiedene Ansätze: Bei top-down Prozessen werden von einer vorhandenen Graphen-Schicht an den notwendigen Stellen Atome entfernt werden, bei bottom-up Prozessen entstehen Proben mit spezifischer Terminierung durch Wachstum oder Synthese.

3.1. Bottom-up Prozesse

Im Jahr 2010 berichteten Cai *et al.* [145] über die Synthese von GNRs aus verschiedenen Precursor-Monomeren. Entsprechend des gewählten Monomers konnten GNRs unterschiedlicher Struktur synthetisiert werden, darunter auch geradlinige, mehrere zehn Nanometer lange AGNRs. STM-Untersuchungen dieser auf Gold- und Silber-Oberflächen synthetisierten AGNRs deuteten nicht auf vorhandene Kantenrauigkeiten hin.

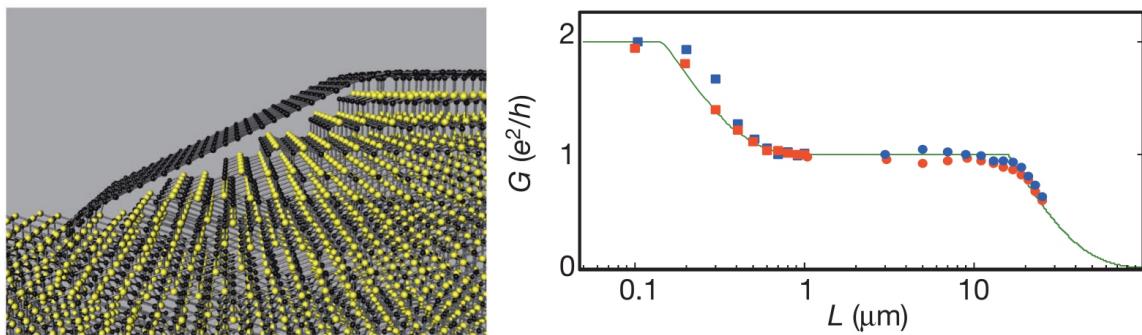


Abbildung 3.1: Die linke Grafik zeigt in gelb-schwarzer Farbkombination einen SiC-Kristall mit einem Graben, auf dessen Seitenkante Graphen (nur schwarz) epitaktisch gewachsen wurde. Die rechte Grafik zeigt mit Messspitzen an einem ZGNR bestimmte Leitwerte in Abhängigkeit vom Spaltenabstand. Die roten bzw. blauen Datenpunkte beziehen sich auf Zwei- bzw. Vier-Punkt-Messanordnung. Die grüne Linie ist eine Fitkurve. Grafiken aus [8].

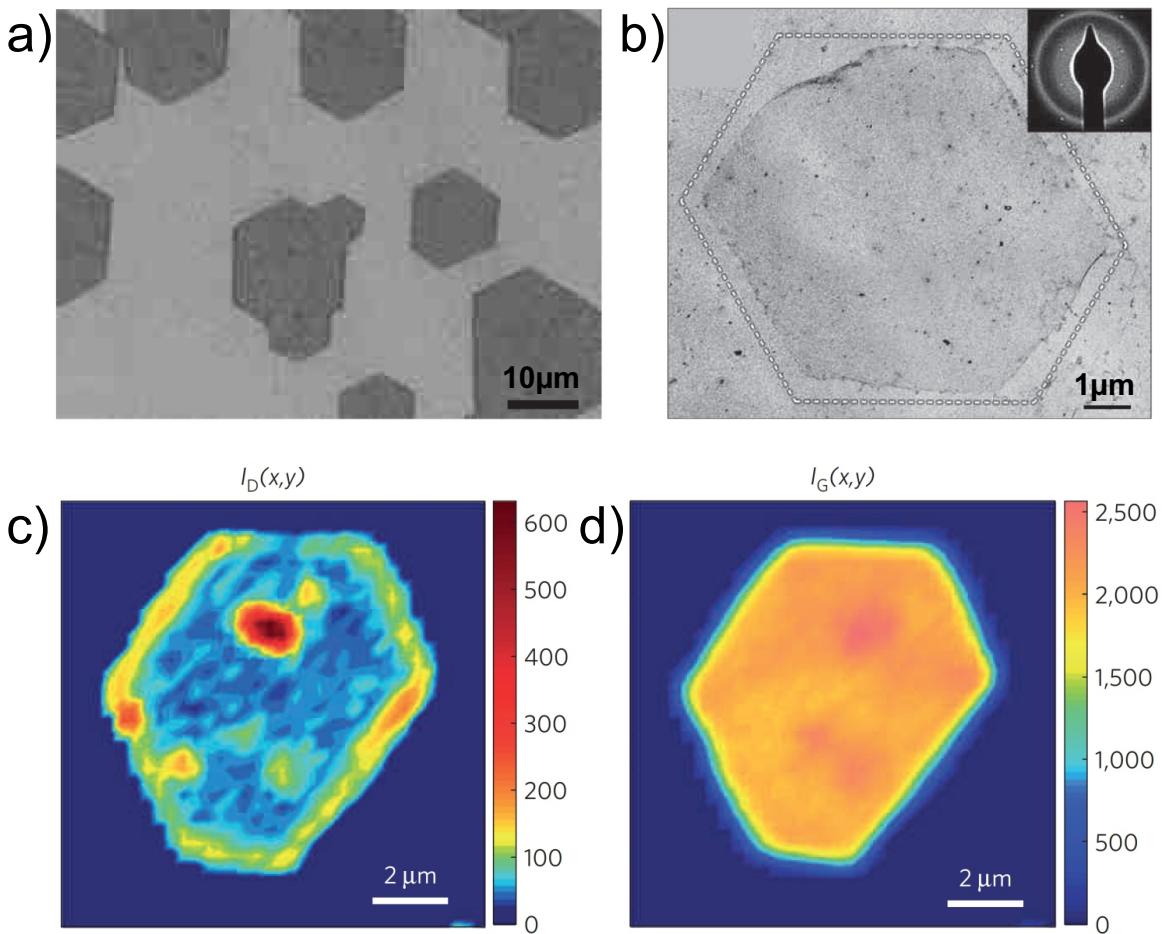


Abbildung 3.2: (a) REM-Aufnahme von hexagonalen Graphen-Flocken auf einer Cu-Oberfläche. (b) Auf ein TEM-Gitter transferierte hexagonale Flocke. (c) Raman-Scan zur D-Peak-Intensität einer auf SiO_2 transferierten Flocke. (d) Raman-Scan zur G-Peak-Intensität der gleichen Flocke. Grafiken aus [146].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Strukturen mit definierter Kantenorientierung ist das epitaktische Wachstum von Graphen auf vorstrukturierten SiC-Oberflächen [147]. Werden in das SiC entlang bestimmter kristallographischer Richtung Gräben geätzt, so entsteht bei anschließendem epitaktischen Wachstum das Graphen, wie in Abb. 3.1 (a) gezeigt, auch an den Seitenkanten dieser Gräben. Baringhaus *et al.* [8] zeigten mit STM-Aufnahmen, dass die an den Kanten entstandenen GNRs eine Zigzag-Terminierung geringerer Rauigkeit aufweisen. Transportmessungen in [8] wurden unter anderem mit Hilfe von Messspitzen durchgeführt, die in einem kombinierten Rasterelektronenmikroskop auf der Probe platziert wurden. Dabei wurde ballistischer Transport in zwei verschiedenen Kanälen beobachtet (s. Abb. 3.1 (b)): Ein Kanal gewährleistete den ballistischen Ladungsträgertransport über eine Länge von circa 160 nm, der andere Kanal über eine Länge von etwa 16 µm. Des Weiteren interpretierten die Autoren unter Veränderung der Ladungsträgerdichte gesammelte Transportdaten als Hinweis auf ein metallisches Subband.

Wird Graphen mit Hilfe von CVD-Wachstum auf Metalloberflächen abgeschieden (z.B. Kupfer), so weisen die entstandenen Kristalle meist von den Prozessparametern abhängige, charakteristische Strukturen auf. Eine dieser Kristallformen ist hexagonal (u.a. in [146, 148–152]) und in einer REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) in Abb. 3.2 (a) dargestellt. Yu *et al.* [146] zeigten in STM-Aufnahmen, dass die Kanten der hexagonalen Flocken vorwiegend parallel zur Zigzag-Richtung des Graphens verlaufen. Die Durchführung von Transportmessungen erfordert jedoch den Transfer des Graphen von den metallischen Wachstumsoberflächen auf isolierende Oberflächen. Dies ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, da der Transferprozess erstens Verschmutzungen auf den Flocken hinterlassen kann, und sich zweitens die Ränder dabei verändern können. In Abb. 3.2 (b) ist eine TEM-Aufnahme¹ einer transferierten Flocke zu sehen, deren Ränder sich aufgrund des Transfers aufrollten. Raman-Spektren an auf SiO₂ transferierten Flocken zeigen dementsprechend eine messbare D-Peak-Intensität, wie in den Abbn. 3.2 (c & d) veranschaulicht wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Synthese von GNRs zwar eine viel-versprechende Methode darstellt, derzeit jedoch keine Präparation von Zigzag-Rändern erlaubt. Letzteres ist mit dem epitaktischen Wachstum auf SiC sowie dem CVD-Wachstum auf metallischen Oberflächen zwar möglich, allerdings sind diese Prozesse stark mit dem Substrat verbunden und erlauben daher wenig Flexibilität in der Prozessgestaltung.

3.2. Top-down Prozesse

Bei top-down Prozessen wird häufig die bei Zigzag- und Armchair-Rändern unterschiedliche Bindungsenergie zwischen den an Rändern befindlichen Kohlenstoffatomen genutzt, um diese selektiv zu entfernen und auf diese Weise Ränder mit kristallographisch definierter Orientierung freizulegen. Die beiden Randtypen unterscheiden sich in ihrer thermi-

¹Transmission Electron Microscope

schen Stabilität sowie ihrer chemischen Reaktivität [153, 154], so dass unter bestimmten Bedingungen Kohlenstoffatome an einen der beiden Randtypen nicht mehr stabil gebunden sind, die Bindung an den anderen Rand jedoch noch energetisch günstig ist. Auf diese Weise können die Kohlenstoffatome von einer Randsorte entfernt werden, damit schließlich ein kristallographisch definierter Rand der anderen Sorte entsteht. Anschauliche Experimente zu diesem Aspekt finden sich in [118, 155, 156]. Bei [155, 156] wurde während sukzessiver TEM-Aufnahmen den Randatomen Energie zugeführt, bei Girit *et al.* [156] durch Energieübertragung von den bildgebenden Elektronen selbst, bei Jia *et al.* [155] in Form von thermischer Energie aus Joule-Heizung. Die Kohlenstoffatome waren unter beiden experimentellen Bedingungen stärker an die Zigzag-Ränder gebunden, weswegen nur diese nach Eliminierung der Kohlenstoffatome von den Armchair-Segmenten übrig blieben. Begliarbekov *et al.* [118] führten ihren Proben Wärmeenergie durch Bestrahlung mit einem Laserstrahl zu und erfassten die Reinheit der erzeugten Zigzag-Kanten durch Raman-Spektren. Neben Prozessen, welche sich die verschiedenen Bindungsenergien der Kohlenstoffatome zu Nutze machen, existieren auch Methoden, welche in direkter Weise die Ränder freistellen. Dazu zählen mit Rastersondenmikroskopen durchgeführte Lithographieverfahren sowie das Aufschneiden oder Ätzen von CNTs.

3.2.1. Präparationsverfahren ohne Bezug zur Bindungsenergie

GNRs mit geringer Kantenrauigkeit können durch Ätzen von in PMMA-Lack eingebetteten CNTs [158], sowie durch Aufspalten von CNTs mit Hilfe von chemischen Reaktionen [159] oder durch Anwendung von Ultraschall [157] (s. Abb. 3.3 (a-c)) hergestellt werden. Mit Hilfe von Ultraschall gespaltene GNRs zeigten in STM- und STS-Untersuchungen [40] zwar einen elektronischen Randzustand, jedoch waren die untersuchten Proben keine reinen ZGNRs, sondern chirale GNRs: Auf acht Zigzag-Segmenten folgte ein Armchair-Segment (s. Abb. 3.3 (d & e)).

Tapasztó *et al.* [160] berichteten mit der Rastertunnellithographie (STL, Scanning tunneling lithography) eine Methode, bei der zunächst die kristallographische Ausrichtung der Probe mit einem atomar auflösenden STM ermittelt wird, um im Anschluss entlang der gewünschten Richtung mit der Spitze des Mikroskops Gräben in die Probe zu ätzen. Dazu wird während des Verfahrens der Spitze eine hohe Bias-Spannung von 2,4 V zwischen ihr und der Probe angelegt. Magda *et al.* [9] untersuchten auf diese Weise hergestellte ZGNRs auf die Abhängigkeit der Bandlücke von der Breite der Struktur. Während bei Breiten unter 7 nm die Bandlücke zwischen 0,2 eV und 0,3 eV lag, war sie bei breiteren ZGNRs verschwindend klein. Die Autoren verbanden die Bandlücke mit den antiferromagnetisch gekoppelten Rändern von schmalen ZGNRs.

3.2.2. Ätzen durch propagierende Katalysator-Nanoteilchen

Bei einigen der katalytischen Ätzprozesse in [161–164] werden in einer Suspension enthaltene metallische Nanoteilchen auf eine Graphen-Probe aufgetragen, welche anschließend

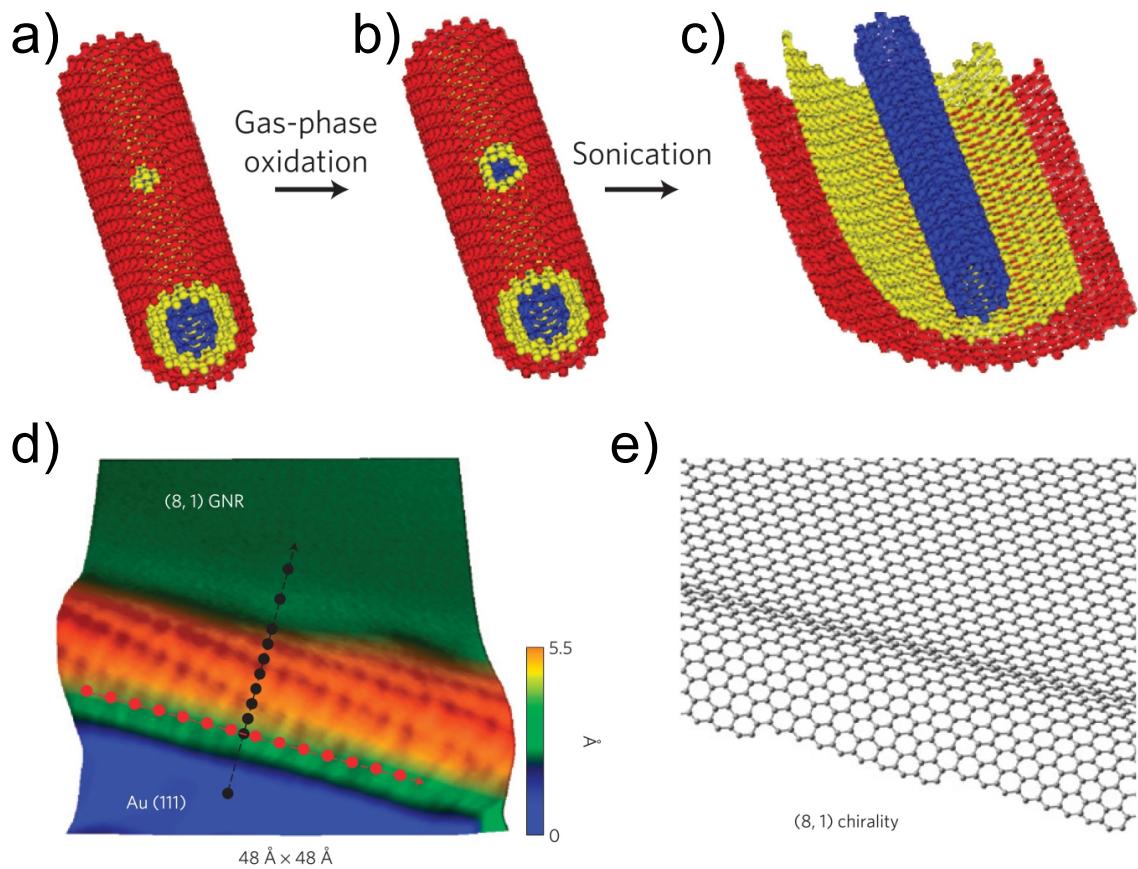


Abbildung 3.3: Bereits existierende Defekte in Multiwall CNTs (MWCNTs) können durch Oxidation ($a \mapsto b$) so weit vergrößert werden, dass bei anschließender Anwendung von Ultraschall ($b \mapsto c$) die MWCNT in einen chiralen GNR aufgespalten wird. (d) STM-Aufnahme eines chiralen GNRs auf einer Gold-Oberfläche und Veranschaulichung zu dessen Struktur in (e). Grafiken aus [40, 157].

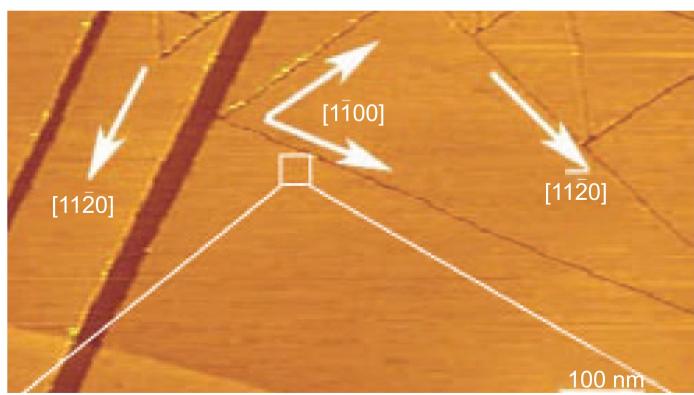


Abbildung 3.4: Durch Katalysatorteilchen geätzte Gräben in HOPG. Die $[11\bar{2}0]$ -Richtung entspricht der Zigzag- und $[1100]$ der Armchair-Orientierung (Richtung mit STM ermittelt). Grafik aus [161].

in einer oxidativen oder reduktiven Atmosphäre auf eine Temperatur um 1000°C erhitzt wird. Die Nanoteilchen katalysieren das Ätzen der Kohlenstoffatome und propagieren dabei aufgrund von Adhäsionskräften innerhalb der Graphenfläche. Dabei hinterlassen die Teilchen Ätzgräben wie die in Abb. 3.4 gezeigten. Diese verlaufen zwar geradlinig, können jedoch auch mit diskreten Richtungsänderungen verbunden sein. Die Änderungswinkel folgen meist einer Verteilung mit häufig auftretenden 30°- und vor allem 60°-Richtungsänderungen. Mikroskopie-Untersuchungen derart behandelter Proben zeigten, dass die Gräben meist in Zigzag- und Armchair-Richtung verlaufen, was die Methode grundsätzlich zur Präparation kristallographisch definierter Ränder qualifiziert. Ein Nachteil der Methode in Bezug auf Transportmessungen ist jedoch die fehlende Positionierbarkeit der Ätzgräben und die damit einhergehende mangelnde Flexibilität im Design von Probenstrukturen.

3.2.3. Reduktives und oxidatives Ätzen in verschiedenen Gasatmosphären

Ätzverfahren unter Verwendung verschiedener reaktiver Atmosphären können in vielfältiger Weise realisiert werden. Eine Übersicht über verschiedene Prozesse wurde bereits im Jahr 2011 in [165] gegeben, weswegen in dieser Arbeit der Fokus verstärkt auf neuere Veröffentlichungen sowie der Vermittlung wesentlicher Grundgedanken gelegt wird.

Ob ein Ätzprozess kristallographisch anisotrop abläuft und dabei Ränder bestimmter kristallographischer Richtung freistellt, oder auch aufgrund mangelnder Vorzugsrichtung kristallographisch isotrop verläuft, hängt sensibel von vielen Prozessparametern ab. Grundsätzlich laufen die in diesem Abschnitt diskutierten Ätzprozesse wie folgt ab: Eine Probe befindet sich in einem Rezipienten, der von verschiedenen Gasen durchströmt und auf eine bestimmte Temperatur geheizt werden kann. Dabei bestimmt die Geometrie des Rezipienten die Gasströmung über die Probe sowie deren eigene Temperatur. Die Reaktionsprodukte werden aus dem Rezipienten abgeführt, so dass sich im Rezipienten ein Gleichgewicht verschiedener Substanzen einstellt. In einem bestimmten Abstand zur Probe können die Prozessgase unter Umständen in ein Plasma verwandelt werden, das jedoch bei Erreichen der Probe zum Teil Rekombinationsprozesse unterlaufen haben kann. Des Weiteren können Gasgemische in Bezug auf die Partialdrücke und Gasflussraten einzelner Komponenten verschieden zusammengesetzt sein. Schließlich ist darauf hinzuweisen, dass nur wenige Atomlagen dickes Graphen während eines Ätzprozesses auf einem Substrat liegen muss, welches wiederum die Reaktivität des Graphens beeinflussen kann oder auch selbst in den Ätzprozess involviert sein kann.

Ein bislang noch nicht diskutierter Aspekt ist, an welchen Stellen der Probe ein Ätzprozess ansetzt. Eine ideale Kontrolle des Ätzprozesses ist nur gewährleistet, wenn dieser an bereits bestehenden Defekten im Kristallgitter ansetzt. Dies sind zum einen die Ränder einer Graphenflocke, Kristallgitterfehler, sowie unter Umständen mit Hilfe von Lithographie und Plasmaätzen erzeugte Defekte. Ist ein Ätzprozess sehr reaktiv, so wird auch die

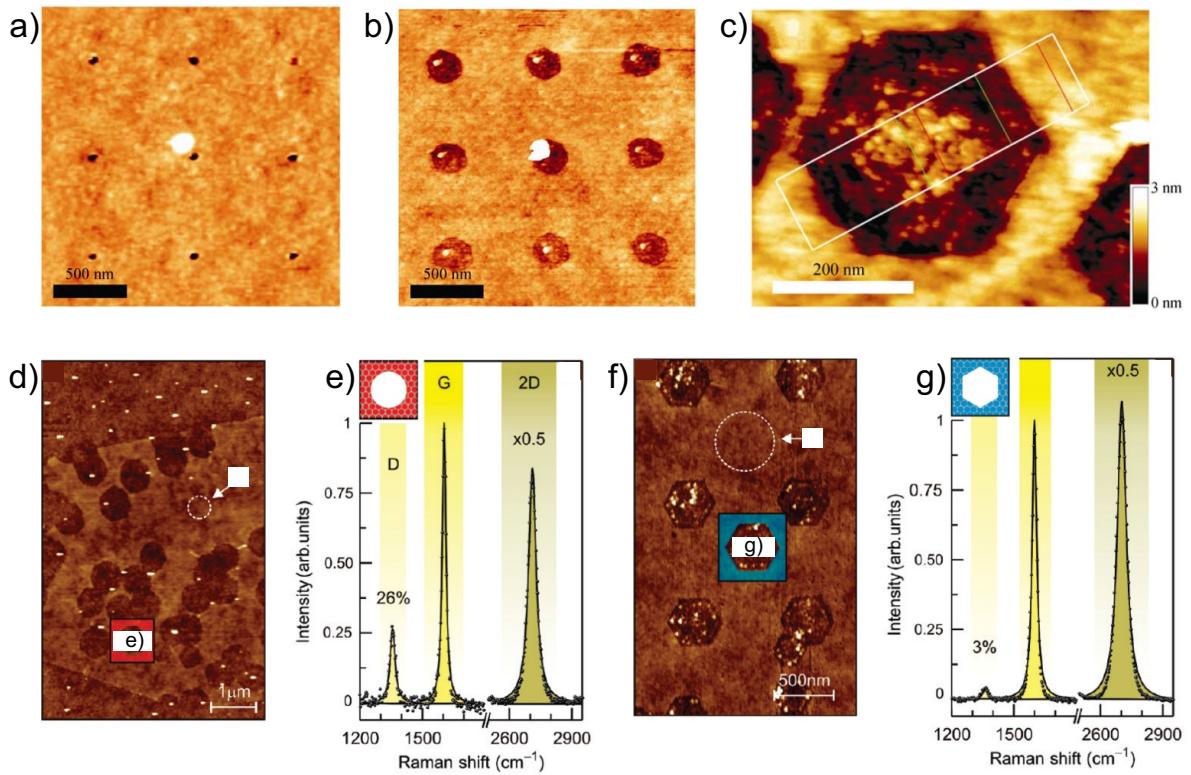


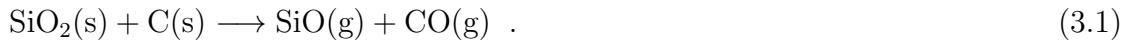
Abbildung 3.5: (a) AFM-Aufnahme von Graphen mit vordefinierten punktförmigen Defekten. (b) Nach dem Ätzprozess ist die Form der Löcher hexagonal. (c) AFM-Scan eines hexagonalen Lochs. (d) AFM-Scan einer Probe mit runden Löchern mit Kennzeichnung der Stelle für das in Grafik (e) abgebildete Raman-Spektrum ($\lambda = 488\text{nm}$). (f) AFM-Scan einer Probe mit sechseckigen Löchern und zugehöriges Spektrum in (g). Grafiken aus [10, 11].

Basisebene des Graphens angegriffen, wodurch lithographisch vordefinierte Probenstrukturen zerstört werden können. Die meisten der in der Literatur berichteten Prozesse betreffen diese Reaktionen der Basisebene und nur wenige verfolgen den Ansatz der Kombination mit einem Lithographie-Schritt. Zu letzteren zählt das von Nemes-Incze *et al.* [10] berichtete Ätzen in Inertatmosphäre sowie die Wasserstoffplasma-basierten Prozesse der Gruppen von H. Dai [166] und G. Zhang [144, 167, 168].

Oxidatives Ätzen in Inertatmosphäre

Um auf die Problematik des Substrates einzugehen wird zunächst ein von Nemes-Incze *et al.* [10] berichteter Ätzprozess in Inertatmosphäre beschrieben. Dabei wurde Graphen auf SiO_2 in einem von Argon-Gas (Reinheit 99,99%) durchströmten Quarz-Rohr auf 700°C erhitzt. Während die Basisebene durch den Prozess unverändert blieb, entwickelten sich aus zuvor punktförmigen Defekten die in Abb. 3.5 (a - c) dargestellten hexagonalen Löcher. Der Ätzprozess wurde durch die Reaktion zwischen dem Graphen und dem oxidierenden Substrat erklärt (die Klammer bei der folgenden Reaktion gibt den Aggregatzustand

an: s=fest, g=gasförmig):



Für den Reaktionsmechanismus sprachen zum einen die Inertatmosphäre, zum anderen die Interpretation von AFM-Scans (Atomic Force Microscopy) wie dem in Abb. 3.5 (c). In der Aufnahme sind die Randzonen des Lochs gegenüber der Lochmitte vertieft und die Autoren deuteten die vertieften kantennahen Zonen durch beim Ätzprozess entferntes SiO_2 . Des Weiteren wurde die Kantenorientierung der Löcher durch Vergleich mit atomar aufgelösten STM-Aufnahmen auf dem Graphen in der Nähe des Lochs identifiziert. Der Vergleich zeigte, dass der aufgetretene Ätzprozess Zigzag-Ränder freilegte. Raman-Untersuchungen von Krauss *et al.* [11] an derart präparierten Proben konnten die hexagonalen Löcher ebenfalls als Zigzag-terminiert identifizieren. Grund dafür war die niedrige D-Peak-Intensität an Proben mit anisotrop geätzten hexagonalen Löchern im Vergleich zu Proben mit runden Löchern ähnlicher Größenordnung (s. Abb. 3.5 (d - g)).

Ätzen mit Sauerstoffgas

Während anisotropes Ätzen von Graphen bereits in Inertatmosphäre sowie mit Wasserstoffgas und -plasma gelang, gibt es noch keine Publikationen dazu für Sauerstoffgas. Dabei muss erwähnt werden, dass hingegen zahlreiche Gruppen das anisotrope Ätzen an der Basisebene von Graphit oder HOPG berichteten, unter anderem [169–175]. Darunter ist hervorzuheben, dass Dobrik *et al.* [175] Graphit anisotrop ätzten, jedoch im Gegensatz zu vielen anderen Gruppen mit dem Ergebnis, dass die Kanten der hexagonalen Ätzlöcher Armchair-terminiert waren. Delehouzé *et al.* [174] gelang es, in ihrer Arbeit den Übergang von anisotropem zu isotropem Ätzen an Graphit zu zeigen. Der entscheidende Parameter dafür war die Temperatur, da die Anisotropie des Ätzprozesses bei 745°C erheblich stärker sichtbar war als bei 780°C. Eine fehlerhafte Wahl der Temperatur kann allerdings nicht erklären, warum nicht auch an Graphen anisotropes Ätzen beobachtet wurde. Liu *et al.* [34] untersuchten die Oxidation bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C und es entstanden stets runde Ätzlöcher. Zwar berichteten Liu *et al.* [34] auch davon, dass die Reaktivität von Graphen mit steigender Anzahl von Lagen stark abnimmt, allerdings unterschieden sich SLG, BLG und TLG nicht in ihrem qualitativen Ätzverhalten. Ein Blick auf die weiteren Prozessparameter in den Arbeiten von Delehouzé *et al.* und Liu *et al.* zeigt einen signifikanten Unterschied bei den Gasdrücken. Während Delehouzé *et al.* [174] mit einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei 1,4 mbar arbeiteten, verwendeten Liu *et al.* [34] ein Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff mit einem O₂-Partialdruck von 470 mbar. Jedoch ist auch darauf hinzuweisen, dass noch viele weitere Prozessparameter den Unterschied zwischen isotropem und anisotropem Ätzen bestimmen könnten.

Eine weitere Arbeit, die sich zwar nicht mit der Anisotropie von Oxidationsreaktionen beschäftigt, jedoch einen anderen bedeutenden Aspekt thematisiert, stammt von Yama-

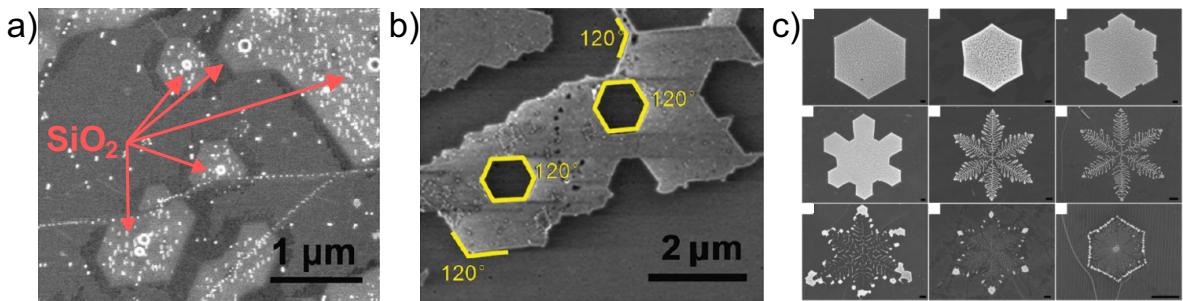


Abbildung 3.6: (a) SEM-Aufnahme von auf Cu mit H₂-Gas anisotrop geätzttem Graphen. Die durch rote Pfeile markierten Partikel interpretierten die Autoren als SiO₂. (b) Probe ähnlich zu (a) nach Transfer auf SiO₂. (c) Durch Variation der Flussraten von Ar und H₂ ergeben sich verschiedene Ätzmuster. Grafiken (a,b) aus [178], Grafik (c) aus [179].

moto *et al.* [176]. Die Autoren untersuchten die Reaktivität von Graphen in Abhängigkeit vom sich darunter befindenden Substrat. Hintergrund dessen war die Frage, ob die Reaktivität von SLG durch dessen Korrugation (s. Abschnitt 2.5) oder von den Ladungsträgerdichtefluktuationen (s. Seite 10) bestimmt wird. Die Wölbung des Graphens könnte unter Umständen den Hybridisierungszustand von sp² nach sp³ verändern, wodurch die Reaktivität steigen könnte. Alternativ könnten ionisierte Störstellen im Substrat lokal die Ladungsträgerdichte so weit verändern, dass die Kohlenstoffatome bevorzugt chemische Bindungen mit Elementen der Atmosphäre eingehen. Zum Vergleich wurde SLG auf SiO₂, auf hBN (Hexagonales Bornitrid) sowie auf Muskovit-Glimmer dem gleichen oxidativen Ätzprozess ausgesetzt. Die höchste Reaktivität besaß das auf SiO₂ befindliche Graphen, gefolgt von dem auf Glimmer. SLG auf hBN-Flocken wurde hingegen nicht oxidiert. Während SLG sowohl auf hBN als auch auf Glimmer wenig korrigiert ist, unterscheiden sich die beiden Substrate in ihren eingeschlossenen Störstellen. Da Graphen auf hBN nur eine geringe Ladungsinhomogenität aufweist [177], schlussfolgerten die Autoren, dass die Kalium-Ionen des Glimmers die Reaktivität des Graphens gefördert hatte.

Wenn auch alle erläuterten Prozesse die Basisebene von Graphen angreifen und somit inkompatibel zu Lithographie-Verfahren sind, so zeigen sie dennoch die Bedeutung der Temperatur sowie des Substrates auf.

Ätzen mit Wasserstoffgas

Ätzprozesse mit Wasserstoffgas erfordern für Graphit eine sehr hohe Ätztemperatur von über 1400°C [180]. Zhang *et al.* [178] konnten die Ätztemperatur jedoch auf 800°C senken, indem sie den Prozess katalysierten. Dazu verwendeten sie CVD-gewachsene Graphen auf Kupfer und ätzten es in einer reinen H₂-Atmosphäre bei 0,67 mbar. Da Graphen auf SiO₂ von diesem Prozess unverändert blieb, folgerten die Autoren, dass das Kupfer den Prozess katalysiert haben müsse. Darüber hinaus beobachteten die Autoren in beinahe jedem der anisotrop geätzten sechseckigen Löcher die in Abb. 3.6 (a) gezeigten

kleinen Teilchen. Diese wurden als SiO₂-Partikel interpretiert, welche von der Quarz-Röhre stammen könnten, in welcher der Ätzprozess durchgeführt wurde. Unterstützt wurde die These durch die Detektion von Silizium und Sauerstoff mit Hilfe von Energie-dispersiver Röntgen-Spektroskopie. Des Weiteren wurde vermutet, dass die SiO₂-Partikel die Kohlenstoff-Bindungen im Graphen aufbrachen und so den Ätzprozess ermöglichten. Nach dem Transfer auf SiO₂ waren die Partikel, wie in Abb. 3.6 (b) zu sehen, nicht mehr vorhanden. Von Geng *et al.* [179] wurden im Gegensatz dazu keine derartigen Partikel bei einem ähnlichen anisotropen Ätzprozess von Graphen auf Kupfer beobachtet. In [179] wurde zwar nicht auf die Thematik der Katalyse eingegangen, allerdings veränderten sich die Ätzmuster von sechseckigen Löchern bis hin zu fraktalen Mustern unter Variation des Verhältnisses von Wasserstoffgas zu Argon-Gas bei stets gleicher Temperatur von circa 1100°C (s. Abb. 3.6 (c)). Während in [178, 179] die Reinheit der verwendeten Gase nicht erläutert wurde, stellte dies den Fokus in der Arbeit von Choubak *et al.* [181] dar. Deren Prozess bei 825°C in einer reinen Wasserstoffatmosphäre bei 0,67 mbar ätzte Graphen auf Kupfer zwar bei Verwendung von reinem H₂-Gas der Reinheit 99,999% mit einem Sauerstoffrestanteil von unter 1 ppm (parts per million), nicht hingegen bei hochreinem Gas mit einer O₂-Konzentration von unter 1 ppb (parts per billion). Es ist schließlich noch darauf hinzuweisen, dass alle erläuterten Reaktionen die Basisebene von Graphen betreffen.

Ätzen mit Wasserstoffplasma

Anisotropes Ätzen mit Wasserstoffplasma wurde bereits vor langer Zeit an Graphit-Oberflächen berichtet (z.B. in [170]) und konnte in den vergangenen Jahren zudem mit Lithographie-Verfahren zur Präparation von Graphen-Proben kombiniert werden [144, 167, 168]. Xie *et al.* [166] setzten einen auf Wasserstoffplasma basierten Ätzprozess ein, um vorpräparierte GNRs auf SiO₂ weiter abzudünnen und so deren Transportverhalten zu verändern. Das Ziel in [166] war die Steigerung des Stromfluss-Verhältnisses zwischen sperrendem und durchlässigem Transistor-Verhalten. Dieses wird in GNRs erreicht, indem durch Variation einer Gatespannung zwischen hoher und niedriger Ladungsträgerdichte geschaltet wird. Für die abgedünnten GNRs war dieses Verhältnis wesentlich höher als für die breiteren GNRs und lag bei knapp 1000. Zwar wurde in [166] kein Hinweis auf eine Anisotropie des Ätzprozesses gefunden, jedoch muss hervorgehoben werden, dass die Basisebene des Graphens nicht angegriffen wurde, d.h. keine neuen Defekte in den GNRs entstanden.

Die Verbindung von Anisotropie und Erhaltung der Basisebene beim Ätzen von Graphen auf SiO₂ gelang schließlich Yang *et al.* [167]. Später veröffentlichte diese Arbeitsgruppe weitere Daten zu Transportverhalten und Raman-Spektroskopie in Shi *et al.* [168] und berichtete über die in Abschnitt 2.7.7 erläuterte Aufspaltung des G-Peaks in [144]. Aus STM-Aufnahmen an geätzten Graphit-Oberflächen ging hervor, dass die Kanten hexagonaler Löcher Zigzag-terminiert waren. Die Ränder wiesen, wie in Abb. 3.7 zu sehen, nur eine geringe Kantenrauigkeit auf und die Raman-Spektren eine niedrige D-Peak-

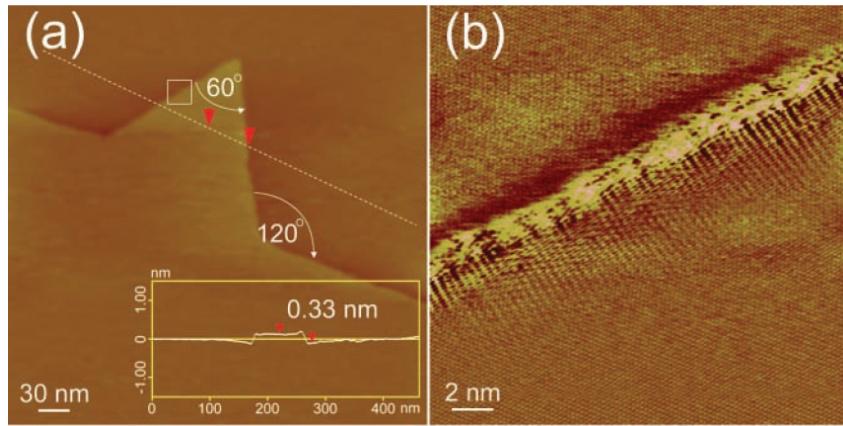


Abbildung 3.7: (a) Eine Monolage tiefe Stufe auf einer Graphit-Oberfläche erzeugt durch einen anisotropen Wasserstoffplasma-Ätzprozess. Das Inset zeigt das Höhenprofil entlang der gepunkteten Linie im Hauptbild. Das Quadrat im Hauptbild kennzeichnet die Stelle, an welcher die Aufnahme in Grafik (b) entstand. Grafik aus [167].

Intensität. Grundsätzlich war zwar der anisotrope Charakter des Ätzprozesses unabhängig von der Anzahl der Graphenlagen, allerdings erläuterten die Autoren in [168], dass der Prozess an SLG mit weniger Zuverlässigkeit funktionierte. Verantwortlich dafür wurde die Rauigkeit des SiO_2 -Substrates gemacht. In diesem Rahmen ist anzumerken, dass die Transport- und Raman-Daten dieser Arbeitsgruppe in [168] vollständig an BLG gesammelt wurden und in [167] an Proben undefinierter Lagenzahl. Die Raman-Spektren in [144] zur Aufspaltung des G-Peaks wurden an SLG und BLG gemessen, jedoch ohne exakte Benennung des Typs bei den einzelnen gezeigten Spektren. Eine lagenabhängige Anisotropie bei Wasserstoffplasma basierten Ätzprozessen berichteten auch Diankov *et al.* [182], jedoch verglichen mit Shi *et al.* [168] in einer wesentlich ausgeprägteren Form. In [182] war der Ätzprozess ausschließlich für BLG und mehrlagiges Graphen anisotrop, in SLG wurden nur isotrop geätzte Löcher beobachtet. Verglichen mit [168] ist noch anzumerken, dass der Ätzprozess von Diankov *et al.* [182] nicht nur an lithographisch definierten Defekten ansetzte, sondern bedeutend reaktiver war und die Basisebene des Graphens angriff.

4. Probenpräparation und Messaufbauten

Ein wesentlicher Bestandteil der Probenherstellung war ein im Rahmen dieser Arbeit sowie der vorangehenden Diplomarbeit [165] erarbeiteter kristallographisch anisotroper Hochtemperatur-Ätzprozess. Dieser basiert auf dem von Nemes-Incze *et al.* [10] berichteten Ätzprozess (s. Seite 69) und wurde so entwickelt, dass die Reaktion an den Rändern von Graphen angreift. Dies können neben den Außenrändern von Graphen-Flocken auch die Ränder von in die Flocken geätzte Strukturen sein. Während Details zu dem Hochtemperatur-Ätzprozess in Kapitel 5 erläutert werden, befasst sich dieses Kapitel zum einen mit der Herstellung unterschiedlicher Probenstrukturen und der Einbindung des Ätzprozesses. Zum anderen werden die eingesetzten Messaufbauten erläutert.

4.1. Probenpräparation

4.1.1. Grundlegende Schritte

Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Graphenproben wurde durch mikromechanische Exfoliation hergestellt. Unter den beim Exfoliationsprozess eingesetzten Klebefolien befand sich vor allem das „Scotch Magic Tape“ des Herstellers 3M. Als Ausgangsmaterial dienten vorrangig verschiedene Natur-Graphit-Stücke, zum Teil auch HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Das Graphit wurde mit der Folie auf die oxidierte Seite von Stücken eines stark p-dotierten Siliziumwafers exfoliert. Das Oxid war in der Regel nasses thermisches SiO₂ mit Schichtdicke 300 nm. Der Oxidationsprozess birgt die Problematik, dass geladene Störstellen im Oxid entstehen, welche Inhomogenitäten in der Ladungsträgerdichte des aufliegenden Graphens hervorrufen und die Ladungsträgerbeweglichkeit reduzieren. Eine Alternative zu den nassen thermischen sind trockene chlorierte Oxide. Bei deren Oxidationsprozess werden Chlor-Atome eingesetzt, um die geladenen Störstellen zu neutralisieren. Diese Oxide konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht verwendet werden, da auf Wafers mit 285 nm Cl-dotiertem Oxid der Hochtemperatur-Ätzprozess nicht kristallographisch anisotrop verlief (s. Abschnitt 5.1.4).

Die verwendeten Bruchstücke des Wafers wurden vor dem Exfoliationsschritt mit einem Koordinatensystem vorstrukturiert. Dazu wurden Koordinatenkreuze sowie Spalten- und Zeilenummerierungen im Abstand von 50 µm (s. Abb. 4.1) mit Hilfe von Vakuumdeposition auf das Oxid aufgedampft. Verwendet wurden dazu eine 60 nm dicke Au-Schicht

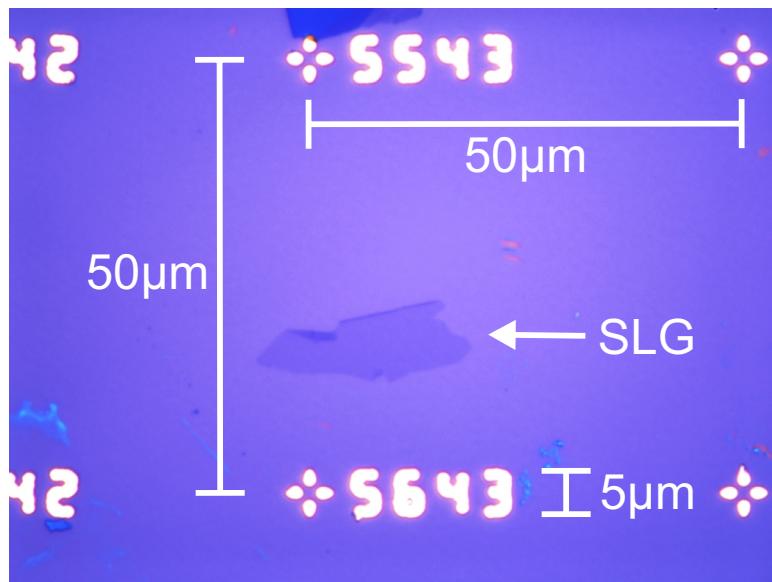


Abbildung 4.1: Lichtmikroskopaufnahme einer SLG-Flocke auf einer 300 nm dicken SiO_2 -Schicht auf Si . An den Rändern ist das Graphen teils umgefaltet. Die an diesen Stellen erhöhte Schichtdicke erhöht den Graustufenkontrast zwischen Graphen und SiO_2 . Die hellen Strukturen sind das reflektierende, aus Au aufgedampfte Koordinatensystem.

sowie als Haftvermittler eine 5 nm dicke Cr-Schicht zwischen dem SiO_2 und dem Au. Prinzipiell standen auch Wafer mit „versenktem“ Koordinatensystem zur Verfügung, bei deren Präparation zunächst durch Reaktives Ionenätzen (RIE, Reactive Ion Etching) eine 60 nm tiefe Versenkung in das SiO_2 geätzt wurde, die anschließend durch eine 40 nm dicke Metallschicht aufgefüllt wurde. Das SiO_2 -Backgate-Oxid brach jedoch bei Chips mit versenktem Koordinatensystem bei niedrigeren Spannungen durch als bei Wafern mit aufgedampftem Koordinatensystem. Die Beobachtung beschreibt jedoch lediglich eine Tendenz, da die geringe Stückzahl der auf Wafern mit versenktem Koordinatensystem präparierten Proben die statistische Aussagekraft einschränkt.

4.1.2. Probenpräparation für Ätzexperimente an Antidot-Gittern

Für die Entwicklung des Hochtemperatur-Ätzprozesses im Rahmen dieser Arbeit und der vorangehenden Diplomarbeit [165] wurden Graphen-Proben verwendet, die zuvor in einem ESL¹-Positiv-Prozess mit Gittern von runden Antidots strukturiert worden waren (s. Abb. 4.3). Der Grund für die Strukturierung mit runden Löchern lag darin, dass an diesen Strukturen leicht nachvollzogen werden kann, ob der Hochtemperatur-Ätzprozess kristallographisch anisotrop verläuft. Liegt, wie in Abb. 4.2 (a) schematisch skizziert, ein runder Antidot vor, so würden bei einem kristallographisch anisotropem Ätzprozess die Kohlenstoffatome exakt so von den armchair-Rändern entfernt werden, dass daraus das

¹Elektronenstrahllithographie

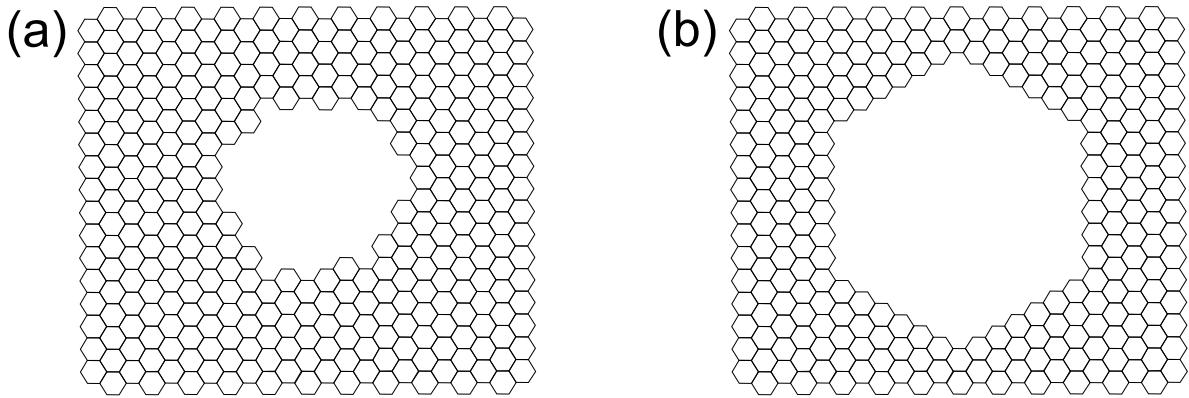


Abbildung 4.2: (a) Schematische Darstellung eines mit ESL in Graphen strukturierten runden Lochs, dessen Ränder nicht kristallographisch definiert sind. (b) Ein kristallographisch anisotroper Ätzprozess kann beispielsweise dazu führen, dass Kohlenstoffatome von armchair-Segmenten entfernt werden und wie hier dargestellt zigzag-Ränder entstehen. Dies hat zur Folge, dass aus der runden Form des Ausgangs-Antidots eine hexagonale Form entsteht. Grafik aus [165].

in Abb. 4.2 (b) skizzierte hexagonale Loch mit zigzag-Rändern entsteht. Der Ausgangsdurchmesser der runden Antidots lag bei den verwendeten ESL-Parametern im Bereich von $d \approx 40$ nm. Wurde der Ätzprozess so gesteuert, dass der Durchmesser anschließend im Bereich $d > 100$ nm lag, konnte anhand von Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop oder Rasterkraftmikroskop beurteilt werden, ob das Loch eine hexagonale Form angenommen oder die runde Form beibehalten hatte. Die Strukturierung von mehreren Antidots in einer quadratischen Gitteranordnung erfolgte zum einen aus dem Grund, dass auf diese Weise viele Löcher zur Verfügung standen, um die Anisotropie des Ätzprozesses zu beurteilen. Zum anderen war eines der Ziele dieser Arbeit, Transportmessungen an quadratischen Antidot-Gittern durchzuführen (s. Kapitel 8).

Zur Strukturierung der Graphen-Flocken mit Antidots (s. Abb. 4.3) wurde auf die mit Graphen versehenen Siliziumchips PMMA-Lack aufgeschleudert und anschließend dessen Lösungsmittel verdampft. Mit ESL wurde der Lack in quadratischen Gittermustern von Punkten belichtet und der Lack an diesen Stellen entwickelt. Beim anschließenden Reaktiven Ionenätzen mit O₂-Plasma diente der Lack als Ätzmase, so dass punktförmige Löcher in das Graphen geätzt wurden. Der Durchmesser dieser Antidots lag im Bereich von $d \approx 40$ nm, die Gitterkonstante a war aufgrund des lithographischen Prozesses frei wählbar. Für die Ätzexperimente wurden typischerweise Gitterkonstanten von $250 \text{ nm} < a < 500 \text{ nm}$ verwendet. Die Abb. 4.3 (f) zeigt eine schematische Skizze einer mit runden Antidots in quadratischer Gitteranordnung strukturierten Graphenflocke. Diese kann für Hochtemperatur-Ätzexperimente genutzt werden. Alternativ können bereits zu diesem Stadium Raman-Spektren an der Probe aufgenommen werden, um beispielsweise die Defekt-Dichte vor Anwendung des Hochtemperatur-Ätzprozesses zu überprüfen.

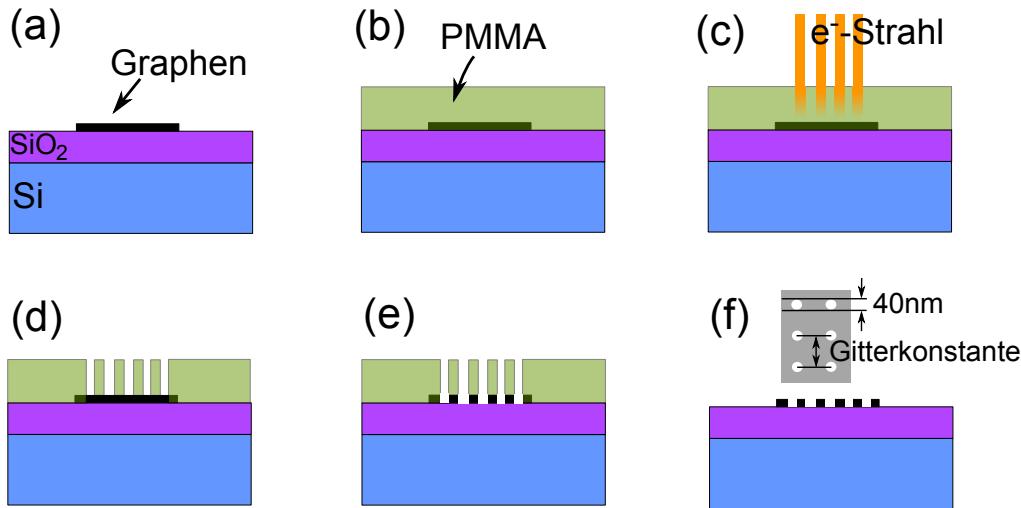


Abbildung 4.3: ESL-Strukturierung quadratischer Gitter von runden Antidots.
 (a) Auf einen Siliziumchip mit exfoliertem Graphen wird Lack aufgeschleudert
 (b). (c) Mit dem Elektronenstrahl werden punktförmige Strukturen in einer quadratischen Gitteranordnung belichtet, um beim anschließenden Entwicklungsprozess den Lack an diesen Stellen zu entfernen (d). (e) Beim Reaktiven Ionenätzen mit O_2 -Plasma wird das frei-liegende Graphen geätzt, so dass nach anschließender Entfernung des Lacks mit Antidots strukturiertes Graphen vorliegt (f). Grafik aus [165].

4.1.3. Präparation von Gittern kristallographisch anisotrop geätzter Antidots

Bei der Präparation von Proben mit kristallographisch geätzten Antidots wurden die Graphen-Flocken zunächst durch Reaktives Ionenätzen mit O_2 -Plasma strukturiert. Dabei wurden die Flocken mit zwei verschiedenen Strukturen versehen (s. Abb. 4.4 (a & b)). Zum einen wurde eine Hallbar-Geometrie definiert, um bei Messungen zum Ladungsträgertransport den Schichtwiderstand sowie die Leitfähigkeit exakter bestimmen zu können. Zum anderen wurden die Proben mit quadratischen Gittern runder Antidots strukturiert. Nach Anwendung eines kristallographisch anisotropen Ätzprozesses besaßen die Antidots eine hexagonale Form (s. Abb. 4.4 (c)). Der Durchmesser der hexagonalen Antidots lag im Bereich $100 \text{ nm} < d < 150 \text{ nm}$, die Gitterkonstante bei $140 \text{ nm} < a < 450 \text{ nm}$. In diesem Stadium besteht bereits die Möglichkeit zur Aufnahme von Raman-Spektren. Davon wurde jedoch abgesehen, da die Kontaktierung der Graphen-Flocke einen ESL-Positiv-Prozess mit PMMA-Lack erfordert, welcher als Maske für die Vakuum-Deposition dient (s. Abb. 4.4 (d)). Die Probe kommt dabei mit dem PMMA-Lack sowie Lösungsmitteln in Berührung, wodurch sich defekterzeugende Adsorbate auf dem Graphen neu arrangieren können. Eine Korrelation zwischen vor der ESL aufgenommenen Raman-Spektren und im Anschluss an die Metallisierung durchgeföhrten Transportmessungen wäre daher durch die Reihenfolge der Schritte beeinträchtigt. Beide Untersuchungsmethoden fanden

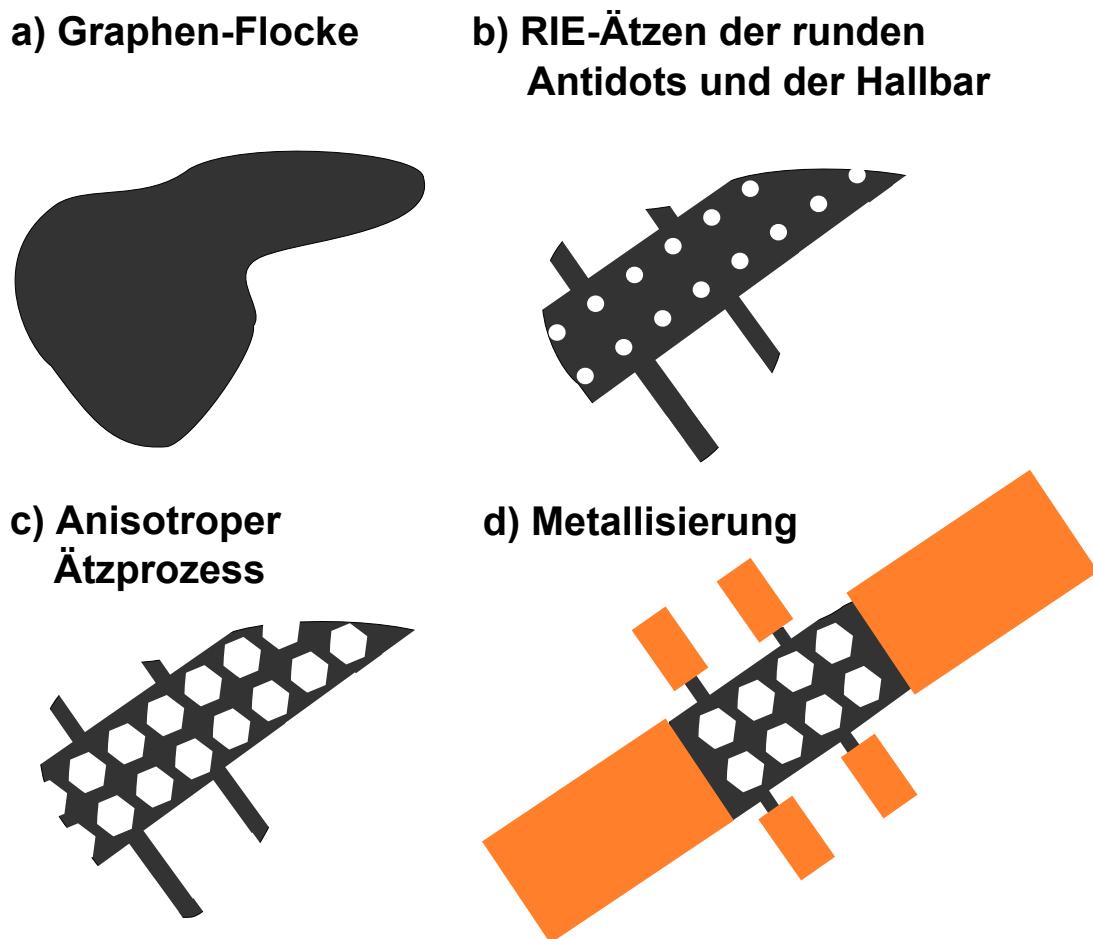


Abbildung 4.4: (a) Eine Graphen-Flocke wird durch Reaktives Ionenätzen mit einem Gitter runder Antidots und in Form einer Hallbar strukturiert (b). (c) Aufgrund des kristallographisch anisotropen Hochtemperatur-Ätzprozesses entsteht die hexagonale Form der Antidots. (d) Die Graphen-Flocke kann durch einen Standard-ESL-Positiv-Prozess in Verbindung mit der Vakuumdeposition von Metallen kontaktiert werden.

ihre Anwendung erst nach Abschluss des in Abb. 4.4 (d) skizzierten Präparationsschrittes.

Eine Überprüfung des Durchmessers konnte erst nach der Durchführung von Transport- oder Raman-Untersuchungen durch Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop erfolgen. Bei diesem Schritt kann in der Regel beobachtet werden, dass Proben aufgrund der Aufnahme verschmutzen. Eine mögliche Erklärung dafür sind Restgase in der Säule und Probenkammer des Elektronenmikroskopes, welche durch die Elektronen ionisiert und zur Probe beschleunigt werden. Kenntnis über den Durchmesser der Antidots wurde in der Regel durch Elektronenmikroskopie nach Abschluss der Transport- und Raman-Untersuchungen erlangt. Teils wurden jedoch auch zuvor Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop realisiert.

Neben den in Abb. 4.4 skizzierten Präparationsschritten wurde an einigen wenigen Proben mit Antidot-Gittern noch ein weiterer Schritt durchgeführt. Mit Rhenium kontaktierte Graphen-Flocken wurden bei 850°C in einer Argon-/ Wasserstoffgas-Atmosphäre ausgeheizt, um Reste des PMMA-Lacks und weitere Adsorbate von der Graphen-Oberfläche zu entfernen (weitere Details auf Seite 108). Transport- und Ramanuntersuchungen wurden im Anschluss daran durchgeführt.

4.1.4. Präparation von GNRs entlang der zigzag-Orientierung

Der erste Schritt zur Präparation von GNRs entlang der zigzag-Orientierung war die Strukturierung der Graphen-Flocke mit einem oder wenigen Antidots durch ESL und Reaktives Ionenätzen mit O₂-Plasma (s. Abb. 4.5 (a)). Die Antidots wurden durch kristallographisch anisotropes Ätzen in eine hexagonale Form gebracht (s. Abb. 4.5 (b)). Die Kanten des hexagonalen Antidots dienten dazu, Linien durch ESL und RIE entlang dieser als zigzag-Orientierung vermuteten Winkelrichtung zu strukturieren (s. Abb. 4.5 (c)). Im Folgenden wurden ein oder mehrere kristallographisch anisotrope Hochtemperatur-Ätzschritte durchgeführt (s. Abbn. 4.5 (d & e)), um die Breite des GNRs zu reduzieren und eine eindimensionale Struktur zu definieren. Anknüpfend daran wurden die GNRs mit ESL und Vakuumdeposition von Re kontaktiert. Die Breiten der untersuchten Proben lagen im Bereich 40 nm < W < 90 nm, die Längen bei 700 nm < L < 1500 nm. Die in Abschnitt 4.1.3 erläuterten Maßnahmen zur Wahrung der Probenqualität wurden auch bei der Präparation und Untersuchung von GNRs berücksichtigt.

Alternativ zur skizzierten Methode wurde in dieser Arbeit ebenso versucht, GNRs nicht durch die ESL/RIE-Strukturierung von zwei parallelen Linien vorzudefinieren, sondern stattdessen GNRs zwischen den Kanten von zwei hexagonalen Antidots großen Durchmessers zu definieren. Dazu wurde versucht jeweils zwei hexagonale Antidots so zu platzieren, dass ihre Kanten parallel zueinander verliefen und ihren Durchmesser durch anisotropes Ätzen zu vergrößern. Dabei entstanden jedoch zu viele neue Defekte im Graphen und verhinderten die Ausprägung von GNRs zwischen den Antidots.

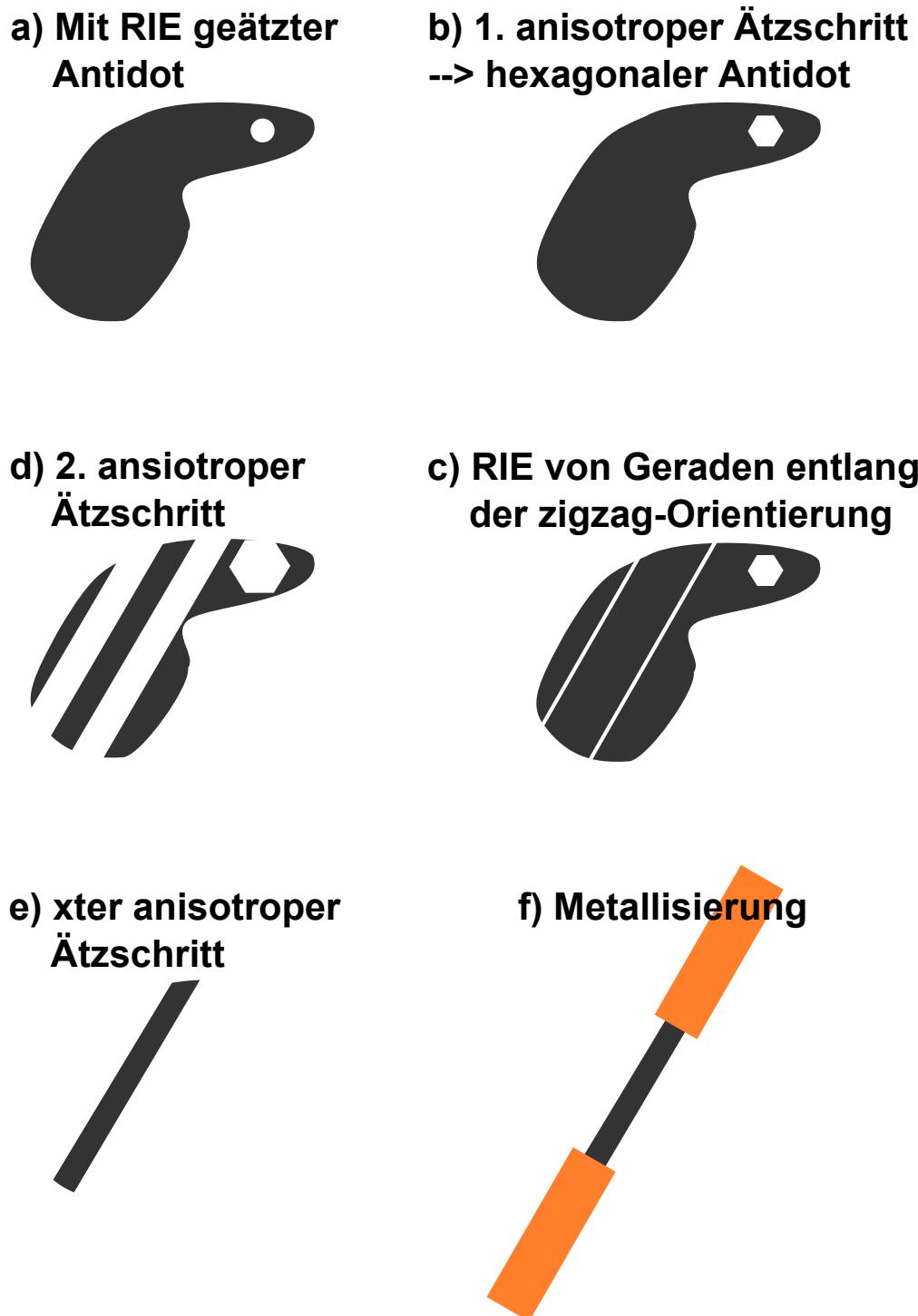


Abbildung 4.5: (a) Ein durch ESL und RIE strukturierter Antidot wird anisotrop geätzt (b), um Kenntnis über die Kristallachsen zu erlangen. Entlang der vermuteten zigzag-Orientierung werden Geraden geätzt (c), die durch anisotropes Ätzen so weit verbreitert werden, dass zwischen ihnen ein GNR definiert wird (d, e). Dieser wird schließlich durch ESL und Vakuumdeposition kontaktiert (f).



Abbildung 4.6: (a) Eine Graphen-Flocke wird durch ESL/RIE mit einem Array herausgeätzter Linien strukturiert (b). Die Kontaktierung erfolgt durch ESL und Vakuumdeposition von Metall.

4.1.5. Präparation von Arrays nicht kristallographisch definierter GNRs

Neben den kristallographisch definierten Antidot-Gittern und GNRs wurden Arrays von GNRs in dieser Arbeit untersucht. Bei der Präparation der GNR-Arrays kam der kristallographisch anisotrope Hochtemperatur-Ätzprozess nicht zum Einsatz, und die Orientierung der GNRs relativ zu den Kristallachsen war unbekannt. Die Graphen-Flocke wurde durch ESL und RIE mit einem Linien-Array der Periode 70 nm oder 80 nm strukturiert (s. Abb. 4.6 (a, b)). Die Breite der geätzten Geraden lag in etwa bei 30 nm, so dass die Breite der GNRs circa 40 nm bzw. 50 nm betrug. Die Länge der GNRs lag bei 1 µm. Schließlich wurden die Arrays durch ESL und Vakuumdeposition von Metall kontaktiert (s. Abb. 4.6 (c)).

4.2. Messaufbauten

4.2.1. Ladungsträgertransport

Kryostaten

Für die Transportmessungen an Antidot-Gittern und einzelnen GNRs wurden verschiedene ^4He -Kryostaten der Firma Oxford Instruments eingesetzt, in welchen mit einer supraleitenden Spule Magnetfelder von bis zu 14 T in der Regel senkrecht zur Probenebene angelegt wurden (out-of-plane). Die Probe befand sich bei den Messungen nicht im ^4He -Bad selbst, sondern in einem Variable Temperature Insert (VTI), welches über ein Nadelventil mit dem Bad verbunden war. Mit Hilfe einer Pumpe konnte Helium aus dem Bad in das VTI gesaugt werden. Der durch die Pumpe reduzierte Gasdruck erlaubte

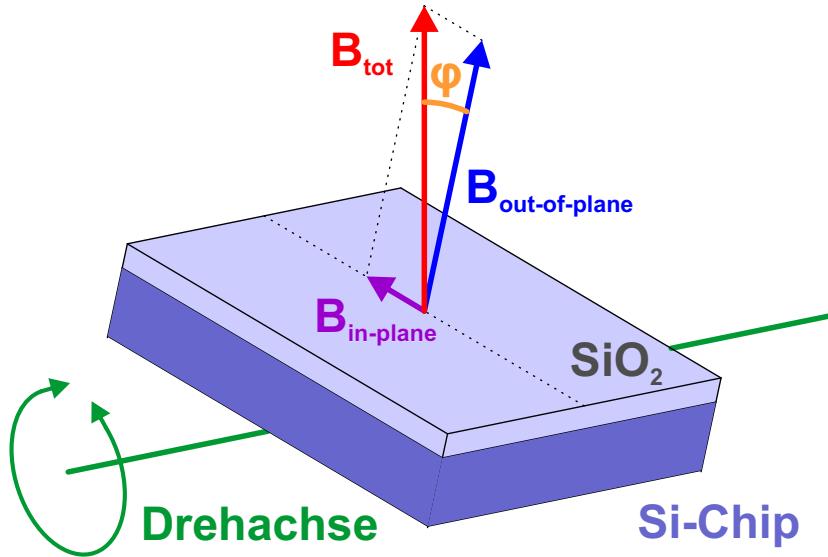


Abbildung 4.7: Bei den Transportmessungen an GNR-Arrays im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Kryostaten wurde ein Probenstab eingesetzt, der dank eines Drehmechanismus die Variation des Kippwinkels der Probe gegenüber dem Magnetfeld erlaubte. Die Skizze zeigt, in welcher Weise der Kippwinkel φ verändert wurde, um die Magnetfeldstärke der Komponenten parallel und senkrecht zur Probenebene zu verändern. Die Feldstärke der beiden Komponenten ergibt sich aus $|\mathbf{B}_{\text{in-plane}}| = \sin(\varphi) |\mathbf{B}_{\text{tot}}|$ bzw. $|\mathbf{B}_{\text{out-of-plane}}| = \cos(\varphi) |\mathbf{B}_{\text{tot}}|$.

eine Kühlung der Proben bis auf circa 1,4 K. Eine im VTI integrierte Heizung gestattete darüber hinaus eine Erhöhung der Temperatur auf bis zu circa 150 K.

Die Messungen an den GNR-Arrays wurden in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Kryostaten des Typs Kelvinox TLM der Firma Oxford Instruments durchgeführt, mit dessen supraleitender Spule Magnetfelder von bis zu 16 T angelegt wurden. Bei den Messungen wurde ein Probenstab mit einem Drehmechanismus eingesetzt, um die Probe, wie in Abb. 4.7 schematisch skizziert, gegenüber dem Magnetfeld zu verkippen. Der Kippwinkel φ konnte mit Hilfe eines Schrittmotors bei variablen Verfahrgeschwindigkeiten verändert werden. Auf diese Weise konnte beispielsweise bei konstant gehaltenem Magnetfeld durch Variation des Kippwinkels die Feldstärke der Komponenten senkrecht und parallel zur Probenebene verändert werden. Alternativ konnte der Winkel eingestellt und konstant gehalten werden, um den Ladungsträgertransport bei Variation der Stärke des Magnetfeldes zu untersuchen. Der einstellbare Temperaturbereich lag bei diesem Kryostaten im Bereich $25\text{ mK} < T < 750\text{ mK}$. Die niedrigen Temperaturen werden erreicht, indem aus der Mischphase ^3He abgepumpt wird. Zur Aufrechterhaltung des Mischungsverhältnisses geht ^3He aus einer weiteren konzentrierten Phase in die Mischphase über. Der dafür erforderliche Energieaufwand wird durch den Entzug von Wärmeenergie aus dem System gedeckt.

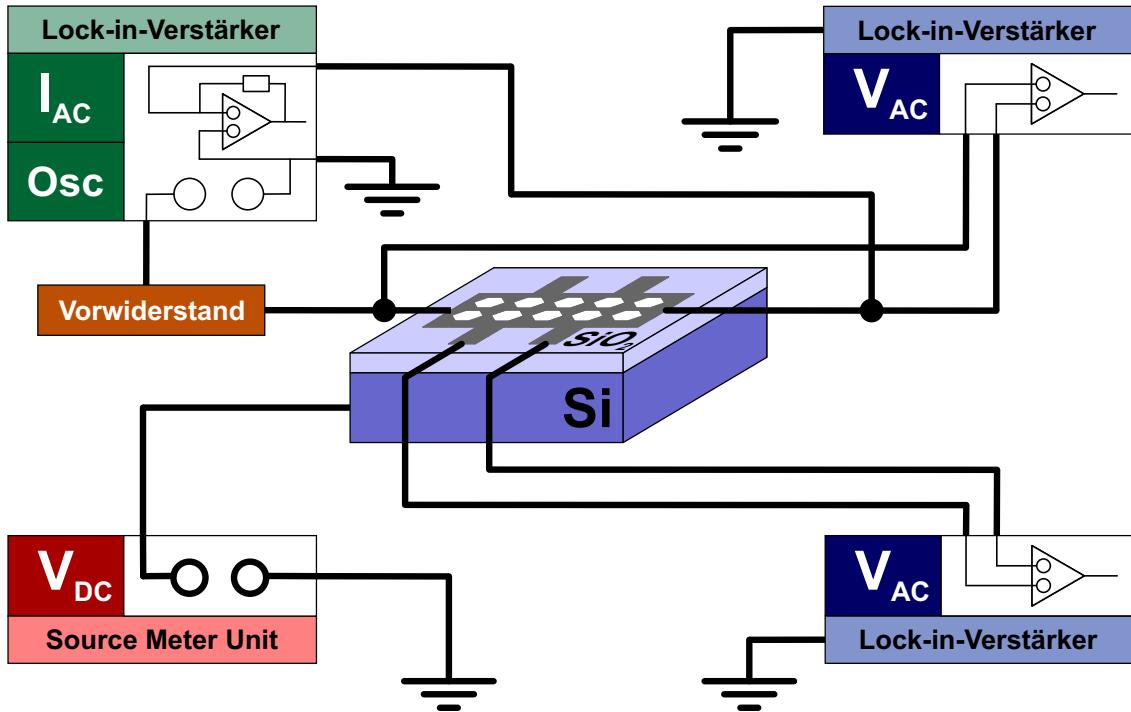


Abbildung 4.8: AC-Messaufbau am Beispiel einer Vierpunkt-Messung an Graphen-Antidot-Gittern. Mit diesem Aufbau wurden vor allem phasenkohärente Effekte untersucht.

AC-Messaufbau

Zur Untersuchung phasenkohärenter Transportphänomene oder des ambipolaren Feldefekts wurde ein AC-Messaufbau verwendet. Eine Schaltskizze für eine Vierpunkt-Messung an Antidot-Gittern ist in Abb. 4.8 dargestellt. Der in grüner Farbe skizzierte Lock-in-Verstärker fungierte gleichzeitig als Spannungsquelle und Strommessgerät. Die Spannung am Oszillatorenaustritt wurde in der Regel als 1 mV oder 10 mV gewählt, die Größe des Vorwiderstandes als 1 MΩ oder 10 MΩ. Auf diese Weise wurde der im Bereich $100 \text{ pA} < I < 10 \text{ nA}$ liegende Probenstrom eingestellt, um Joule-Heizung zu vermeiden und die Elektronentemperatur so gering wie möglich zu halten. Der Abgriff der Zweipunkt- sowie der Vierpunkt-Spannung erfolgt in Abb. 4.8 mit den beiden in blauer Farbe skizzierten Lock-in-Verstärkern. Bei Messungen an Hallbars würde das Hinzufügen eines weiteren Spannungsmessgerätes die Erfassung der Hall-Spannung erlauben. Für Messungen an GNRs sowie GNR-Arrays vereinfacht sich der skizzierte Aufbau durch den Wegfall der Abgriffe für die Vierpunkt- sowie die Hall-Spannung. Neben den mit der Probe verbundenen Signal Recovery 7265 Lock-in-Verstärkern wurde eine Source Meter Unit (SMU, Keithley 2400) zur Steuerung der Backgate-Spannung am Si-Chip verwendet.

Bei den Messungen an GNRs in den ⁴He-Kryostaten und den Messungen an GNR-Arrays im ³He/⁴He-Kryostaten war bei den verwendeten Probenströmen die Amplitude des Rauschsignals im Vergleich zu der des Messsignals sehr ausgeprägt. Daher wurde der

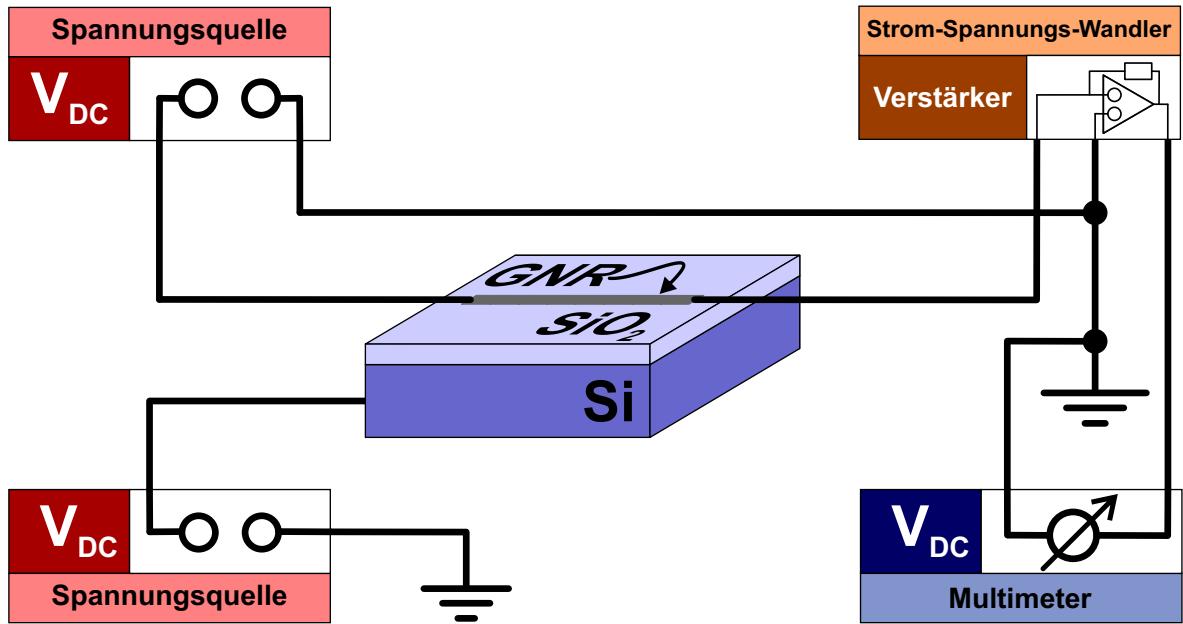


Abbildung 4.9: DC-Messaufbau für Untersuchungen zur Coulomb-Blockade in GNRs

Probenstrom stets so gering wie notwendig und so hoch wie möglich eingestellt. Als Kriterium dazu dienten vor allem die Amplitude sowie die Reproduzierbarkeit der Universellen Leitwertsfluktuationen. Darüber hinaus war ein weiteres Kriterium die Peak-Höhe der Schwachen Lokalisierung.

DC-Messaufbau

Untersuchungen zur Coulomb-Blockade in GNRs wurden anhand des in Abb. 4.9 skizzierten DC-Messaufbaus durchgeführt. Sowohl zur Steuerung der Backgate-Spannung als auch zum Anlegen einer Bias-Spannung wurde eine Yokogawa 7651 Spannungsquelle eingesetzt. Zur Messung des Probenstromes wurde ein Ithaco 1211 Stromverstärker benutzt, dessen Ausgangsspannung durch ein Agilent 34410A Multimeter erfasst wurde.

4.2.2. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden an Antidot-Gittern sowie den einzelnen GNRs an Aufbauten der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Schüller aufgezeichnet. Die Messungen an GNRs wurden vollständig an einem Aufbau mit einem Einzelspektrometer aufgezeichnet, die Messungen an Antidot-Gittern zu einem wesentlichen Teil an dem Aufbau mit Einzelspektrometer, teils an einem Aufbau mit einem Triple-Spektrometer.

Beide Aufbauten besitzen eine Reihe von Gemeinsamkeiten: An beiden wurde ein dioden gepumpter Festkörper-Laser mit Wellenlänge 532 nm eingesetzt, der über ein Objektiv

mit 100-facher Vergrößerung auf die Probe gelenkt wurde. Das Objektiv diente gleichzeitig dazu, die Graphen-Flocken mit Hilfe einer Kamera auf den Si-Chips auffinden zu können. Zwar standen an dem Aufbau mit Einzelspektrometer auch Laser mit anderen Wellenlängen zur Verfügung, von deren Verwendung wurde jedoch abgesehen. Grund dafür war vor allem die in Abschnitt 2.7.3 diskutierte Abhängigkeit der D- und G-Peak-Intensitäten von der anregenden Wellenlänge.

Ebenfalls angesprochen wurde in Abschnitt 2.7.3 die Abhängigkeit der Peak-Intensitäten von der Polarisation der einfallenden und der gestreuten Photonen. Bei keinem der beiden Aufbauten kam ein Analysator zur Polarisation der von der Probe gestreuten Photonen zum Einsatz. Die auf die Probe einfallende Strahlung war hingegen polarisiert – jedoch bei beiden Aufbauten in unterschiedlicher Weise. Bei dem Aufbau mit Triple-Spektrometer war die einfallende Strahlung bei Messungen an Antidot-Gittern linear polarisiert [183]. Bei dem Aufbau mit Einzelspektrometer war die Strahlung bei Messungen an Antidot-Gittern zirkular polarisiert [183] und bei Messungen an GNRs linear polarisiert. Daher soll im Folgenden der zu erwartende Unterschied zwischen Spektren mit linearer und zirkularer Polarisation diskutiert werden. Würde eine Reihe von Spektren mit unterschiedlichen linearen Polarisationsrichtungen an einem einzelnen Graphen-Rand aufgezeichnet werden, so wäre zu erwarten, dass eine minimale Peak-Intensität gemessen wird, wenn die lineare Polarisation um 90° gegenüber der Polarisation bei maximaler Intensität rotiert ist. Ausgehend davon stellen sowohl hexagonale Antidots als auch Messungen bei zirkularer Polarisation eine Mittelung dar. Ein Vergleich zwischen dem Durchmesser der Antidots sowie ihrer Gitterkonstante mit der Wellenlänge des Lasers zeigt, dass der Laserstrahl stets mindestens einen vollständigen Antidot und in der Regel mehrere erfasst. Da die Kanten hexagonaler Antidots entlang drei verschiedener – um jeweils 60° zueinander rotierten – Orientierungen verlaufen, findet bei der Untersuchung eines Antidots eine Mittelung über die drei Richtungen statt. Wird mit zirkular polarisierter Strahlung angeregt, so findet eine Mittelung über alle Winkelorientierungen statt. Der Vergleich zeigt, dass der Einsatz zirkularer Polarisation eine effektivere Mittelung darstellt. Jedoch ist bei der Untersuchung von Antidots mit fester linearer Polarisation keine starke Verfälschung der Peakintensitäten zu erwarten, da bereits aus geometrischen Gründen eine Mittelung über drei Winkelorientierungen stattfindet.

5. Ätzexperimente zur Präparation kristallographisch definierter Graphen-Ränder

Im Rahmen dieser Arbeit und der vorangehenden Diplomarbeit [165] wurde zunächst versucht, einen von Nemes-Incze *et al.* [10] berichteten kristallographisch anisotropen Ätzprozess durchzuführen. Dieser Prozess bietet verglichen zu den weiteren in Kapitel 3 vorgestellten Verfahren zur Kantenpräparation den Vorteil, dass er an Graphen-Flocken auf SiO₂ durchgeführt wird. Das isolierende Substrat ermöglicht die Durchführung von Messungen zum Ladungsträgertransport ohne die Notwendigkeit, die Flocken zuvor transferieren zu müssen. Darüber hinaus kann der Prozess mit einer vorangehenden Strukturierung der Graphen-Flocken mit Hilfe von ESL kombiniert werden. Dies bietet einen großen Gestaltungsspielraum in der Präparation verschiedener Probenstrukturen.

Für den Ätzprozess stand ein CVD-Ofen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph Strunk zur Verfügung. Für den Ätzprozess in [10] wurde eine vergleichbare Apparatur mit Argon-Atmosphäre und eine Temperatur von 700°C verwendet. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen trat eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die zum Teil bereits in [165] dargestellt wurden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden ähnlich wie in [10] durchgeführte Ätzexperimente in Argon-Atmosphäre vorgestellt. Die Ergebnisse liefern Hinweise darauf, dass der hier durchgeführte Ätzprozess im Gegensatz zu dem von Nemes-Incze *et al.* [10] nicht auf der Reaktion zwischen Graphen und Sauerstoff aus dem SiO₂-Substrat beruht, sondern stattdessen der für die Reaktion verantwortliche Sauerstoff der Gasatmosphäre entstammt. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde der Aufbau am CVD-Ofen verändert, um mit einer definierten Sauerstoffkonzentration Ätzexperimente durchführen zu können. Mit den Ergebnissen dieser Experimente befasst sich der zweite Abschnitt dieses Kapitels. Neben diesen beiden oxidativen Ätzprozessen wurde ebenso der von Yang *et al.* [167] berichtete kristallographisch anisotrope Ätzprozess durch ein Wasserstoff-Plasma untersucht. Die zentralen Ergebnisse der im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [184] durchgeführten Experimente werden im dritten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt. Der vierte Abschnitt befasst sich mit Metallen zur Kontaktierung des Graphens. Dabei wurde eine Reihe der zur Vakuumdeposition zur Verfügung stehenden Metalle darauf untersucht, unter welchen Prozessbedingungen sie weder oxidieren noch schmelzen, und den Kontakt zu den Graphen-Flocken weiterhin gewährleisten.

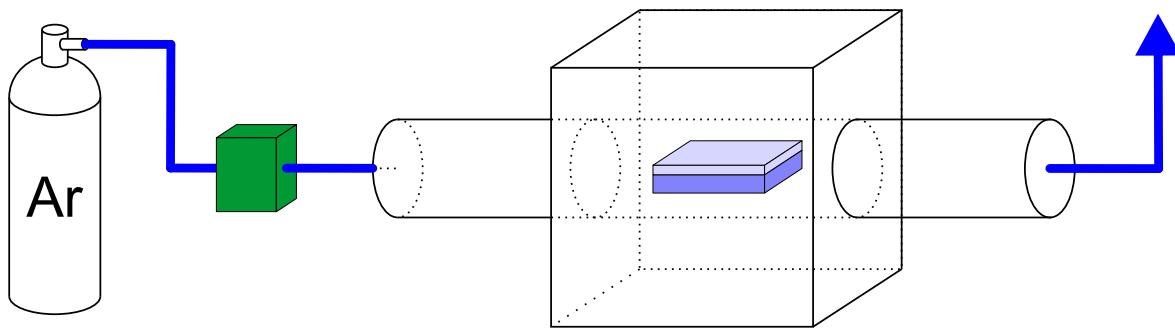


Abbildung 5.1: Skizze des Aufbaus für Ätzexperimente in Argon-Atmosphäre.

Die blauen Linien symbolisieren Gasleitungen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ar-Gas hatte die Reinheit 6.0. Der grüne Würfel stellt einen mechanischen Gasflussregler dar, mit welchem für gewöhnlich eine Gasflussrate von 1,5 l/min eingestellt wurden. Die Probe befindet sich in einem Quarz-Rohr, welches in einer Aussparung des Ofens platziert wird. Die Restgase werden in den Abzug geleitet. Typische Ätztemperaturen befinden sich im Bereich von circa 800°C.

5.1. Ätzexperimente in Argon-Atmosphäre

Die bereits im Rahmen der Diplomarbeit [165] begonnene Entwicklung des kristallographisch anisotropen Ätzprozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter geführt. Wesentliche Elemente des Aufbaus werden zu Beginn vorgestellt, gefolgt von einer Diskussion damit durchgeführter Ätzexperimente. Ein wesentliches Problem bestand darin, dass der Ätzprozess lediglich für BLG und mehrlagiges Graphen kristallographisch anisotrop verlief, für SLG jedoch ohne Vorzugsrichtung. Die erwünschte Anisotropie konnte schließlich erreicht werden, indem die SLG-Proben vor dem Ätzprozess einem Vorkonditionierungsprozess unterzogen wurden. Im Anschluss an dessen Erläuterung werden Experimente vorgestellt, deren Ergebnisse den Grundgedanken zur Durchführung des in Abschnitt 5.2 diskutierten Ätzprozesses in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre legten.

5.1.1. Aufbau

Grundlegende Elemente, Schwierigkeiten und Lösungen

Der Versuchsaufbau für Ätzexperimente in Argon-Atmosphäre ist in Abb. 5.1 skizziert. Wie bei den von Nemes-Incze *et al.* [10] berichteten Experimenten wird Ar-Gas durch ein Quarz-Rohr geleitet, welches die Probe enthält. Das Rohr befindet sich dabei innerhalb eines Ofens des Typs Tube Furnace 55030C-1 der Firma Lindberg/Blue. Mit den Heizelementen des Ofens können Temperaturen von bis zu 1100°C erreicht werden. Dabei misst der Temperaturfühler des Ofens die Temperatur an der Außenwand des Quarz-Rohres, weswegen die Probentemperatur möglicherweise aufgrund vorbeiströmender Gase etwas

darunter liegt. Das aus der Gasflasche entnommene Ar-Gas wird zunächst durch zwei Druckminderer auf einen Druck von 2 bar geregelt. Vor dem Eintreten in das Quarz-Rohr passiert das Ar-Gas einen mechanischen Flussregler, mit welchem Flussraten zwischen 0,55 l/min und 3,0 l/min eingestellt werden konnten. Nach dem Austritt aus dem Quarz-Rohr wurde das Gas in den Abzug geleitet¹. Der exakte Gasdruck im Quarzrohr auf Höhe der Probe ist nicht bekannt, der zu erwartende Bereich ist allerdings nach oben und unten durch die Druckminderer bzw. den Abzug begrenzt.

Wie in [165] ausführlich beschrieben wurde, traten bei der Durchführung der Ätzprozesse in Argon-Gas eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Diese äußerten sich vor allem darin, dass der Ätzprozess nicht kristallographisch anisotrop verlief, sondern die runde Form der mit ESL und RIE vorstrukturierten Antidots erhielt. Darüber hinaus war eine Reproduzierbarkeit der Ätzprozesse hinsichtlich der Ätzgeschwindigkeit nicht ausreichend gegeben. Eine Präparation definierter Antidot-Durchmesser durch den Hochtemperatur-Ätzprozess war zunächst nicht möglich, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu stark von Experiment zu Experiment schwankte. Durch wiederholte Überprüfungen des Aufbaus mit einem Lecksuchgerät wurde eine Reihe von Leckagen aufgefunden. Um diese zu beseitigen wurden einige technische Verbesserungen an dem Aufbau vorgenommenen. Zwar verlief der Ätzprozess im Anschluss noch nicht kristallographisch anisotrop, allerdings konnte die Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Beseitigung der Leckagen erhöht werden. Da die Eliminierung der Leckagen primär dazu führte, dass die Gasatmosphäre im Quarz-Rohr nicht weiter durch eindringende Luft verunreinigt wurde, erschien für die Entwicklung des Ätzprozesses eine möglichst reine Inertatmosphäre von Bedeutung. Daher wurde die Gasreinheit nicht nur durch die Beseitigung der Leckagen verbessert, sondern ebenfalls durch eine Umstellung auf ein reineres Ar-Gas. Während im Rahmen der Diplomarbeit [165] noch Ar mit Reinheitsgrad 4.6 (99,996%) eingesetzt worden war, lag die Reinheit bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten bei 6.0 (99,99990%). Die Herstellung der Anisotropie gelang später nach der Einführung eines Probenvorkonditionierungsprozesses (s. Abschnitt 5.1.3).

Im Folgenden werden wesentliche Stellen zur Beseitigung von Leckagen beschrieben. Die mit einem Helium-Lecksuchgerät ermittelte Leckagerate wird im Anschluss dazu dienen, eine Abschätzung über die bei Prozessbedingungen vorliegende Sauerstoffkonzentration im Quarz-Rohr zu gewinnen.

Ursachen für Leckagen

Im Wesentlichen traten an drei verschiedenen Stellen Leckagen auf. Am durchlässigsten für Luft waren die anfangs verwendeten Flansche an den Schnittstellen zwischen den Gasleitungen und dem Quarz-Rohr [165]. Während sich die Problembehebung in [165] noch auf die Verwendung anderer Dichtungsringe beschränkte, wurden seit Beginn dieser Arbeit Quarz-Rohre mit Kleinflansch-Anschluss eingesetzt und über entsprechende Gegenstücke mit dem Gasleitungssystem verbunden. Nach der Umstellung auf das

¹Der Abzug befindet sich auf Unterdruck im Bezug auf die Atmosphäre.

Kleinflansch-System und das reinere Ar 6.0 war die Reproduzierbarkeit des Ätzprozesses zwar erhöht, jedoch war der Verlauf noch nicht kristallographisch anisotrop. Die mit einem Lecksuchgerät ermittelte Leckagerate befand sich in diesem Stadium bei etwa $q_{\text{He-Gas}} \approx 10^{-2} \text{ mbar l/s}$, wenn die verbliebenen kritischen Stellen mit He-Gas besprührt wurden. Infolgedessen wurde ein Druckminderer mit signifikanter Leckage ersetzt und eine Reihe von Swagelok-Rohrverschraubungen abgedichtet. Die größte verbliebene Leckage war der in Abb. 5.1 enthaltene mechanische Flussregler für die Steuerung der Ar-Gasflussrate. Bei Besprühung des Flussreglers mit He-Gas wurde eine Leckagerate von $q_{\text{He-Gas}} \approx 10^{-6} \text{ mbar l/s}$ ermittelt. Die Signifikanz dieses Lecks wird im folgenden Abschnitt erörtert.

Ermittlung der Leckagerate sowie der Sauerstoffkonzentration im Quarz-Rohr

Nachdem die bekannten Leckagen mit Ausnahme des mechanischen Gasflussreglers beseitigt worden waren, konnte die Helium-Leckagerate für den Aufbau überprüft werden. Dazu wurde das Gasleitungssystem mit der Turbopumpe des Lecktesters abgepumpt und das in das System eindringende Helium detektiert. Für gewöhnlich werden dabei die unter Verdacht stehenden Stellen mit He-Gas besprührt und die Helium-Leckagerate mit dem Massenspektrometer erfasst. Diese Methode eignet sich zum Auffinden von Leckagen. Am vorhandenen Versuchsaufbau wurde sie jedoch in etwas veränderter Form verwendet, um die unter Prozessbedingungen in das System eindringende Sauerstoffmenge abzuschätzen. Dazu wurde das System über circa vier Stunden mit der Turbopumpe des Lecktesters abgepumpt. Der Zeitraum war so gewählt, dass die erfasste He-Leckagerate gegen Ende konstant bei einem Wert verblieb. Das detektierte Helium stammte in diesem Fall nicht aus der Besprühung mit der He-Gasflasche, sondern stattdessen aus dem in Luft enthaltenen. Zwar liegt Konzentration in Luft bei 5 ppm (parts per million) [185], jedoch ist davon auszugehen, dass in der Laborumgebung² die Helium-Konzentration $c_{\text{He in Luft}}$ über der von gewöhnlicher Luft liegt. Die Leckagerate betrug dabei $q_{\text{He in Luft}} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ mbar l/s}$. Die Methode wurde angewandt, weil auf diese Weise die He-Konzentration in der Umgebung abgeschätzt werden konnte. Bei Besprühung mit He-Gas besteht die Atmosphäre in der Nähe der Leckage nicht vollständig aus He und dient somit nicht für eine quantitative Abschätzung. Für die Berechnung der Leckagerate von Luft muss berücksichtigt werden, in welchem Strömungsregime sich die Leckage befindet. Unter einer Leckagerate von $q \approx 10^{-7} \text{ mbar l/s}$ liegt in der Regel molekulare Strömung vor, darüber laminare Strömung [185]. Zwar liegt die Leckagerate des in Luft enthaltenen Heliums im Bereich molekularer Strömung, bei Besprühung der Leckage mit He-Gas jedoch im Bereich laminarer Strömung. Daher wird eine Abschätzung für beide Regime getroffen. Wäre die Leckage vollständig von He umgeben³, so würde sich die Leckagerate von Luft bei mole-

²In nahegelegenen Laboren befanden sich Kryostaten mit flüssigem Helium, Kannen mit flüssigem Helium und Gasleitungen für die Rückführung des verdampften Heliums.

³Formel 5.1 kann nur angewendet werden, wenn die Leckage vollständig von Helium umgeben ist. Am vorhandenen Aufbau war dies nicht möglich. Es konnte zwar die Leckage mit He-Gas lokal besprührt werden, jedoch ist davon auszugehen, dass sich das He-Gas sehr schnell im Raum verteilt.

kularer Strömung aus [185]

$$\frac{q_{\text{Luft}}}{q_{\text{He-Gas}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{Luft}}}} \approx \sqrt{\frac{4,00}{28,96}} \approx 0,372 \quad (5.1)$$

berechnen. Dabei ist $M_{\text{He,Luft}}$ die Molekularmasse des jeweiligen Gases. Bei laminarer Strömung gilt [185]

$$\frac{q_{\text{Luft}}}{q_{\text{He-Gas}}} = \frac{\eta_{\text{He}}}{\eta_{\text{Luft}}} \approx \frac{19,60}{18,19} \approx 1,078 , \quad (5.2)$$

wobei $\eta_{\text{He,Luft}}$ die dynamische Viskosität ist. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die He-Leckagerate mit dem in der Luft enthaltenen Helium bestimmt wurde. Weiterhin ist davon auszugehen, dass für die Oxidation des Graphens primär der in der Luft enthaltene Sauerstoffanteil von etwa 21% von Relevanz ist [186]. Ebenso müssen die Molekularmasse und die dynamische Viskosität angepasst werden. Die in beiden Strömungsregimen ermittelten O₂-Leckageraten sind miteinander durch [185]

$$\frac{q_{\text{O}_2, \text{molekular}}}{q_{\text{O}_2, \text{laminar}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{O}_2}}} \cdot \frac{\eta_{\text{O}_2}}{\eta_{\text{He}}} \approx \sqrt{\frac{4,00}{32,00}} \cdot \frac{20,24}{19,60} \approx 0,365 \quad (5.3)$$

verbunden, weswegen im Folgenden die O₂-Konzentration zunächst im molekularen Strömungsregime berechnet wird. Die sich für laminare Strömung ergebende Konzentration wird im Anschluss aus der Relation 5.3 bestimmt. Die Leckagerate von Sauerstoff wird für molekulare Strömung wegen $c_{\text{He in Luft}} \gtrsim 5 \text{ ppm}$ als

$$q_{\text{O}_2, \text{molek.}} \lesssim q_{\text{He in Luft}} \cdot \frac{21\%}{5 \text{ ppm}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{O}_2}}} \approx 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s} \quad (5.4)$$

abgeschätzt. Bei den in der Regel als Flussrate von Argon verwendeten $f_{\text{Ar}} = 1,5 \text{ l/min}$ liegt der aufgrund der Leckagen enthaltene Sauerstoffanteil bei

$$p_{\text{O}_2, \text{Leckage, molek.}} = \frac{q_{\text{O}_2, \text{molek.}}}{f_{\text{Ar}}} \lesssim \frac{5,9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar l/s}}{1,5 \text{ l/min}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \quad (5.5)$$

Abschätzungen zur Leckagerate mit Hilfe von Formel 5.1 würden darüber hinaus eine niedrigere Sauerstoffkonzentration als die in Formel 5.6 ergeben.

Wird davon ausgegangen, dass der Gasdruck im Quarz-Rohr bei etwa 1 bar liegt, so beträgt die Sauerstoff-Konzentration

$$c_{\text{O}_2, \text{Leckage, molek.}} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Ar}}} \lesssim \frac{2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}}{1000 \text{ mbar}} \approx 0,24 \text{ ppm} . \quad (5.6)$$

Die Berechnung der O_2 -Konzentration im laminaren Strömungsregime ergibt damit

$$c_{\text{O}_2, \text{Leckage, lam.}} = \frac{c_{\text{O}_2, \text{Leckage, molek.}}}{0,365} \lesssim 0,66 \text{ ppm} . \quad (5.7)$$

Wird schließlich noch berücksichtigt, dass die Hersteller-Spezifikation (Linde AG) für Ar-Gas der Reinheit 6.0 eine Sauerstoffkonzentration von $c_{\text{O}_2 \text{ in Ar 6.0}} < 0,5 \text{ ppm}$ angibt, so beträgt die Summe aus beiden Sauerstoffkonzentrationen

$$c_{\text{O}_2, \text{ges., mol.}} = c_{\text{O}_2, \text{Leck., mol.}} + c_{\text{O}_2 \text{ in Ar 6.0}} \lesssim (0,24 + 0,5) \text{ ppm} \approx 0,7 \text{ ppm} \text{ und} \quad (5.8)$$

$$c_{\text{O}_2, \text{ges., lam.}} = c_{\text{O}_2, \text{Leck., lam.}} + c_{\text{O}_2 \text{ in Ar 6.0}} \lesssim (0,66 + 0,5) \text{ ppm} \approx 1,2 \text{ ppm} . \quad (5.9)$$

Es ist anzumerken, dass dies lediglich eine Abschätzung ist und keine exakte Rechnung darstellt. Die Sauerstoffkonzentration aus Leckage und Ar-Gas wird in Abschnitt 5.2 mit einer anderen Methode bestimmt, deren Ergebnis jedoch vergleichbar ist. Die Abschätzung der Leckagerate für Sauerstoff zeigt insofern, dass die im System enthaltenen Leckagen möglicherweise im Bereich des Restsauerstoffanteils des Ar 6.0 liegen. Da Umbaumaßnahmen zur Beseitigung der verbleibenden Leckagen weitere Elemente des Gasystems betroffen hätten und dabei unter Umständen neue Leckagen verursacht worden wären, wurde davon abgesehen.

5.1.2. Kristallographisch isotropes Ätzen in nicht vorkonditionierten SLG-Proben

Nach der Beseitigung relevanter Leckagen waren die durchgeführten Ätzprozesse reproduzierbar und wiesen für einen Teil der Graphen-Proben eine kristallographische Vorzugsrichtung auf. Es zeichnete sich jedoch ab, dass SLG stets kristallographisch isotrop geätzt wurde, während die Antidots in BLG, TLG und FLG eine hexagonale Symmetrie aufwiesen. Dies kann in der Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abb. 5.2 nachvollzogen werden, in welcher die Antidots im SLG-Bereich rund und im BLG-Bereich hexagonal sind. Eine ähnliche Problematik wurde in der Literatur zwar nicht für oxidative Ätzprozesse berichtet, allerdings für Ätzprozesse mit Wasserstoff-Plasma. Shi *et*

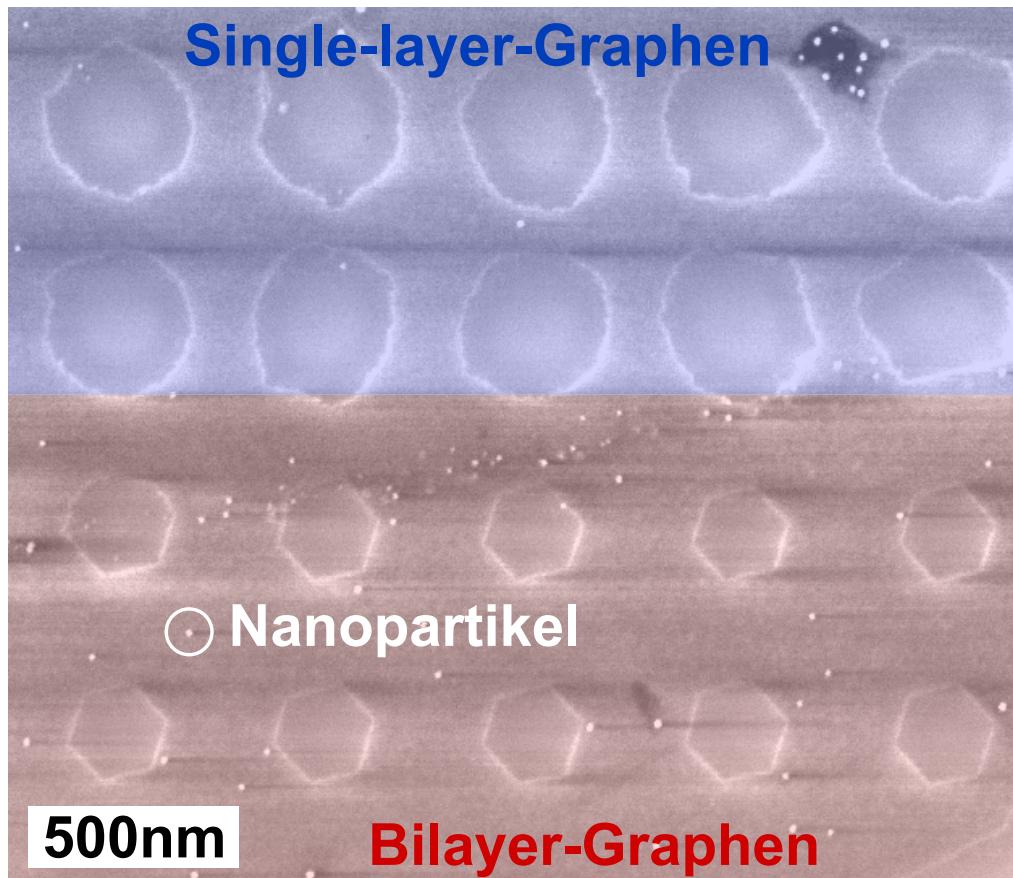


Abbildung 5.2: Nach Beseitigung der relevanten Leckagen war der Hochtemperaturätzprozess in Graphen mit zwei und mehr Lagen anisotrop, wie in dem rot eingefärbten Bereich mit BLG zu sehen ist. In SLG-Regionen der Graphen-Flocken hingegen wurden die Antidots ohne kristallographische Vorzugsrichtung geätzt (blau eingefärbter Bereich). Die vielen hellen Punkte auf der Probe wurden anhand von AFM-Untersuchungen als in der Regel etwa 5 nm hohe und breite Nanopartikel identifiziert. Diese traten unabhängig von der Atmosphäre auf allen Proben auf, die den hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Ihre Zusammensetzung konnte aufgrund ihrer kleinen Größe nicht überprüft werden.

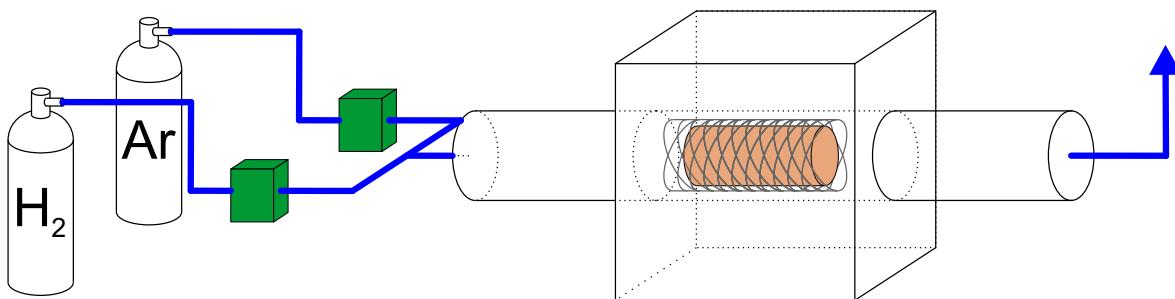


Abbildung 5.3: Vorbehandlung des Edelstahlkäfigs mit Kupfer-Spänen bei einem gleichzeitigen Gasfluss von Ar 6.0 (0,5 l/min) und H₂-Gas der Reinheit 5.0 (99,9990% ; 0,7 l/min) für 45 Minuten bei 850°C. Die grünen Würfel stellen Gasflussregler dar. Abgesehen von der Gasflasche des Wasserstoffs gleicht der Aufbau dem in Abb. 5.1.

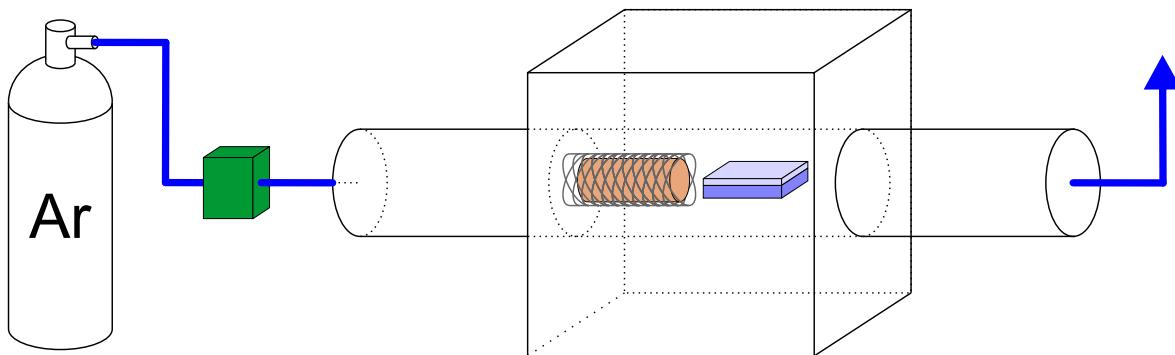


Abbildung 5.4: Unterbindung des Ätzprozesses an Graphen bei Einfügen des vorbehandelten Edelstahlkäfigs mit Kupferspänen. Aufbau wie in Abb. 5.1. Die angewandten Prozessparameter lagen um 800°C bei einer Gasflussrate von 1,5 l/min für das Ar 6.0 bei einer Dauer von etwa 90 Minuten. Dies entsprach den in diesem Zeitraum am Aufbau üblichen Ätzparametern.

al. [168] verwiesen darauf, dass anisotropes Ätzen in SLG weniger zuverlässig war. Diankov *et al.* [182] berichteten die gleiche Lagenabhängigkeit für ihr anisotropes H₂-Plasma-Ätzen wie die hier dargestellte. Der Ätzprozess von Diankov *et al.* [182] betraf jedoch nicht nur Ätzprozesse an den Rändern des Graphens, sondern auch Reaktionen an der Basisebene.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Veränderungen an den Probenpräparationsschritten sowie dem Ätzprozess selbst vorgenommen, um ein anisotropes Ätzverhalten in SLG zu erhalten. Die Lösung war eine Vorbehandlung der Proben, welche im Abschnitt 5.1.3 vorgestellt wird. Dieser Abschnitt befasst sich in Kürze mit den untersuchten Prozessveränderungen, welche nicht zur Herstellung des anisotropen Ätzverhaltens genügten.

Variationen von Parametern des Ätzprozesses genügten nicht zum Erlangen von aniso-

tropem Ätzen an SLG. Verändert wurden dazu insbesondere die Ätztemperatur sowie die Gasflussrate des Ar 6.0. Ein weiterer Versuch bestand darin, den Sauerstoff vollständig aus der Gasphase im Quarz-Rohr zu entfernen. Vor der Durchführung des Ätzprozesses wurden dazu Kupfer-Späne in einem Edelstahlgitter-Käfig verpackt. Um das natürliche Oxid des Kupfers zu entfernen wurde der Käfig mit den Cu-Spänen für 45 Minuten bei 850°C und einem gleichzeitigen Gasfluss von Ar 6.0 und H₂ 5.0 vorbehandelt (s. Abb. 5.3). Anschließend wurde der Käfig mit den Spänen, wie in Abb. 5.4 dargestellt, während des Ätzprozesses so positioniert, dass das an der Probe vorbeiströmende Gas zuvor den Käfig passierte. Die Anordnung war so gewählt, damit der in der Gasphase enthaltene Sauerstoff das Kupfer an Stelle des Graphens oxidieren würde. Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass Graphen unter diesen Bedingungen keinen Ätzprozess eingeht. Dieses Ergebnis steht zum Teil in Diskrepanz zu dem von Nemes-Incze *et al.* [10] berichteten Reaktionsablauf. Die Autoren machten für die Oxidation des Graphens den Sauerstoff des SiO₂-Substrates verantwortlich. Wäre der Reaktionsablauf auch hier so gegeben, ist die Unterbindung des Ätzprozesses durch das Edelstahl und Kupfer schwierig zu erklären. Unter Umständen werden Elemente des Käfigs auf der Probe abgelagert, und verhindern dort den Ablauf der Ätzreaktion. Eine andere Erklärung wäre, dass der Ätzprozess nicht durch den Sauerstoff des Substrates hervorgerufen wird, sondern durch den in der Gasphase enthaltenen. Der Edelstahlkäfig und die Kupferspäne könnten oxidieren und dabei den gasförmigen Sauerstoff einfangen. Für dieses Szenario sprechen unter anderem die auf Seite 96 erläuterte Oxidation des Edelstahls, der in Abschnitt 5.2 diskutierte Ätzprozess in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre, sowie die Experimente zur Oxidation von Rhenium auf Seite 108.

Bezüglich der Probenherstellung wurde überprüft, ob das zur Exfoliation verwendete Graphit einen Einfluss auf den Ablauf des Ätzprozesses hat. Unabhängig von der Wahl des Natur-Graphites oder des HOPGs konnte kein anisotropes Ätzen in SLG erlangt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit betreute Bachelorarbeit von F. Schupp [187] befasste sich mit einer alternativen Methode zur Probenstrukturierung. Dabei sollte überprüft werden, ob der zur Strukturierung mit ESL und RIE notwendige PMMA-Lack möglicherweise die Proben in einer Weise verschmutzt, dass anisotropes Ätzen unterbunden wird. Um die Verwendung von PMMA zu umgehen wurde die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Strukturierung vollständig durch einen lacklosen Prozess ersetzt. Dazu wurde das auf Si-Chips exfolierte Graphen durch Kratzen mit einer AFM-Spitze strukturiert. Dies wurde am AFM des Typs Dimension Icon der Firma Veeco mit AFM-Spitzen durchgeführt, welche zur Steigerung der Härte mit einem diamantähnlichen Kohlenstoff beschichtet waren. An den auf diese Weise strukturierten SLG-Proben konnte jedoch kein anisotropes Ätzen beobachtet werden.

5.1.3. Kristallographisch anisotropes Ätzen in vorkonditionierten SLG-Proben

Erarbeitung des Prozesses

Die anhand von Abb. 5.2 aufgezeigte Problematik, dass der Hochtemperaturätzprozess an SLG nicht anisotrop verlief, konnte durch einen Vorkonditionierungsprozess gelöst werden. Als Grundlage zu dessen Erarbeitung diente der in Abb. 5.4 dargestellte Prozess, bei welchem das Ätzen unterbunden war.

Proben, welche im Anschluss an den Prozess von Abb. 5.4 dem Ätzprozess in Abb. 5.1 unterzogen wurden, zeigten anisotropes Ätzen in SLG. Eine Reihe von Graphen-Proben mit Gittern hexagonaler Antidots wurde auf diese Weise präpariert und in Messungen zum Ladungsträgertransport und zur Raman-Spektroskopie untersucht (s. Kapitel 6). Dazu wurde stets der gleiche Edelstahlkäfig mit den gleichen Kupferspänen verwendet und nach der Durchführung von jeweils etwa 5 Ätzprozessen wiederholt mit dem Prozess in Abb. 5.3 behandelt.

Dieser anfangs verwendete Vorkonditionierungsprozess konnte jedoch nicht dauerhaft und reproduzierbar das anisotrope Ätzen von SLG gewährleisten. Zwar konnte das Problem temporär gelöst werden, indem ein zweiter Edelstahlkäfig mit Kupferspänen präpariert und verwendet wurde. Nach mehrmaliger Nutzung wiederholte sich allerdings die Problematik. Die Lösung des Problems basierte auf der folgenden Beobachtung. Die sukzessive Anwendung des Prozesses in Abb. 5.4 führte zu sichtbaren Veränderungen am Edelstahl sowie am Kupfer. Das Kupfer färbte sich rötlich, was als Anzeichen für Oxidation gedeutet werden kann. Weiterhin verlor das Edelstahl seinen metallischen Glanz und färbte sich insbesondere auf der Seite, welche der eintretenden Gasströmung zugewandt war, bläulich und dunkel. Auch diese Verfärbung kann als Oxidation gedeutet werden. Die Anwendung des Prozesses in Abb. 5.3 konnte die ursprüngliche Färbung des Kupfers wiederherstellen, jedoch nicht die des Edelstahls. Dies kann so interpretiert werden, dass dabei Kupferoxid, nicht jedoch oxidiertes Edelstahl entfernt werden kann. Die zeitlich veränderte Funktionalität des Käfigs im Hinblick auf den Vorkonditionierungsprozess in Abb. 5.4 wurde daher auf die „Alterung“ des Edelstahls zurückgeführt, d.h. auf dessen nicht entferntes Oxid. Aus diesem Grund wurde überprüft, ob die im Käfig enthaltenen Kupferspäne eine Funktionalität im Hinblick auf die Vorkonditionierung aufweisen oder die Vorkonditionierung möglicherweise durch das Edelstahl hervorgerufen wird.

Dauerhaft verwendeter Prozessablauf

Die im vorangehenden Abschnitt dargestellten Beobachtungen galten als Anlass für eine Vorkonditionierung von Graphen-Proben mit dem in Abb. 5.5 gezeigten Prozess. Dazu wurde das Edelstahlgitter so geformt, dass es die innere Querschnittsfläche des Quarz-Rohres möglichst gut ausfüllte. Weder wurden darin Kupferspäne eingeschlossen, noch

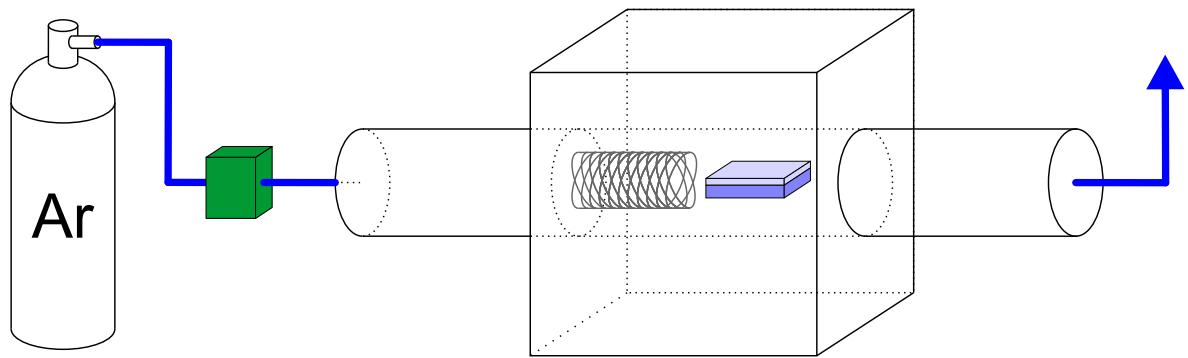


Abbildung 5.5: Vorkonditionierung von Graphen mit einem sich im Quarzrohr befindenden Edelstahlgitter. Die Probe und das Gitter werden für eine Dauer von 90 ± 30 Minuten bei einer Temperatur von 850°C ausgeheizt. Währenddessen wird das Quarz-Rohr von Ar 6.0 bei einer Flussrate von $1,5\text{l}/\text{min}$ durchströmt.

fand eine Vorbehandlung dieses Gitters wie in Abb. 5.3 statt. Wurde bei jedem Vorkonditionierungsprozess wie in Abb. 5.5 ein neues Gitter verwendet, so verlief der anschließende Ätzprozess aus Abb. 5.1 sowohl in SLG als auch mehrlagigem Graphen stets kristallographisch anisotrop (s. Abb. 5.6 (a bzw. b)). Zur Überprüfung der Notwendigkeit dieser Vorkonditionierung wurden zu dieser Zeit zum einen Ätzexperimente an Proben durchgeführt, welche nicht vorkonditioniert worden waren. Zum anderen wurde untersucht, ob das Quarzrohr ohne die Probe konditioniert werden kann, und Graphen anschließend anisotrop geätzt wird. Beide Kontrollexperimente erlaubten nicht reproduzierbar das kristallographisch anisotrope Ätzen von SLG. Um den Reaktionsablauf des Vorkonditionierungsprozesses zu erörtern, werden an dieser Stelle zwei mögliche Szenarien diskutiert.

Eine Möglichkeit besteht darin, dass sich Partikel des Edelstahlkäfigs während des Vorkonditionierungsprozesses von diesem lösen und auf der Probe ablagern. Auf der Probe könnten diese Partikel möglicherweise, ähnlich wie bei den Prozessen der Abbns. 3.6 (a) und 3.4, den Ätzprozess katalysieren. Dieses Szenario ist jedoch aus zwei Gründen nicht vollständig erklärbar. Erstens wurden auf den Graphen-Flocken keine Katalysator-Nanopartikel im Zentrum oder an den Rändern der Antidots beobachtet. Nanopartikel wurden zwar häufig auf den Proben gefunden (s. Abb. 5.2), jedoch nicht an den zu diesem Szenario passenden Positionen, und darüber hinaus nicht ausschließlich aufgrund der Anwendung des Vorkonditionierungsprozesses. Zweitens waren die für den Ätzprozess in Abb. 5.1 verwendeten Parameter unabhängig davon, ob die Proben zuvor den Vorkonditionierungsprozess unterlaufen hatten. Würde der Vorkonditionierungsprozess eine anschließende Katalyse des anisotropen Ätzprozesses bedingen, so wäre zu erwarten, dass der Ätzprozess aufgrund der Katalyse beispielsweise bei einer niedrigeren Temperatur einsetzen würde.

Eine andere Erklärung für den Reaktionsablauf des Vorkonditionierungsprozesses könnte

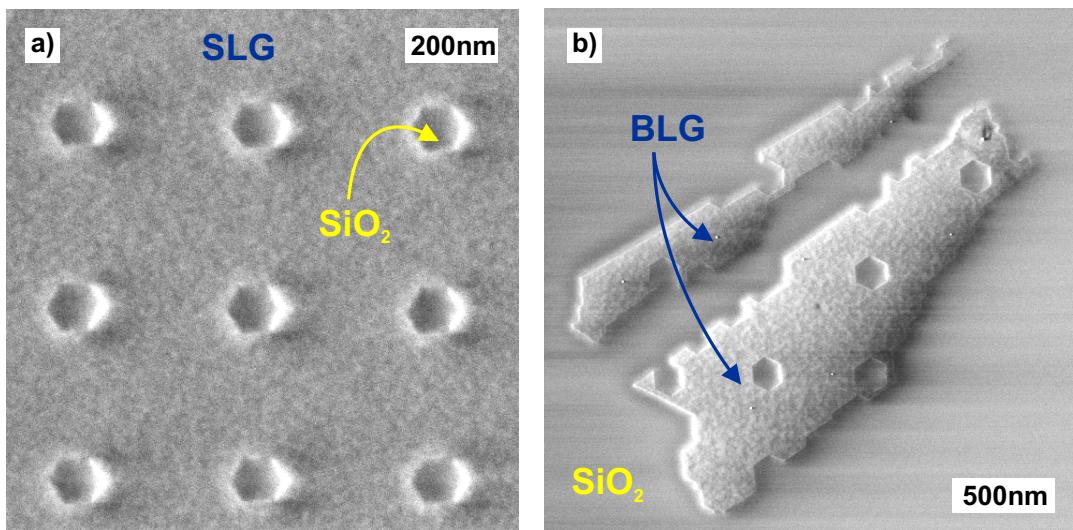


Abbildung 5.6: Anisotrop in Ar-Atmosphäre geätzte Antidots in SLG (a) und BLG (b) nach Einführung des Vorkonditionierungsprozesses.

sein, dass dabei die Probe gereinigt wird. Dabei ist es möglicherweise so, dass das Edelstahlgitter lediglich dazu dient, den gasförmigen Sauerstoff zu binden und eine Oxidation des Graphens zu verhindern. In der sauerstofffreien Atmosphäre könnten aufgrund der hohen Temperatur Verschmutzungen und weitere Adsorbate verdampfen bzw. desorbieren. Dabei würde anisotropes Ätzen von SLG eine saubere Probenoberfläche voraussetzen, die nur durch den Vorkonditionierungsprozess gewährleistet wäre. Ein Gegenargument zu diesem Szenario wäre, dass die von F. Schupp [187] mit AFM-Spitzen strukturierten Proben (s. Abschnitt 5.1.2) ähnlich sauber sein müssten wie Proben nach dem Vorkonditionierungsprozess und demnach anisotropes Ätzen an SLG hätten zeigen müssen. Nachdem dies nicht der Fall war, würde der Vorkonditionierungsprozess Adsorbate betreffen, welche nicht dem PMMA-Lack und den Strukturierungsprozessen entstammen. Stattdessen könnten diese Adsorbate bereits nach der Exfoliation auf der Probe vorhanden oder in Luft enthalten sein. Bezuglich der aus Luft stammenden Adsorbate ist jedoch hinzuzufügen, dass Vorkonditionierung und Ätzprozess nicht unmittelbar aufeinanderfolgend durchgeführt werden mussten. Bei einigen anisotrop geätzten SLG-Proben lagen bis zu etwa 16 Stunden dazwischen, weswegen sich die in Betracht kommenden Adsorbate auf längeren Zeitskalen auf den Proben ablagern würden.

5.1.4. Variationen des Ätzexperimentes

Wie in den vorangehenden Abschnitten erläutert wurde, ist der Reaktionsmechanismus des hier in Argon-Atmosphäre durchgeführten Ätzprozesses möglicherweise nicht durch die von Nemes-Incze *et al.* [10] vorgeschlagene Reaktion zwischen Graphen und dem Sauerstoff des Substrates erklärbar. Erstens zeigten die Reproduzierbarkeit sowie die Reaktionsrate des Ätzprozesses eine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Quarz-

Rohr. Darüber hinaus ist der Vorkonditionierungsprozess nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund wurde der Ätzprozess in Argon-Atmosphäre in einigen grundlegenden Parametern verändert, um die Rolle der Atmosphäre und des Substrates zu überprüfen.

Ätzexperiment in Ultrahochvakuum

Während der Ätzprozess typischerweise in Argon-Atmosphäre stattfindet, wurde der Prozess ebenfalls in Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Während der Ätzprozess typischerweise bei etwa 800°C über eine Dauer von etwa einer Stunde abläuft, wurden für das Experiment in UHV eine Temperatur von $(890 \pm 50)^\circ\text{C}$ und eine Dauer von 12 Stunden gewählt. Die Größe der mit ESL und RIE vordefinierten Antidots sowie deren runde Form blieben von dem Heizprozess unverändert. Dieses Ergebnis spricht dagegen, dass die Ätzreaktion zwischen Graphen und dem Substrat abläuft, da diese von der umgebenden Atmosphäre unabhängig sein müsste.

Ätzexperimente auf verschiedenen Substraten

Die von Nemes-Incze *et al.* [10] vorgeschlagene Reaktion wurde überprüft, indem Graphen mit anderen Substraten als SiO_2 untersucht wurde. In Abb. 5.7 findet sich ein AFM-Bild einer mehrlagigen Graphenflocke (blaue Fläche), welches nach Durchführung des Ätzprozesses aufgenommen wurde. Die oberste Kohlenstoffschicht liegt nicht direkt auf dem SiO_2 und die dazwischen liegenden Graphenschichten fungieren in diesem Fall als Substrat. Das Loch in der Flocke (runder grüner Bereich innerhalb des blauen Plateaus) ist hinsichtlich seines Durchmessers von knapp 500 nm erheblich größer als der Durchmesser vorstrukturierter Antidots ($\approx 40 \text{ nm}$). Der große Durchmesser zeigt, dass ein Ätzprozess stattgefunden haben musste, jedoch reicht das Loch bezüglich seiner Tiefe nicht bis auf das SiO_2 -Substrat hinab (rote Fläche). Der Sauerstoff des Substrates kann daher nicht für die Ätzreaktion an der Oberfläche der Graphenflocke verantwortlich sein.

Als weiteres alternatives Substrat wurde hexagonales Bornitrid (hBN) verwendet. Die Antidots der Graphenflocke auf hBN waren nach dem Ätzprozess (s. Abb. 5.8 (a)) nicht hexagonal. Um Probleme des Ätzprozesses selbst auszuschließen wurde eine Vergleichsprüfung mit Graphen auf SiO_2 zusammen mit der Flocke auf hBN dem Ätzprozess unterzogen. Die Antidots der Vergleichsprüfung wiesen im Anschluss an den Prozess eine klare hexagonale Symmetrie auf (s. Abb. 5.8 (b)).

Neben hBN und gewöhnlichem SiO_2 wurden als alternative Substrate auch Siliziumkarbid (SiC, s. Diplomarbeit von S. Blien [188]) sowie chloriertes SiO_2 -Substrat (s. Seite 75) verwendet. In beiden Fällen waren die Ergebnisse vergleichbar zu den in Abb. 5.8 (a) dargestellten Graphen-Antidots auf hBN. Bezuglich des Ätzexperimentes auf SiC ist anzumerken, dass das Graphen epitaktisch auf dem SiC-Wafer gewachsen worden war.

Während die geätzte mehrlagige Graphen-Flocke suggeriert, dass das Substrat den Ätzprozess nicht hervorrufen kann, sprechen die Experimente auf hBN, SiC, und chloriertem

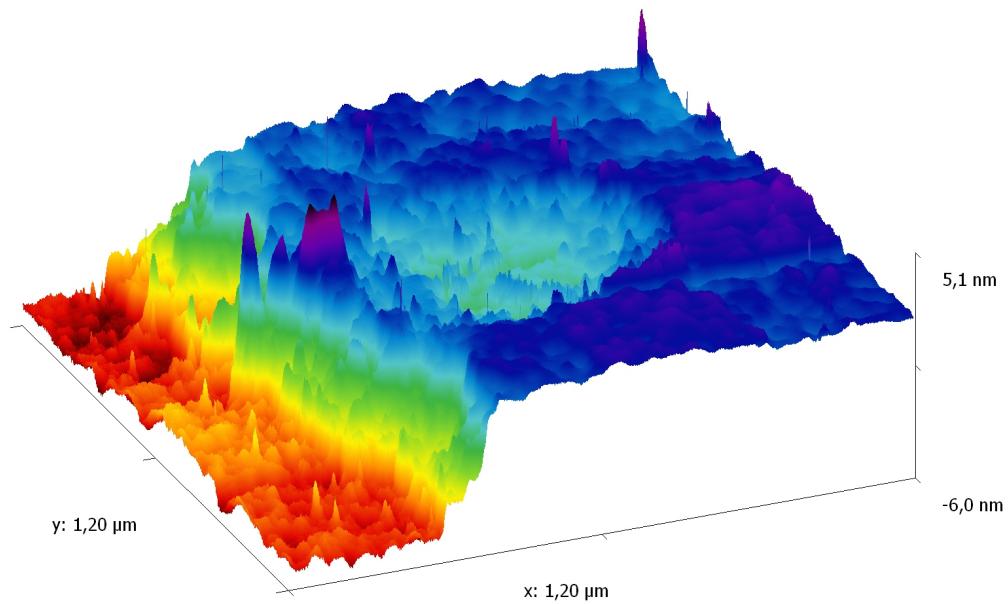


Abbildung 5.7: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme einer mehrlagigen Graphenflocke (blaue Fläche) auf SiO_2 (rote Fläche). Das Loch (grüne runde Fläche) im Graphen reicht nicht bis auf das Substrat hinab, die laterale Größe zeigt jedoch, dass ein Ätzprozess stattgefunden haben muss.

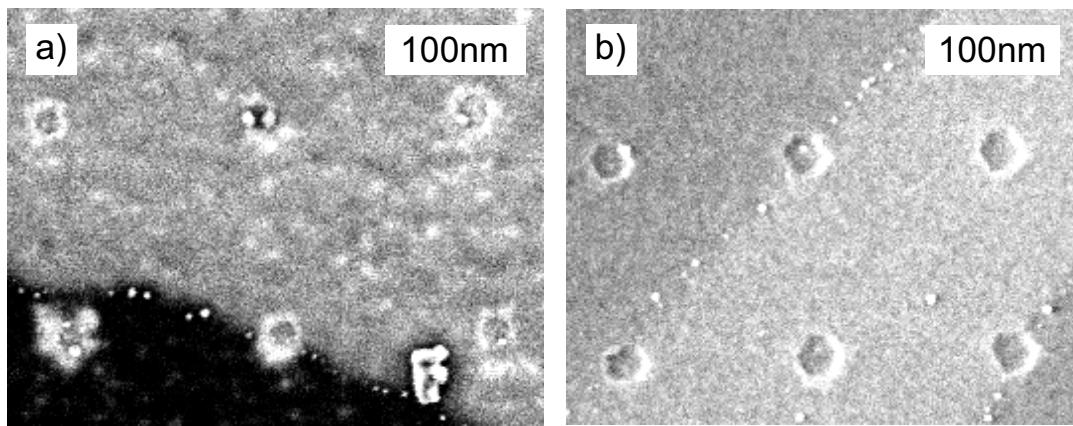


Abbildung 5.8: (a) Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop einer Graphenflocke auf hBN, deren Antidots im Anschluss an den Ätzprozess nicht klar definiert waren. (b) Die Antidots der Vergleichsprobe auf SiO_2 waren klar hexagonal.

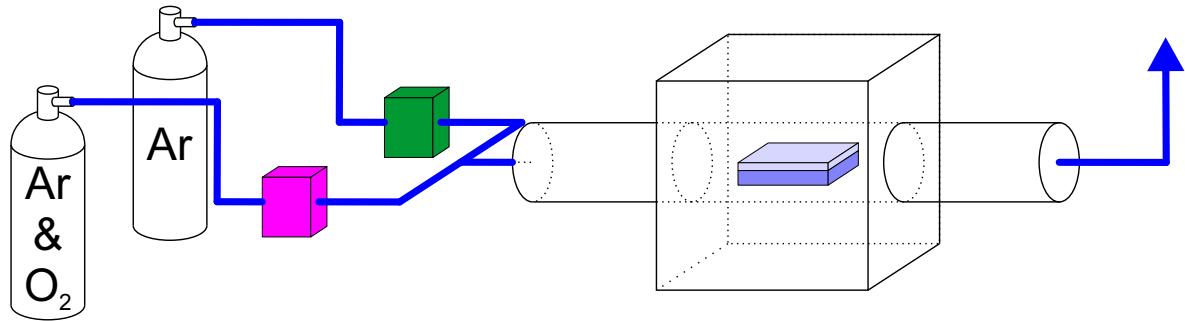


Abbildung 5.9: Aufbau für Experimente in Argon-Atmosphäre mit definierter Sauerstoffkonzentration. Erreicht wurde dies durch Hinzufügen eines Gemisches von Ar-Gas mit 250 ppm O₂. Durch Einstellen der Gasflüsse des Gemischs und des Ar 6.0 kann die O₂-Konzentration bestimmt werden. Der Fluss des Ar-Gases wird mit einem mechanischen Gasflussregler eingestellt (grüner Würfel), der des Gemischs mit einem MFC (pinker Würfel).

SiO₂ dafür, dass ausschließlich gewöhnliches SiO₂ kristallographisch anisotropes Ätzen erlauben würde. Erklärt werden könnte dies möglicherweise dadurch, dass das Substrat zwar nicht direkt in Ätzprozess involviert ist, jedoch die Reaktivität des Graphens entscheidend beeinflusst.

5.2. Ätzexperimente in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre

Die Experimente zum Ätzen in Argon-Atmosphäre zeigten Hinweise darauf, dass der Ätzprozess möglicherweise durch gasförmigen Sauerstoff hervorgerufen wird. Eine quantitative Abschätzung der im Ar-Gas enthaltenen und aus Leckagen stammenden Sauerstoffkonzentration erlaubte das Hinzufügen eines Ar-Gases mit definierter und signifikant erhöhter Sauerstoffkonzentration. Damit war es möglich Ätzexperimente mit bekanntem und fest definiertem O₂-Gehalt in der Atmosphäre durchzuführen und das Verständnis des Ätzprozesses zu verbessern. Dazu werden Experimente mit verschiedenen O₂-Konzentrationen sowie Experimente bei verschiedenen Temperaturen vorgestellt. Eine quantitative Auswertung zur Qualität auf diese Weise kristallographisch präparierter Ränder folgt in Kapitel 6.

5.2.1. Aufbau

Die im Verlauf des Abschnitts 5.1 beschriebenen Ergebnisse stellten die von Nemes- Incze *et al.* [10] vorgeschlagene Reaktion zwischen Graphen und dem Substrat zum Teil in Frage. Um weitere Kenntnisse über die Ätzreaktion zu erhalten wurde dem bestehenden System, wie in Abb. 5.9 skizziert, ein weiteres Gas hinzugefügt, mit welchem die Sauerstoff-Konzentration in der Gasphase durch den Experimentator bestimmt werden

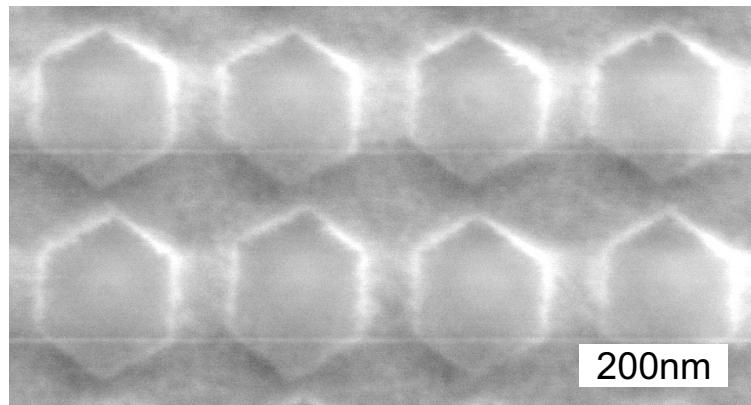


Abbildung 5.10: Anisotrop geätzte Antidots in SLG. Der letzte vor der Aufnahme durchgeführte Ätzschritt wurde bei 820 °C und knapp 10 ppm Sauerstoffkonzentration durchgeführt (s. Abb. 5.12).

konnte. In Anbetracht der auf Seite 92 abgeschätzten O₂-Konzentration von etwa 1 ppm wurde das zusätzliche Gas so konzipiert, dass die Gesamt-O₂-Konzentration zwischen dieser und bis zu 34 ppm eingestellt werden konnte.

Das hinzugefügte Gas bestand im Wesentlichen aus Argon der Reinheit 5.0, dessen eigene Rest-O₂-Konzentration maximal 2 ppm beträgt. Dem Argon-Gas wurde Sauerstoff mit einer definierten Konzentration von 250 ppm hinzugefügt, dessen eigener Reinheitsgrad 4.5 beträgt. Mit einem Massendurchflussregler (Mass flow controller, MFC) konnte ein Gasfluss für das Gemisch von bis zu 85,45 sccm eingestellt werden, während der Gasfluss des Ar 6.0 zwischen 0,55 l/min und 1,5 l/min gewählt wurde. Die Gesamt-O₂-Konzentration sowie deren Maximum bestimmten sich aus

$$c_{O_2} = 250 \text{ ppm} \cdot \frac{f_{Ar/O_2}}{f_{Ar/O_2} + f_{Ar\ 6.0}} \quad (5.10)$$

$$c_{O_2, \max} = 250 \text{ ppm} \cdot \frac{f_{Ar/O_2, \max}}{f_{Ar/O_2, \max} + f_{Ar\ 6.0, \min}} \quad (5.11)$$

$$= 250 \text{ ppm} \cdot \frac{85,45 \text{ sccm}}{85,45 \text{ sccm} + 550 \text{ sccm}} \approx 34 \text{ ppm} \quad (5.12)$$

Ätzexperimente an Graphen-Antidots zeigten auch in Argon-Atmosphären mit definierter O₂-Konzentration ein anisotropes Ätzverhalten, insofern der im Abschnitt 5.1.3 er-

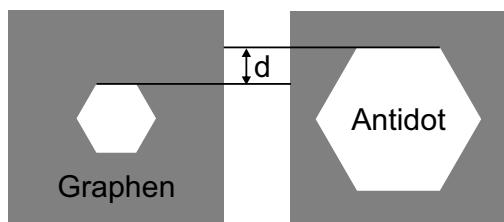


Abbildung 5.11: Zur Bestimmung der Ätzrate wird die Länge d des an einem einzelnen Rand geätzten Graphens erfasst und durch die Zeit dividiert.

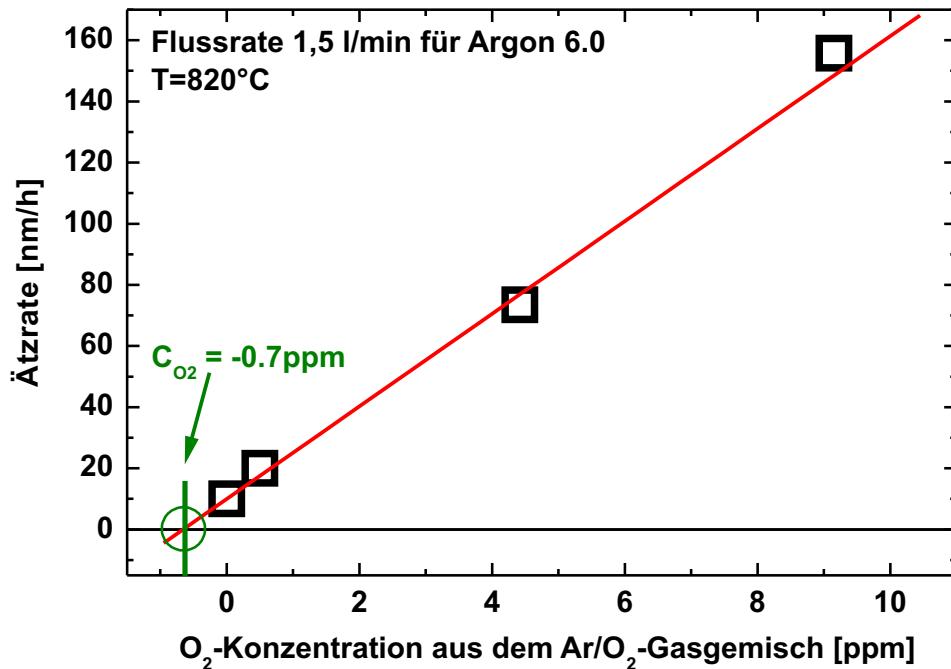


Abbildung 5.12: Ätzraten an einer vorkonditionierten SLG-Probe (schwarze Quadrate). Die Durchmesser der Antidots wurden zwischen aufeinanderfolgenden Ätzprozessen durch Aufnahmen am Elektronenmikroskop ermittelt. Die Extrapolation der Daten mit Hilfe der roten Fitgerade zeigt, dass die aus den Leckagen und Verunreinigungen im Ar 6.0 stammende Sauerstoffkonzentration bei etwa 0,7 ppm liegt.

läuterte Vorkonditionierungsschritt durchgeführt wurde. Eine Aufnahme am Rasterelektronenmikroskop einer in Ar/O₂-Gasgemisch geätzten SLG-Probe ist in Abb. 5.10 zu sehen.

In den folgenden Abschnitten wird die Ätzrate in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessparametern analysiert. Die Ätzrate wird dabei anhand der in Abb. 5.11 dargestellten Methode bestimmt. Sie erfasst die senkrecht zum Rand geätzte Länge d pro Zeit und wird hier in der Einheit nm/h angegeben. In der Regel wurde die Ätzrate mit Hilfe von Aufnahmen am Rasterlektronenmikroskop bestimmt.

5.2.2. Ätzraten bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

Bei einer Temperatur von 820°C wurde eine Reihe von Ätzexperimenten bei verschiedenen O₂-Konzentrationen durchgeführt. Die Flussrate des Ar 6.0 von 1500 sccm wurde fest beibehalten, die des Gemisches zwischen 0 und 57 sccm variiert. Das Graphen war zuvor mit runden Antidots vorstrukturiert und anhand des Prozesses in Abb. 5.5 vor konditioniert worden. Abb. 5.12 zeigt anhand der schwarzen Datenpunkte einen linearen Zusammenhang zwischen den ermittelten Ätzraten und der durch die Flussraten definier-

ten O₂-Konzentration. Die Ätzrate bei maximalem Fluss des Ar/O₂-Gasgemischs betrug etwa 156 nm/h (s. REM-Aufnahme im Anschluss an diesen Ätzprozess in Abb. 5.10), ohne dieses nur etwa 10 nm/h. Dies zeigt, dass der Sauerstoff des Ar/O₂-Gasgemischs die zentrale Rolle im hier vorliegenden Ätzprozess spielt.

Die rote Gerade in Abb. 5.12 stammt aus einem linearen Fit. Diese verläuft nicht durch den Koordinatenpunkt c_{O_2} aus Gemisch = Ätzrate = 0. Der y-Offset zeigt an, dass bei $f_{Ar/O_2} = c_{O_2}$ aus Gemisch = 0 ein Ätzprozess stattfindet - der des Abschnitts 5.1. Der x-Offset der Fitgerade gibt an, welche O₂-Konzentration den Ätzprozess bei $f_{Ar/O_2} = 0$ hervorruft: c_{O_2} aus Leckagen und Ar 6.0 = 0,7 ppm. Der Wert liegt nur etwas unter der Abschätzung von Seite 92 mit 1 ppm. Die Abweichung könnte zum einen dadurch erklärt werden, dass der im Ar 6.0 enthaltene Sauerstoff in der Realität unter den in der Abschätzung angenommenen 0,5 ppm liegt. Zum anderen ist anzumerken, dass die Berechnung von Seite 92 lediglich eine Abschätzung darstellt.

5.2.3. Ätzraten bei verschiedenen Temperaturen

Für den Ätzprozess in Argon-Atmosphäre war in der Regel eine Temperatur von 820°C notwendig, um nach einer Ätzdauer von etwa einer Stunde eine am Elektronenmikroskop sichtbare Vergrößerung der Antidots feststellen zu können. Die durch das Ar/O₂-Gasgemisch ermöglichte Erhöhung der Ätzrate wurde dazu genutzt, die Abhängigkeit der Ätzraten von der Temperatur zu überprüfen. Dabei wurden die in Formel 5.12 beschriebenen Gasflüsse zur Maximierung der O₂-Konzentration genutzt und die Ätzraten an verschiedenen vorkonditionierten Graphen-Proben untersucht. Die Auftragung im Hauptteil der Abb. 5.13 zeigt einen signifikanten Anstieg der Ätzraten mit der Temperatur. Dies legt eine Analyse der Daten im Inset der Abb. 5.13 mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung nahe, nach welcher die Reaktionsrate k (hier die Ätzrate) mit der Temperatur nach dem Gesetz

$$k \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (5.13)$$

skaliert. Aus der Steigung der blauen Fitgerade des Insets von Abb. 5.13 konnte die Aktivierungsenergie $E_A \approx (180 \pm 20)$ kJ/mol = (44 ± 4) kcal/mol bestimmt werden. Der Wert liegt im Bereich von Literaturwerten zur Reaktion zwischen gasförmigem Sauerstoff und festem Kohlenstoff [189–191]. In dem Inset sind neben den Daten aus dem Hauptbild auch die aus Abb. 5.12 enthalten. Da letztere aufgrund niedrigerer Flussraten des Ar/O₂-Gasgemischs niedrigere Ätzraten aufwiesen, wurden alle Daten des Insets reskaliert. Dazu wurde die Ätzrate durch die Konzentration $c_{O_2, \text{gesamt}} = c_{O_2 \text{ aus Ar/O}_2} + 0,7$ ppm dividiert.

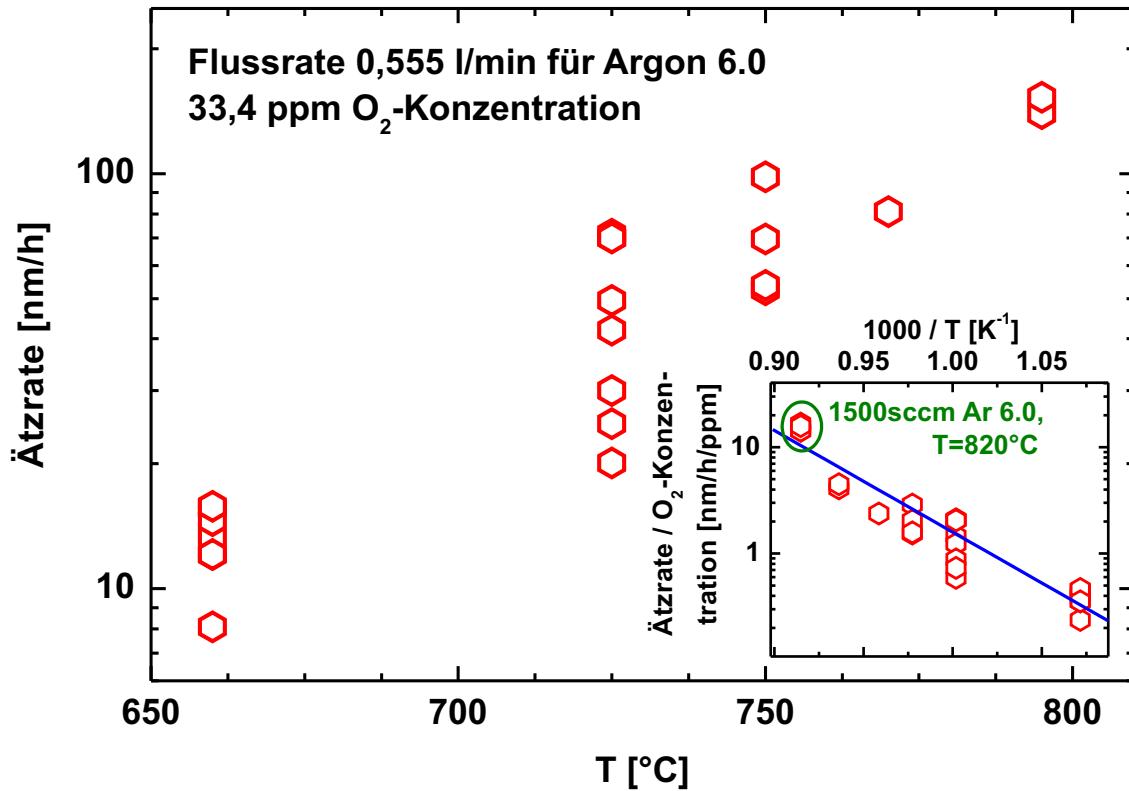


Abbildung 5.13: Das Hauptbild zeigt Ätzraten bei 34 ppm O₂-Konzentration und verschiedenen Temperaturen an verschiedenen vorkonditionierten und anisotrop geätzten SLG-Proben. Das Inset zeigt die gleichen Daten sowie zusätzlich die aus Abb. 5.12 (grün markiert). Zur Skalierung wurde die Ätzrate durch die O₂-Konzentration dividiert. Aus der Steigung der blauen Fitgerade des Insets wurde die Aktivierungsenergie berechnet.

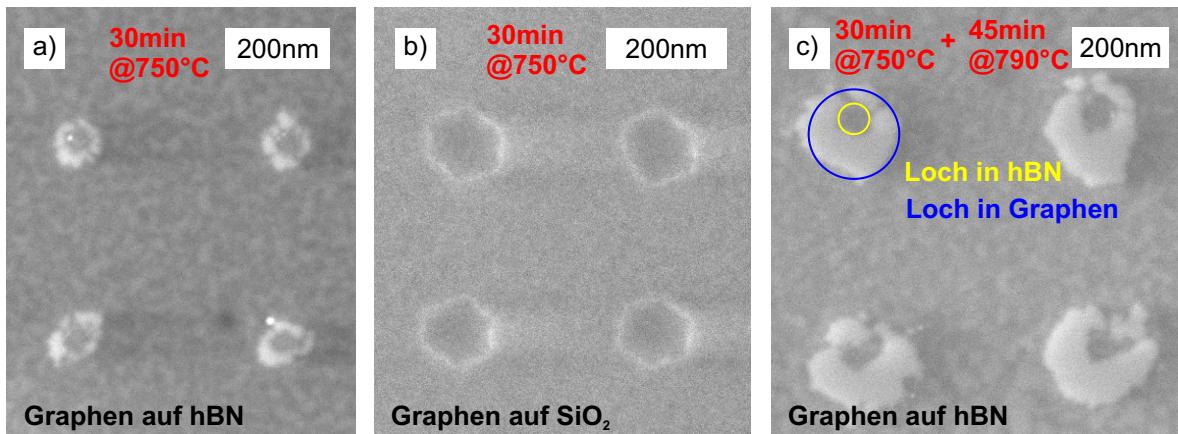


Abbildung 5.14: (a) REM-Aufnahme von Graphen auf hBN nach einem Ätzprozess mit 34 ppm O₂. Die Antidots weisen keine Symmetrie auf und sind kleiner als die in Grafik (b) abgebildeten Antidots der Vergleichsprobe auf SiO₂. (c) Wiederholtes Ätzen der Probe auf hBN vergrößerte die Antidots in Graphen. Die gelb umrandeten Löcher konnten von R. Huber [192] mit Hilfe von AFM-Aufnahmen an vergleichbaren Proben als RIE-geätzte Löcher im hBN identifiziert werden, die mit blau umrandeten als Graphen-Antidots.

5.2.4. Ätzexperimente auf verschiedenen Substraten

Da die Ergebnisse der Abschnitte 5.2.2 und 5.2.3 zeigen, dass der Ätzprozess durch die Gasphase bestimmt wird, wurde das Experiment zum Ätzen von Graphen auf anderen Substraten als SiO₂ wiederholt (s. Seite 99 im Abschnitt zum Ätzen in Argon-Atmosphäre). Dazu wurden zwei Proben präpariert: ein Si-Chip mit Graphen auf hBN und ein zweiter mit Graphen auf SiO₂. Beide Proben wurden parallel den gleichen Präparationsschritten unterzogen, vorkonditioniert, und schließlich bei 750°C in 34 ppm O₂-Konzentration geätzt. Die Antidots der Flocke auf hBN zeigten keine klare hexagonale Symmetrie (s. Abb. 5.14 (a)), die der Vergleichsprobe waren hexagonal (s. Abb. 5.14 (b)). Weiterhin zeigt der Vergleich der Abbn. 5.14 (a & b), dass die Ätzrate von Graphen auf hBN niedriger war als die von Graphen auf SiO₂. Um die in Abb. 5.14 (a) noch etwas kleine und unklare Struktur der Antidots besser aufzulösen wurde die Probe bei 790°C weiter geätzt. Die anschließende Aufnahme in Abb. 5.14 (c) zeigt ebenfalls keine hexagonale Symmetrie der Antidots. Die Ergebnisse wurden durch eine Wiederholung dieses Experimentes im Rahmen der Masterarbeit von R. Huber [192] mit jeweils einer weiteren Probe bestätigt.

Eine klare Interpretation dieses Ergebnisses gestaltet sich schwierig, da einerseits die Gasphase die Ätzrate bestimmt, andererseits die Symmetrie der Antidots durch die Wahl des Substrats entschieden wird. Dies könnte unter Umständen darauf zurückzuführen sein, dass das SiO₂ in diesem Fall nicht aktiv am Ätzprozess in Form eines freigegebenen Sauerstoffs teilnimmt, jedoch die chemische Reaktivität des darauf liegenden Graphens zu einem Grad beeinflusst, dass der Ätzprozess kristallographisch anisotrop verläuft. In

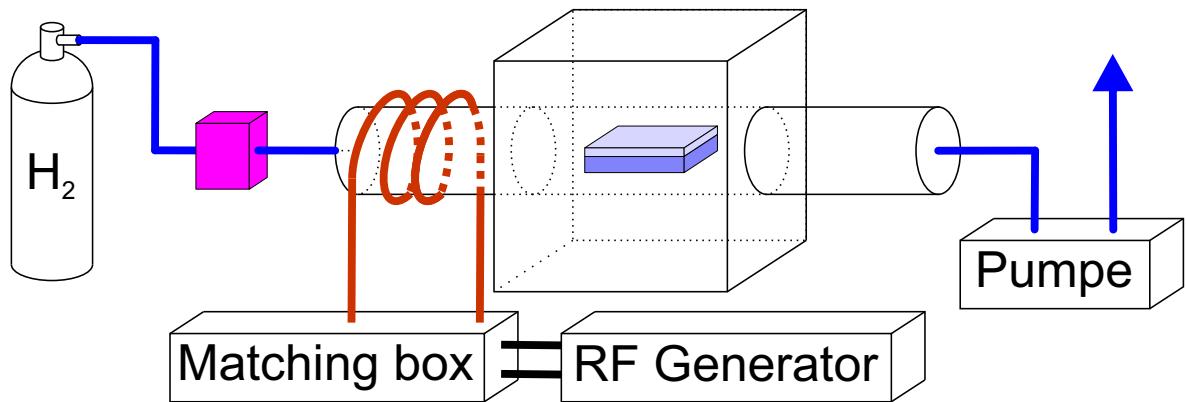


Abbildung 5.15: Skizze des Aufbaus für Ätzexperimente in Wasserstoff-Plasma. Die rotbraunen Linien symbolisieren die Kupferspule, der pinke Würfel einen MFC.

diesem Fall besitzt Graphen auf hBN eine andere chemische Reaktivität, welche eine kristallographische Vorzugsrichtung des Ätzprozesses verhindert.

5.3. Ätzexperimente mit Wasserstoff-Plasma

Neben den bereits diskutierten oxidativen Ätzprozessen wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von C. Baumgartner [184] versucht, Graphen mit dem von Yang *et al.* [167] berichteten Prozess kristallographisch anisotrop zu ätzen. Wie bei den oxidativen Ätzprozessen wurden Graphen-Flocken mit Gittern runder Antidots vorstrukturiert und im Anschluss in einem Wasserstoffplasma bei verschiedenen Temperaturen und Gasflüssen geätzt. Der in Abb. 5.15 skizzierte Aufbau verdeutlicht, dass das Plasma nicht an der Probenposition geziündet wurde, sondern außerhalb des Ofens an der Eingangsseite des Gases. Die Flussrate des H₂-Gases (Reinheit 5.0) von etwa 40 sccm wurde mit einem MFC gesteuert und der Druck im Quarz-Rohr mit einer an den Ausgang angeschlossenen Pumpe auf etwa 0,75 mbar reduziert. Die Restgase wurden in den Abzug geleitet. Die Zündung des H₂-Plasmas erfolgte mit einem Hochfrequenz-Generator bei 13,56 MHz und Leistungen um 20 W und einer zwischen diesen und der Kupferspule geschalteten Matching Box.

In [184] wurde eine Reihe von Proben dem Ätzprozess unterzogen, anisotropes Ätzen wurde jedoch nur an exakt einer Probe beobachtet. Diese Probe war zuvor mit dem in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Vorkonditionierungsprozess behandelt worden. Es ist anzumerken, dass im Rahmen dieser Bachelorarbeit noch weitere Proben vorkonditioniert worden waren, die kein kristallographisch anisotropes Ätzen zeigten. Ebenfalls ist darauf hinzuweisen, dass die Anzahl mit H₂-Plasma behandelter Proben weit unter der von Proben mit oxidativem Ätzen liegt und daher die statistische Untermauerung dieses Ergebnisses eingeschränkt ist. Möglicherweise zeigen die Ergebnisse in [184], dass kristal-

lographisch anisotropes Ätzen unabhängig von dessen exaktem Reaktionsmechanismus die Durchführung des Vorkonditionierungsprozesses erfordert.

5.4. Temperaturstabile Metalle zur Kontaktierung

Im Rahmen dieser Arbeit, der vorangegangenen Diplomarbeit [165], sowie der Diplomarbeit von S. Blien [188] wurde versucht, ein Kontaktmetall zu finden, welches durch den kristallographisch anisotropen Ätzprozess unbeeinträchtigt bleibt. Dies hätte die Möglichkeit gegeben, Proben vor der Durchführung des anisotropen Ätzprozesses vollständig zu strukturieren und eine anschließende Verschmutzung der kristallographisch definierten Ränder zu verhindern. Die wesentliche Problematik war zunächst, dass viele Metalle bei Temperaturen von 700°C bis 800°C schmelzen. Lag der Schmelzpunkt des Metalls über der verwendeten Ätztemperatur, so oxidierte das Metall aufgrund des in der Gasphase enthaltenen Sauerstoffs (s. Abb. 5.16 (a-f)). Das größte Problem jedoch war, dass der Ätzprozess nicht nur freistehende Graphenränder angriff, sondern auch die Graphen-Ränder an den Grenzflächen zum Kontaktmetall (s. Abb. 5.16 (f)). Bis zum Ende dieser Arbeit konnte weder die Oxidationsproblematik, noch das Problem mit dem Verlust des Kontaktes zwischen Metall und Graphen gelöst werden.

Die im Laufe der Experimente gesammelten Erfahrungen wurden jedoch dazu genutzt, die Verschmutzungen aus der im Anschluss an den anisotropen Ätzprozess durchgeführten Probenpräparation einzuzgrenzen. Rhenium oxidiert zwar in oxidativen Atmosphären (s. Abb. 5.16 (d-f)), die Oxidation kann allerdings vermieden werden, wenn der Sauerstoff der Leckagen sowie des Ar 6.0 „kompensiert“ wird. Dies ist unter anderem der Fall, wenn neben dem Ar-Gas (1,5 l/min) auch H₂-Gas (0,5 l/min) während des Hochtemperaturprozesses durch das Quarz-Rohr geleitet wird. Auf diese Weise oxidiert Rhenium bei etwa 850°C nicht, die PMMA-Reste verdampfen hingegen von der Probenoberfläche.

Die Oxidation des Rheniums ist nicht nur unterbunden, wenn H₂-Gas durch das Quarz-Rohr geleitet wird. Re-Kontakte bleiben ebenso unverändert, wenn die Probe dem in Abschnitt 5.1.3 diskutierten Vorkonditionierungsprozess ausgesetzt wird. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, dass der Edelstahlkäfig selbst oxidiert, und dabei den gasförmigen Sauerstoff an sich bindet. Um zu vermeiden, dass aufgrund der Verwendung von H₂-Gas unter Umständen der Wasserstoff an das Graphen bindet und eine ungewollte Dotierung hervorruft, wurde zum Verdampfen der PMMA-Reste der Vorkonditionierungsprozess vorgezogen. Durchgeführt wurde dieser zwischen Beendigung der Probenstrukturierung und dem Einkleben in einen Chipcarrier.

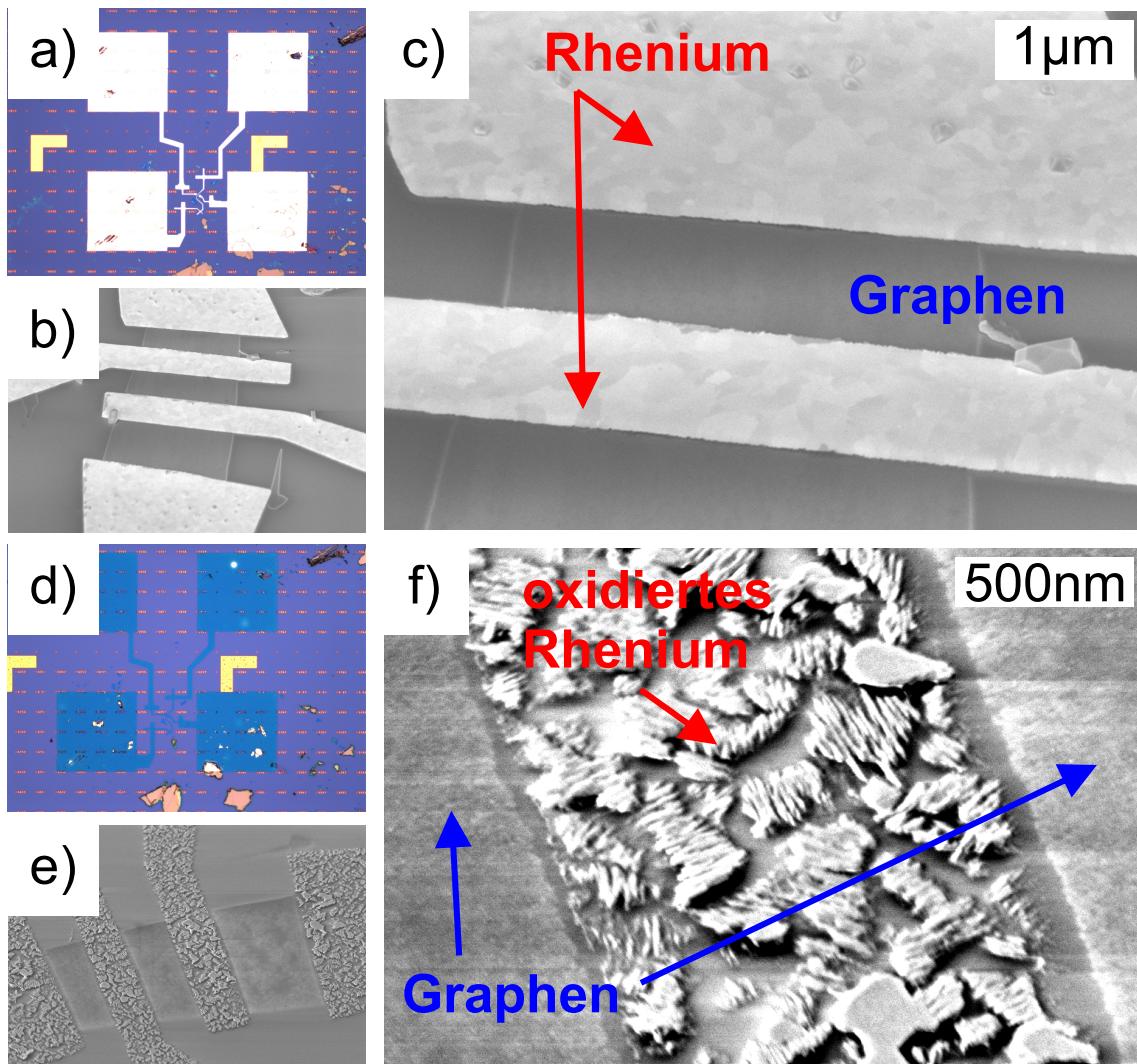


Abbildung 5.16: (a) Aufnahme am Lichmikroskop von Re-Kontakten auf Si/SiO₂. (b) REM-Aufnahme der gleichen Re-Kontakte an der Position der Graphenflocke. (c) Die Detailaufnahme zeigt, dass das Metall die Flocke kontaktiert. (d) Aufgrund des Hochtemperaturprozesses in oxidativer Atmosphäre hat das Re den metallischen Glanz verloren. (e) Die REM-Aufnahme bestätigt die Oxidationsanzeichen. (f) Die Detailaufnahme zeigt, dass kein Kontakt zwischen dem oxidierten Re und dem Graphen besteht.

6. Ladungsträgertransport- und Raman-Untersuchungen an Gittern kristallographisch anisotrop geätzter Antidots

In Kapitel 5 wurden die in dieser Arbeit angewandten Hochtemperatur-Ätzprozesse diskutiert. Die Grundlage dafür bildete der von Nemes-Incze *et al.* [10] berichtete kristallographisch anisotrope Prozess. Um zu überprüfen, ob die hier verwendeten Ätzprozesse ebenso wie der in [10] zigzag-Kanten erzeugen, wurden SLG-Flocken mit der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Präparation mit hexagonalen Antidots strukturiert und anhand von Messungen zum Ladungsträgertransport und zur Raman-Spektroskopie charakterisiert. Zum einen diente die aus Messungen zur schwachen Lokalisierung extrahierte Intervalley-Streulänge zur Untersuchung der Ränder, zum anderen das aus den Raman-Spektren gewonnene Intensitätsverhältnis zwischen D- und G-Peak.

In den Abschnitten 6.1 und 6.2 werden zunächst Daten zur schwachen Lokalisierung (WL) bzw. Raman-Spektren vorgestellt, welche an einer Serie von Proben aufgenommen wurden. Ein Teil davon besaß hexagonale Antidots, ein anderer Teil runde Antidots vergleichbarer Größe. Letztere waren mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie definiert worden. Während in Abschnitt 6.1 unter den kristallographisch anisotrop geätzten Proben nur diejenigen untersucht werden, welche in Argon-Atmosphäre präpariert wurden (s. Abschnitt 5.1), werden in Abschnitt 6.2 auch Proben aus weiteren Ätzprozessen charakterisiert. Zum einen waren dies Proben aus dem Prozess in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre (s. Abschnitt 5.2), zum anderen auch eine Probe, die mit H₂-Plasma anisotrop geätzt worden war (s. Abschnitt 5.3). Im Anschluss an diesen statistischen Vergleich verschiedener Probenarten konzentriert sich der Abschnitt 6.3 auf eine einzige Probe. An dieser wurden – beginnend bei der unbearbeiteten Probe – Raman-Spektren zwischen verschiedenen Präparationsschritten aufgenommen um Defekte und Dotierung festzustellen. In Abschnitt 6.4 schließlich werden an drei weiteren Proben aufgenommene Raman-Spektren vorgestellt, in welchen der G-Peak aufgespalten war.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten stammen zum Teil aus einer vorangegangenen Diplomarbeit [165] sowie einer Kollaboration in Form der betreuten Abschlussarbeit von S. Blien [188]. Die Raman-Spektren wurden in Zusammenarbeit mit verschiedenen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Schüller aufgenommen – allen

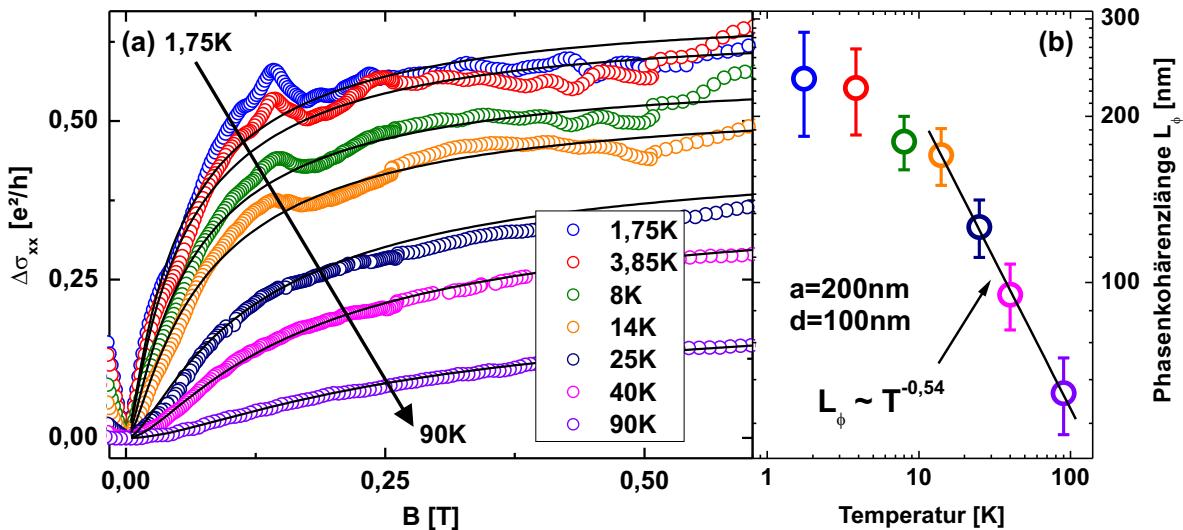


Abbildung 6.1: (a) WL-Kurven (in verschiedenen Farben) für eine SLG-Probe mit einem quadratischen Gitter hexagonaler Antidots. Die Gitterperiode betrug $a = 200 \text{ nm}$, der Durchmesser der Antidots etwa $d \approx 100 \text{ nm}$. Die schwarzen Linien sind Fitkurven. (b) Aus den Fits extrahierte Phasenkohärenzlängen. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit der linearen schwarzen Fitgerade für den Bereich $14 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$ bestimmt. Grafik (a) aus [193].

voran S. Heydrich. Ein Teil der in den Abschnitten 6.1, 6.2 und 6.3 präsentierten Ergebnisse wurde in [193] veröffentlicht.

6.1. Schwache Lokalisierung an verschiedenen Proben

6.1.1. Methodik

Die Messungen zur WL wurden vollständig in ${}^4\text{He}$ -Kryostaten durchgeführt. Zur Überprüfung, ob die um $B = 0 \text{ T}$ abgesenkte Leitfähigkeit der WL zuzuordnen ist, wurde diese stets bei einer Serie von Temperaturen aufgezeichnet. Weiterhin wurden die Kurven durch eine wiederholte Aufzeichnung validiert. Dazu wurde das Magnetfeld beispielsweise mit einer niedrigen Rate von -3 T auf $+3 \text{ T}$ gefahren, und mit einer höheren Rate zurück auf -3 T . Um den nahe bei $B = 0 \text{ T}$ gelegenen Bereich wurde das Magnetfeld mit einer niedrigeren Rate verändert, um den WL-Dip klar aufzulösen. Eine exemplarische Serie von WL-Kurven ist in Abb. 6.1 (a) für den Temperaturbereich von $1,75 \text{ K}$ bis 90 K gezeigt. Dargestellt ist dabei nicht die Leitfähigkeit der Probe, sondern deren Variation

$$\Delta\sigma_{xx}(B) = \sigma_{xx}(B) - \sigma_{xx}(B = 0 \text{ T}) . \quad (6.1)$$

Die aufgezeichneten Daten wurden mit Formel 2.20 angefittet (schwarze Kurven in Abb. 6.1 (a)), um die Phasenkohärenzlänge, die Intravalley-Streulänge sowie insbesondere die Intervalley-Streulänge zu extrahieren. Beim Fitprozess wurde angenommen dass für die mit steigender Temperatur fallende Dip-Höhe vollständig die Temperatur-abhängigkeit der Phasenkohärenzlänge verantwortlich ist. Folglich wurde die Serie von WL-Kurven wiederholt angefittet um eine zu allen Kurven passende Intervalley- und Intravalley-Streulänge zu bestimmen. Um die Phasenkohärenzlänge zu bestimmen wurde der Fitprozess ohne weitere freie Parameter wiederholt. Die aus den WL-Kurven in Abb. 6.1 (a) extrahierten Phasenkohärenzlängen skalieren mit der Temperatur um etwa $L_\phi \propto T^{-0,54}$ (s. Abb. 6.1 (b)), was sich dem diffusiven Transportregime zuordnen lässt [58]. Darüber hinaus zeigen die Daten in Abb. 6.1 (b), dass die Phasenkohärenzlänge nur bis zu einem bestimmten Sättigungswert mit der Temperatur ansteigt. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Proben festgestellt - in der Regel bei Temperaturen unter etwa 8 K. Der Hintergrund dieser Sättigung wird im folgenden Abschnitt weiter erörtert.

Die WL-Messungen wurden an vielen Proben bei einer Backgate-Spannung durchgeführt, welche gegenüber dem Ladungsträgerneutralitätspunkt um etwa -40 V verschoben war. Dies ergibt für die Ladungsträgerdichte etwa $n \approx 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \cdot (V_{\text{bg}} - V_{\text{cnp}}) \approx -2,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Das p-dotierte Regime wurde gewählt, weil die anisotrop geätzten Proben in der Regel stark p-dotiert waren und durch Anlegen einer Backgate-Spannung der Ladungsträgerneutralitätspunkt häufig nicht erreichbar war. Dies hing damit zusammen, dass die Backgate-Oxide gegenüber Durchschlägen sehr empfindlich waren. Bei kristallographisch anisotrop geätzten Proben mit Antidots lag die Durchschlag-Spannung häufig um $|V_{\text{bg}}| \approx 40$ V, bei ESL-strukturierten Proben um $|V_{\text{bg}}| \approx 80$ V. Bei vielen kristallographisch anisotrop geätzten Proben lag der Ladungsträgerneutralitätspunkt bei $|V_{\text{cnp}}| \gg 40$ V, weswegen dieser nicht eingestellt werden konnte. Aus diesem Grund war bei vielen Messungen die Ladungsträgerdichte unbekannt¹, was erstens hinsichtlich der auf Seite 22 diskutierten Abhängigkeit der Phasenkohärenzlänge von n die Aussagekraft der vorgestellten Daten einschränkt. Zweitens war es bei unbekannter Ladungsträgerdichte nicht möglich die mittlere freie Weglänge zu bestimmen (s. Relation 2.16).

6.1.2. Phasenkohärenzlänge und mittlere freie Weglänge

Bevor im Abschnitt 6.1.3 die Qualität der kristallographisch anisotrop geätzten Ränder anhand der Intervalley-Streulänge untersucht wird, dient dieser Abschnitt der grundlegenden Charakterisierung der untersuchten Proben. Die in Abschnitt 6.1.1 erläuterte Messdatenauswertung zeigte, dass die Phasenkohärenzlänge bei den untersuchten Proben in der Regel bei niedrigen Temperaturen sättigte. In diesem und dem folgenden Abschnitt werden Fit- und Messdaten gezeigt, welche in diesem Sättigungsbereich gesammelt wurden: $T = (1,5 \pm 0,3)$ K. In Abb. 6.2 (a) sind die Phasenkohärenzlängen für

¹Da die aufgedampften Kontakte häufig keine leitfähige Verbindung zum Graphen herstellten, konnte die Ladungsträgerdichte in der Regel auch nicht aus Hall-Messungen bestimmt werden.

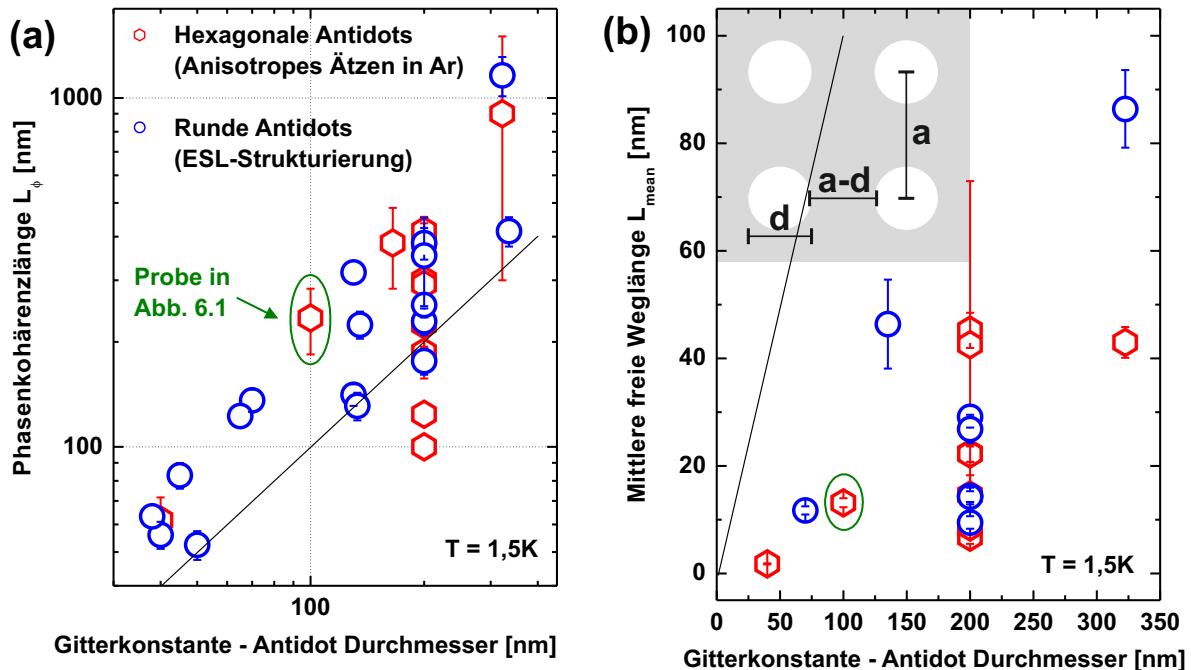


Abbildung 6.2: Phasenkohärenzlängen (a) bzw. mittlere freie Weglängen (b) vs. $a - d$ für Proben mit kristallographisch anisotrop geätzten hexagonalen Antidots (rote hexagonale Datenpunkte) und Proben mit ESL-strukturierten runden Antidots (blaue runde Datenpunkte). Die schwarzen Geraden kennzeichnen den Bereich $L_\phi = a - d$ bzw. $L_{\text{mean}} = a - d$. Die grünen Kreise markieren die Werte zu der Probe aus Abb. 6.1. Alle Daten um $T = 1,5\text{K}$ aufgenommen.

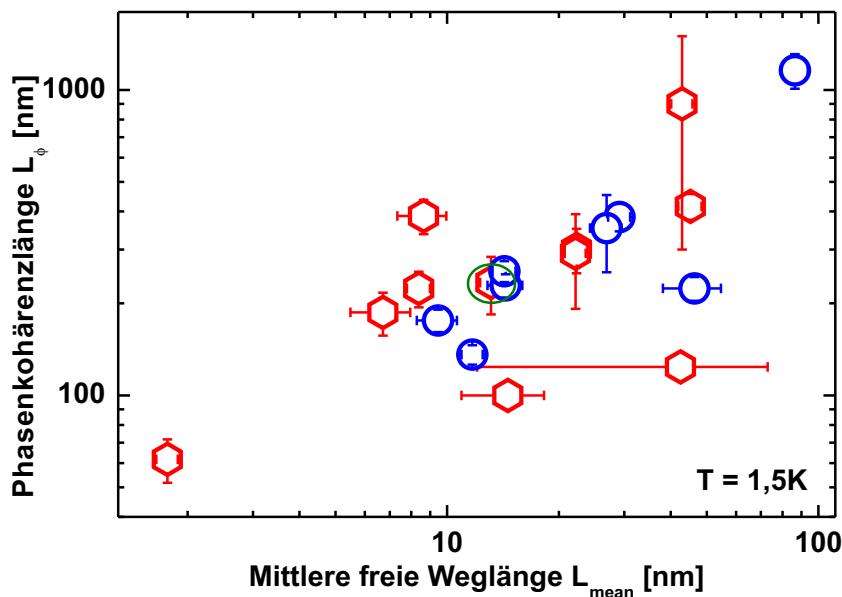


Abbildung 6.3: Auftragung der Phasenkohärenz- gegenüber der mittleren freien Weglänge. Darstellung der Datenpunkte wie in Abb. 6.2.

verschiedene Proben gegenüber einem Geometrieparameter des Antidot-Gitters aufgetragen. Dieser ist die Differenz $a - d$ aus der Gitterkonstante a und dem Durchmesser d der Antidots, der im Inset der Abb. 6.2 (b) skizziert ist. Die in Abb. 6.2 (a) enthaltenen roten hexagonalen Datenpunkte entsprechen Proben mit hexagonalen Löchern, welche mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Prozess präpariert wurden. Dabei wurde stets der in Abschnitt 5.1 beschriebene, kristallographisch anisotrope Ätzprozess in Argon-Atmosphäre angewandt. Der Datenpunkt zu der in Abb. 6.1 gezeigten Messung ist mit einem grünen Kreis gekennzeichnet. Um zu erörtern, in welcher Weise der Ätzprozess die Probeneigenschaften bestimmt, wurden Vergleichsproben mit runden Antidots untersucht. Diese sind in Form der blauen runden Datenpunkte dargestellt und wurden an Proben aufgenommen, welche allein durch ESL und reaktives Ionenätzen strukturiert worden waren. Für den Durchmesser der Antidots sowie die Gitterkonstante wurden ähnliche Werte verwendet wie für die Proben mit hexagonalen Löchern.

Die Daten in Abb. 6.2 (a) zeigen, dass die Phasenkohärenzlänge in Proben mit hexagonalen Löchern nicht länger ist als in Proben mit runden Antidots. Die schwarze Gerade in Abb. 6.2 (a) markiert den Bereich, für welchen $L_\phi = a - d$ gelten würde. Für viele Proben liegt die Phasenkohärenzlänge über dieser Geraden und ihre Verteilung verläuft parallel dazu. Allerdings streuen die Datenpunkte beider Probenarten sehr stark. Die Skalierung von L_ϕ mit der Stegbreite $a - d$ legt nahe, dass die Ränder der Antidots unter Umständen im Zusammenhang mit phasenstreuenden Mechanismen stehen. Hinsichtlich der Diskussion zur Spin-flip-Streuung im Abschnitt 2.4.1 könnten diese möglicherweise an den Rändern der Antidots auftreten. Weitere Untersuchungen zu phasenstreuenden Mechanismen folgen in Kapitel 8.

Weiterhin ist zu sehen, dass die in Abb. 6.2 (b) gegenüber $a - d$ aufgetragenen mittleren freien Weglängen unterhalb der schwarzen Geraden liegen, welche den Bereich $L_{\text{mean}} = a - d$ markiert. Zusammen mit der im vorangehenden Abschnitt diskutierten Temperaturabhängigkeit der Phasenkohärenzlängen bestätigt sich somit das diffusive Transportregime. Die Daten in Abb. 6.2 (b) streuen darüber hinaus für beide Probenarten sehr stark. Die Auftragung der Phasenkohärenzlängen gegenüber den mittleren freien Weglängen in Abb. 6.3 zeigt ebenso eine starke Streuung der Messwerte, insbesondere für die Proben mit hexagonalen Antidots. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen L_ϕ und L_{mean} lässt sich in Abb. 6.3 nicht feststellen.

6.1.3. Intervalley-Streulänge

Um Proben mit kristallographisch anisotrop geätzten Antidots auf die Kristallrichtung und die Eigenschaften deren Ränder zu überprüfen dient die Intervalley-Streulänge L_i . Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, treten Intervalley-Streuprozesse ausschließlich an armchair-Rändern auf. Die Intervalley-Streulänge gibt insofern an, über welche Distanz Ladungsträger im Mittel zwischen zwei Streuprozessen propagieren. Eroms *et al.* berichteten in [12] über einen linearen Zusammenhang zwischen L_i und dem Geometriefaktor

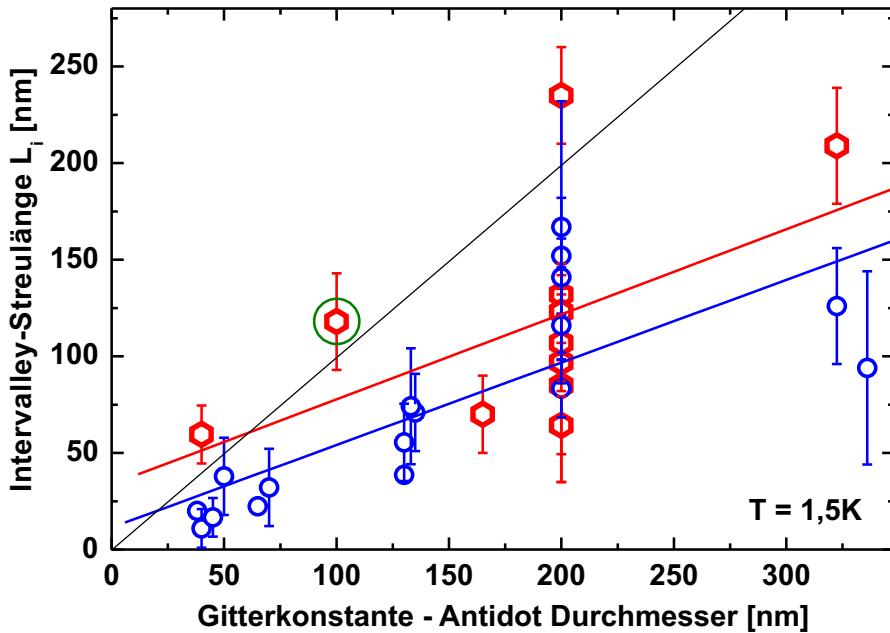


Abbildung 6.4: Intervalley-Streulänge L_i vs. $a - d$. Darstellung der Datenpunkte wie in Abb. 6.2. Die rote bzw. blaue Gerade sind lineare Fitgeraden an die Datenpunkte zu hexagonalen bzw. runden Antidots. Die schwarze Gerade kennzeichnet den Bereich mit $L_i = a - d$. Grafik aus [193].

$a - d$ des Antidot-Gitters. Im Vergleich zu den hier analysierten Proben wurden die Untersuchungen in [12] lediglich an ESL-strukturierten Proben durchgeführt.

Eine Auftragung der Intervalley-Streulänge der hier untersuchten Proben findet sich in Abb. 6.4. Die Intervalley-Streulängen von Proben mit hexagonalen Antidots sind bei jeder Gittergeometrie mindestens so lang wie die von Proben mit runden Löchern. Weiterhin waren die Intervalley-Streulängen von vier Proben mit hexagonalen Antidots bedeutend länger als die von Proben mit runden Antidots bei entsprechender Gittergeometrie. Dies wird ebenso durch die linearen Fitgeraden an die beiden Datensätze ausgedrückt, welche in den entsprechenden Farben dargestellt sind. Es ist jedoch auch festzustellen, dass insbesondere für Proben mit hexagonalen Antidots die Streulängen über einen weiten Bereich verteilt sind. Zudem drückt die mit $a - d$ skalierende Intervalley-Streulänge aus, dass auch an den Rändern hexagonaler Antidots Intervalley-Streuprozesse auftreten. Es ist darauf hinzuweisen, dass die in der Literatur für unstrukturiertes Graphen berichteten Intervalley-Streulängen im Bereich von 200 nm bis 1 μ m liegen [45, 45, 46, 48, 70] und damit nicht wesentlich länger als die hier berichteten sind. Beziüglich der Streuung der Datenpunkte ist auch darauf hinzuweisen, dass die von McCann *et al.* [68] veröffentlichte theoretische Untersuchung zur WL in Graphen und damit Formel 2.20 für zufällig verteilte Punktdefekte hergeleitet wurde. Da insofern die Anwendbarkeit bei der Auswertung von WL-Messungen an Antidot-Gittern als eingeschränkt zu betrachten ist, könnte dies ein Grund für die Streuung der Datenpunkte sein.

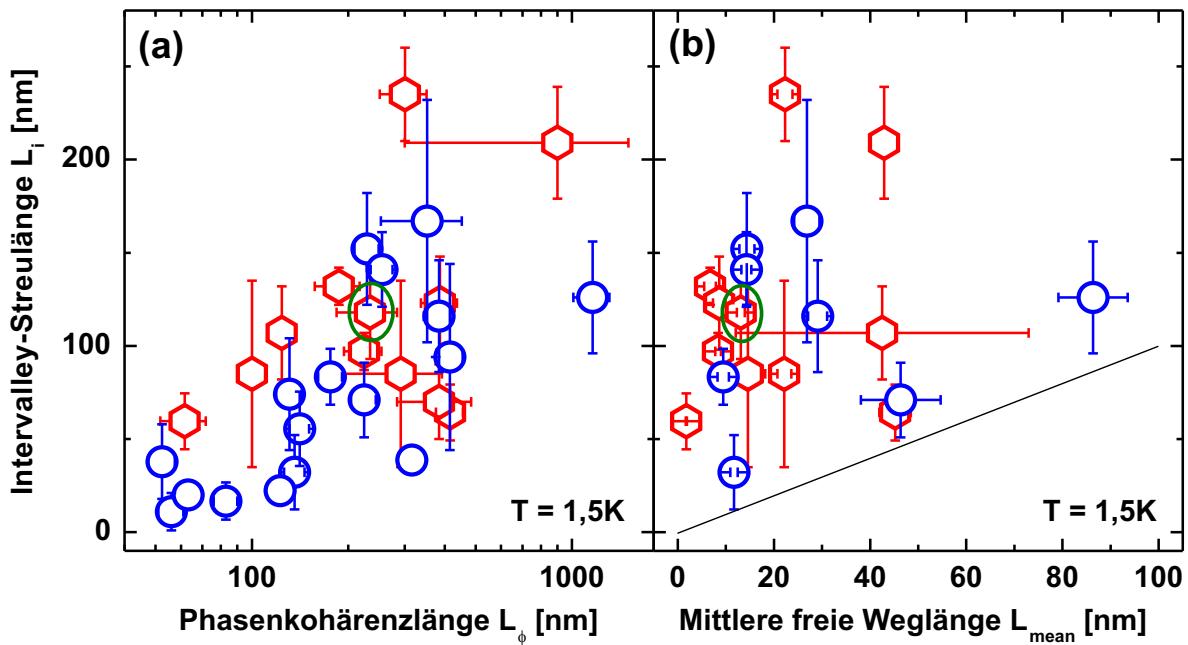


Abbildung 6.5: Auftragung der Intervalley-Streulänge gegenüber der Phasenkohärenzlength (a) bzw. der mittleren freien Weglänge (b). Die schwarze Gerade in (b) kennzeichnet den Bereich mit $L_i = L_{\text{mean}}$. Darstellung der Datenpunkte wie in Abb. 6.2.

Inwiefern die Intervalley-Streulänge mit der Phasenkohärenzlength bzw. der mittleren freien Weglänge skaliert kann anhand der Abb. 6.5 (a & b) nachvollzogen werden. Die starke Streuung der Datenpunkte lässt zwar keinen klaren Zusammenhang erkennen, jedoch zeichnet sich ab, dass die Proben mit hexagonalen Antidots die tendenziell längeren Intervalley-Streulängen aufweisen. Hinsichtlich der Auftragung gegenüber der mittleren freien Weglänge kann festgehalten werden, dass bei beiden Probenarten die Intervalley-Streuprozesse einen vergleichsweise kleinen Beitrag zu der Summe elastischer Streuraten liefern. Die Abb. 6.5 (a & b) können insgesamt nur eingeschränkt zur Charakterisierung anisotrop geätzter Proben hinzugezogen werden.

Hinsichtlich der in Abb. 6.4 zum Teil erhöhten Intervalley-Streulänge kann festgehalten werden, dass die Ränder hexagonaler Antidots entlang der zigzag-Richtung verlaufen. Die Skalierung mit der Stegbreite $a - d$ zwischen benachbarten Antidots sowie die starke Streuung der Datenpunkte zeigen jedoch, dass die zigzag-Kanten nicht perfekt sind und noch armchair-Segmente enthalten. Diese sind möglicherweise in Form von Kantenrauigkeit in den zigzag-Rändern der hexagonalen Antidots integriert, jedoch konnte mit den verfügbaren Mikroskopie-Techniken kein Unterschied zwischen Proben mit vergleichsweise kurzem L_i und langem L_i festgestellt werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Rauigkeit der Ränder unter der Auflösungsgrenze der verwendeten Geräte liegt. Die Auflösung des Veeco Dimension Icon AFM beträgt bei Verwendung des tapping-Modus etwa 3 nm, die der beiden Feldemitter-Elektronenmikroskope etwa 1,5 nm.

6.2. Raman-Spektren an unterschiedlichen Proben

6.2.1. Methodik

Ähnlich zu den Messungen zur WL wurden Raman-Spektren an einer Reihe von Proben mit hexagonalen Antidots und einigen Proben mit runden Antidots aufgenommen. Darunter befanden sich zum Teil Proben aus den WL-Messungen, zum Teil auch eigens für die Spektroskopie präparierte. Beziiglich der Proben mit runden Antidots fließen in diesen Abschnitt Daten aus einer Veröffentlichung von Heydrich *et al.* ein [13].

Exemplarisch ist in den Abb. 6.6 (a & b) ein Spektrum für eine Probe mit anisotrop geätzten Antidots sowie ein weiteres für eine Probe mit runden Antidots dargestellt. Mit den Gitterperioden von $a = 250 \text{ nm}$ bzw. $a = 300 \text{ nm}$ sowie den Antidot-Durchmessern von $d \approx 100 \text{ nm}$ bzw. $d \approx 165 \text{ nm}$ ist die Gitterform beider Proben vergleichbar. Zu sehen ist, dass die Intensität des D-Peaks bei der Probe mit hexagonalen Löchern niedriger ist als die bei der Probe mit runden Löchern. Wie auf Seite 55 erläutert spiegelt die Intensität des D-Peaks die durch die anregende Strahlung erfasste Länge von armchair-Segmenten wider. Betrachtet wird dies hier jedoch nicht anhand der Höhe der Peaks, sondern in Form deren integrierter Intensität. Dazu wurden die Peaks der Spektren durch lorentzförmige Kurven angefittet und die unter der Kurve eingeschlossene Fläche erfasst. Die orangefarbenen Flächen in den Abb. 6.6 (a & b) spiegeln die Intensität $I(D)$ des D-Peaks, die violetten Flächen die Intensität $I(G)$ des G-Peaks wider. Die Betrachtung der Intensität des D-Peaks allein reicht nicht aus, um die Proben vollständig zu charakterisieren. Neben den Probeneigenschaften selbst sind unter anderem die Größe der Probe, die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe, die Reflektivität bzw. Transmissivität optischer Komponenten und dergleichen entscheidend. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Intensität des D-Peaks in Relation zur Intensität des G-Peaks betrachtet.

Im Gegensatz zu den WL-Messungen wurden alle Raman-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Da bei Messungen zum Ladungsträgertransport in der Regel der Ladungsträgerneutralitätspunkt durch Anlegen einer positiven Backgate-Spannung eingestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass die untersuchten Proben p-dotiert waren. Auskunft darüber geben auch die Position des G- sowie die des 2D-Peaks. Untersuchungen dieser Art folgen im Abschnitt 6.3.

Der in den Spektren von Abb. 6.6 (a & b) dargestellte 2D-Peak diente zur Kontrolle der Schichtdicke des Graphens. Dabei zeigte sich, dass die Ermittlung der Anzahl von Graphenlagen anhand des Graustufenkontrastes zwischen Graphen und SiO_2 in Lichtmikroskop-Aufnahmen stets zuverlässig war.

6.2.2. Defektdichten

Um Proben verschiedener Gittergeometrien quantitativ miteinander vergleichen zu können wird in den Abb. 6.7 (a & b) das Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ gegenüber einem

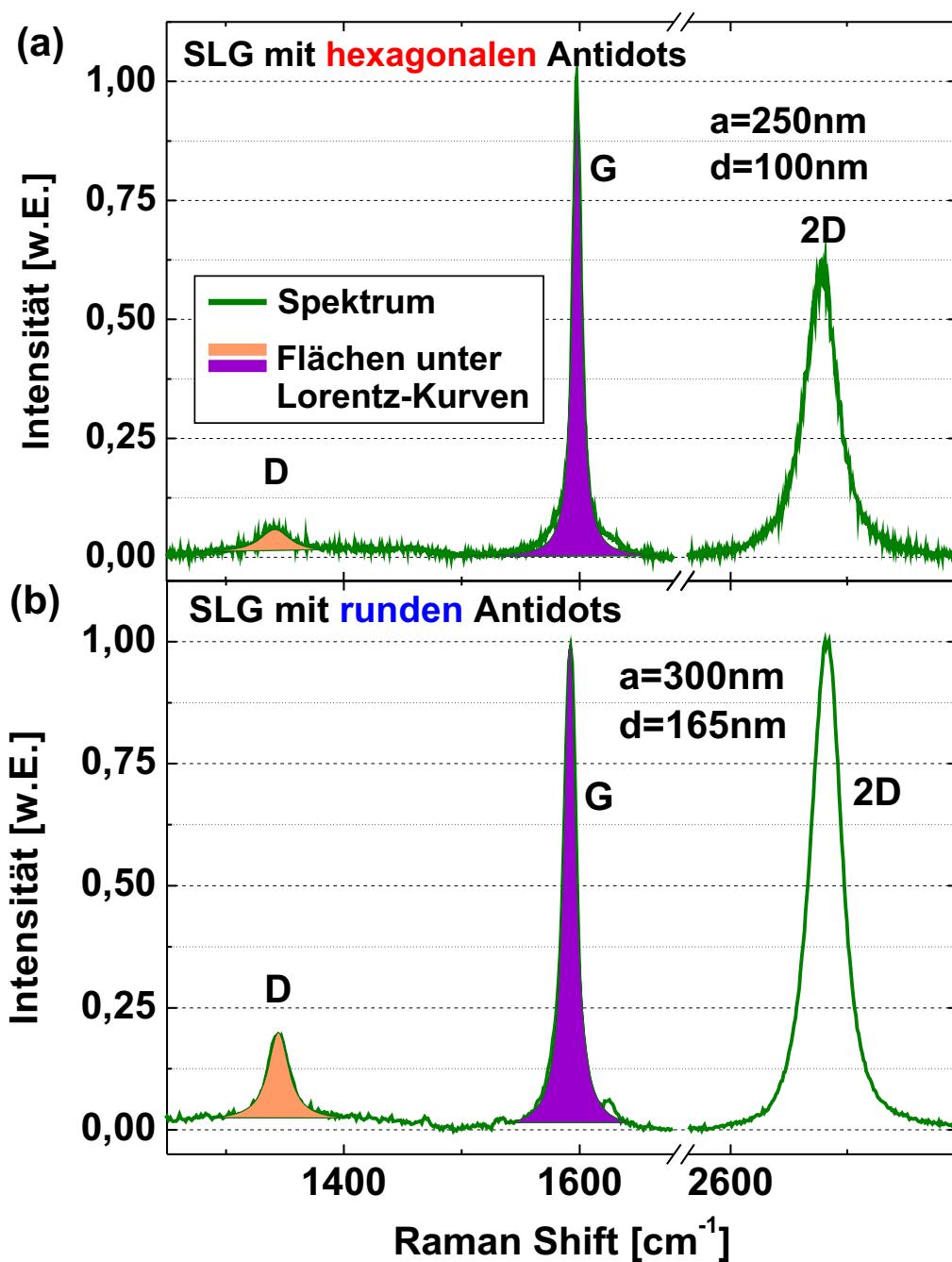


Abbildung 6.6: Spektrum von SLG mit kristallographisch anisotrop geätzten Antidots (a) bzw. runden mit ESL strukturierten Antidots (b). Die Gitterperiode a und Antidot-Durchmesser d beider Proben sind vergleichbar. Die orangefarbenen Flächen kennzeichnen die Fläche unter den lorentzförmigen Fitkurven an die D-Peaks, die violetten Flächen die unter den G-Peaks.

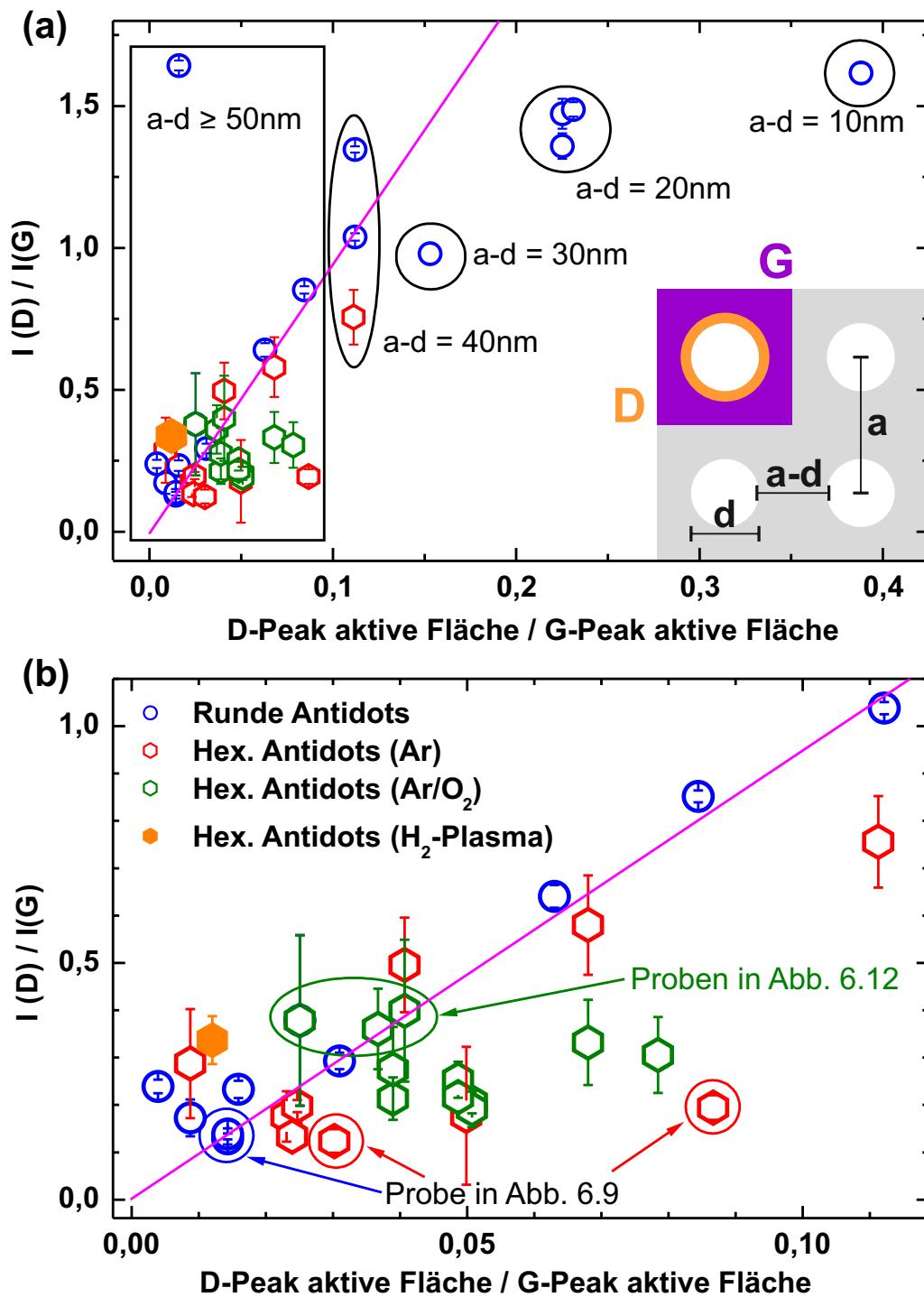


Abbildung 6.7: Auftragung des Intensitäts-Verhältnisses von D- zu G-Peak gegenüber dem Flächen-Verhältnis zwischen den Peak-aktivierenden Zonen. Grafik (a) zeigt den vollständigen Datensatz, Grafik (b) einen Ausschnitt davon. Die Darstellung der Datenpunkte basiert auf der von Abb. 6.2 und ist um die mit dem Ar/O_2 -Prozess (grüne Sechsecke) und dem H_2 -Plasma (oranges Sechseck) präparierten Proben erweitert. Gekennzeichnet sind weiterhin Proben, die in späteren Abschnitten bzgl. weiterer Details analysiert werden. Das Inset in Grafik (a) zeigt in orange die D-Peak aktive Fläche, die orange und violette Fläche zusammen ergeben die G-Peak aktive Fläche.

Geometriefaktor des Antidot-Gitters aufgetragen. Letzteres ist der Quotient der Fläche, in welcher der D-Peak aktiviert wird, zur Fläche, in welcher der G-Peak aktiviert wird. Wie anhand von Abb. 2.30 erläutert wurde, wird der D-Peak in einem etwa 4 nm breiten Streifen an einem Rand bzw. 4 nm breiten Ring um einen Defekt aktiviert. Der G-Peak hingegen entsteht durch Raman-Streuung von Photonen an der durch den Laserstrahl erfassten Graphenfläche. Wie anhand des Insets von Abb. 6.7 (a) und der Abb. 2.30 skizziert, berechnen sich die aktiven Flächen beider Peaks innerhalb einer Einheitszelle des Antidot-Gitters aus

$$A(D) = \left(\frac{d}{2} + 4 \text{ nm} \right)^2 \pi - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \pi \approx d \pi \cdot 4 \text{ nm} \quad (6.2)$$

$$A(G) = a^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \pi . \quad (6.3)$$

Da die Gitterperiode in der Regel wesentlich kleiner war als der Durchmesser des Laserstrahls, werden für den Quotient aus den beiden aktiven Flächen die oben beschriebenen Flächen innerhalb der Gitter-Einheitszellen verwendet.

Während die Auftragung prinzipiell einen linearen Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ und dem Flächenverhältnis $A(D)/A(G)$ erwarten ließe, kann dies lediglich für die Proben mit runden Antidots im Bereich kleiner Flächenverhältnisse $0 \leq A(D)/A(G) \lesssim 0,1$ beobachtet werden (s. Abb. 6.7 (b)). Unterstrichen wird dies durch die magentafarbene Hilfsgerade, welche zum einen so gelegt wurde, dass sie den Koordinatenpunkt (0,0) kreuzt, zum anderen so, dass sie in der Nähe der Proben mit runden Antidots verläuft. Die Hilfsgerade hat den gleichen Verlauf in Abb. 6.7 (a) und verdeutlicht dort, dass die Intensitätsverhältnisse $I(D)/I(G)$ für Flächenverhältnisse $A(D)/A(G) \gtrsim 0,1$ nicht weiter linear mit diesen skalieren. Eine Analyse der Daten bringt hervor, dass die Intensitätsverhältnisse $I(D)/I(G)$ mit sinkender Stegbreite $a - d$ zwischen benachbarten Antidots zunehmend von der magentafarbenen Hilfslinie abweichen. Der Bereich linearer Skalierung gilt für Stegbreiten von $a - d \geq 50 \text{ nm}$, Abweichungen zeigen sich im Bereich $10 \text{ nm} \leq a - d \leq 40 \text{ nm}$ (s. Abb. 6.7 (a)). Die Erklärung dafür liegt möglicherweise in dem anhand der Abb. 2.30 erläuterten Zusammenhang zwischen D-Peak-Intensität und Defektabstand: Die D-Peak-Intensität nimmt ab, wenn die den D-Peak aktivierenden Zonen nahegelegener Defekte überlappen [106]. Eine deutliche Diskrepanz zu Literaturwerten zeigt sich jedoch bezüglich der Größenordnung, bei welcher diese Abweichung eintritt. Während dies in Abb. 2.30 (c) etwa 4 nm sind, zeigen die hier vorgestellten Daten diese Abweichung sehr deutlich bereits bei 20 nm. Der Grund für die Diskrepanz kann unter Umständen darauf zurückgeführt werden, dass Cançado *et al.* [106] Proben mit punktförmigen Defekten hinsichtlich des mittleren Defektabstandes L_D untersuchten, während hier die Stegbreite $a - d$ zwischen wesentlich größeren Antidots betrachtet wird.

Zur Untersuchung der Defektdichten in Proben mit kristallographisch anisotrop geätzten Antidots kann Abb. 6.7 (b) betrachtet werden. Die roten hexagonalen Datenpunkte entsprechen dem Ätzprozess in Ar, an welchen teils auch WL-Messungen durchgeführt wurden, die grünen dem Prozess in Ar/O₂, und der orange Datenpunkt entspricht der in H₂-Plasma anisotrop geätzten Probe. Verglichen mit den Daten zu runden Antidots ist das Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ bei vielen Proben mit hexagonalen Antidots niedriger, streut jedoch auch über einen weiten Bereich. Das für diese Proben niedrige $I(D)/I(G)$ -Verhältnis zeigt, dass die Ränder deren Antidots einen erhöhten relativen Anteil von zigzag-Segmenten aufweisen. Allerdings zeigen die über oder bei der magentafarbenen Linie liegenden Datenpunkte auch, dass sich einige der anisotrop geätzten Ränder zu einem bedeutenden Teil aus armchair-Segmenten zusammensetzen. Wie bei den WL-Messungen konnte auch hier mit den vorhandenen Mikroskopie-Verfahren kein Unterschied zwischen den Proben mit hohem und niedrigem $I(D)/I(G)$ -Verhältnis festgestellt werden. Dies unterstützt die zuvor getroffene Interpretation, dass der kristallographisch anisotrope Ätzprozess Ränder entlang der zigzag-Richtung freilegt, welche jedoch eine Rauigkeit im sub-nm-Bereich aufweisen.

Schließlich ist noch zu überprüfen, ob sich die untersuchten anisotropen Ätzprozesse hinsichtlich der damit erzeugten zigzag-Ränder unterscheiden. Die starke Streuung der zugehörigen Datenpunkte in Abb. 6.7 (b) schränkt dabei die Aussagekraft erheblich ein. Die zigzag-Kanten mit dem niedrigsten $I(D)/I(G)$ -Verhältnis wurden in Proben beobachtet, welche mit dem Ätzprozess in Ar-Atmosphäre präpariert wurden. Allerdings zeigten viele der mit diesem Prozess präparierten Proben ein ähnliches $I(D)/I(G)$ -Verhältnis wie Proben mit runden Antidots. Die in Ar/O₂-Atmosphäre geätzten Proben zeigten zwar bei keinem $A(D)/A(G)$ -Verhältnis das niedrigste $I(D)/I(G)$ -Verhältnis, allerdings lag das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis in der Regel unter dem von runden Antidots. Eine Analyse der Daten zum Ätzprozess in Ar/O₂-Atmosphäre zeigte keinen Einfluss der verwendeten Ätztemperatur auf das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis. Der Datenpunkt zu der mit H₂-Plasma geätzten Probe weist zwar eines der vergleichsweise höchsten $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse auf, jedoch ist die statistische Aussagekraft hinsichtlich der Streuung der anderen Datenpunkte erheblich eingeschränkt. Insgesamt kann aus den Daten keine eindeutige Schlussfolgerung über die Kantenrauigkeit der mit den verschiedenen Prozessen präparierten Antidots gezogen werden.

6.2.3. Vergleichbarkeit der Charakterisierung mit Raman-Spektroskopie und WL

An einigen Proben mit runden Antidots und Proben mit hexagonalen Antidots (aus dem Ätzprozess in Argon) wurden sowohl Untersuchungen zur WL als auch zur Raman-Spektroskopie durchgeführt. Anhand der Abbn. 6.8 (a - c) wird in diesem Abschnitt erörtert, in welcher Weise die Daten miteinander korrelieren. In Abb. 6.8 (a) findet sich eine Auftragung des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses gegenüber der Intervalley-Streulänge. Tendenziell ist zwar ein Abfall von $I(D)/I(G)$ mit ansteigendem L_i zu beobachten, die Streuung

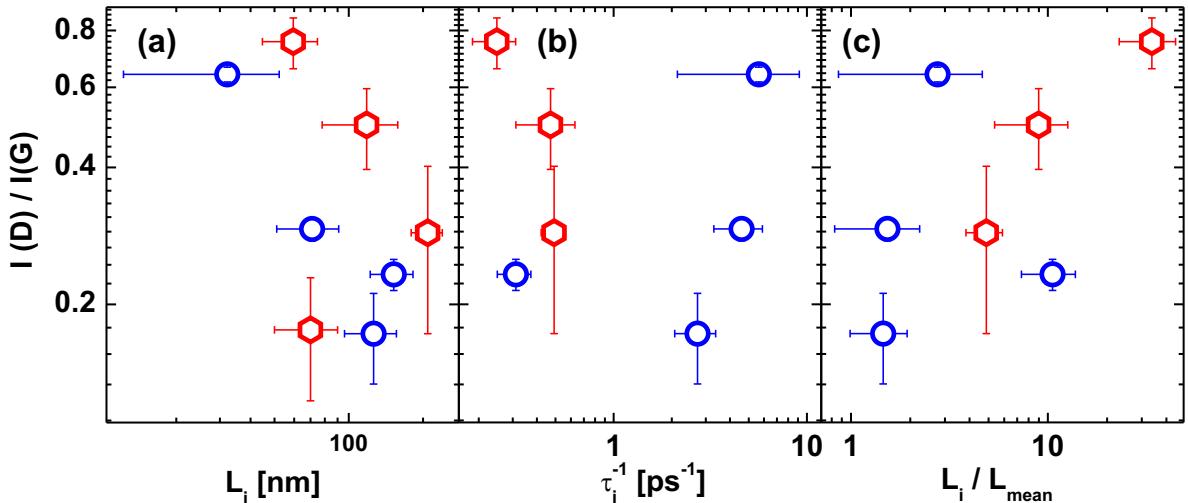


Abbildung 6.8: Auftragung des Raman- $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses gegenüber der aus WL-Messungen extrahierten Intervalley-Streulänge (a), der Intervalley-Streurerate (b), sowie dem Quotienten aus Intervalley-Streulänge und mittlerer freier Weglänge (c). Darstellung der Datenpunkte wie in Abb. 6.2. Grafik aus [193].

der Datenpunkte ist jedoch sehr ausgeprägt.

Unter Umständen ist in Betracht zu ziehen, dass die Intervalley-Streulänge nicht die Größe ist, welche in der Raman-Spektroskopie ihr Analogon in Form der D-Peak-Intensität findet. Da in der Raman-Spektroskopie in der Regel Streuraten und -zeiten die relevanten Größen darstellen, wurde über die auf Seite 21 erläuterte Relation $L_i = \sqrt{D \tau_i}$ die Intervalley-Streurerate τ_i^{-1} bestimmt und gegenüber dieser das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis in Abb. 6.8 (b) aufgetragen. Die Grafik zeigt jedoch keinen Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Eine weitere Möglichkeit zur Datenanalyse besteht im Hinblick auf Abb. 6.5 (b) mit der Auftragung von $I(D)/I(G)$ gegenüber einer „normierten“ Intervalley-Streulänge. Dies ist in Abb. 6.8 (c) der Quotient aus Intervalley-Streulänge und mittlerer freier Weglänge. Ein Zusammenhang ist zwar für die Datenpunkte zu hexagonalen Antidots zu erkennen, jedoch steigt das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis mit zunehmendem L_i/L_{mean} -Verhältnis an, was nicht erklärt werden kann.

Es kann festgehalten werden, dass lediglich die Auftragung in Abb. 6.8 (a) eine schwach ausgeprägte Korrelation zwischen den Daten zur WL und zur Raman-Spektroskopie erkennen lässt. Zwar ist zu erwarten, dass die Intervalley-Streulänge von der Temperatur weitgehend unabhängig ist, jedoch ist nicht vollständig auszuschließen, dass die bei rund 1,5 K und bei Raumtemperatur realisierten Probencharakterisierungen zur WL bzw. zur Raman-Spektroskopie unterschiedliche Ergebnisse zeigen. Ein weiterer möglicher Grund für die Streuung der Daten könnte – wie bereits auf Seite 116 diskutiert wurde – in der Anwendung der für punktförmige Defekte hergeleiteten WL-Theorie liegen.

6.3. Raman-Spektren zu Probenpräparationsschritten

Um zu überprüfen, in welcher Weise sich einzelne Präparationsschritte auf die Probeneigenschaften auswirken, wurden an einer SLG-Flocke zwischen wichtigen Schritten Raman-Spektren aufgenommen. Beginnend bei der unbearbeiteten Probe sind in Abb. 6.9 (a) Spektren dargestellt, welche nach Abschluss der ESL-Strukturierung runder Löcher wiederholt aufgenommen wurden, nach Durchführung des in Abschnitt 5.1.3 erläuterten Vorkonditionierungsprozesses, nach einem ersten kristallographisch anisotropen Ätzprozess, sowie einem weiteren. Die zu den Spektren gehörenden $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse sind in Abb. 6.7 gekennzeichnet, weitere Analysen zu den Spektren finden sich in den Abbn. 6.9 (b) und 6.10.

Die Auftragung der Wellenzahlverschiebungen des 2D-Peaks gegenüber der des G-Peaks in Abb. 6.10 dient der Ermittlung der Dotierung. Dabei liegen die Positionen der Peaks ohne signifikante Abweichung auf der grünen unterbrochenen linearen Fitgerade. Zum Vergleich sind in Abb. 6.10 in Form der schwarzen Punkte Daten von Heydrich *et al.* [13] eingebunden, deren schwarze unterbrochene lineare Fitgerade parallel zu der grünen verläuft. Die lineare Skalierung der Positionen beider Peaks weist, wie im Grundlagenteil anhand der Abb. 2.31 (d) erläutert wurde, auf eine p-Dotierung des Graphens bei allen aufgenommenen Spektren hin. Die orange unterbrochene Gerade in Abb. 6.10 gibt anhand der rechten y-Achse die bei der entsprechenden G-Peak-Position näherungsweise zu erwartende Ladungsträgerdichte an. Das Rechteck mit der gestreiften Füllung links unten in Abb. 6.10 kennzeichnet den Bereich, in welchem die Peak-Positionen für undotiertes Graphen bei der verwendeten Laser-Wellenlänge von 532 nm erwartet würden [13, 110, 111, 137].

Das in Abb. 6.9 (a) rot abgebildete Spektrum der unbearbeiteten Probe zeigt einen intensiven sowie stark verbreiterten D-Peak. Anhand der Peak-Positionen in Abb. 6.10 kann nachvollzogen werden, dass die Probe zu diesem Zeitpunkt stark p-dotiert war. Die im Inset der Abb. 6.10 gezeigte hohe Halbwertsbreite (FWHM) des G-Peaks kann nicht durch die im Abschnitt 2.7.6 erläuterte Landau-Dämpfung erklärt werden. Diese tritt nur bei niedrigen Dotierungen auftritt, weswegen an dieser Stelle als Grund für die Verbreiterung eine inhomogene Dotierung betrachtet werden muss. Die beschriebenen Probeneigenschaften fügen sich zusammen und können auf das Alter der Probe zurückgeführt werden: Zwischen der Exfoliation und der Aufnahme des Spektrums lagen mehrere Monate.

Im Anschluss an die ESL-Strukturierung und nach Entfernen der PMMA-Reste (Prozessschritt 1) war die Probe weniger stark und homogener dotiert (s. Positionen und FWHM in Abb. 6.10). Erklärt werden könnte dies dadurch, dass die im Rahmen der Strukturierung verwendeten Lösungsmittel Adsorbate von der Probenoberfläche entfernten. Obwohl die Probe mit einem Antidot-Gitter der Periode $a = 200 \text{ nm}$ mit einem Lochdurchmesser von etwa $d \approx 40 \text{ nm}$ strukturiert worden war, sank die D-Peak-Intensität gegenüber dem ursprünglichen Spektrum. Die Anwendung des Vorkonditionierungsprozesses (Prozessschritt 2) reduzierte weiterhin die Dotierung sowie die Inhomogenität (s. Positio-

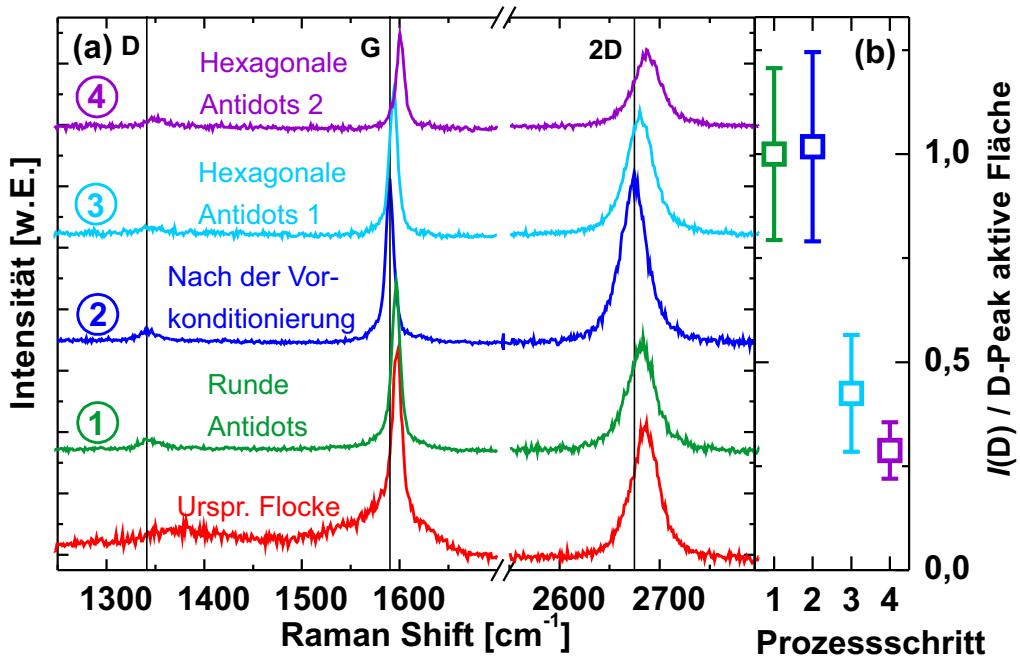


Abbildung 6.9: (a) Nach verschiedenen Präparationsschritten aufgenommene Spektren. Zur Verbesserung der Darstellung sind die Spektren in der Vertikalen gegenüber einander verschoben. Die vertikalen schwarzen Linien kennzeichnen die Positionen des D-, G- und 2D-Peaks nach der Vorkonditionierung. (b) Quotient aus D-Peak-Intensität und D-Peak aktiver Fläche für die Spektren in (a). Grafik aus [193].

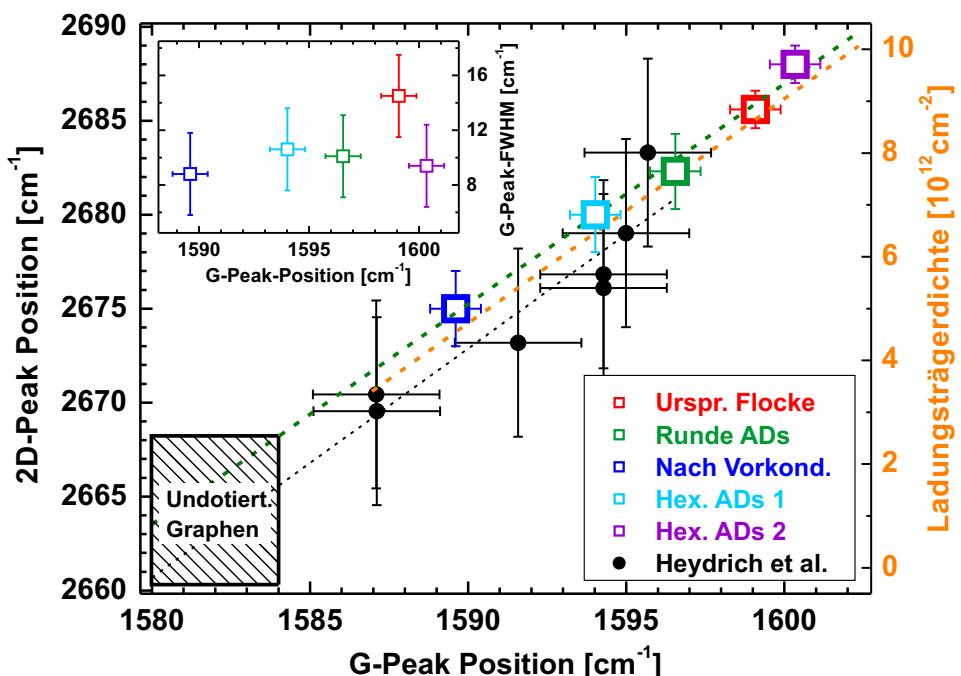


Abbildung 6.10: Wellenzahlverschiebungen des G- und 2D-Peaks der Spektren in Abb. 6.9(a). Das Inset gibt die Halbwertsbreite (FWHM) des G-Peaks gegenüber seiner Position an. Neben den Daten in Abb. 6.9(a) sind zum Vergleich auch die schwarzen Datenpunkte aus [13] dargestellt. Haupt-Grafik aus [193].

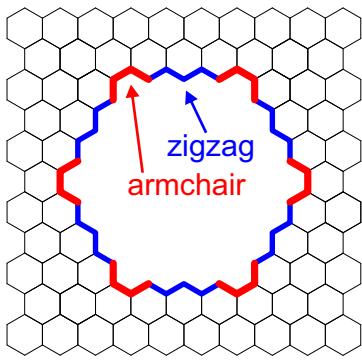


Abbildung 6.11: Aus geometrischen Gründen werden die Ecken hexagonaler Antidots mit zigzag-Kanten stets von armchair-Segmenten gebildet.

nen und FWHM in Abb. 6.10), die Intensitäten von D- und G-Peak blieben unverändert. Da anhand von AFM- und SEM-Aufnahmen kein Ätzvorgang bei der Vorkonditionierung festgestellt werden konnte, waren die unveränderten D- und G-Peak-Intensitäten zu erwarten. Die abnehmende Dotierung und Inhomogenität kann möglicherweise darauf zurück geführt werden, dass bei den hohen Temperaturen des Vorkonditionierungsprozesses Adsorbate von der Probenoberfläche verdampfen.

Die Anwendung eines anisotropen Ätzprozesses (Prozessschritt 3) in Ar-Atmosphäre ließ die Durchmesser der Antidots auf $d \approx 80\text{ nm}$ anwachsen. Neben der Reduktion der G-Peak-Intensität zeigt das in cyan dargestellte Spektrum auch eine Reduktion der D-Peak-Intensität, was auf eine Erhöhung des Anteils von zigzag-Segmenten an den Rändern der Antidots hindeutet. Zudem erhöhten sich die Dotierungsstärke sowie die Halbwertsbreite des G-Peaks. Die Zunahme der p-Dotierung kann durch den oxidativen Ätzprozess erklärt werden. Da gasförmiger Sauerstoff die Ätzreaktion hervorruft (s. Kap. 5), sind nach Abschluss des Ätzprozesses die Graphenränder möglicherweise durch den elektronegativeren Sauerstoff terminiert.

Ein zweiter anisotroper Ätzprozess (Prozessschritt 4) ließ die Durchmesser der Antidots auf $d \approx 150\text{ nm}$ anwachsen. Die G-Peak-Intensität sank weiter, die D-Peak-Intensität stieg jedoch an. Zwar zeigt dies wiederum, dass die Ränder weiterhin armchair-Segmente besitzen, allerdings kann anhand von Abb. 6.9 (b) nachvollzogen werden, dass deren relativer Anteil gesunken ist. Da die Gitter-Periode für die untersuchten Spektren gleich war, ist in der Grafik das Verhältnis der D-Peak-Intensität zur D-Peak aktiven Fläche für die verschiedenen Spektren aufgetragen. Während die rohen Spektren einen Anstieg der D-Peak-Intensität nach dem zweiten anisotropen Ätzprozess zeigten, sank die auf die D-Peak aktive Fläche normierte Intensität. Auch die in diesem Abschnitt vorgestellten Daten legen folglich die Interpretation nahe, dass die Ränder eine Kantenrauigkeit aufweisen. Diese nimmt jedoch mit zunehmender Ätzdauer ab.

Des Weiteren kann der Hintergrund der in den Proben mit hexagonalen Antidots auftretenden Intervalley-Streuung beleuchtet werden. Eine Vermutung bestand darin, dass die Streuung aus den in Abb. 6.11 skizzierten geometrischen Gründen in Antidots auftreten müsste. Da die Ecken stets durch armchair-Segmente gebildet werden, könnte die Intervalley-Streulänge aufgrund dessen nach oben begrenzt und die D-Peak-Intensität nie Null sein. Die in Abb. 6.9 (a) von Schritt 3 auf Schritt 4 angestiegene D-Peak-Intensität

kann jedoch nicht mit dieser geometrischen Argumentation begründet werden, da sich die Anzahl an Ecken nicht erhöht hat. Ein Auftreten von Intervalley-Streuung an den Ecken kann zwar nicht allgemein und vollständig ausgeschlossen werden, bei den hier untersuchten Probengeometrien ist dies jedoch nicht der dominierende Anteil.

6.4. Raman-Spektren mit aufgespaltenem G-Peak

6.4.1. Probencharakterisierung und Analyse der Peak-Intensitäten

Die im Abschnitt 2.7.7 diskutierten Veröffentlichungen stellten als Gründe für aufgespaltene G-Peaks unter anderem mechanische Verspannungen sowie Randeffekte heraus. Da letzteres im Hinblick auf kristallographisch anisotrop geätzte Ränder von Interesse ist, werden in diesem Abschnitt die drei Proben vorgestellt und analysiert, an denen ebenfalls eine Aufspaltung des G-Peaks beobachtet wurde. Ein Spektrum von jeder Probe ist exemplarisch in den Abb. 6.12 (a - c) dargestellt. An den drei Proben wurden an jeweils drei verschiedenen Stellen Spektren aufgenommen und von den insgesamt neun Spektren zeigten sechs die Aufspaltung: Bei Probe Split-A zeigten alle drei Spektren die Aufspaltung, bei Probe Split-B nur zwei und bei Probe Split-C nur eines. Die anregende Strahlung war bei allen Spektren linear polarisiert. Die Gitterperiode betrug bei allen drei Proben $a = 200 \text{ nm}$, die Antidot-Durchmesser waren mit $d_{\text{Split-A}} \approx 93 \text{ nm}$, $d_{\text{Split-B}} \approx 100 \text{ nm}$ und $d_{\text{Split-C}} \approx 68 \text{ nm}$ ähnlich groß. Alle drei Proben wurden mit dem Ätzprozess in Ar/O₂-Atmosphäre behandelt: die beiden Proben Split-A und Split-B bei 660°C, Probe Split-C bei 725°C.

Dargestellt sind in den Abb. 6.12 (a - c) jeweils Detailausschnitte zu den G-Peaks und in Form von Insets jeweils das den D-, G- und 2D-Peak umfassende Spektrum. Die aufgenommenen Spektren werden in Form der schwarzen Linien dargestellt, die Lorentz-Fitkurven an die beiden als G₋ und G₊ bezeichneten Peaks als grüne bzw. blaue Linien. Die rechten Schultern der G₊-Peaks sind D'-Peaks und werden in Form der magentafarbenen Linien angefittet. Die Summe aller Fitkurven ergibt jeweils die rote Linie in den Grafiken.

Die Spektren in den Abb. 6.12 (a - c) zeigen, dass die Intensitäten und Wellenzahlverschiebungen der G₋-Peaks bei den verschiedenen Proben sehr unterschiedlich waren. Während der G₋-Peak in Abb. 6.12 (a) bei einer vergleichsweise niedrigen Wellenzahl liegt und sich dank seiner Intensität klar vom G₊-Peak differenziert, überlappt er mit hoher Intensität in Abb. 6.12 (b) stark mit dem G₊-Peak und bildet in Abb. 6.12 (c) lediglich eine Schulter geringer Intensität am G₊-Peak. Zur Analyse der Aufspaltung wird im Folgenden die Differenz zwischen den Wellenzahlverschiebungen beider Peaks betrachtet, d.h. $\text{Pos}(\text{G}_+) - \text{Pos}(\text{G}_-)$. Diese ist in Abb. 6.13 (a) gegenüber dem Intensitätsverhältnis $I(\text{G}_+)/I(\text{G}_-)$ aufgetragen und zeigt, dass beide Peaks mit zunehmendem $I(\text{G}_+)/I(\text{G}_-)$ -Verhältnis näher beieinander liegen.

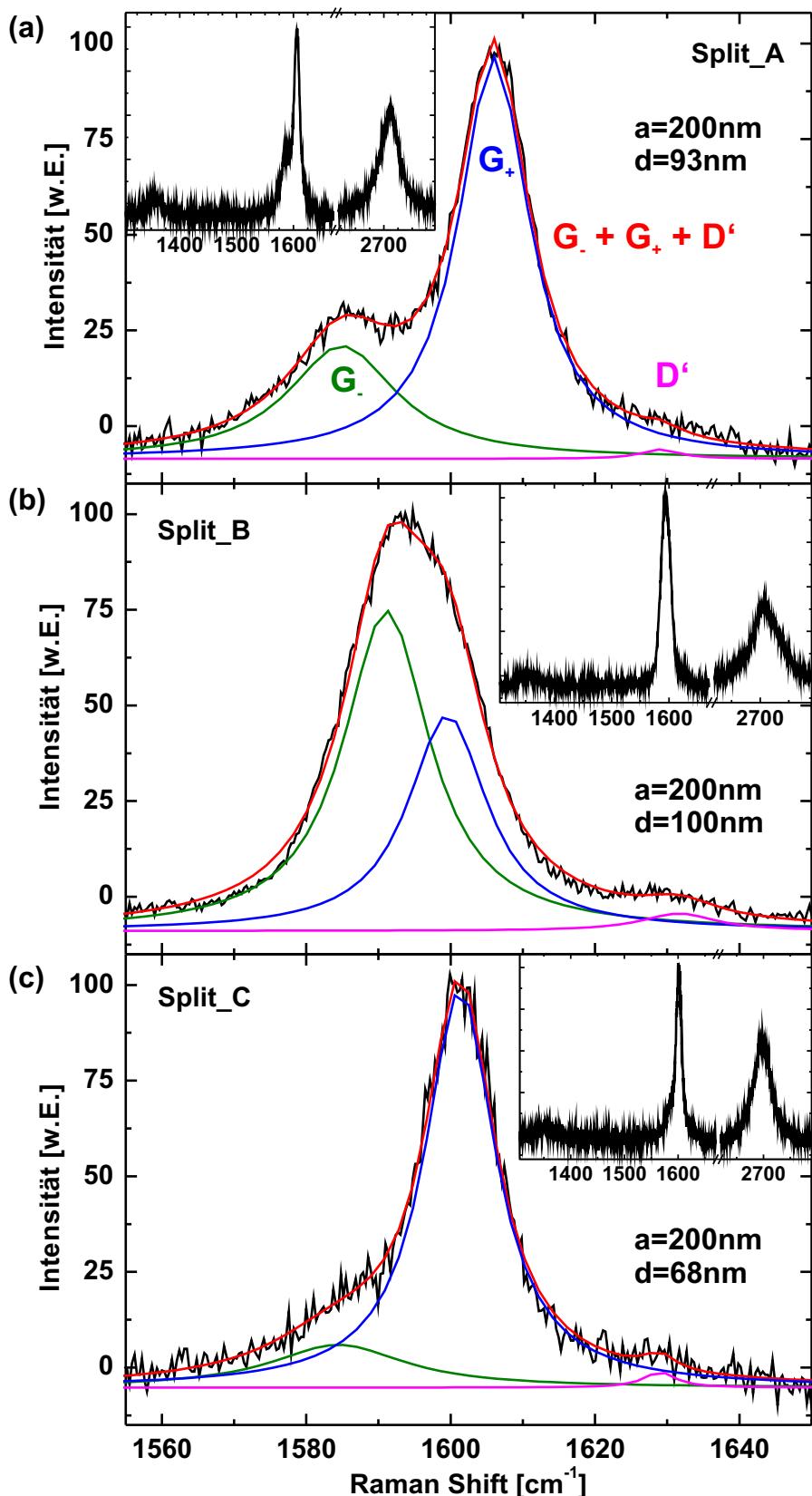


Abbildung 6.12: Raman-Spektren für drei verschiedene SLG-Proben mit Gittern hexagonaler Antidots. Die Hauptgrafiken zeigen jeweils einen Detailausschnitt zum aufgespaltenen G -Peak, die Insets einen größeren Teil der Spektren.

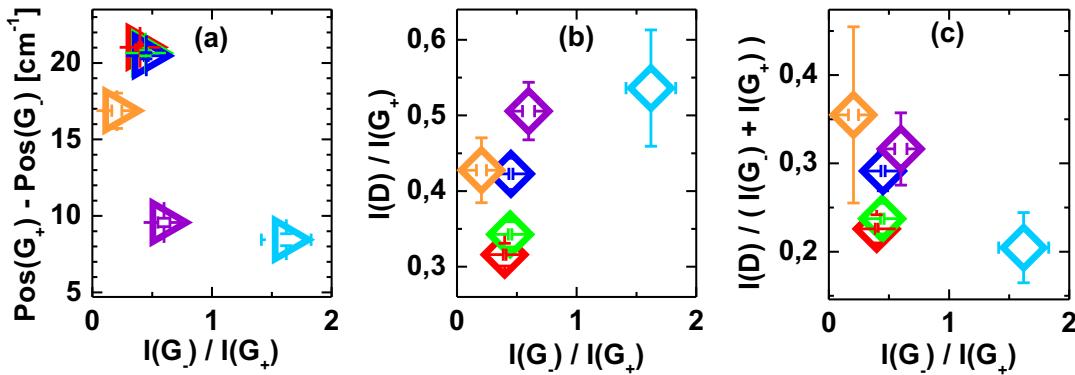


Abbildung 6.13: (a) Auftragung der G-Peak-Aufspaltung gegenüber dem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis. (b) Auftragung des $I(\text{D}) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnisses gegenüber dem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis. (c) Auftragung des $I(\text{D}) / (I(\text{G}_-) + I(\text{G}_+))$ -Verhältnisses gegenüber dem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis. Die Farbkennzeichnung der Datenpunkte kann der Legende von Abb. 6.14 (b) entnommen werden.

In den Insets der Abbn. 6.12 (a - c) ist zu sehen, dass die D-Peak-Intensität für alle drei Proben von Null abwich. Die in Abb. 6.7 gekennzeichneten Datenpunkte zeigen, dass das $I(\text{D}) / I(\text{G})$ -Verhältnis bei dem entsprechendem Flächenverhältnis $A(\text{D}) / A(\text{G})$ vergleichbar zu dem von Proben mit runden Antidots war. Daher ist es fragwürdig, ob die hier beobachtete G-Peak-Aufspaltung mit einer Eigenschaft von zigzag-Rändern in Verbindung gebracht werden kann. Es ist darauf hinzuweisen, dass in Abb. 6.7 für die drei hier besprochenen Proben das $I(\text{D}) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis verwendet wurde. Dieses ist auch in Abb. 6.13 (b) gegenüber dem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis dargestellt. Tendenziell steigt das $I(\text{D}) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis mit zunehmendem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ an. Da unklar ist, ob als Referenz für die D-Peak-Intensität neben der G_+ -Peak-Intensität auch die Intensität des G_- -Peaks von Relevanz ist, wird in Abb. 6.13 (c) das $I(\text{D}) / (I(\text{G}_-) + I(\text{G}_+))$ -Verhältnis aufgetragen. Dieses wiederum sinkt mit zunehmendem $I(\text{G}_-) / I(\text{G}_+)$ -Verhältnis. Würde das $I(\text{D}) / (I(\text{G}_-) + I(\text{G}_+))$ -Verhältnis zur Charakterisierung der Proben in Abb. 6.7 eingesetzt, so wäre die Intensität des D-Peaks niedriger verglichen als bei Proben mit runden Antidots, allerdings nicht niedriger als bei anderen Proben mit hexagonalen Antidots.

6.4.2. Analyse der Peak-Positionen und deren Halbwertsbreiten

Eine zunächst einfache Erklärung für die G-Peak-Aufspaltung wäre eine inhomogene LadungsträgerdichteVerteilung. Lägen zwei sehr unterschiedlich stark dotierte Bereiche so nahe beieinander, dass sie vom anregenden Laserstrahl erfasst werden, wären bei zwei unterschiedlichen Wellenzahlverschiebungen gelegene G-Peaks die logische Konsequenz. Zur Überprüfung dieses Szenarios wird in Abb. 6.14 (a) die Wellenzahlverschiebung des 2D-Peaks gegenüber den Positionen der beiden G-Moden aufgetragen. Wäre eine inhomogene Dotierung für die Aufspaltung der G-Peaks verantwortlich, so müsste dies ebenfalls

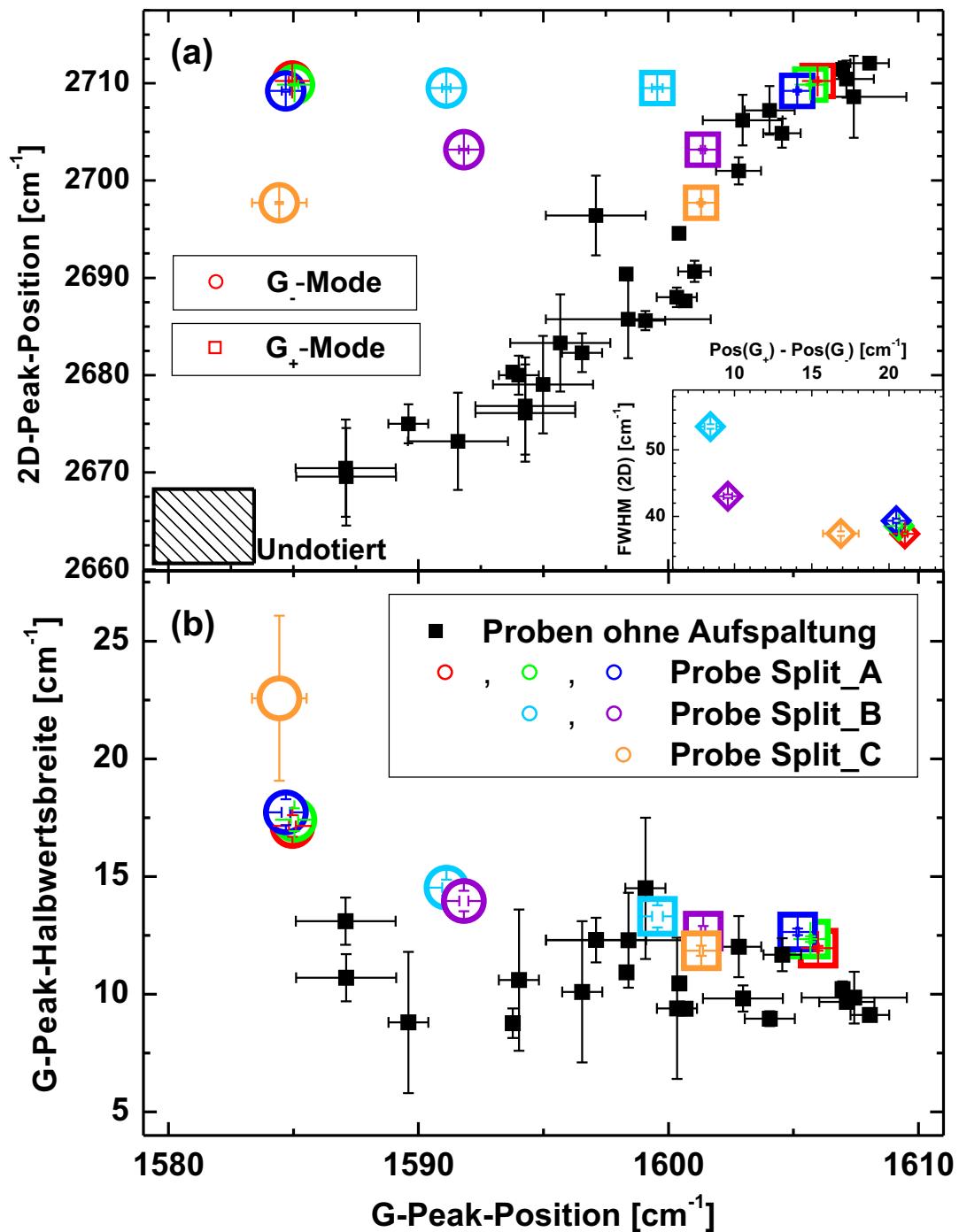


Abbildung 6.14: (a) Auftragung der 2D-Peak-Position gegenüber der G_- (kreisförmige Datenpunkte) sowie der G_+ -Peak-Position (quadratische Datenpunkte). Aus jeweils einem Spektrum stammende Daten sind mit der gleichen Farbe gekennzeichnet, welche in Grafik (b) erläutert wird. Die schwarzen Datenpunkte stammen von Spektren, deren G -Peaks nicht aufgespalten waren. Im Inset der Grafik (a) ist die Halbwertsbreite des 2D-Peaks gegenüber der G -Peak-Aufspaltung aufgetragen. (b) Auftragung der Halbwertsbreite des G -Peaks gegenüber dessen Wellenzahlverschiebung.

anhand der Position oder der Halbwertsbreite des 2D-Peaks sichtbar sein. Die Auftragung der Peak-Positionen in Abb. 6.14 (a) zeigt, dass sich die Positionen der G_+ -Peaks in die Verteilung von schwarzen Datenpunkten einfügen, deren zugehörige Spektren keine G-Peak-Aufspaltung aufwiesen. Darin flossen die in Abb. 6.10 dargestellten Daten sowie Spektren einiger weiterer SLG-Proben mit kristallographisch anisotrop geätzten Antidots ein. Die G_- -Mode ist deutlich rotverschoben. Darüber hinaus lässt sich aus Abb. 6.14 (a) schließen, dass eine mechanische Verspannung wie bei den Daten in Abb. 2.32 ausgeschlossen werden kann. In diesem Fall müssten beide G-Moden sowie die 2D-Mode eine zunehmende Rotverschiebung mit zunehmender Aufspaltung des G-Peaks erfahren.

Wird angenommen, dass die beiden G-Peaks unterschiedlicher Probendotierung entstammen, können die zugehörigen Ladungsträgerdichten durch den Vergleich mit Abb. 6.10 bestimmt werden. Würde die 2D-Mode zunächst nicht berücksichtigt und die G_- -Mode als G-Peak eines wenig dotierten Probenbereichs gedeutet, so läge dessen Ladungsträgerdichte im Bereich $3 - 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die Position des G_+ -Peaks lässt auf eine Ladungsträgerdichte von etwa $13 - 18 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ schließen. Da der G-Peak keine Verbreiterung zeigt, sondern eine klare Aufspaltung, liegt die Ladungsträgerdichte bei keiner Probe im Bereich $n \approx 6 - 13 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Folglich suggerieren die Daten einen Sprung der Ladungsträgerdichte um $\Delta n \approx 7 - 15 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, welcher über eine laterale Distanz von erheblich weniger als 532 nm stattfinden würde².

Die Positionen der G_- -Peaks liegen im Bereich undotierter Proben, jedoch nicht die Positionen der zugehörigen 2D-Peaks. Da die 2D-Peaks selbst keine Aufspaltung aufwiesen, ist deren Halbwertsbreite zu betrachten. Diese ist im Inset der Abb. 6.14 (a) gegenüber der Positions differenz aus G_+ - und G_- -Peak aufgetragen. Der 2D-Peak erweist sich in den Proben mit aufgespaltenem G-Peak als äußerst breit (s. Abb. 6.15 (a) zum Vergleich). Würde die Halbwertsbreite des 2D-Peaks in Abb. 6.14 (a) als Fehler der 2D-Peak-Position betrachtet werden, so reichte die Fehlergrenze bis zu dem Wellenzahlbereich von 2D-Peaks, die für undotiertes Graphen beobachtet werden. Zwar legen diese Betrachtungen nahe, dass die G-Peak-Aufspaltung in einfacher Weise auf eine Probeninhomogenität zurückgeführt werden könnte. Allerdings ist nochmals auf das Inset der Abb. 6.14 (a) zu verweisen, in welchem die Halbwertsbreite des 2D-Peaks klar erkennbar mit zunehmender G-Peak-Aufspaltung abfällt. Aus diesem Grund lassen die Daten in Abb. 6.14 (a) keinen eindeutigen Rückschluss auf eine inhomogene Ladungsträgerdichteverteilung zu.

Neben den Positionen der Peaks kann auch, wie in Abb. 2.31 sowie im Inset der Abb. 6.10, die Halbwertsbreite der G_- - und G_+ -Peaks in Abhängigkeit von der Peak-Position betrachtet werden. Dazu sind in Abb. 6.14 (b) die Daten zu den aufgespaltenen Peaks sowie Vergleichsdaten der Proben von Abb. 6.14 (a) dargestellt. Die Halbwertsbreiten der G_+ -Peaks liegen, wie bereits ihre Positionen, im Bereich der Datenpunkte anderer Proben. Die Halbwertsbreite der G_- -Mode ist zwar größer, allerdings würde auch bei nicht aufgespaltenen G-Peaks erwartet werden, dass die Halbwertsbreite mit zunehmender Rotverschiebung ansteigt. Der Grund dafür liegt in der im Abschnitt 2.7.6 erläuterten

²Dies entspricht der Wellenlänge des Lasers, welche näherungsweise als Strahldurchmesser und folglich als Durchmesser der untersuchten Probenregion betrachtet wird.

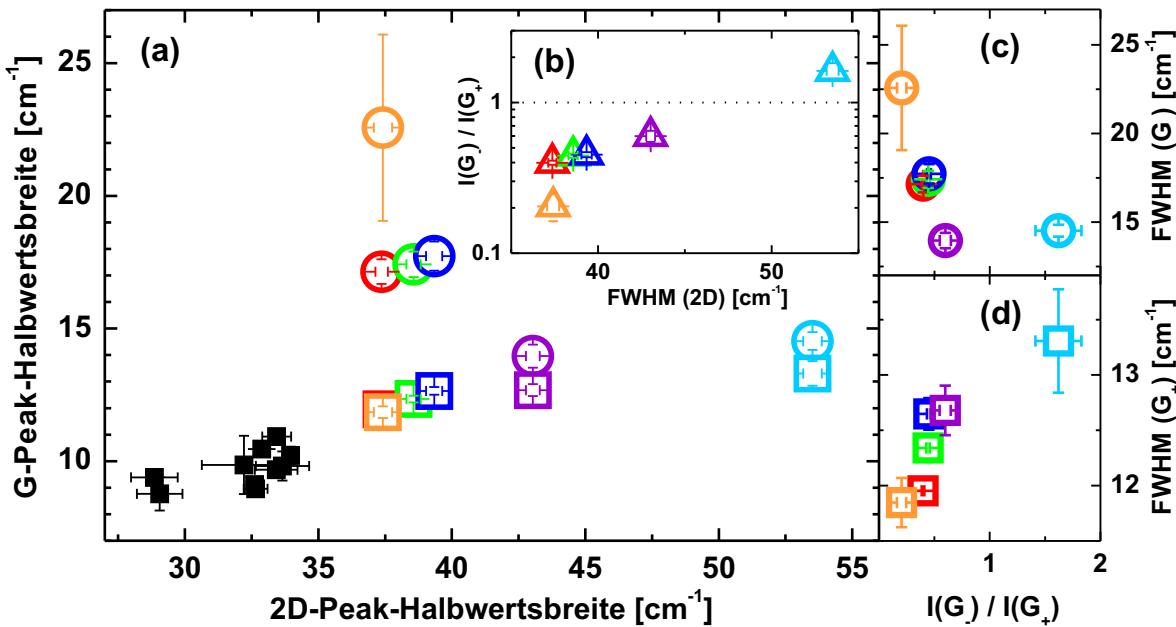


Abbildung 6.15: (a) Auftragung von $\text{FWHM}(G_-)$ und $\text{FWHM}(G_+)$ gegenüber $\text{FWHM}(2\text{D})$. (b - c) Die Halbwertsbreiten des G_- -, G_+ - und 2D-Peaks skalieren mit dem $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis. Die Darstellung der Daten entspricht der von Abb. 6.14.

Landau-Dämpfung, welche in wenig dotiertem Graphen auftritt. Ob dieser Effekt für die hohe Halbwertsbreite der G_- -Mode verantwortlich ist, kann jedoch anhand der vorhandenen Daten nicht klar entschieden werden.

Um die im Inset der Abb. 6.14 (a) aufgefundenen hohen Halbwertsbreite des 2D-Peaks detaillierter zu untersuchen, sind in Abb. 6.15 (a) die Halbwertsbreiten der beiden G-Moden gegenüber der des 2D-Peaks aufgetragen. Die schwarzen Datenpunkte stammen von den Spektren ohne G-Peak-Aufspaltung und zeigen tendenziell, dass die Halbwertsbreite der G-Mode mit der des 2D-Peaks ansteigt. Diese auf Inhomogenität rückführbare Tendenz setzt sich mit den Datenpunkten zur G_+ -Mode fort und zeigt darüber hinaus, dass der 2D-Peak in Proben mit aufgespaltenen G-Peaks erheblich verbreitert ist. Die Halbwertsbreite der G_- -Mode sinkt mit steigender 2D-Peak-Halbwertsbreite. Eine Analyse der Spektren brachte hervor, dass die Halbwertsbreite der beiden G-Peaks mit deren Intensität zusammenhängt. Das in Abb. 6.15 (b) gezeigte $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis steigt klar mit zunehmender 2D-Peak-Halbwertsbreite an, und auch die Abb. 6.15 (c & d) bestätigen dies mit ihren Auftragungen der Halbwertsbreiten der G_- - bzw. G_+ -Mode gegenüber dem $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis. Darüber hinaus kann anhand von Abb. 6.16 (a) nachvollzogen werden, dass die Halbwertsbreiten der beiden G-Moden miteinander korrelieren.

Schließlich ist noch naheliegend, die beiden G-Moden in Abhängigkeit von der Probengeometrie zu untersuchen. Das in Abb. 6.16 (b) dargestellte $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis steigt zwar mit abnehmender Stegbreite zwischen benachbarten Antidots, allerdings ist die In-

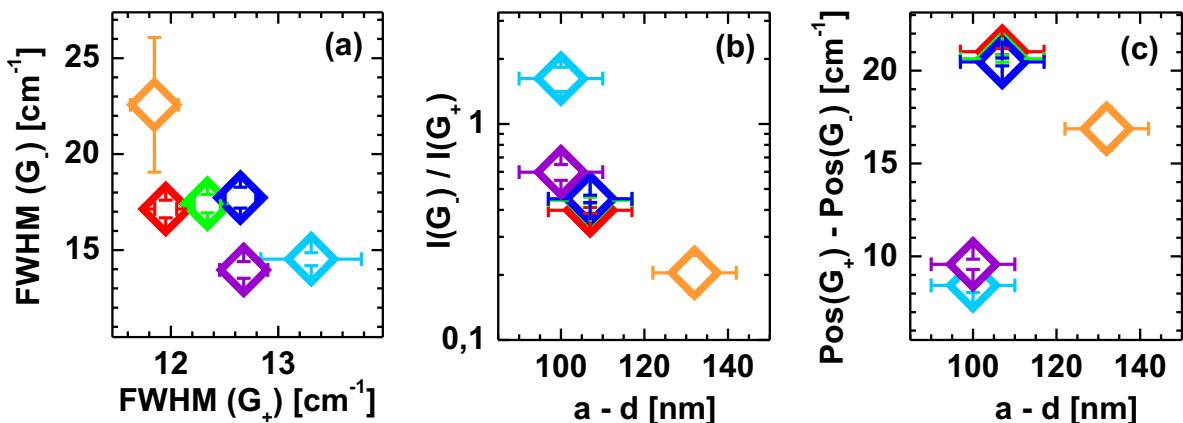


Abbildung 6.16: (a) Auftragung von $FWHM(G_-)$ gegenüber $FWHM(G_+)$. (b) Das $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis skaliert mit der Stegbreite zwischen benachbarten Antidots. Zu beachten sind jedoch die Fehlergrenzen. (c) Auftragung der G-Peak-Aufspaltung gegenüber der Stegbreite. Die Darstellung der Datenpunkte entspricht der von Abb. 6.14.

terpretation nur unter Vorbehalt möglich. Der Grund liegt darin, dass sich die Proben Split-A und Split-B auf dem gleichen Si-Chip befanden und die Bestimmung der Antidot-Durchmesser anhand von REM-Aufnahmen einem Fehler unterliegt. Erstens konnten die Aufnahmen nicht sehr gut aufgelöst werden, weswegen die Fehler in der Grafik mit etwa 10 nm abgeschätzt wurden. Zweitens lagen die Durchmesser für die beiden Proben bei etwa $d_{\text{Split-A}} \approx 93 \text{ nm}$ und $d_{\text{Split-B}} \approx 100 \text{ nm}$, während prinzipiell der gleiche Durchmesser erwartet würde. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Probengeometrien ergibt sich lediglich zur Probe Split-C (oranger Datenpunkt), deren Antidot-Durchmesser wesentlich kleiner waren und deren $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis sichtbar niedriger ist. Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass eine Reihe weiterer Proben mit ähnlichen Gitterperioden und Antidot-Durchmessern keine Anzeichen dieser Aufspaltung zeigten. Ein verbleibender Aspekt ist noch die Analyse der G-Peak-Aufspaltung in Abhängigkeit von der Stegbreite. Dies ist in Abb. 6.16 (c) dargestellt, zeigt jedoch keinen klaren Zusammenhang.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der Hintergrund der hier beobachteten G-Peak-Aufspaltung unklar ist. Die Daten schließen zwar eine mechanische Verspannung als Ursache aus. Bezuglich der Frage, ob Probeninhomogenitäten oder Randeffekte die Aufspaltung hervorrufen, widersprechen sich die einzelnen Datenuntersuchungen aber. Die Position der G₋-Mode, die allgemein hohe Halbwertsbreite des 2D-Peaks, die Anzeichen von Landau-Dämpfung bei der Halbwertsbreite der G₋-Mode, sowie das mit steigendem $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis zunehmende $I(D)/I(G)$ -Verhältnis sprechen dafür, dass die G₋-Mode in schwach dotierten Probenbereichen aktiviert wird, die G₊-Mode in stark dotierten. Unklar ist dabei allerdings, aus welchem Grund die Halbwertsbreite des 2D-Peaks mit zunehmender Aufspaltung abnimmt. Darauf hinaus besteht die

Frage, aus welchem Grund die Proben an einigen Stellen sehr stark und an anderen Stellen wenig dotiert wären, dabei jedoch kaum Bereiche gemäßiger Dotierung vorhanden wären. Des Weiteren deutet möglicherweise das mit sinkender Stegbreite zunehmende $I(G_-)/I(G_+)$ -Verhältnis auf Randeffekte hin. Unsicher ist jedoch, ob die Intensität des G_- -Peaks hoch ist, wenn der D-Peak intensiv (bzgl. des $I(D)/I(G_+)$ -Verhältnisses) oder wenig intensiv ist (bzgl. des $I(D)/(I(G_-) + I(G_+))$ -Verhältnisses). Diese Frage steht im Zusammenhang zu der, ob die beobachtete Aufspaltung auf zigzag-, armchair- oder ungeordnete Ränder zurückzuführen ist.

7. Ladungsträgertransport-Untersuchungen an kristallographisch präparierten Graphen-Nanoribbons

Die im vorangehenden Kapitel präsentierten Daten zur WL und Raman-Spektroskopie an Antidot-Gittern dienten der Überprüfung des kristallographischen Ätzprozesses. Die Daten deuteten darauf hin, dass Ränder hexagonaler Antidots entlang der zigzag-Orientierung verlaufen. Die Daten wiesen jedoch auf eine Kantenrauigkeit hin, welche mit den vorhandenen mikroskopischen Methoden nicht aufgelöst werden konnte. In diesem Abschnitt werden GNRs untersucht, welche mit Hilfe des kristallographisch anisotropen Ätzprozesses in Ar/O₂ präpariert worden waren (s. Abschnitt 5.2). Der Fokus liegt dabei zum Teil auf der Analyse der Ränder. Darüber hinaus werden die Hintergründe des häufig hochohmigen Verhaltens der GNRs betrachtet. Ballistischer Transport konnte an den hier präparierten GNRs nicht beobachtet werden.

Zunächst befasst sich Abschnitt 7.1 mit der Kantenrauigkeit der präparierten GNRs. Anschließend wird in Abschnitt 7.2 der an einem GNR beobachtete phasenabhängige Transport diskutiert. Die weiteren gemessenen Proben waren sehr hochohmig. Dieses Transportregime wird im Abschnitt 7.3 zur Coulomb-Blockade analysiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen entstanden in Kollaboration in Form einer betreuten Abschlussarbeit von R. Huber [192]. Die Probenpräparation und Analyse durch AFM und REM erfolgte durch R. Huber, die Messdaten wurden vorwiegend gemeinsam aufgezeichnet und die Auswertung erfolgte größtenteils gemeinsam.

Raman-Spektren wurden an GNRs zwar aufgenommen, jedoch konnten die Messdaten nicht interpretiert werden und werden hier nicht präsentiert. Ein grundlegendes Problem war das schwache Signal bzw. die niedrige Intensität der Raman-Peaks, was auf die kleine Größe der GNRs zurückgeführt werden kann. Die GNRs der ersten Proben lagen darüber hinaus zu nahe an Graphenbereichen größerer Ausdehnung. Dabei konnte mit Hilfe ortsaufgelöster Raman-Scans der GNR nicht vom Umfeld unterschieden werden. Nach der Optimierung des Probendesigns konnten Spektren unter verschiedenen Polarisationen der anregenden Strahlung aufgenommen werden. Die von der Polarisationsrichtung abhängige Transmission eines Strahlteilers des Raman-Aufbaus erlaubte jedoch keine Verwertung der Messdaten. Es ist an dieser Stelle lediglich anzumerken,



Abbildung 7.1: AFM-Aufnahme zu einem Teilabschnitt von GNR-A. Die Rauigkeit der Ränder ist sehr ausgeprägt. Die mit 50 nm angegebene GNR-Breite stellt einen Mittelwert der Ribbon-Breite über die Probenlänge von 1,5 μm dar.

dass der D-Peak am untersuchten GNR mit Breite 300 nm und Länge 4 μm sichtbar war. Eine quantitative Einordnung zu dessen Intensität ist jedoch nicht möglich.

7.1. Kantenrauigkeit in GNRs

Die Ränder hexagonaler Antidots waren mit Kantenlängen der Größenordnung von 100 nm sehr kurz und die vermutete Kantenrauigkeit mit den vorhandenen Mikroskopie-Techniken nicht erfassbar. Die Abb. 7.1 zeigt eine AFM-Aufnahme der Probe GNR-A mit klar aufgelöster und deutlich ausgeprägter Kantenrauigkeit. Der wesentliche Unterschied zwischen den Rändern von hexagonalen Antidots und denen von GNRs liegt in ihrer Länge und der zu ihrer Strukturierung notwendigen Ätzdauer. Da GNRs erheblich längere Ätzdauern erfordern und die Kanten wesentlich länger sind, zeigen sich möglicherweise Defizite in der Anisotropie des Ätzprozesses bei diesen Proben in einer ausgeprägteren Form. Zwar waren die Kanten der weiteren in diesem Abschnitt vorgestellten Proben etwas weniger rau, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit kein GNR präpariert werden, dessen Kanten als glatt eingestuft werden können.

Infolgedessen ist davon auszugehen, dass der in Abschnitt 5.2 diskutierte Ätzprozess nicht ausreicht, um GNRs mit atomar glatten zigzag-Kanten zu strukturieren. Die präparierten GNRs sind zwar möglicherweise entlang der zigzag-Richtung orientiert, die Kanten setzen sich jedoch auch aus armchair- und kristallographisch undefinierten Segmenten zusammen. Diese könnten unter Umständen der Grund sein, weswegen an den hier untersuchten GNRs – im Gegensatz zu denen von Baringhaus *et al.* [8] – kein ballistischer Ladungsträgertransport beobachtet werden konnte.

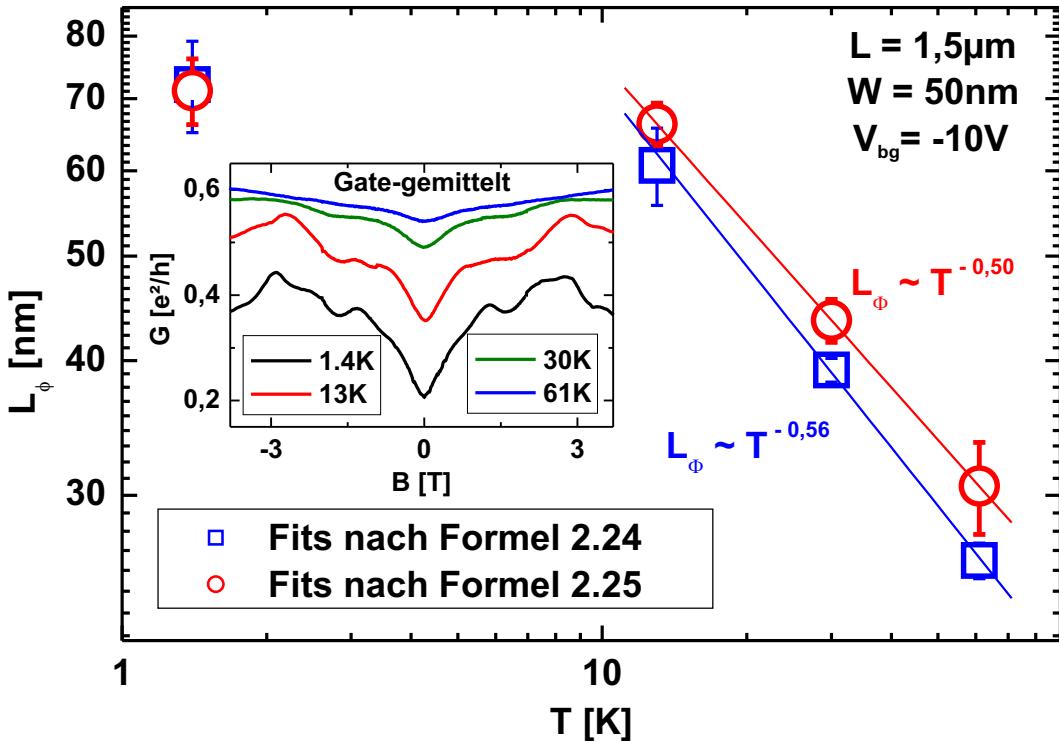


Abbildung 7.2: WL in Probe GNR-A. Die Phasenkohärenzlänge wurde mit zwei verschiedenen Formeln (blaue Quadrate bzw. rote Kreise) aus den WL-Kurven im Inset extrahiert. Die blaue und rote Gerade sind lineare Fitgeraden an die beiden Datensätze im Bereich zwischen 13 K und 61 K. Aus deren Steigungen ergibt sich die angegebene Temperaturabhängigkeit von L_ϕ .

7.2. Phasenkohärenter Ladungsträgertransport

7.2.1. Schwache Lokalisierung

Die Messungen zum phasenkohärenten Ladungsträgertransport wurden an dem in Abb. 7.1 gezeigten GNR-A durchgeführt. Der GNR war $1,5\text{ }\mu\text{m}$ lang und im Mittel etwa 50 nm breit. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lag für $T \approx 1,4\text{ K}$ bei etwa $170\text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Aus der im Inset der Abb. 7.2 gezeigten WL-Messreihe wurden die im Hauptteil der Abb. 7.2 dargestellten Phasenkohärenzlängen extrahiert. Die dargestellten Kurven ergaben sich zum Teil aus der Mittelung über drei oder fünf Kurven. Diese waren bei verschiedenen Backgate-Spannungen im Abstand von $0,5\text{ V}$ bzw. 1 V aufgezeichnet worden, um durch Mittelung den durch UCFs überlagerten WL-Dip klarer erkennen zu können. Die verwendeten Backgate-Spannungen lagen dabei um $V_{bg} = -10\text{ V}$, die Ladungsträgerdichte war jedoch unbekannt. Grund dafür war die auf Seite 113 erläuterte niedrige Durchschlagsspannung der Backgate-Oxide, welche das Einstellen des Ladungsträgerneutralitätspunktes bei stark p-dotierten Proben verhinderte.

Die Methoden zur Extraktion von Streulängen aus WL-Kurven entsprechen im Wesentlichen denen des Abschnitts 6.1.1. Der einzige Unterschied liegt in der verwendeten Fit-Formel: Während bei Messungen an Antidots die für zweidimensionale Systeme gelgende Formel 2.20 eingesetzt wurde, standen für eindimensionale Proben die Formeln 2.24 und 2.25 zur Verfügung. Die mit beiden Formeln berechneten Kurvenformen unterschieden sich nur geringfügig, was sich auch anhand der geringen Diskrepanz zwischen den extrahierten Phasenkohärenzlängen in Abb. 7.2 äußert. Die Skalierung der Phasenkohärenzlänge mit der Temperatur um $L_\phi \propto \sqrt{T}$ entspricht dem diffusiven Transportregime. Dies steht im Einklang mit dem geringen Leitwert der Proben (s. Inset der Abb. 7.2). Wie bereits in Messungen an Antidot-Gittern (s. Abb. 6.1 (b)) wurde auch an der Probe GNR-A eine Sättigung der Phasenkohärenzlänge bei abnehmender Temperatur beobachtet. Bei Antidot-Gittern skalierte der Sättigungswert von L_ϕ mit der Stegbreite $a - d$ zwischen benachbarten Antidots (s. Abb. 6.2 (a)), was auf phasenbrechende Streuprozesse an den Rändern der Antidots hindeutete. Diese Interpretation gilt möglicherweise auch für den hier untersuchten GNR, dessen Sättigungswert $L_{\phi, \text{sat}} \approx 70 \text{ nm}$ nur wenig über der GNR-Breite liegt. Die mit Formel 2.25 extrahierte Intervalley-Streulänge war mit etwa $L_i \approx 50 \text{ nm}$ gleich lang wie die Ribbon-Breite. Dies erklärt sich dadurch, dass die Ränder der geätzten GNRs zu einem Teil aus armchair- und kristallographisch undefinierten Segmenten bestehen.

7.2.2. Universelle Leitwertsfluktuationen

UCFS wurden an der Probe GNR-A zum einen unter Variation der Backgate-Spannung aufgezeichnet (s. Inset der Abb. 7.3), zum anderen unter Variation des Magnetfeldes (s. Inset der Abb. 7.4). Während bei der ersten Methode die Phasenkohärenzlänge lediglich aus der UCF-Amplitude ermittelt werden kann, ist dies bei der zweiten Methode zudem aus der Analyse der Autokorrelationsfunktion möglich.

UCF-Amplitude

Zur Analyse der UCF-Amplitude wurde der Leitwert unter Variation der Backgate-Spannung im Bereich $-10 \text{ V} \leq V_{\text{bg}} \leq +10 \text{ V}$ aufgezeichnet. Die Messung wurde bei einer Serie verschieden starker, senkrecht zur Graphenfläche angelegter Magnetfelder durchgeführt. Aus der Serie exemplarisch herausgegriffen und im linken oberen Inset der Abb. 7.3 dargestellt sind die Messungen bei 2 T sowie 14 T. Zu sehen ist dabei, dass die UCF-Amplitude bei 14 T höher ist als bei 2 T. Die in der Hauptgrafik der Abb. 7.3 gegenüber der Feldstärke aufgetragene Standardabweichung δG_{rms} erfasst diese Amplitude quantitativ. Die Standardabweichung steigt – überlagert durch eine Streuung der Datenpunkte – mit zunehmender Feldstärke an.

Die Umrechnung der Standardabweichung in L_ϕ erfordert eine der drei Formeln 2.29, 2.30 oder 2.31. Deren Anwendung entscheidet sich aufgrund des Verhältnisses zwischen der Phasenkohärenzlänge und der thermischen Länge. Die Bestimmung der thermischen

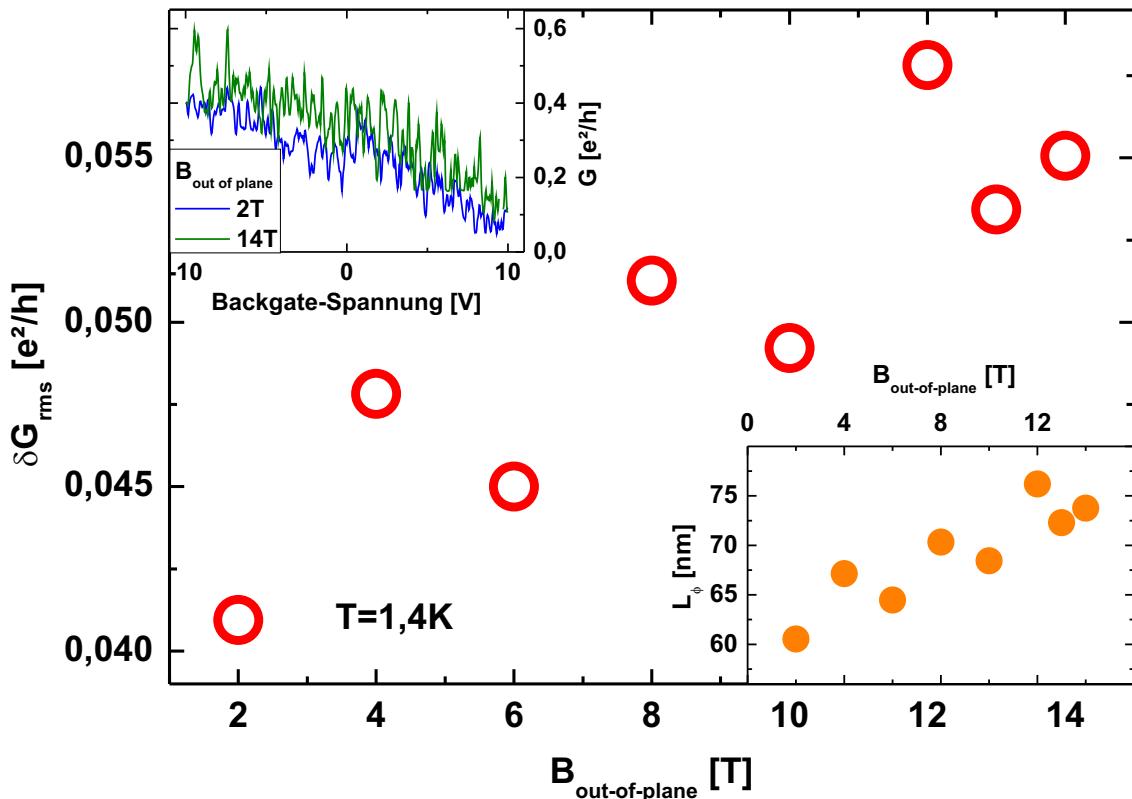


Abbildung 7.3: Standardabweichung der UCF-Amplitude bei verschiedenen Magnetfeldstärken in Probe GNR-A. Das linke obere Inset zeigt zwei der gemessenen Gatekurven, aus welchen die Daten der Hauptgrafik ermittelt wurden. Das rechte untere Inset zeigt Phasenkohärenzlängen, welche unter der Annahme $L_\phi \ll L_T$ aus der Standardabweichung berechnet wurden.

Länge nach Formel 2.18 erfordert die Kenntnis der Diffusionskonstante, in welche wiederum die mittlere freie Weglänge einfließt. Da der Ladungsträgerneutralitätspunkt und somit die Ladungsträgerdichte unbekannt waren, kann L_{mean} nicht exakt bestimmt werden. Anhand von Relation 2.16 kann jedoch eine Abschätzung getroffen werden. Nach dieser berechnet sich die mittlere freie Weglänge aus

$$L_{\text{mean}} = \frac{2\sigma}{g_s g_v} \cdot \frac{h}{e^2} \cdot \frac{1}{k_F} \quad (7.1)$$

$$= \frac{2\sigma}{4} \cdot \frac{h}{e^2} \cdot \sqrt{\frac{e}{\pi C_g \cdot |V_{\text{bg}} - V_{\text{cnp}}|}} , \quad (7.2)$$

wenn angenommen wird, dass Spin- und Valley-Entartung vorliegen. Der Ladungsträgerneutralitätspunkt konnte bei Backgate-Spannungen von bis zu +27 V nicht eingestellt werden. Für die Berechnung der mittleren freien Weglänge bei $V_{\text{bg}} = 0$ kann damit

$$V_{\text{cnp}} \geq 27 \text{ V} \quad (7.3)$$

$$L_{\text{mean}} \leq \frac{\sigma(V_{\text{bg}} = 0)}{2} \cdot \frac{h}{e^2} \cdot \sqrt{\frac{e}{\pi C_g \cdot |0 \text{ V} - 27 \text{ V}|}} \quad (7.4)$$

abgeschätzt werden. Die Gatekopplung für die Probe GNR-A bestimmt sich anhand von Relation 2.10 zu $C_g \approx 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ F m}^{-2}$. Der Leitwert liegt bei etwa $G(V_{\text{bg}} = 0) \approx 0,3 \text{ e}^2/\text{h}$ und die Leitfähigkeit bei $\sigma(V_{\text{bg}} = 0) \approx 9 \text{ e}^2/\text{h}$. Daraus ergeben sich $L_{\text{mean}} \lesssim 7,1 \text{ nm}$, $D \lesssim 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, sowie $L_T \lesssim 140 \text{ nm}$. Da die Backgate-Spannung für den Ladungsträgerneutralitätspunkt in die Bestimmung der thermischen Länge mit

$$L_T \propto \frac{\sqrt[2]{\sigma(V_{\text{bg}})}}{\sqrt[4]{V_{\text{bg}} - V_{\text{cnp}}}} \quad (7.5)$$

eingeht, ist die thermische Länge relativ robust gegenüber Veränderungen von V_{cnp} . Da die aus WL-Fits extrahierte Phasenkohärenzlänge bei etwa 70 nm lag, wird vom Regime $L_\phi \ll L_T$ ausgegangen und für die Bestimmung von L_ϕ aus δG_{rms} Formel 2.29 angewandt. Bei der Berechnung wurde stellvertretend für das Regime gebrochener Zeitumkehrsymmetrie $\beta = 2$ gesetzt. Die damit bestimmten Phasenkohärenzlängen sind im rechten unteren Inset der Abb. 7.3 dargestellt, steigen mit zunehmender Magnetfeldstärke, und liegen im Bereich der aus WL-Kurven extrahierten Werte. Prinzipiell ist das hier beobachtete Verhalten dem von Abb. 2.12 ähnlich. Lundeberg *et al.* [15] sowie Smirnov *et al.* [16] interpretierten ihre mit steigendem Magnetfeld sinkende Phasenstreuarten dadurch, dass fluktuierende magnetische Momente durch das Magnetfeld ausgerichtet würden. Die eindeutige Rückführung des hier beobachteten Probenverhaltens auf dieses Szenario ist jedoch nicht möglich, da dafür Wiederholungen des Experimentes bei verschiedenen Temperaturen erforderlich wären.

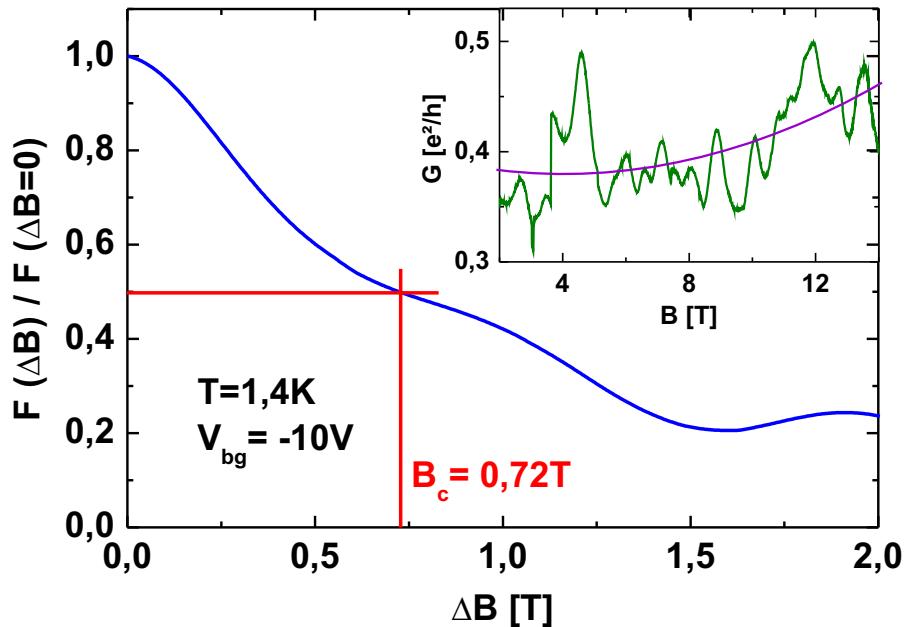


Abbildung 7.4: Normierte Autokorrelationsfunktion (blau) zu der im Inset gezeigten Leitwertskurve (grün) in Probe GNR-A. Subtrahiert wurde dabei der auf den Magnetowiderstand zurückzuführende, in violett dargestellte Hintergrund.

Autokorrelationsfunktion

Die in Abb. 7.4 dargestellte Autokorrelationsfunktion (blaue Linie) wurde aus der Messung im Inset der Grafik ermittelt. Aufgetragen ist dabei die durch den Quotienten $F(\Delta B)/F(\Delta B = 0)$ normierte Funktion. Das kritische Feld ist durch $F(B_c) = 0,5 F(0)$ bestimmt und liegt bei etwa $B_c \approx 0,72$ T. Da die aus WL-Kurven extrahierten Phasenkohärenzlängen eine Temperaturabhängigkeit gemäß diffusivem Transport zeigten, wird dieses Regime für die Analyse des kritischen Feldes verwendet. Damit gilt $B_c = C_1 \Phi_0 / A_\phi = C_1 h / (e L_\phi^2)$. Mit $C_1 = 0,42$ (für $L_\phi \ll L_T$) kann die Phasenkohärenzlänge von $L_\phi \approx 49$ nm bestimmt werden. Diese liegt – wie die aus WL-Kurven sowie UCF-Amplituden bestimmten Werte – im Bereich der Ribbon-Breite. Wie bereits die Daten zu den Antidot-Gittern deuten auch die hier vorgestellten darauf hin, dass an den Rändern des GNRs phasenbrechende Streumechanismen auftreten.

7.3. Coulomb-Blockade

Die Widerstände der in dieser Arbeit kristallographisch geätzten GNRs waren in der Regel sehr hoch. Während der Widerstand des im vorangehenden Abschnitt diskutierten GNR-A noch zwischen $50\text{k}\Omega$ und etwa $100\text{k}\Omega$ lag und dabei phasenkohärenter Ladungsträgertransport beobachtet wurde, war dies bei den weiteren untersuchten GNRs nicht möglich. Aufgrund des hohen Widerstandes befanden sich diese Proben nicht im diffu-

siven Transportregime, sondern im Regime der Coulomb-Blockade. Auf den folgenden Seiten wird dieses Transportverhalten an zwei kristallographisch geätzten GNRs untersucht, um die Hintergründe des hochohmigen Verhaltens zu beleuchten. Die Breite der beiden GNRs lag bei 90 nm, die Länge der Probe GNR-B betrug 900 nm, die der Probe GNR-C 700 nm. Die anhand der Abb. 7.5 gezeigten Kantenrauigkeiten der beiden GNRs waren vergleichbar zu der von Probe GNR-A.

7.3.1. Methodik

Die Messungen zur Coulomb-Blockade wurden mit dem in Abb. 4.9 skizzierten DC-Messaufbau durchgeführt. Eine einzelne Messung bestand dabei aus einem Hin- und Rücksweep der Source-Drain-Spannung – beispielsweise von $-7,5 \text{ mV}$ nach $+7,5 \text{ mV}$ und zurück – und der Aufzeichnung des Bias-Stroms. Wiederholt wurde dies für verschiedene Backgate-Spannungen. Die Sweepzeit bei der Veränderung der Source-Drain-Spannung sowie die Abstände der gewählten Backgate-Spannungen wurden so gewählt, dass die Auflösung der in den Abb. 7.6 (a - d) gezeigten Falschfarbenplots entlang der x- und y-Achse vergleichbar war. Abb. 7.6 (a) zeigt den am GNR-C gemessenen Stromfluss durch die Probe. Dabei wurden keine rauschreduzierenden Datenverarbeitungsmethoden angewandt, welche die Sichtbarkeit der Coulomb-Diamanten verbessert hätten. Aus Abb. 7.6 (a) kann die Größe der Coulomb-Diamanten noch nicht eindeutig ermittelt werden. Der Grund dafür ist die Abhängigkeit der Diamantengröße und -form von der Farbskalierung. Die Skalierung erlaubt über einen weiten Einstellungsbereich die Sichtbarkeit von Diamanten, die korrekte Größe kann somit nicht bestimmt werden. Etwas mehr Einschränkung bei der Wahl der Farbskala und eine exaktere Bestimmung der Coulomb-Diamanten ergibt sich bei Auftragung des numerisch durch die Source-Drain-Spannung abgeleiteten Probenstromes. Dies ist die in Abb. 7.6 (b) gezeigte Auftragung von dI/dV_{bias} . Zur Verbesserung der Darstellung (d.h. zur Rauschreduktion) wurde dabei ein Lowpass-Filter auf die Daten angewandt. Da die Freiheit in der Wahl der Farbskalierung in Abb. 7.6 (b) noch zu groß war, wurde die in Abb. 7.6 (c) gezeigte zweifache Ableitung d^2I/dV_{bias}^2 zur Datenanalyse hinzugezogen. Die Farbskalierung konnte in Abb. 7.6 (c) nur innerhalb eines sehr kleinen Bereiches verändert werden, ohne dabei die Sichtbarkeit der Coulomb-Diamanten zu unterbinden. Die Höhe der Diamanten bzgl. der y-Achse (Source-Drain-Spannung) konnte damit am exaktesten ermittelt werden, allerdings verhinderte das stark ausgeprägte Rauschen die Bestimmung der Flankensteigungen. Letztere dienen dazu, die Kapazitäten der Ladungsinseln mit den in Abb. 2.18 gezeigten Relationen zu ermitteln. Die Höhe der Diamanten bzgl. der Source-Drain-Spannung wurde folglich anhand von d^2I/dV_{bias}^2 ermittelt, anschließend die Farbskala für die Auftragung von dI/dV_{bias} entsprechend angepasst, und aus dieser die Kapazitäten bestimmt. Gezeigt wird dies anhand der Abb. 7.6 (d), bei welcher die Flankensteigungen durch die grünen Hilfsgeraden ermittelt wurden.

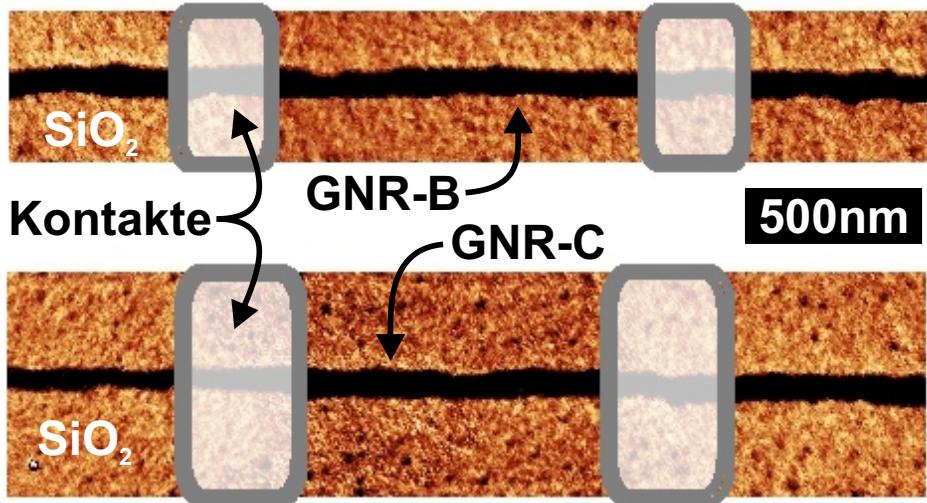


Abbildung 7.5: AFM-Aufnahmen zu den Proben GNR-B bzw. GNR-C. Die grauen Rechtecke stellen symbolisch die Flächen dar, an welchen nach der Aufnahme metallische Kontakte aufgedampft wurden. Grafik aus [192].

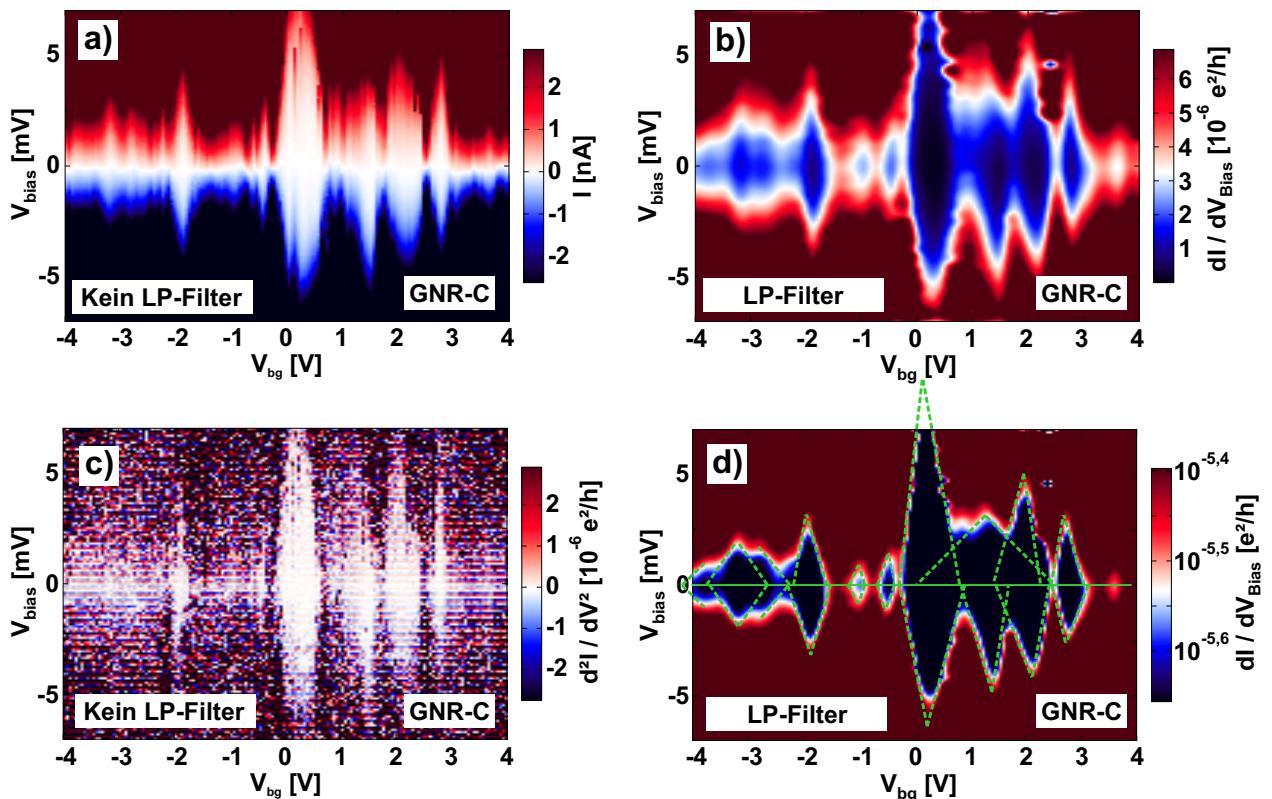


Abbildung 7.6: Coulomb-Blockade in Probe GNR-C: (a) Darstellung der unbearbeiteten Rohdaten. (b) Numerisch ermitteltes dI/dV_{bias} , Rauschreduktion durch Lowpass-Filter. (c) Numerisch ermitteltes d^2I/dV_{bias}^2 , keine Rauschreduktion. (d) Numerisch ermitteltes dI/dV_{bias} , Rauschreduktion durch Lowpass-Filter, enge logarithmische Farbskalierung zur exakteren Bestimmung der Coulomb-Diamanten (grüne unterbrochene Geraden).

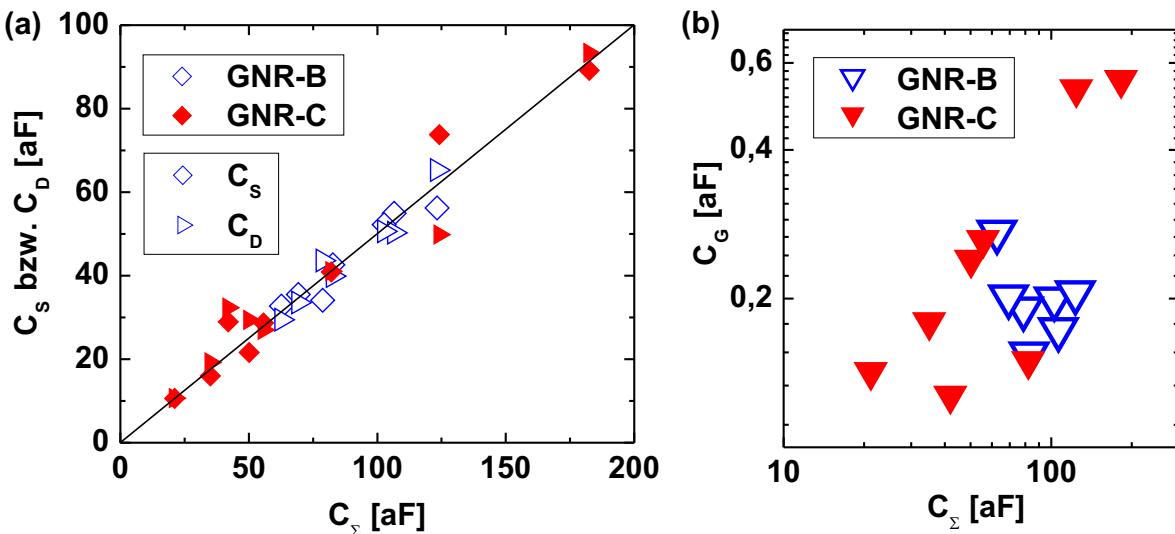


Abbildung 7.7: (a) Auftragung der Source- und Drain-Kapazität jedes einzelnen Diamanten gegenüber dessen Gesamtkapazität. Die blauen hohen Datenpunkte stammen von der Probe GNR-B, die roten ausgefüllten von der Probe GNR-C. Die Rauten geben die Source-Kapazität, die Dreiecke die Drain-Kapazität wider. Die schwarze Hilfsgerade kennzeichnet den Bereich, in welchem $C_S = 0,5 C_{\Sigma}$ bzw. $C_D = 0,5 C_{\Sigma}$ gelten würde. (b) Auftragung der Gate-Kapazität jedes einzelnen Diamanten gegenüber dessen Gesamtkapazität.

7.3.2. Analyse der Coulomb-Diamanten

Kapazitäten

Die in Abb. 7.6 (b) gezeigten Coulomb-Diamanten unterschieden sich untereinander bzgl. ihrer Größe und ihrer Form sehr stark. Dies spricht dagegen, dass die Blockade durch einen einzelnen Quantenpunkt hervorgerufen wird. Wäre dies der Fall, wären Form und Größe der Diamanten einheitlich – ähnlich wie in den Skizzen der Abbn. 2.16 (a) und 2.18. Zwar unterschieden sich die Diamanten der Probe GNR-B nicht so stark wie die der Probe GNR-C, jedoch waren auch diese nicht einheitlich. Daher kann für beide Proben die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Blockade möglicherweise durch mehrere Quantenpunkte hervorgerufen wurde.

Die unterschiedlichen Formen und Größen der Diamanten spiegeln sich in verschiedenen großen Kapazitäten wider. Dies kann anhand der Abbn. 7.7 (a & b) nachvollzogen werden, in welchen die verschiedenen Kapazitäten jedes einzelnen Diamanten gezeigt sind. In Abb. 7.7 (a) sind gegenüber der Gesamtkapazität C_{Σ} jedes Diamanten dessen zugehörige Source- und Drain-Kapazität C_s bzw. C_d aufgetragen. Die schwarze Hilfsgerade kennzeichnet den Bereich, in welchem $C_s = 0,5 C_{\Sigma}$ bzw. $C_d = 0,5 C_{\Sigma}$ gelten würde. Die Hilfsgerade unterstreicht, dass sich die Gesamtkapazität jedes einzelnen Diamanten annähernd aus der Summe dessen Source- und Drain-Kapazität zusammensetzt. Anzumerken

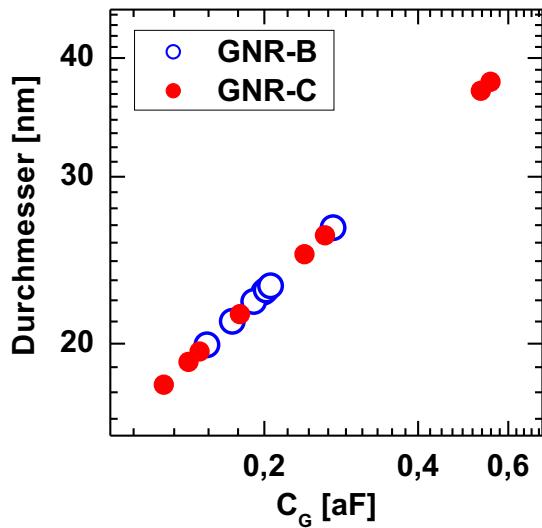


Abbildung 7.8: Aus der Gatekapazität bestimmte Quantenpunkt-Durchmesser bei Annahme einer runden Form. Die blauen hohen Datenpunkte stammen von Probe GNR-B, die roten ausgefüllten von Probe GNR-C.

ist dabei, dass die Source- und Drain-Kapazität nicht die Kopplung der Quantenpunkte an die beiden metallischen Kontakte an den Enden der GNRs widerspiegeln, sondern möglicherweise die Kopplung zu den jeweils benachbarten Ladungsinseln.

Die in Abb. 7.7 (b) dargestellten Gate-Kapazitäten C_G jedes einzelnen Diamanten sind etwa zwei Größenordnungen kleiner als die Gesamtkapazität. Eine Korrelation zwischen den beiden Größen ist nicht erkennbar.

Größe der Ladungsinseln

In der Literatur [39, 84, 95] wird die Größe von Quantenpunkten zum einen mit Hilfe der Relation 2.39 aus der Ladungsenergie bestimmt, welche über die Relation 2.36 mit der Gesamtkapazität verbunden ist. Bei dieser Berechnungsmethode wird die Gesamtkapazität eines Quantenpunktes gleich dessen Eigenkapazität gesetzt. Die Eigenkapazität bezieht sich auf Quantenpunkte, welche in ein homogenes Dielektrikum eingebettet sind [84]. Da sich bei den hier untersuchten Ladungsinseln die Gesamtkapazität beinahe vollständig aus der Summe deren Source- und Drain-Kapazität zusammensetzt, sind die Ladungsinseln besonders an diese Kontakte bzw. benachbarte Quantenpunkte gekoppelt. Daher ist die der Berechnung zu Grunde liegende Annahme ungültig und eine Datenauswertung mit dieser Methode an dieser Stelle nicht sinnvoll.

Neben der Bestimmung der Quantenpunkt-Größe über die Gesamtkapazität erfolgte dies in der Literatur [92, 94] auch mit Hilfe der Gatekapazität. Hier wurde die Fläche der Quantenpunkte über die Relation 2.42 bestimmt, in welche die mit der Relation 2.10 bestimmte Gatekopplung von $C_g = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ F m}^{-2}$ einging. Wird wiederum angenommen, dass die Quantenpunkte eine runde Scheibenform besitzen, ergeben sich die in Abb. 7.8 dargestellten Durchmesser. Die zwischen 18 nm und 38 nm liegenden Werte stehen im Einklang mit der Beobachtung verschieden geformter und unterschiedlich großer Coulomb-Diamanten: Beide Aspekte deuten darauf hin, dass die Blockade in beiden GNRs durch eine Vielzahl von Quantenpunkten hervorgerufen wird (s. Abb. 2.20).

Transportlücke

Die Blockade wurde in Abb. 7.6 innerhalb eines 8 V breiten Backgate-Spannungsbereichs nicht aufgehoben, die exakte Breite des Spannungsbereichs konnte jedoch nicht bestimmt werden. Die Daten erlauben allerdings die Bestimmung einer Untergrenze von ΔE_F mit Hilfe der Formel 2.38, indem $\Delta V_{\text{gap}, \text{bg}} \geq 8 \text{ V}$, unter der Annahme $V_{\text{cnp}} = 0 \text{ V}$, gesetzt wird. Die Transportlücke von $\Delta E_F \geq 183 \text{ meV}$ ist wie bei Stampfer *et al.* [39] erheblich größer als die beobachteten Gap-Energien sowie die theoretisch zu erwartende Confinement-Energie von $\Delta E_{\text{con}} \approx \gamma \pi a_{C-C} / W \approx 13 \text{ meV}$ (s. Seite 40). Hier reicht die von Stampfer *et al.* [39] bestimmte Fluktuation in der Potentiallandschaft von $\Delta E_n \approx 104 \text{ meV}$ nicht aus, um die Energie der Transportlücke zu erklären. Wäre die Transportlücke ausschließlich auf das Ladungsträger-Confinement und die inhomogene Ladungsträgerdichteverteilung zurückzuführen, so könnte letztere aus $\Delta E_F = \Delta E_{\text{con}} + 2 \hbar v_F \sqrt{\pi \Delta n}$ bestimmt werden. Die damit ermittelte Fluktuation von $\Delta n = \pm 5,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ist zwar sehr ausgeprägt, liegt jedoch in einem realistischen Bereich. Im Vergleich liegt sie etwa eine Größenordnung über der von Martin *et al.* [29] berichteten ($\Delta n = \pm 3,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) und ist fast dreimal so hoch wie die von Stampfer *et al.* [39] abgeschätzte ($\Delta n = \pm 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

8. Ladungsträgertransport in Arrays von nicht kristallographisch definierten Graphen-Nanoribbons

Bei den hier durchgeführten Messungen wies die Phasenkohärenzlänge stets einen Sättigungswert im Bereich der Probenlängen bzw. -breiten auf. Bei den Antidot-Gittern war dies die Stegbreite $a - d$ zwischen benachbarten Antidots (s. Abschnitt 6.1), bei dem kristallographisch präparierten GNR war es die Ribbon-Breite W (s. Abschnitt 7.2). Diese Skalierung wurde nicht nur an Proben mit kristallographisch geätzten Rändern beobachtet, auch S. Minke [14] konnte bei einigen mit ESL und RIE strukturierten GNRs ein derartiges Verhalten feststellen.

Bei Experimenten von Lundeberg *et al.* [15] konnte die Phasenkohärenzlänge in gewöhnlichem zweidimensionalen Graphen durch Anlegen eines Magnetfeldes erhöht werden. Dafür machten die Autoren die Ausrichtung magnetischer Momente durch das Magnetfeld und eine somit reduzierte Spin-flip-Streuung verantwortlich (s. Diskussion auf Seite 24). Smirnov *et al.* [16] beobachteten ähnlich dazu eine bei Magnetfeldern stärkere Ausprägung des Aharonov-Bohm-Effektes und führten dies auf die gleiche Ursache zurück.

Aufgrund der hier beobachteten Sättigung von L_ϕ stellt sich die Frage, ob die Phasenbrechung unter Umständen ebenfalls durch Spin-flip-Streuung hervorgerufen wird. In diesem Fall würden sich möglicherweise magnetische Momente an den Graphenrändern befinden. Zur Analyse dieser Fragestellung wurden GNRs in Messungen zu phasenkohärentem Transport untersucht. Um ein möglichst einfaches Materialsystem zu erhalten und mit kristallographischen Rändern verbundene Effekte auszuschließen, waren die GNRs nicht mit einem der anisotropen Ätzprozesse präpariert, sondern lediglich durch ESL und RIE strukturiert worden. Da bei einzelnen GNRs der WL-Effekt durch UCFs überlagert ist, wurden parallel geschaltete GNRs wie bei Minke *et al.* [72] untersucht (s. Abschnitt 4.1.5). Die Parallelschaltung stellt dabei eine Ensemble-Mittelung dar und unterdrückt dadurch die UCFs.

8.1. Methodik

Um die thermische Energie der Ladungsträger möglichst gering zu halten, wurden die Untersuchungen in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Kryostaten durchgeführt. Dabei wurden Messungen

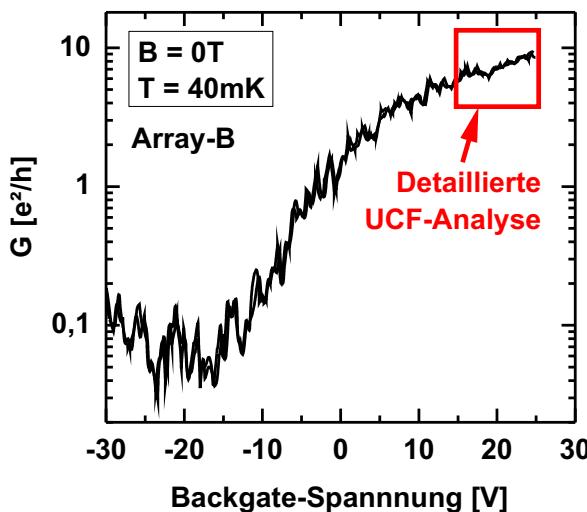


Abbildung 8.1: Gatekurve von Probe Array-B. Der Ladungsträgerneutralitätspunkt lag sowohl bei Array-B als auch bei Array-A um etwa -22 V. Gekennzeichnet ist der Bereich, in welchem die in Abschnitt 8.3 diskutierten UCFs aufgenommen wurden. Die in Abschnitt 8.2 gezeigten WL-Kurven wurden bei $V_{bg} = +30V$ aufgenommen.

bei unterschiedlichen Kippwinkeln zwischen Probe und Magnetfeldvektor aufgezeichnet (s. Abb. 4.7). Senkrecht zur Graphenfläche angelegte Magnetfelder brechen die Zeitumkehrsymmetrie, bei parallel zur Probenebene angelegten Magnetfeldern würde dies zunächst nicht erwartet. Die von Lundeberg *et al.* [15] und Smirnov *et al.* [16] berichtete Ausrichtung magnetischer Momente wurde hingegen bei Anlegen von sowohl out-of-plane als auch vor allem in-plane-Magnetfeldern beobachtet. Die Konzeption der Messreihen galt aus diesem Grund der Überprüfung, ob sich durch Anlegen eines in-plane-Magnetfeldes phasenkohärente Transporteigenschaften der Proben verändern lassen. Dabei ist allerdings auch auf Abschnitt 2.5 zu verweisen, in welchem die Bedeutung der Korrugation von Graphen erläutert wurde. Aufgrund dieser können parallel zur Probenebene angelegte Magnetfelder in manchen Probenbereichen out-of-plane-Magnetfelder erzeugen und so die Zeitumkehrsymmetrie brechen.

Die beiden als Array-A und Array-B bezeichneten Proben wurden aus der gleichen Graphen-Flocke strukturiert. Array-A bestand aus 20 parallel geschalteten GNRs, Array-B aus 25. Die Breite einzelner Ribbons betrug 50 nm bzw. 40 nm, deren Länge 1 μm . Die in diesem Kapitel vorgestellten Messkurven wurden im n-dotierten Regime bei Ladungsträgerdichten zwischen $4,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $6,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ aufgezeichnet (s. Abb. 8.1). Die Gate-Kopplung wurde nicht mit der für einzelne GNRs geltenden Relation 2.10 bestimmt, sondern stattdessen anhand einer Korrektur des Plattenkondensatormodells nach¹ $C_{g,\text{Array}} = C_{g,\text{Plattenkond.}} \cdot (a/W)$. Dabei ist a die Gitterperiode des Arrays und W die Breite eines einzelnen GNRs. Die Beweglichkeit der Elektronen lag für Array-A bei $779 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, für Array-B bei $952 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. In den folgenden Abschnitten werden Messdaten zu beiden Proben diskutiert, Rohdaten werden jedoch nur für Array-B gezeigt. Da sich die an beiden Proben aufgezeichneten Messdaten weitestgehend glichen, gelten die für Array-B getroffenen Aussagen ebenfalls für Array-A.

¹Zwar ist die Graphen-Fläche eines Arrays gegenüber der einer geschlossenen Flocke gleicher Abmessungen reduziert, die Fläche der gegenüberliegenden Elektrode bleibt jedoch gleich. Aufgrund der Feldlinienkrümmung (s. Abb. 2.4) bleibt die Gatekapazität C_G unverändert und die Gatekopplung C_g erhöht sich etwa um den Faktor a/W .

8.2. Schwache Lokalisierung

Bei der Aufnahme der in Abb. 8.2 gezeigten WL-Kurven wurde das Magnetfeld senkrecht zur Probe angelegt und die Feldstärke variiert. Aufgetragen ist die Differenz des Leitwertes $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$. Die zwischen 55 mK und 750 mK gemessenen Kurven unterscheiden sich kaum voneinander. Insbesondere im Bereich zwischen -0,5 T und 0 T bzw. zwischen 0 T und +0,5 T weist der dort auftretende WL-Dip für alle Messkurven die gleiche Steigung $d(\Delta G(B))/dB$ auf. Da die Steigung maßgeblich die Phasenkohärenzlänge bestimmt, war L_ϕ über den gesamten Temperaturbereich gleich und somit im Sättigungsbereich. Für Probe Array-B war dies $L_\phi \approx 88$ nm, für Array-A mit ähnlichen Messdaten $L_\phi \approx 78$ nm.

Die in Abb. 8.3 dargestellten Messungen zur WL wurden bei einer festen Temperatur von 120 mK und unter Rotation der Probenebene relativ zum festen Magnetfeldvektor aufgezeichnet. Dazu wurden jeweils die verschiedenen in der Legende erläuterten Magnetfeldstärken zwischen 4 T und 16 T eingestellt. Bei festem Magnetfeld wurde schließlich, wie in Abb. 4.7 skizziert, der Kippwinkel der Probe verändert. In Abb. 8.3 ist gegenüber der out-of-plane-Feldstärke wiederum die Veränderung des Leitwertes $\Delta G(B)$ aufgetragen. Während des Rotationsvorganges veränderten sich für die Probe neben der Feldstärke der out-of-plane- auch die der in-plane-Komponente. Anhand des Insets der Abb. 8.3 kann nachvollzogen werden, dass sich die Feldstärke der in-plane-Komponente über den Bereich der eingestellten Kippwinkel nicht signifikant veränderte. Aus diesem Grund kann die gesamte Feldstärke näherungsweise als die Feldstärke der in-plane-Komponente betrachtet werden. Die WL-Kurven in Abb. 8.3 weisen wie die der Abb. 8.2 nur geringfügige Unterschiede zueinander auf. Insbesondere im zentralen Bereich des WL-Dips ist auch hier die für L_ϕ ausschlaggebende Steigung exakt gleich. Um einen Vergleich zu den WL-Kurven der Abb. 8.2 herzustellen, ist die bei 120 mK aufgezeichnete Kurve auch in Abb. 8.3 dargestellt. Zwar ist die Amplitude des WL-Dips dieser Messkurve kleiner, die Steigung der beiden Dip-Flanken allerdings gleicht denen der durch Probenkippung aufgenommenen Kurven.

Die aus allen WL-Kurven extrahierten Phasenkohärenzlängen sind folglich gleich. Die Unabhängigkeit von der Temperatur deutet darauf hin, dass L_ϕ gesättigt war, die Unabhängigkeit vom in-plane-Magnetfeld schließt Effekte wie das Ausrichten magnetischer Momente wie bei Lundeberg *et al.* [15] und Smirnov *et al.* [16] aus.

8.3. Universelle Leitwertsfluktuationen

Während die WL-Kurven keine Abhängigkeit vom in-plane-Magnetfeld aufwiesen, nahm die Amplitude der UCFs in beiden GNR-Arrays mit zunehmender in-plane-Feldstärke erheblich ab. Zu sehen ist dies an den Gatekurven in Abb. 8.4, welche bei 30 mK und in-plane-Feldstärken von 0 T, 5 T und 16 T aufgenommen wurden. Die out-of-plane-Komponente war dabei Null. Quantitativ kann die Amplitude der UCFs, wie bereits

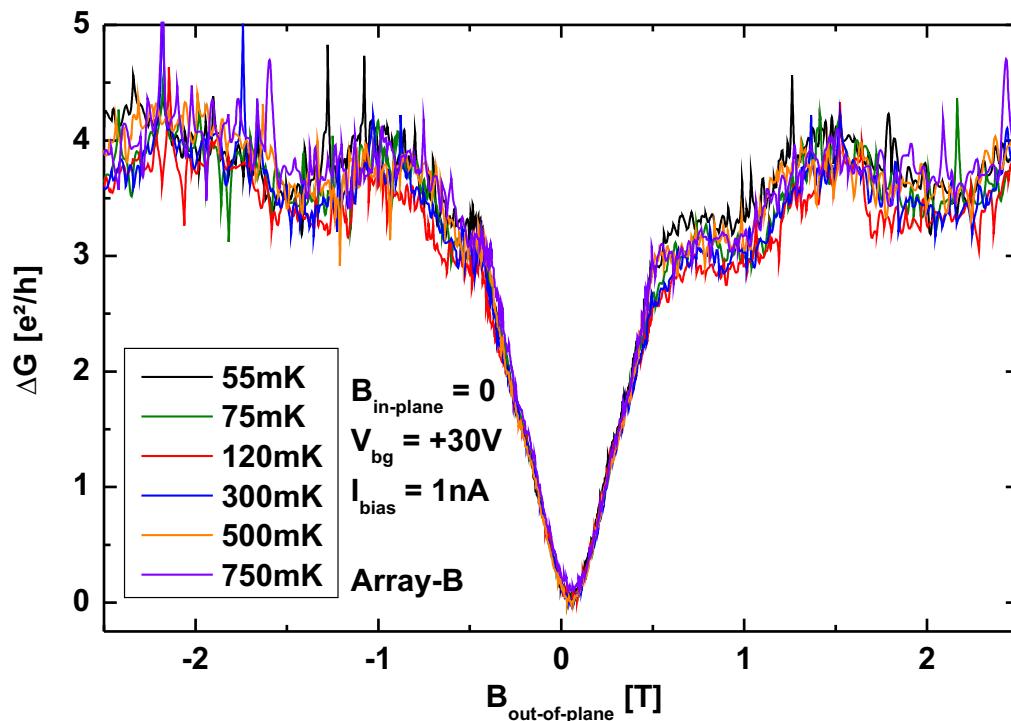


Abbildung 8.2: WL-Kurven, welche bei senkrecht zur Probenebene angelegtem Magnetfeld an Array-B und verschiedenen Temperaturen gemessen wurden.

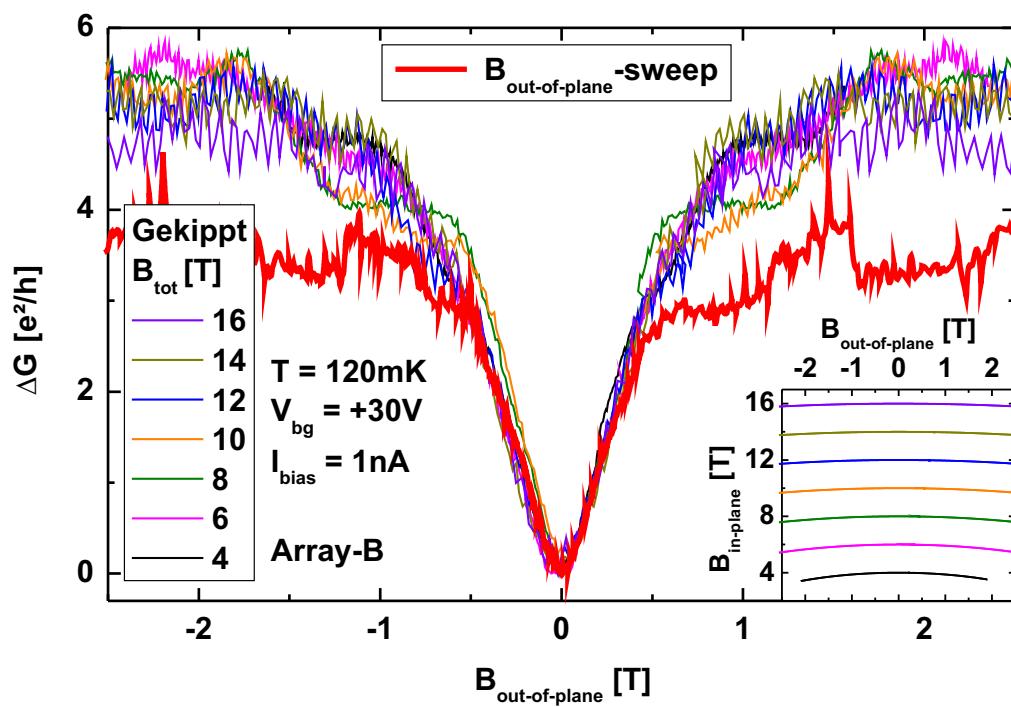


Abbildung 8.3: WL-Kurven, welche an Array-B bei verschiedenen jeweils festen Magnetfeldstärken B_{tot} durch Verkippen der Probe aufgezeichnet wurden. Zum Vergleich ist eine durch Veränderung der Magnetfeldstärke und ebenfalls bei 120 mK gemessene WL-Kurve enthalten (rote Kurve mit höherer Strichstärke).

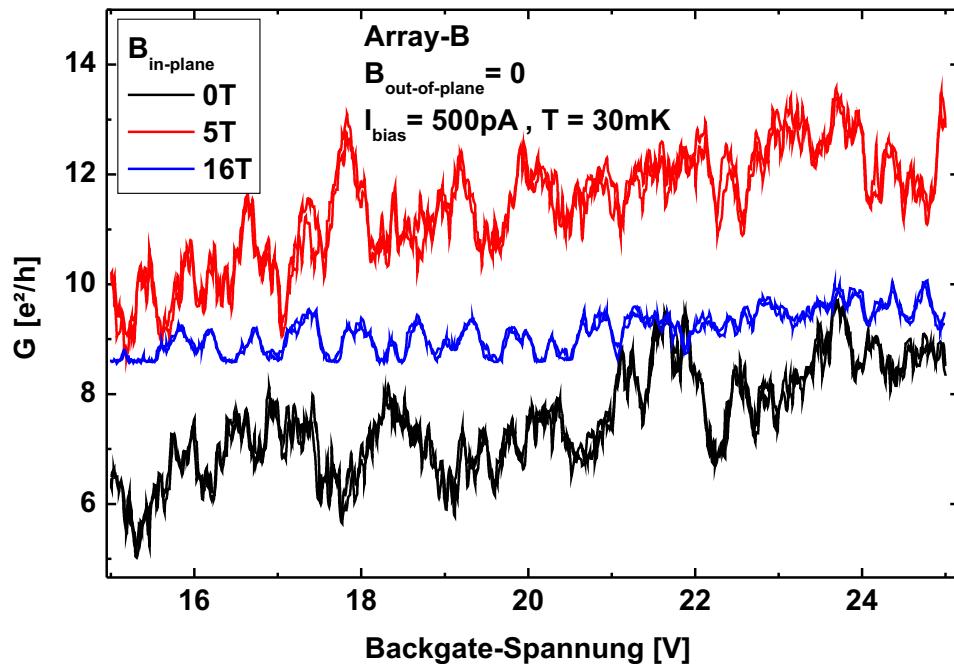


Abbildung 8.4: Bei verschiedenen *in-plane*-Magnetfeldern aufgenommene *G*-tekurven. Die *out-of-plane*-Komponente war dabei Null. Die Amplitude der UCFs sinkt mit zunehmender Feldstärke.

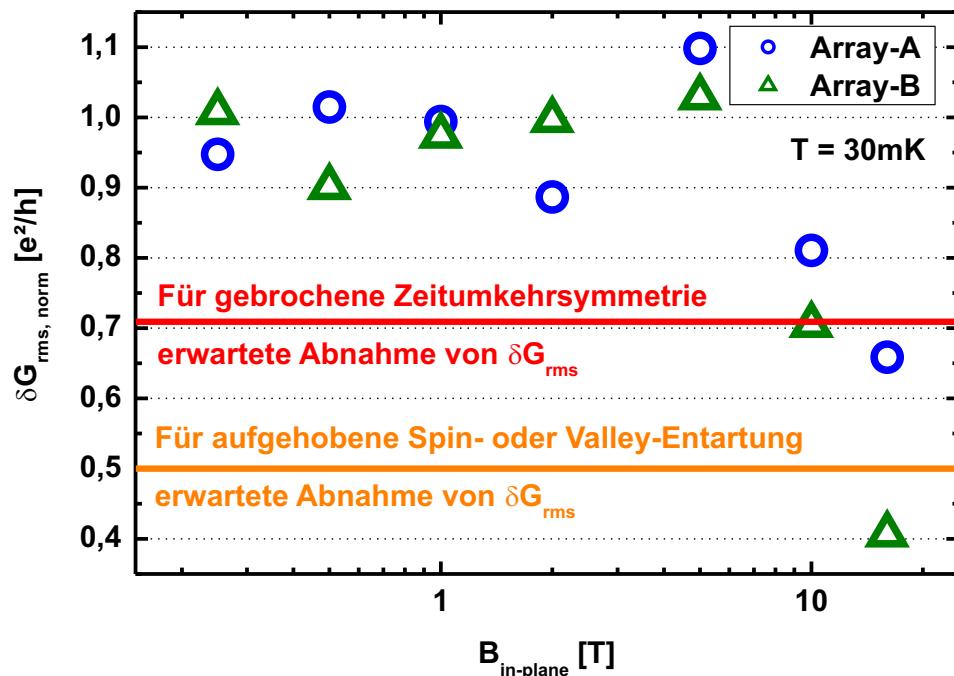


Abbildung 8.5: Standardabweichungen für UCF-Amplituden bei verschiedenen *in-plane*-Magnetfeldern. Die blauen Kreise stellen Daten zu Array-A dar, die grünen Dreiecke zu Array-B. Die orange bzw. rote Gerade zeigen den zu erwartenden Abfall von δG_{rms} für eine Aufhebung der Spin- oder Valleyentartung ($g_s, g_v : 2 \mapsto 1$) bzw. eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie ($\beta : 1 \mapsto 2$) bei gleichzeitig konstantem L_ϕ .

im Abschnitt 7.2.2 für einen einzelnen GNR, in Form der Standardabweichung δG_{rms} erfasst werden. Um die Veränderung von δG_{rms} mit der Feldstärke klarer herauszuheben, wird in Abb. 8.5 für beide GNR-Arrays die normierte Standardabweichung

$$\delta G_{\text{rms, norm}}(B_{\parallel}) = \frac{\delta G_{\text{rms}}(B_{\parallel})}{\delta G_{\text{rms}}(B_{\parallel} = 0)} \quad (8.1)$$

gegenüber $B_{\parallel} = B_{\text{in-plane}}$ aufgetragen. Die Standardabweichung δG_{rms} ist im Feldbereich $0 \text{ T} \leq B_{\parallel} \leq 5 \text{ T}$ annähernd konstant, im Bereich $5 \text{ T} < B_{\parallel} \leq 16 \text{ T}$ nimmt sie stark ab. Zum einen könnte eine Veränderung der Phasenkohärenzlänge die Ursache für das Abfallen darstellen. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den WL-Messungen in Abb. 8.3, die unabhängig vom angelegten in-plane-Magnetfeld die gleiche Kurvenform zeigten. Daher sind weitere mögliche Ursachen für die veränderte UCF-Amplitude zu erörtern. Neben der Phasenkohärenzlänge ist δG_{rms} in den Relationen 2.29, 2.30 und 2.31 auch proportional zu den Variablen

$$\delta G_{\text{rms}} \propto \frac{g_s g_v}{\sqrt{\beta}}, \quad (8.2)$$

welche in der Tabelle auf Seite 30 erläutert wurden. Der zu erwartende Abfall von δG_{rms} im Falle einer Aufhebung der Spin- bzw. Valleyentartung sowie einer Brechung der Zeitumkehrsymmetrie bei gleichzeitig konstanter Phasenkohärenzlänge ist in Abb. 8.5 anhand der orangen bzw. roten Gerade gekennzeichnet. Die Geraden zeigen, dass die Stärke des Abfalls von δG_{rms} durch eine Veränderung dieser Parameter annähernd erklärt werden könnte. Eine Aufhebung der Valley-Entartung g_v durch Anlegen eines Magnetfeldes ist jedoch nicht zu erwarten und scheidet als Erklärung aus. Eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie ($\beta : 1 \mapsto 2$) kann unter Umständen mit einer Änderung der Phasenkohärenzlänge verbunden sein. Diese beiden Aspekte werden unter Einbeziehung der Daten zur WL im Abschnitt 8.3.2 erläutert. Im folgenden Abschnitt wird zunächst eine Aufhebung der Spinentartung diskutiert.

8.3.1. Spinentartung

Die Spinentartung g_s der Ladungsträger kann aufgehoben sein, wenn die Zeeman-Aufspaltung die thermische Verbreiterung von Energieniveaus übersteigt: $g_s \mu_B B > k_B T$. Diese Relation gilt für freie Elektronen, μ_B ist das Bohrsche Magneton und $g_s = 2$ hier der g-Faktor des Elektrons. Für die bei 30 mK durchgeföhrten Messungen hätte die Spin-Entartung demnach bereits bei $B > 22 \text{ mT}$ aufgehoben sein müssen. Da der Abfall der UCF-Amplitude erst bei $B > 5 \text{ T}$ einsetzte, hätte nach der obigen Relation die der thermischen Energie zugrunde liegende Temperatur bei mindestens 6,7 K liegen müssen.

Zwar könnte die Elektronentemperatur aufgrund des mit dem Stromfluss verbundenen Heizeffektes erhöht sein, die berechneten 6,7 K liegen jedoch außerhalb des realistisch zu erwartenden Bereiches. Eine weitere Erklärung für die Aufhebung der Spinentartung ab 5 T könnte sein, dass die Zeeman-Aufspaltung neben der thermischen Energie auch eine mit Unordnung verbundene Niveauverbreiterung übersteigen muss. Die Größe der Zeeman-Auspaltung beträgt bei 5 T etwa 0,58 meV. Zum Vergleich können beispielsweise die Ergebnisse an einzelnen kristallographisch orientierten GNRs von Seite 146 betrachtet werden. Deren Transportlücke von $\Delta E_F \geq 183$ meV konnte nicht durch die Confinement-Energie erklärt werden. Die Diskrepanz wurde wie bei Proben von Stampfer *et al.* [39] auf Unordnung zurückgeführt.

8.3.2. Phasenkohärenzlänge und Zeitumkehrsymmetrie

Zur Diskussion der Phasenkohärenzlänge und der Zeitumkehrsymmetrie muss zunächst auf Abb. 8.3 verwiesen werden. Die WL-Kurven deuteten auf eine vom in-plane-Magnetfeld unabhängige Phasenkohärenzlänge hin. Aus diesem Grund erscheint es zunächst unplausibel, dass die Veränderung der UCF-Amplitude auf eine Veränderung der Phasenkohärenzlänge oder Brechung der Zeitumkehrsymmetrie zurückzuführen ist. Dabei sind jedoch noch einige Aspekte zu erläutern bzw. zu berücksichtigen.

Ein genauer Vergleich der Daten in Abb. 8.3 mit denen in Abb. 8.4 zeigt, dass die Messungen bei verschiedenen Stromstärken (1 nA bei WL, 500 pA bei UCFs) und verschiedenen Temperaturen (120 mK bei WL, 30 mK bei UCFs) durchgeführt wurden. Diese Unterschiede sind allerdings nicht von Relevanz. Bezüglich der Temperatur ist auf Abb. 8.2 zu verweisen, in welcher WL-Kurven zwischen 55 mK und 750 mK die gleiche Form besaßen. Darüber hinaus wurden Vergleichsmessungen zur WL bei 55 mK mit einer Stromstärke von 100 pA durchgeführt. Die Vergleichsmessungen zeigten die gleiche Kurvenform, lediglich das Rauschen war erheblich stärker ausgeprägt.

Zur Phasenkohärenzlänge und zur Zeitumkehrsymmetrie kann auf die Diskussion im Abschnitt 2.5 verwiesen werden. Lundeberg *et al.* [64] legten ein in-plane-Magnetfeld an, welches aufgrund der Korrugation des Graphens in manchen Probenbereichen auch als out-of-plane-Magnetfeld fungierte. Die senkrecht zum Graphen orientierten Magnetfeldkomponenten brachen die Zeitumkehrsymmetrie und führten gleichzeitig zum Anstieg der Phasenstreureate bzw. Verkürzung der Phasenkohärenzlänge. Die WL-Messungen in Abb. 8.3 zeugen von einer konstanten Phasenkohärenzlänge bei in-plane-Magnetfeldern zwischen 4 T und 16 T. Aus diesem Grund kann eine Veränderung der Phasenkohärenzlänge nicht für eine Abnahme der UCF-Amplitude mit steigendem in-plane-Magnetfeld verantwortlich sein. Darüber hinaus zeigen die WL-Kurven, dass die für den Effekt notwendige Interferenz zeitumkehrsymmetrischer sowie geschlossener Pfade eintritt. Daraus ist die der WL zugrunde liegende Zeitumkehrsymmetrie nicht durch die in-plane-Magnetfelder beeinträchtigt. Die Brechung der Zeitumkehrsymmetrie bei den UCFs bezieht sich auf die Eliminierung der Cooperonen. Diese entsprechen den gleichen zeitumkehrsymmetrischen sowie geschlossenen Pfaden wie bei der WL. Aus diesem Grund

kann auch bei den UCFs keine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie durch die in-plane-Magnetfelder hervorgerufen werden.

Insgesamt kann die mit zunehmendem in-plane-Magnetfeld sinkende UCF-Amplitude nur durch eine Aufhebung der Spinentartung erklärt werden. Die Entartung würde dabei aufgehoben sein, sobald die Zeeman-Aufspaltung die durch Unordnung hervorgerufene Niveauberbreiterung übersteigt. Die vom in-plane-Magnetfeld unabhängigen WL-Kurven schließen eine Veränderung der Phasenkohärenzlänge sowie eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie aus.

Zur Erörterung offener Fragestellungen wurden die präsentierten Messungen im Rahmen der Abschlussarbeit von R. Huber [192] wiederholt. Der Ladungsträgertransport zeigte jedoch ein vollständig unterschiedliches Verhalten. Bei diesen Proben erhöhte sich δG_{rms} bei steigender in-plane-Feldstärke, was auf die von Lundeberg *et al.* [15] und Smirnov *et al.* [16] berichtete Reduktion der Spin-flip-Streuung zurückgeführt wurde. Die Phasenkohärenzlänge in diesen GNR-Arrays war jedoch kürzer als die Ribbon-Breite einzelner GNRs, was die Proben als zweidimensional charakterisierte.

9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde auf Basis eines von Nemes-Incze *et al.* [10] publizierten kristallographisch anisotropen Ätzprozesses ein demgegenüber etwas veränderter Prozess entwickelt. Wie in [10] wurde auch hier der Ätzprozess an Graphen auf SiO₂ in Argon-Atmosphäre durchgeführt, jedoch besaß das Argon-Gas eine höhere Reinheit (99,9999% statt 99,99%). Darüber hinaus wurde Sauerstoffgas in niedriger Konzentration beige mischt (bis zu etwa 34 ppm). Die verschiedenen Untersuchungen zeigten, dass das beige mischte Sauerstoffgas für den Ätzprozess verantwortlich war. Wurde kein Sauerstoffgas beigemischt, so wurde der Ätzprozess durch den im Argon-Gas enthaltenen und aus Leckagen stammenden Restsauerstoff hervorgerufen (insgesamt 0,7 ppm für Ar 6.0 und das verwendete System).

Des Weiteren mussten manche Proben zur Gewährleistung eines kristallographisch anisotropen Verlaufs des Ätzprozesses zuvor mit einem Vorkonditionierungsprozess behandelt werden. Notwendig war dies bei Single-layer Graphen, nicht jedoch bei mehrlagigem Graphen. Zwar konnte die bei der Vorbehandlung ablaufende Reaktion nicht definitiv heraus gestellt werden, eine Reinigung der Probenoberfläche erschien jedoch am zutreffendsten. Der Vorkonditionierungsprozess würde dabei lediglich ein Verdampfen von Adsorbaten bewirken. Befänden sich diese während des Ätzprozesses auf dem Graphen, würden sie die Reaktivität des Graphens lokal verändern und dadurch den kristallographisch anisotropen Verlauf des Ätzprozesses stören. Unklar bleibt allerdings, ob dies tatsächlich zutrifft und um welche Adsorbate es sich dabei handeln könnte.

Nach und während der Erarbeitungsphase des Ätzprozesses wurden Graphen-Proben mit Gittern kristallographisch geätzter Antidots im Bezug auf die Intervalley-Streuung untersucht. Diese tritt nur an armchair-Rändern auf und wurde in Form einer Streulänge aus Messungen zur Schwachen Lokalisierung extrahiert bzw. in Form der Intensität des D-Peaks in Raman-Spektren ermittelt. Die Orientierung der anisotrop geätzten Ränder und deren Rauigkeit wurden bestimmt, indem zusätzlich Vergleichsproben mit Gittern runder Antidots untersucht wurden. Zwar zeigte sich, dass die mit dem anisotropen Ätzprozess präparierten Kanten entlang der zigzag-Richtung verlaufen, allerdings waren die mit armchair-Rändern verbundenen Intervalley-Streuprozesse in diesen Proben nicht vollständig abwesend. Die Schlussfolgerung war daher, dass die zigzag-Ränder eine Rauigkeit im sub-nm-Bereich aufweisen.

Bei der Raman-Charakterisierung anisotrop geätzter Antidots wurde an drei Proben eine Aufspaltung des G-Peaks in zwei Moden beobachtet. Dabei nahm die Intensität des bei der niedrigeren Wellenzahl gelegenen Peaks mit abnehmender Probengröße zu. Wei-

terhin stellte sich eine Korrelation zwischen den Halbwertsbreiten der beiden G-Moden heraus. Diese beiden Aspekte deuteten darauf hin, dass die Aufspaltung auf Randeffekte zurückzuführen sei. Dabei konnte jedoch nicht geklärt werden, ob diese Randeffekte mit speziellen Eigenschaften von zigzag-Kanten verbunden sind.

Anschließend an die Untersuchung von Antidot-Gittern wurden mit dem Ätzprozess in Ar/O₂-Atmosphäre Graphen-Nanoribbons kristallographisch anisotrop geätzt. Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop zeigten jedoch stets ausgeprägte Kantenrauigkeiten. Diese manifestierten sich schließlich in verschiedener Hinsicht in Messungen zum Ladungsträgertransport. Beim phasenkohärenten Transport zeugten Intervalley-Streuprozesse von dieser Rauigkeit. Darüber hinaus konnte der theoretisch für zigzag-Nanoribbons vorhergesagte ballistische Transport nicht beobachtet werden und die Proben waren hingegen sehr hochohmig. Der Transport war dabei nicht mehr diffusiv, stattdessen wurde Coulomb-Blockade beobachtet. Der Ursprung dieser Blockade ist auf Ladungsinseln zurückzuführen, deren Größe zu etwa (30 ± 10) nm bestimmt wurde. Die Größe der Transportlücke deutete darauf hin, dass Unordnung für das Entstehen dieser Quantenpunkte verantwortlich war.

Neben der Orientierung und Rauigkeit der kristallographisch geätzten Ränder wurde auch die Abhängigkeit der Phasenkohärenzlänge von angelegten Magnetfeldern untersucht. Der Anlass dazu war, dass bei allen untersuchten Proben eine Sättigung der Phasenkohärenzlänge bei abnehmender Temperatur beobachtet wurde. Bei einem der kristallographisch definierten Graphen-Nanoribbons erhöhte sich durch ein senkrecht zur Probenebene angelegtes Magnetfeld die Amplitude der Universellen Leitwertsfluktuationen und somit die Phasenkohärenzlänge. Dies wurde dadurch interpretiert, dass durch das Magnetfeld die magnetischen Momente von Defekten ausgerichtet und damit Spin-flip-Streuprozesse der Ladungsträger reduziert wurden. Darüber hinaus wurden zwei Arrays nicht kristallographisch definierter Nanoribbons bei parallel zur Probenebene angelegtem Magnetfeld untersucht. Bei diesen Proben sank die Amplitude der Leitwertsfluktuationen mit zunehmender Feldstärke, während Messkurven zur Schwachen Lokalisierung im gleichen Feldbereich von einer konstanten Phasenkohärenzlänge zeugten. Die veränderte Amplitude der Leitwertsfluktuationen konnte daher durch einen Wechsel der Symmetrieklasse verstanden werden. Dies könnte die Aufhebung der Spinentartung sein.

Insgesamt gelang die Erarbeitung eines kristallographisch anisotropen Ätzprozesses nur bedingt. Zwar können mit dem vorgestellten Prozess Ränder entlang der zigzag-Richtung präpariert werden, jedoch sind diese nicht atomar glatt. Darüber hinaus wurde an keiner Probe ballistischer Ladungsträgertransport beobachtet, welcher von den elektronischen Zuständen an zigzag-Rändern gezeugt hätte. Von einer magnetischen Ordnung an den hier präparierten Kanten und einer Erfolgsaussicht für Spintransport-Experimente ist gegenwärtig nicht auszugehen. Eine Untersuchung magnetisch geordneter Randzustände an zigzag-Kanten wäre nur möglich, wenn der anisotrope Ätzprozess erheblich optimiert würde. Ob eine Weiterentwicklung des derzeit verwendeten Ätzprozesses sinnvoll ist, sollte im Anbetracht der bisherigen Fortschritte und aufgetretenen Schwierigkeiten erörtert werden. Die Fortschritte anderer Arbeitsgruppen bei der Synthese von

Graphen-Nanostrukturen und beim epitaktischen Wachstum von zigzag-Nanoribbons auf vorstrukturierten SiC-Wafern zeugen von einem beachtlichen Potential dieser Methoden. Zwar erlauben kristallographisch anisotrope Ätzprozesse im Vergleich zu diesen beiden Methoden einen weitaus größeren Gestaltungsspielraum in der Strukturierung von Bauelementen. Fortschritte bei der Präparation atomar glatter Kanten sind jedoch erforderlich, um diesen Vorteil auszuspielen.

A. Häufig verwendete Abkürzungen

AD	Antidot
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
AGNR	Armchair-Graphen-Nanoribbon
BG	Backgate
BLG	Bilayer Graphen
CNP	Charge Neutrality Point (Ladungsträgerneutralitätspunkt)
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoffnanoröhrchen)
CVD	Chemical Vapor Deposition
ESL	Elektronenstrahlolithographie
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
GNR	Graphen-Nanoribbon
hBN	Hexagonales Boronitrid
LO	Longitudinal-optisch
MFC	Mass flow controller (Massenflussregler)
ppm	parts per million
QD	Quantum Dot (Quantenpunkt)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RIE	Reactive Ion Etching (Reaktives Ionenätzen)
rms	Root Mean Square (Standardabweichung)
sccm	Standard cubic centimeter (Standardkubikzentimeter)
SLG	Single-layer Graphen
STM	Svanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
TO	Transversal-optisch
TRS	Time-reversal symmetry (Zeitumkehrsymmetrie)
UCF	Universal Conductance Fluctuation (Universelle Leitwertsfluktuation)
WL	Weak Localization (Schwache Lokalisierung)
ZGNR	Zigzag-Graphen-Nanoribbon

B. Prozessdokumentation

B.1. Reinigung der Si-Chips und Auftragung von Graphen

- p++ dotierter Si-Chip mit 300 nm nassem thermischen Oxid (SiO_2) und aufgedampftem Koordinatensystem (Cr/Au)
- Lösen des Schutzlacks in Aceton im Ultraschallbecken
- Plasmaverascher: 5 min bei 50% Leistung
- Exfoliation von Flaggyl Flakes mit Scotch Magic Tape

B.2. Prozessierung für RIE

- Einfache Lackschicht, PMMA gelöst in Chlorbenzol (Hersteller Allresist GmbH), Typ 200K 3,5% oder 950K 2%
- Schleudervorgang: 5 sec bei 3000 U/min, anschließend 30 sec bei 8000 U/min
- Verdampfen des Lösungsmittels auf Heizplatte für 10 min bei 150°C
- Belichtung am REM (Zeiss Auriga) mit Punktdosis 14 fC (für Antidot-Gitter), Liniedosis 1250 pC/cm (für GNR-Arrays) oder Flächendosis 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Beschleunigungsspannung 30 kV, Arbeitsabstand 5 mm
- Entwicklung des Lacks für 90 sec in MIBK und 30 sec in Propanol
- RIE-Prozess: 27 mTorr, 50 sccm O_2 , 50 sccm Ar, 50 W, rund 15 sec
- Lackentfernung mit Aceton auf Heizplatte bei 60°C, ca.1 h

B.3. Kristallographisch anisotropes Ätzen

B.3.1. Vorkonditionierung

- Stets neues Edelstahlgitter verwenden, dieses so formen, dass am Rand des Quarzrohres keine Freiräume bleiben

- Probe auf Quarz-Plättchen und Edelstahlgitter im Quarz-Rohr so positionieren, dass das Gas zuerst durch den Edelstahlkäfig strömt, Probenpositionierung auf Höhe des Temperatursensors
- Bei jedem Prozess beide Enden des Quarz-Rohres, die Flansch-Enden an den Gas-schläuchen sowie die Dichtungsringe mit Propanol-getränktem Tuch reinigen, unmittelbar im Anschluss miteinander verbinden
- Etwa drei Mal Pump & Flush mit Ar 6.0:
 - Abpumpen etwa 30 sec mit Vorpumpe bei voller Leistung
 - T-Ventil so schließen, dass das Quarz-Rohr sowohl von der Pumpe als auch dem Abzug entkoppelt ist, Pumpe weiter laufen lassen
 - Belüften des Rohres mit Ar 6.0 bis die Flussrate bei Null angelangt ist
 - T-Ventil langsam öffnen (Pumpe nimmt sonst Schaden, Proben wird sonst von der Gasströmung weggetragen), so dass das Quarz-Rohr abgepumpt wird
- Nach dem letzten Pump & Flush-Durchgang: bei belüftetem Quarz-Rohr das T-Ventil langsam zum Abzug öffnen
- Einstellen einer Flussrate von 1,5 l/min für Ar 6.0, Hochheizen auf 850°C
- Ab Erreichen der Temperatur von 850°C diese für circa 60-90 min halten, Gasflussrate dabei halten
- Im Anschluss System abkühlen lassen bis eine Temperatur von unter 80°C erreicht wird, Gasflussrate dabei halten
- Gasfluss einstellen, System öffnen, Probe und Edelstahlgitter entnehmen

B.3.2. Ätzen in Ar-Atmosphäre

- Probenpositionierung auf Höhe des Temperatursensors
- Bei jedem Prozess beide Enden des Quarz-Rohres, Flansch-Enden der Gasschlü-
che sowie die Dichtungsringe mit Propanol-getränktem Tuch reinigen, unmittelbar im Anschluss miteinander verbinden
- Etwa drei Mal Pump & Flush mit Ar 6.0 wie bei der Vorkonditionierung und anschließend das T-Ventil langsam zum Abzug öffnen
- Einstellen einer Flussrate von 1,5 l/min für Ar 6.0, Hochheizen auf die gewünschte Ätztemperatur (um 820°C)
- Ab Erreichen der Ätztemperatur diese für die Ätzdauer halten, Gasflussrate dabei halten
- Nach Ablauf der Ätzdauer System abkühlen lassen bis eine Temperatur von unter 80°C erreicht wird, Gasflussrate dabei halten
- Gasfluss beenden, System öffnen, Probe entnehmen

B.3.3. Ätzen in Ar/O₂-Atmosphäre

- Probenpositionierung auf Höhe des Temperatursensors
- Bei jedem Prozess beide Enden des Quarz-Rohres, Flansch-Enden der Gasschlüsse sowie die Dichtungsringe mit Propanol-getränktem Tuch reinigen, unmittelbar im Anschluss miteinander verbinden
- Etwa drei Mal Pump & Flush mit Ar 6.0 wie bei der Vorkonditionierung und anschließend das T-Ventil langsam zum Abzug öffnen
- Einstellen einer Flussrate von 1,5 l/min für Ar 6.0, Hochheizen auf die gewünschte Ätztemperatur (etwa im Bereich 700°C bis 800°C)
- Ventile zwischen der Ar/O₂-Gasflasche (Sauerstoffanteil 250 ppm) und dem MFC bereits jetzt öffnen, MFC noch geschlossen halten
- Möglichst exakt bei Erreichen der Ätztemperatur:
 - Gasflussrate für Ar 6.0 auf 0,5 l/min reduzieren
 - gewünschte Flussrate für das Ar/O₂-Gemisch einstellen
- Nach Ablauf der Ätzdauer:
 - Abkühlvorgang durch Öffnen des Ofendeckels initiieren
 - Flussrate für das Ar/O₂-Gemisch am MFC auf Null stellen
 - Gasflussrate für Ar 6.0 auf 1,5 l/min erhöhen
- System abkühlen lassen bis eine Temperatur von unter 80°C erreicht wird, Gasflussrate dabei halten
- Gasfluss beenden, System öffnen, Probe entnehmen

Hinweise:

- Sauerstoffanteil von 250 ppm im Ar/O₂-Gemisch
- Der zum Zeitpunkt der Abgabe für das Ar/O₂-Gemisch verwendete MFC ist für CH₄ geeicht. Die maximale Flussrate des MFCs liegt bei 47 sccm für CH₄, was 85,45 sccm für Ar entspricht

B.4. Prozessierung für Vakuumdeposition von Metallen

- Doppel-lack-System, PMMA gelöst in Chlorbenzol (Hersteller Allresist GmbH), untere Schicht 200K 7%, obere Schicht 950K 2%
- Schleudervorgang: 5 sec bei 3000 U/min, anschließend 30 sec bei 8000 U/min
- Verdampfen des Lösungsmittels auf Heizplatte für 10 min bei 150°C

- Belichtung am REM (Zeiss Auriga) mit Liniendosis 1350 pC/cm, oder Flächendosis 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Strukturgröße < 5 μm) bzw. 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Strukturgröße > 5 μm), Beschleunigungsspannung 30 kV, Arbeitsabstand 5 mm
- Entwicklung des Lacks für 40 sec in MIBK und 20 sec in Propanol
- Aufdampfen bzw. Sputtern von 40 nm bis 60 nm Metall (z.T. mit 5 nm Haftvermittler):
 - Ti/Au (e-Beam/Heizschiff, Univex A)
 - Pd (e-Beam, Univex A)
 - Pd (e-Beam, Univex B)
 - Pd (e-Beam, Sputteranlage)
 - Re (Sputtern, Sputteranlage)
- Lift-Off in Aceton auf Heizplatte bei 60°C, Dauer zwischen 10 min (bspw. Re, Pd aus Univex A oder Sputteranlage) und 1 h (Pd aus Univex B)
- Für Re: Ausheizen der Probe im CVD-Ofen wie bei der Vorkonditionierung in Abschnitt B.3.1

Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666–669 (2004).
- [2] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, und K. Kusakabe, *Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920–1923 (1996).
- [3] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, und Hiroshi Fukuyama, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges*, Appl. Surface Science **241**, 43 – 48 (2005).
- [4] Y. Kobayashi, K.-i. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, und Y. Kaburagi, *Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005).
- [5] Y. Kobayashi, K. i. Fukui, T. Enoki, und K. Kusakabe, *Edge State on Hydrogen-Terminated Graphite Edges Investigated by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **73**, 125415 (2006).
- [6] Y. Kobayashi, K. Kusakabe, K. i. Fukui, und T. Enoki, *STM/STS Observation of Peculiar Electronic States at Graphite Edges*, Phys. E **34**, 678–681 (2006).
- [7] Y.-W. Son, M. L. Cohen, und S. G. Louie, *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **97**, 216803 (2006).
- [8] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejeda, M. Sicot, A. Taleb-Ibrahimi, A. Li, Z. Jiang, E. H. Conrad, C. Berger, C. Tegenkamp, und W. A. de Heer, *Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons*, Nature **506**, 349–354 (2014).
- [9] G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymasi, P. Vancso, Z. Osvath, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biro, und L. Tapaszto, *Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons*, Nature **514**, 608–611 (2014).
- [10] P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamarás, und L. P. Biró, *Crystallographically selective nanopatterning of graphene on SiO₂*, Nano Research **3**, 110–116 (2010).
- [11] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. P. Biró, K. von Klitzing, und J. H. Smet, *Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges*, Nano Letters **10**, 4544–4548 (2010).
- [12] J. Ernsts und D. Weiss, *Weak Localization and Transport Gap in Graphene Antidot Lattices*, New J. Phys. **11**, 095021 (2009).

- [13] S. Heydrich, M. Hirmer, C. Preis, T. Korn, J. Eroms, D. Weiss, und C. Schüller, *Scanning Raman Spectroscopy of Graphene Antidot Lattices: Evidence for Systematic p-Type Doping*, Appl. Phys. Lett. **97**, 043113 (2010).
- [14] S. Minke, *Transport measurements on graphene*. Dissertation, Universität Regensburg, 2012.
- [15] M. B. Lundeberg, R. Yang, J. Renard, und J. A. Folk, *Defect-Mediated Spin Relaxation and Dephasing in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **110**, 156601 (2013).
- [16] D. Smirnov, J. C. Rode, und R. J. Haug, *Suppression of decoherence in a graphene monolayer ring*, Applied Physics Letters **105**, 082112 (2014).
- [17] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, und A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109–162 (2009).
- [18] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, und A. I. Lichtenstein, *Hydrogen on Graphene: Electronic Structure, Total Energy, Structural Distortions and Magnetism From First-Principles Calculations*, Phys. Rev. B **77**, 035427 (2008).
- [19] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Mat. Today **10**, 20–27 (2007).
- [20] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. **71**, 622–634 (1947).
- [21] B. Trauzettel, *Von Graphit zu Graphen*, Physik Journal **6**, 39–44 (2007).
- [22] U. Zeitler, J. Giesbers, und J.-K. Maan, *Quanten-Hall-Effekt in Graphen*, Phys. Unserer Zeit **3**, 124–131 (2009).
- [23] G. W. Semenoff, *Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2449–2452 (1984).
- [24] N. M. R. Peres, *Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction*, Rev. Mod. Phys. **82**, 2673–2700 (2010).
- [25] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature Mat. **6**, 183–191 (2007).
- [26] A. K. Geim und A. H. MacDonald, *Graphene: Exploring carbon flatland*, Phys. Today **60**, 35–41 (2007).
- [27] M. V. Berry, *Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes*, Proc. Roy. Soc. Lon.. A. Math. Phys. Sc. **392**, 45–57 (1984).
- [28] G. P. Mikitik und Yu. V. Sharlai, *Manifestation of Berry's Phase in Metal Physics*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2147–2150 (1999).
- [29] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, J. H. Smet, K. v. Klitzing, und A. Yacoby, *Observation of Electron-Hole Puddles in Graphene Using a Scanning Single-Electron Transistor*, Nature Phys. **4**, 144–148 (2008).
- [30] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, und M. F. Crommie, *Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene*, Nat Phys **5**, 722–726 (2009).

- [31] B. Gelmont, M. S. Shur, und R. J. Mattauch, *Disk and stripe capacitances*, Solid-State Electronics **38**, 731 – 734 (1995).
- [32] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus, *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*, Phys. Rev. B **54**, 17954–17961 (1996).
- [33] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, und K. S. Novoselov, *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*, Nature Mat. **6**, 652–655 (2007).
- [34] L. Liu, S. Ryu, M. R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, und G. W. Flynn, *Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping*, Nano Lett. **8**, 1965–1970 (2008).
- [35] E. H. Lieb, *Two theorems on the Hubbard model*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1201–1204 (1989).
- [36] O. V. Yazyev, *Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures*, Rep. Prog. Phys. **73**, 056501 (2010).
- [37] M. Wimmer, İ. Adagideli, S. Berber, D. Tománek, und K. Richter, *Spin Currents in Rough Graphene Nanoribbons: Universal Fluctuations and Spin Injection*, Phys. Rev. Lett. **100**, 177207 (2008).
- [38] Y.-W. Son, M. L. Cohen, und S. G. Louie, *Half-metallic graphene nanoribbons*, Nature **444**, 347–349 (2006).
- [39] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin, und T. Ihn, *Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **102**, 056403 (2009).
- [40] C. Tao, L. Jiao, O. V. Yazyev, Y.-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, und M. F. Crommie, *Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons*, Nat Phys **7**, 616–620 (2011).
- [41] O. V. Yazyev, R. B. Capaz, und S. G. Louie, *Theory of magnetic edge states in chiral graphene nanoribbons*, Phys. Rev. B **84**, 115406 (2011).
- [42] X. Zhang, O. V. Yazyev, J. Feng, L. Xie, C. Tao, Y.-C. Chen, L. Jiao, Z. Pedramrazi, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai, und M. F. Crommie, *Experimentally Engineering the Edge Termination of Graphene Nanoribbons*, ACS Nano **7**, 198–202 (2013).
- [43] J. Jung, T. Pereg-Barnea, und A. H. MacDonald, *Theory of Interedge Superexchange in Zigzag Edge Magnetism*, Phys. Rev. Lett. **102**, 227205 (2009).
- [44] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, B. Wilkinson, R. V. Gorbachev, und A. K. Savchenko, *The Effect of Inter-Valley Scattering on Weak Localisation in Graphene*, Phys. E **40**, 1364–1366 (2008).

- [45] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, und A. K. Savchenko, *Weak Localization in Graphene Flakes*, Phys. Rev. Lett. **100**, 056802 (2008).
- [46] D.-K. Ki, D. Jeong, J.-H. Choi, H.-J. Lee, und K.-S. Park, *Inelastic scattering in a monolayer graphene sheet: A weak-localization study*, Phys. Rev. B **78**, 125409 (2008).
- [47] I. Childres, L. A. Jauregui, J. Tian, und Y. P. Chen, *Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements*, New J. Phys. **13**, 025008 (2011).
- [48] A. N. Pal, V. Kochat, und A. Ghosh, *Direct Observation of Valley Hybridization and Universal Symmetry of Graphene with Mesoscopic Conductance Fluctuations*, Phys. Rev. Lett. **109**, 196601 (2012).
- [49] X. Hong, K. Zou, B. Wang, S.-H. Cheng, und J. Zhu, *Evidence for Spin-Flip Scattering and Local Moments in Dilute Fluorinated Graphene*, Phys. Rev. Lett. **108**, 226602 (2012).
- [50] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, und R. Saito, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1276–1290 (2007).
- [51] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, und A. Jorio, *Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges*, Phys. Rev. Lett. **93**, 247401 (2004).
- [52] T. Ando, T. Nakanishi, und R. Saito, *Berry's Phase and Absence of Back Scattering in Carbon Nanotubes*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2857–2862 (1998).
- [53] M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*, Adv. in Phys. **51**, 1–186 (2002).
- [54] C. W. J. Beenakker und H. van Houten, *Quantum transport in semiconductor nanostructures*, Solid State Physics **44**, 1–228 (1991).
- [55] T. Ando, *Mesoscopic physics and electronics*. Springer, 1998.
- [56] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, und A. K. Geim, *Strong Suppression of Weak Localization in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **97**, 016801 (2006).
- [57] F. V. Tikhonenko, A. A. Kozikov, A. K. Savchenko, und R. V. Gorbachev, *Transition Between Electron Localization and Antilocalization in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **103**, 226801 (2009).
- [58] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, und D. E. Khmelnitsky, *Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation*, J. of Phys. C: Sol. State Phys. **15**, 7367 (1982).
- [59] B. N. Narozhny, Gábor Zala, und I. L. Aleiner, *Interaction corrections at intermediate temperatures: Dephasing time*, Phys. Rev. B **65**, 180202 (2002).

- [60] A. A. Kozikov, D. W. Horsell, E. McCann, und V. I. Fal'ko, *Evidence for spin memory in the electron phase coherence in graphene*, Phys. Rev. B **86**, 045436 (2012).
- [61] F. Pierre, A. B. Gougam, A. Anthore, H. Pothier, D. Esteve, und Norman O. Birge, *Dephasing of electrons in mesoscopic metal wires*, Phys. Rev. B **68**, 085413 (2003).
- [62] S. Washburn und R. A. Webb, *Aharonov-Bohm effect in normal metal quantum coherence and transport*, Advances in Physics **35**, 375–422 (1986).
- [63] A. A. Bobkov, Vladimir Falko, und D. E. Khmelnitskii, *Mesoscopics in metals with magnetic-impurities*, Zhurnal Eksperimental noi i Teoreticheskoi Fiziki **98**, 703–707 (1990).
- [64] M. B. Lundeberg und J. A. Folk, *Rippled Graphene in an In-Plane Magnetic Field: Effects of a Random Vector Potential*, Phys. Rev. Lett. **105**, 146804 (2010).
- [65] S. Engels, B. Terrés, A. Epping, T. Khodkov, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, und C. Stampfer, *Limitations to Carrier Mobility and Phase-Coherent Transport in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **113**, 126801 (2014).
- [66] H. Suzuura und T. Ando, *Crossover from Symplectic to Orthogonal Class in a Two-Dimensional Honeycomb Lattice*, Phys. Rev. Lett. **89**, 266603 (2002).
- [67] D. V. Khveshchenko, *Electron Localization Properties in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **97**, 036802 (2006).
- [68] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, und B. L. Altshuler, *Weak-Localization Magnetoresistance and Valley Symmetry in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **97**, 146805 (2006).
- [69] K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, E. McCann, und B. L. Altshuler, *Influence of Trigonal Warping on Interference Effects in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 176806 (2007).
- [70] R. V. Gorbachev, F. V. Tikhonenko, A. S. Mayorov, D. W. Horsell, und A. K. Savchenko, *Weak Localization in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 176805 (2007).
- [71] K. Kechedzhi, E. McCann, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, und B. L. Altshuler, *Weak localization in monolayer and bilayer graphene*, The European Physical Journal Special Topics **148**, 39–54 (2007).
- [72] S. Minke, J. Bundesmann, D. Weiss, und J. Eroms, *Phase coherent transport in graphene nanoribbons and graphene nanoribbon arrays*, Phys. Rev. B **86**, 155403 (2012).
- [73] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge Univ. Press, 2007.

- [74] M. Y. Kharitonov und K. B. Efetov, *Universal conductance fluctuations in graphene*, Phys. Rev. B **78**, 033404 (2008).
- [75] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, und G. W. Flynn, *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 9209–9212 (2007).
- [76] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, und F. Guinea, *Conductance quantization in mesoscopic graphene*, Phys. Rev. B **73**, 195411 (2006).
- [77] D. A. Areshkin, D. Gunlycke, und C. T. White, *Ballistic Transport in Graphene Nanostrips in the Presence of Disorder: Importance of Edge Effects*, Nano Letters **7**, 204–210 (2007).
- [78] T. C. Li und S.-P. Lu, *Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects*, Phys. Rev. B **77**, 085408 (2008).
- [79] N. Tombros, A. Veligura, J. Junesch, M. H. D. Guimaraes, I. J. Vera-Marun, H. T. Jonkman, und B. J. van Wees, *Quantized conductance of a suspended graphene nanoconstriction*, Nat Phys **7**, 697–700 (2011).
- [80] X. Du, I. Skachko, A. Barker, und E. Y. Andrei, *Approaching ballistic transport in suspended graphene*, Nat Nano **3**, 491–495 (2008).
- [81] N. Tombros, A. Veligura, J. Junesch, J. Jasper van den Berg, P. J. Zomer, M. Wojtaszek, I. J. Vera Marun, H. T. Jonkman, und B. J. van Wees, *Large yield production of high mobility freely suspended graphene electronic devices on a polydimethylglutarimide based organic polymer*, Journal of Applied Physics **109**, 093702 (2011).
- [82] Y.-M. Lin, V. Perebeinos, Z. Chen, und P. Avouris, *Electrical observation of subband formation in graphene nanoribbons*, Phys. Rev. B **78**, 161409 (2008).
- [83] C. Lian, K. Tahy, T. Fang, G. Li, H. G. Xing, und D. Jena, *Quantum transport in graphene nanoribbons patterned by metal masks*, Applied Physics Letters **96**, 103109 (2010).
- [84] T. Ihn, *Semiconductor nanostructures: quantum states and electronic transport*. Oxford Univ. Press, 2010.
- [85] C. W. J. Beenakker, *Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot*, Phys. Rev. B **44**, 1646–1656 (1991).
- [86] S. M. Geißler, *Transportuntersuchungen an ferromagnetischen (Ga,Mn)As-Nanokontakten*. Dissertation, Universität Regensburg, 2013.
- [87] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, und L. M. K. Vandersypen, *Spins in few-electron quantum dots*, Rev. Mod. Phys. **79**, 1217–1265 (2007).

- [88] F. Molitor, A. Jacobsen, C. Stampfer, J. Güttinger, T. Ihn, und K. Ensslin, *Transport gap in side-gated graphene constrictions*, Phys. Rev. B **79**, 075426 (2009).
- [89] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, und A. K. Geim, *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*, Science **320**, 356–358 (2008).
- [90] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, und K. Ensslin, *Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene*, Applied Physics Letters **92**, 012102 (2008).
- [91] J. Güttinger, C. Stampfer, S. Hellmüller, F. Molitor, T. Ihn, und K. Ensslin, *Charge detection in graphene quantum dots*, Applied Physics Letters **93**, 212102 (2008).
- [92] K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, und D. Goldhaber-Gordon, *Quantum Dot Behavior in Graphene Nanoconstrictions*, Nano Letters **9**, 416–421 (2009).
- [93] F. Sols, F. Guinea, und A. H. Castro Neto, *Coulomb Blockade in Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **99**, 166803 (2007).
- [94] P. Gallagher, K. Todd, und D. Goldhaber-Gordon, *Disorder-induced gap behavior in graphene nanoribbons*, Phys. Rev. B **81**, 115409 (2010).
- [95] F. Molitor, C. Stampfer, J. Güttinger, A. Jacobsen, T. Ihn, und K. Ensslin, *Energy and transport gaps in etched graphene nanoribbons*, Semiconductor Science and Technology **25**, 034002 (2010).
- [96] F. Duerr, J. B. Oostinga, C. Gould, und L. W. Molenkamp, *Edge state transport through disordered graphene nanoribbons in the quantum Hall regime*, Phys. Rev. B **86**, 081410 (2012).
- [97] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, und P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [98] C. V. Raman und K. S. Krishnan, *A New Type of Secondary Radiation*, Nature **121**, 501–502 (1928).
- [99] A. C. Ferrari und D. M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*, Nat Nano **8**, 235–246 (2013).
- [100] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, und M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene*, Phys. Reports **473**, 51–87 (2009).
- [101] W. Kohn, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, Phys. Rev. Lett. **2**, 393–394 (1959).
- [102] S. Piscanec, M. Lazzeri, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, und J. Robertson, *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*, Phys. Rev. Lett. **93**, 185503 (2004).

- [103] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich, und V. I. Petrov, *Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon*, Optics and Spectroscopy **62**, 612–616 (1987).
- [104] C. Thomsen und S. Reich, *Double Resonant Raman Scattering in Graphite*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5214–5217 (2000).
- [105] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães Paniago, und M. A. Pimenta, *General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy*, Applied Physics Letters **88**, 163106 (2006).
- [106] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, und A. C. Ferrari, *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*, Nano Letters **11**, 3190–3196 (2011).
- [107] L. G. Cançado, A. Jorio, und M. A Pimenta, *Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size*, Phys. Rev. B **76**, 064304 (2007).
- [108] D. M. Basko, *Boundary problems for Dirac electrons and edge-assisted Raman scattering in graphene*, Phys. Rev. B **79**, 205428 (2009).
- [109] D. M. Basko, *Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities*, New Journal of Physics **11**, 095011 (2009).
- [110] J. Maultzsch, S. Reich, und C. Thomsen, *Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*, Phys. Rev. B **70**, 155403 (2004).
- [111] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, und M. A. Pimenta, *Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering*, Phys. Rev. B **76**, 233407 (2007).
- [112] A. C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, Solid State Communications **143**, 47 – 57 (2007).
- [113] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, G. Samsonidze, B. H. Park, J. B. Kim, Y. P. Lee, und Hy. Cheong, *Strong Polarization Dependence of Double-Resonant Raman Intensities in Graphene*, Nano Letters **8**, 4270–4274 (2008).
- [114] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, und A. C. Ferrari, *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*, Nano Letters **9**, 1433–1441 (2009).
- [115] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus, *Inhomogeneous optical*

- absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **67**, 165402 (2003).
- [116] C. Cong, T. Yu, und H. Wang, *Raman Study on the G Mode of Graphene for Determination of Edge Orientation*, ACS Nano **4**, 3175–3180 (2010).
- [117] M. Begliarbekov, O. Sul, S. Kalliakos, E.-H. Yang, und S. Strauf, *Determination of edge purity in bilayer graphene using μ -Raman spectroscopy*, Applied Physics Letters **97**, 031908 (2010).
- [118] M. Begliarbekov, K.-I. Sasaki, O. Sul, E.-H. Yang, und S. Strauf, *Optical Control of Edge Chirality in Graphene*, Nano Letters **11**, 4874–4878 (2011).
- [119] K.-i. Sasaki, M. Yamamoto, S. Murakami, R. Saito, M. S. Dresselhaus, K. Takai, T. Mori, T. Enoki, und K. Wakabayashi, *Kohn anomalies in graphene nanoribbons*, Phys. Rev. B **80**, 155450 (2009).
- [120] D. M. Basko, *Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene*, Phys. Rev. B **78**, 125418 (2008).
- [121] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, und A. K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [122] A. K. Gupta, T. J. Russin, H. R. Gutiérrez, und P. C. Eklund, *Probing Graphene Edges via Raman Scattering*, ACS Nano **3**, 45–52 (2009).
- [123] F. Tuinstra und J. L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*, The Journal of Chemical Physics **53**, 1126–1130 (1970).
- [124] D. S. Knight und W. B. White, *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*, J. Mater. Res. **4**, (1989).
- [125] A. C. Ferrari und J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B **61**, 14095–14107 (2000).
- [126] A. C. Ferrari und J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, Phys. Rev. B **64**, 075414 (2001).
- [127] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, Rodrigo B. Capaz, C. A. Achete, und A. Jorio, *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*, Carbon **48**, 1592 – 1597 (2010).
- [128] A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, C. A. Achete, und R. B. Capaz, *Measuring disorder in graphene with the G and D bands*, physica status solidi (b) **247**, 2980–2982 (2010).
- [129] E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, und A. Jorio, *Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder*, Phys. Rev. B **82**, 125429 (2010).

- [130] S. Ryu, J. Maultzsch, M. Y. Han, P. Kim, und L. E. Brus, *Raman Spectroscopy of Lithographically Patterned Graphene Nanoribbons*, ACS Nano **5**, 4123–4130 (2011).
- [131] Y. M. You, Z. H. Ni, T. Yu, und Z. X. Shen, *Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy*, Applied Physics Letters **93**, 163112 (2008).
- [132] L. G. Beams, R. and Can çado und L. Novotny, *Low Temperature Raman Study of the Electron Coherence Length near Graphene Edges*, Nano Letters **11**, 1177–1181 (2011).
- [133] Myungwoong Kim, Nathaniel S. Safron, Eungnak Han, Michael S. Arnold, und Padma Gopalan, *Electronic Transport and Raman Scattering in Size-Controlled Nanoperforated Graphene*, ACS Nano **6**, 9846–9854 (2012), no. 11.,
- [134] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, und F. Mauri, *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*, Nat Mater **6**, 198–201 (2007).
- [135] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, und A. Pinczuk, *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 166802 (2007).
- [136] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, und A. K. Sood, *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*, Nat Nano **3**, 210–215 (2008).
- [137] C. Casiraghi, *Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy*, physica status solidi (RRL) **3**, 175–177 (2009).
- [138] M. Lazzeri und F. Mauri, *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266407 (2006).
- [139] Stefano Piscanec, Michele Lazzeri, J. Robertson, Andrea C. Ferrari, und Francesco Mauri, *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects*, Phys. Rev. B **75**, 035427 (2007).
- [140] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, und A. C. Ferrari, *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation*, Phys. Rev. B **79**, 205433 (2009).
- [141] L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, und M. A. Pimenta, *Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **101**, 257401 (2008).
- [142] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, und J. Hone, *Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy*, Proceedings of the National Academy of Sciences **106**, 7304–7308 (2009).

- [143] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M. S. Dresselhaus, R. Saito, und A. Jorio, *Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons*, Phys. Rev. Lett. **93**, 047403 (2004).
- [144] R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, und G. Zhang, *Observation of Raman G-Peak Split for Graphene Nanoribbons with Hydrogen-Terminated Zigzag Edges*, Nano Letters **11**, 4083–4088 (2011).
- [145] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, und R. Fasel, *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*, Nature **466**, 470–473 (2010).
- [146] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S.-S. Pei, und Y. P. Chen, *Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition*, Nat Mater **10**, 443–449 (2011).
- [147] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, und W. A. de Heer, *Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC*, Nat Nano **5**, 727–731 (2010).
- [148] K. Yan, H. Peng, Y. Zhou, H. Li, und Z. Liu, *Formation of Bilayer Bernal Graphene: Layer-by-Layer Epitaxy via Chemical Vapor Deposition*, Nano Letters **11**, 1106–1110 (2011).
- [149] W. Wu, L. A. Jauregui, Z. Su, Z. Liu, J. Bao, Y. P. Chen, und Q. Yu, *Growth of Single Crystal Graphene Arrays by Locally Controlling Nucleation on Polycrystalline Cu Using Chemical Vapor Deposition*, Advanced Materials **23**, 4898–4903 (2011).
- [150] Y. A. Wu, Y. Fan, S. Speller, G. L. Creeth, J. T. Sadowski, K. He, A. W. Robertson, C. S. Allen, und J. H. Warner, *Large Single Crystals of Graphene on Melted Copper Using Chemical Vapor Deposition*, ACS Nano **6**, 5010–5017 (2012).
- [151] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu, und Y. Liu, *Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface*, Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A. **109**, 7992–7996 (2012).
- [152] Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayanan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y.-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, und R. S. Ruoff, *The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper*, Science **342**, 720–723 (2013).
- [153] D. Jiang, B. G. Sumpter, und S. Dai, *Unique Chemical Reactivity of a Graphene Nanoribbon's Zigzag Edge*, J. Chem. Phys. **126**, 134701 (2007).

- [154] S. Okada, *Energetics of Nanoscale Graphene Ribbons: Edge Geometries and Electronic Structures*, Phys. Rev. B **77**, 041408 (R) (2008).
- [155] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunir, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, und M. S. Dresselhaus, *Controlled Formation of Sharp Zigzag and Armchair Edges in Graphitic Nanoribbons*, Science **323**, 1701 (2009).
- [156] Ç. Ö. Girit, J. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C. Park, M. F. Crommie, S. G. Louie, und A. Zettl, *Graphene at the Edge: Stability and Dynamics*, Science **323**, 1705 (2009).
- [157] X. Jiao, L. Wang, G. Diankov, H. Wang, und H. Dai, *Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons*, Nat Nano **5**, 321–325 (2010).
- [158] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, und H. Dai, *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes*, Nature **458**, 877–880 (2009).
- [159] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, und J. M. Tour, *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*, Nature **458**, 872–876 (2009).
- [160] L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin, und L. P. Biro, *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*, Nat Nano **3**, 397–401 (2008).
- [161] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson, und P. M. Ajayan, *Controlled nanocutting of graphene*, Nano Research **1**, 116–122 (2008).
- [162] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, und A. T. Charlie Johnson, *Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene*, Nano Letters **8**, 1912–1915 (2008).
- [163] L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, und P. Jarillo-Herrero, *Anisotropic Etching and Nanoribbon Formation in Single-Layer Graphene*, Nano Letters **9**, 2600–2604 (2009).
- [164] L. Gao, W. Ren, B. Liu, Z.-S. Wu, C. Jiang, und H.-M. Cheng, *Crystallographic Tailoring of Graphene by Nonmetal SiO_x Nanoparticles*, JACS **131**, 13934–13936 (2009).
- [165] F. Oberhuber, *Untersuchung von Hochtemperatur-Ätzprozessen an Graphen-Nanostrukturen*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2011.
- [166] L. Xie, L. Jiao, und H. Dai, *Selective Etching of Graphene Edges by Hydrogen Plasma*, JACS **132**, 14751–14753 (2010).
- [167] R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, Z. Shi, D. Shi, H. Gao, E. Wang, und G. Zhang, *An Anisotropic Etching Effect in the Graphene Basal Plane*, Advanced Materials **22**, 4014–4019 (2010).

- [168] Z. Shi, R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, D. Liu, D. Shi, E. Wang, und G. Zhang, *Patterning Graphene with Zigzag Edges by Self-Aligned Anisotropic Etching*, Advanced Materials **23**, 3061–3065 (2011).
- [169] E. L. Evans, R. J. M. Griffiths, und J. M. Thomas, *Kinetics of Single-Layer Graphite Oxidation: Evaluation by Electron Microscopy*, Science **171**, 174–175 (1971).
- [170] B. McCarroll und D. W. McKee, *The Reactivity of Graphite Surfaces with Atoms and Molecules of Hydrogen, Oxygen and Nitrogen*, Carbon **85**, 301–311 (1971).
- [171] R. T. Yang und C. Wong, *Mechanism of Single-Layer Graphite Oxidation: Evaluation by Electron Microscopy*, Science **214**, 437–438 (1981).
- [172] H. Chang und A. J. Bard, *Formation of Monolayer Pits of Controlled Nanometer Size on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Gasification Reactions As Studied by Scanning Tunneling Microscopy*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 4598–4599 (1990).
- [173] D. Tandon, E. J. Hippo, H. Marsh, und E. Sebok, *Surface Topography of Oxidized HOPG by Scanning Tunneling Microscopy*, Carbon **35**, 35–44 (1997).
- [174] A. Delehouzé, F. Rebillat, J.-M. Weisbecker, P. Leyssale, J.-F. Epherré, C. Labrugère, und G. L. Vignoles, *Temperature induced transition from hexagonal to circular pits in graphite oxidation by O₂*, Applied Physics Letters **99**, 044102 (2011).
- [175] G. Dobrik, L. Tapasztó, und L. P. Biró, *Selective etching of armchair edges in graphite*, Carbon **56**, 332 – 338 (2013).
- [176] M. Yamamoto, T. L. Einstein, M. S. Fuhrer, und W. G. Cullen, *Charge Inhomogeneity Determines Oxidative Reactivity of Graphene on Substrates*, ACS Nano **6**, 8335–8341 (2012).
- [177] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, und J. Hone, *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*, Nat Nano **5**, 722–726 (2010).
- [178] Y. Zhang, Z. Li, P. Kim, L. Zhang, und C. Zhou, *Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene*, ACS Nano **6**, 126–132 (2012).
- [179] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, B. Luo, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, und Y. Liu, *Fractal Etching of Graphene*, Journal of the American Chemical Society **135**, 6431–6434 (2013).
- [180] Z. J. Pan und R. T. Yang, *The Mechanism of Methane Formation From the Reaction between Graphite and Hydrogen*, Journal of Catalysis **123**, 206–214 (1990).
- [181] S. Choubak, M. Biron, P. L. Levesque, R. Martel, und P. Desjardins, *No Graphene Etching in Purified Hydrogen*, The Journal of Physical Chemistry Letters **4**, 1100–1103 (2013).

- [182] G. Diankov, M. Neumann, und D. Goldhaber-Gordon, *Extreme Monolayer-Selectivity of Hydrogen-Plasma Reactions with Graphene*, ACS Nano **7**, 1324–1332 (2013).
- [183] S. Heydrich, *Raman spectroscopy of nanopatterned graphene*. Dissertation, Universität Regensburg, 2014.
- [184] C. Baumgartner, *Kristallographisches Ätzen an Graphen*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2013.
- [185] *Lecksuche Kompendium*. Pfeiffer Vacuum GmbH, Asslar, 2014.
- [186] D. R. Lide, ed., *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2004.
- [187] F. Schupp, *Nanomanipulation an Graphen*. Bachelorarbeit, Universität Regensburg, 2011.
- [188] S. Blien, *Untersuchung von kristallographisch geätzten Antidot-Gittern*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2013.
- [189] I. M. Bews, A. N. Hayhurst, S. M. Richardson, und S. G. Taylor, *The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon*, Combustion and Flame **124**, 231 – 245 (2001).
- [190] R. Backreedy, J. M. Jones, M. Pourkashanian, und A. Williams, *A study of the reaction of oxygen with graphite: Model chemistry*, Faraday Discuss. **119**, 385–394 (2002).
- [191] J. R. Hahn, *Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions*, Carbon **43**, 1506 – 1511 (2005).
- [192] R. Huber, *Untersuchung von kristallographisch geätzten Graphen-Nanoribbons*. Masterarbeit (voraussichtliche Abgabe im Juli 2015), Universität Regensburg, 2015.
- [193] F. Oberhuber, S. Blien, S. Heydrich, F. Yaghobian, T. Korn, C. Schüller, C. Strunk, D. Weiss, und J. Eroms, *Weak localization and Raman study of anisotropically etched graphene antidots*, Applied Physics Letters **103**, 143111 (2013).

Vielen Dank

Prof. Dr. Dieter Weiss möchte ich für die Möglichkeit zur Promotion danken. Weiterhin bin ich ihm zu Dank für die Betreuung, sein Vertrauen und die mir gewährten Freiräume verpflichtet.

Besonderen Dank möchte ich an Dr. Jonathan Eroms für seine engagierte wissenschaftliche Anleitung über die vergangenen Jahre richten. Er war stets ein hilfsbereiter Ansprechpartner bei Fragen und kompetenter Diskussionspartner zur Ausrichtung der weiteren wissenschaftlichen Arbeit. Auch für die freundliche sowie vertrauensvolle Zusammenarbeit bin ich zu äußerstem Dank verpflichtet.

Prof. Dr. Christian Schüller bin ich zu viel Dank für die freundliche und produktive Zusammenarbeit im Bereich der Raman-Spektroskopie verbunden. Auch dank seines Engagements entstanden Ideen für weitere Messprojekte sowie Gedanken zur Interpretation der Messdaten. Darüber hinaus danke ich ihm für die Übernahme des Zeitgutachtens.

PD Dr. Tobias Korn bin ich zu viel Dank für seine freundliche Unterstützung experimenteller und theoretischer Art im Bereich Raman-Spektroskopie verpflichtet. Auch Dank ihm entstand die hervorragende gruppenübergreifende Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Christoph Strunk und seiner Arbeitsgruppe bin ich dankbar, dass ich den Zugang zu ihrem CVD-Ofen erhielt. Dieser war zentraler Bestandteil zur Durchführung meiner Ätzexperimente.

Auch den Personen, deren Abschlussarbeit ich betreute, bin ich für die hervorragende Zusammenarbeit dankbar. Einige Fortschritte meiner Arbeit sind ihnen zu verdanken. Insbesondere dank Stefan Blien und Robin Huber schritt die Entwicklung des Ätzprozesses, die Präparation von Proben sowie die Aufzeichnung von Messdaten erheblich voran. Weiterhin bin ich den beiden für die zahlreichen Diskussionen dankbar, die zur fundierten Interpretation der gesammelten Daten und zur Lösung technischer Probleme führten. Auch Fabian Bauer, Christian Baumgartner, Andreas Langer und Felix Schupp bin ich für die engagierte Bearbeitung der von ihnen übernommenen Projekte und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zu viel Dank verpflichtet.

Dr. Stefanie Heydrich, Dr. Fatemeh Yaghobian, Philipp Nagler und Gerd Plechinger bin ich für die hervorragende Zusammenarbeit und den stets zeitnahen Zugang zum Spektrometer dankbar. Insbesondere Stefanie möchte ich an dieser Stelle für das große Engagement für das Projekt danken.

Dr. Jan Bundesmann möchte ich an dieser Stelle für die theoretische Unterstützung danken. Sein Fit-Programm für Messkurven zur Schwachen Lokalisierung ermöglichte die zügige Auswertung meiner Messdaten.

Dr. Johannes Jobst und Prof. Dr. Heiko B. Weber von der FAU Erlangen-Nürnberg möchte ich für die kleine Lieferung von epitaktischem Graphen auf SiC danken.

Andreas Sandner und Dr. Paula Giudici danke ich für den Transfer von Graphen- auf Bornitrid-Flocken.

Dr. Thomas Hofmann möchte ich für seine Idee sowie das Bereitstellen seiner AFM-Schleusenkammer zum Ausheizen meiner Probe in UHV danken.

Prof. Dr. Jascha Repp und Nemanja Kočić bin ich für die gute Zusammenarbeit, die Diskussionen und die vielen Ideen für STM-Untersuchungen von Graphen-Flocken dankbar.

Daniel Wastl bin ich ebenso für die AFM-Untersuchungen der von mir präparierten Proben dankbar.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich auch an meine Korrekturleser Dr. Jonathan Eroms, PD Dr. Tobias Korn, Stefan Blien, Tobias Preis und Peter Stiller richten.

Meinen Bürokollegen Dr. Josef Kamann, Tobias Preis, Dr. Sabine Weishäupl und Johannes Ziegler sowie den weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls bin ich für das angenehme Arbeitsklima und die aufheiternden Ablenkungen dankbar.

David Disterheft, Markus Ehlert, Tobias Preis und Dr. Sabine Weishäupl bin ich für die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung der Elektronenmikroskope dankbar.

Den Technikern des Lehrstuhls Florian Birkner, Uli Gürster, Thomas Haller, Cornelia Linz und Michael Weigl möchte ich dafür danken, dass sie mich bei technischen Problemen stets hilfsbereit unterstützten.

Den Sekretärinnen des Lehrstuhls Elke Haushalter und Claudia Rahm bin ich sehr für die freundliche und hilfsbereite Unterstützung bei organisatorischen Belangen dankbar.

María Victoria Ráez Vargas danke ich für ihre jederzeit liebevolle Unterstützung, ihre stets aufmunternden Worte und ihr geduldiges Verständnis.

Zu großem Dank bin ich auch meinen Eltern Ursula und Erwin Oberhuber verpflichtet. Dank ihrer großen Unterstützung bei all meinen Vorhaben wurden viele Dinge erst ermöglicht.