TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Raman-Spektroskopie an epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (0001)

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. Felix Jonathan Fromm
geboren am 07.01.1983 in Stuttgart
eingereicht am 06. August 2014

Gutachter:
Prof. Dr. Thomas Seyller
Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich R.T. Zahn

Tag der Verteidigung: 17. April 2015

Bibliographische Beschreibung und Referat

Fromm, Felix Jonathan

Raman-Spektroskopie an epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (0001)
Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik, Dissertation, 2014
(204 Seiten, 83 Abbildungen, 3 Tabellen, 210 Literaturstellen)

Im Jahr 2004 wurde mit der Arbeit von A. K. Geim und K. S. Novoselov zu der Ablösung von ultradünnen Schichten von Graphitkristallen und Erforschung deren besonderen elektronischen Eigenschaften der Grundstein für die Entwicklung eines neuen Forschungszweigs gelegt. Eine einatomar dünne Schicht von Kohlenstoffatomen des Graphits wird als Graphen bezeichnet. Im Hinblick auf elektronische Anwendungen hat sich das epitaktische Wachstum von Graphen auf der Silizium-terminierten Oberfläche von Siliziumkarbid (SiC) als eine wegweisende Methode zur großflächigen Graphenherstellung etabliert.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Charakterisierung dieses Materialsystems mittels Raman-Spektroskopie. Das Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC beinhaltet neben den Phononenmoden des Graphens und des Substrats weitere Signale, welche der intrinsischen Grenzflächenschicht, dem Buffer-Layer, zwischen Graphen und SiC zugeordnet werden konnten. Fortführend werden verspannungsinduzierte Änderungen der Phononenenergien der G- und 2D-Linie im Raman-Spektrum von Graphen untersucht. Mit der Entwicklung einer neuen Messmethode, bei der das Raman-Spektrum von Graphen durch das SiC-Substrat aufgenommen wird, konnte die detektierte Raman-Intensität um über eine Größenordnung erhöht werden. Damit wird die Raman-spektroskopische Charakterisierung eines Graphen-Feldeffekttransistors mit *top gate* ermöglicht und ein umfassendes Bild des Einflusses der Ladungsträgerkonzentration und der Verspannung auf die Positionen der G- und 2D-Raman-Linien von quasifreistehendem Graphen erarbeitet.

Schlagwörter: Graphen, Raman-Spektroskopie, Siliziumkarbid, epitaktisches Wachstum, Buffer-Layer, Verspannung, Raman-Intensität, Dotierung, Feldeffekttransistor.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in ähnlicher Form veröffentlicht:

F. Speck, J. Jobst, **F. Fromm**, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber und Th. Seyller: *The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001)*, Applied Physics Letters **99**, 122106 (2011).

F. Fromm, M. H. Oliveira Jr., A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz und Th. Seyller: *Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001)*, New Journal of Physics **15**, 043031 (2013).

F. Fromm, P. Wehrfritz, M. Hundhausen und Th. Seyller: *Looking behind the scenes: Raman spectroscopy of top-gated epitaxial graphene through the substrate*, New Journal of Physics **15**, 113006 (2013).

F. Fromm, M. Hundhausen, M. Kaiser und Th. Seyller: *Backside monitoring of graphene on silicon carbide by Raman spectroscopy*, Materials Science Forum **778-780**, 1166 (2014).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Graphen: Struktur und elektronische Eigenschaften **5**

3. Experimentelle Methoden **13**
3.1. Rasterkraftmikroskopie 13
3.2. Photoelektronenspektroskopie 14
3.3. Raman-Spektroskopie 20
3.3.1. Klassische Beschreibung 21
3.3.2. Quantenmechanische Beschreibung 24
3.3.3. Experimenteller Aufbau 25

4. Epitaktisches Graphen auf Siliziumkarbid: Struktur und Züchtung **29**
4.1. Siliziumkarbid 29
4.2. Graphen auf SiC 31
4.3. Graphenwachstum auf 6H-SiC(0001) 38
4.3.1. SiC-Substrat 38
4.3.2. Öfen für das Graphenwachstum und für die Interkalation von Wasserstoff 38
4.3.3. Wasserstoffätzen 40
4.3.4. Graphenwachstum 43
4.3.5. Wasserstoffinterkalation 49

5. Raman-Spektroskopie an Graphen **51**
5.1. Raman-Spektrum von Graphen 52
5.2. Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie 60
5.3. Raman-Spektrum von Graphen auf SiC 61

6. Raman-Spektrum der $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})\mathrm{R}30°$-rekonstruierten SiC(0001)-Oberfläche 65
6.1. Einleitung und Motivation 65
6.2. Analyse des Raman-Spektrums des Buffer-Layers 70
6.3. Zusammenfassung 78

7. Verspannung von Graphen auf SiC(0001) 79
7.1. Einleitung und Motivation 79
7.2. Verspannung von MLG 84
7.3. Verspannung von QFMLG 98
7.4. Zusammenfassung 106

8. Erhöhung der detektierten Raman-Intensität von Graphen auf SiC 109
8.1. Einleitung und Motivation 109
8.2. Raman-Spektroskopie durch das SiC-Substrat 110
8.2.1. Raman-Streuung in das SiC-Substrat 119
8.2.2. Optimierung der Messgeometrie 122
8.3. Zusammenfassung 139

9. Raman-Spektroskopie an einem Graphen-Feldeffekttransistor 141
9.1. Einleitung und Motivation 141
9.2. Raman-spektroskopische Charakterisierung eines Graphen-FET 146
9.3. Zusammenfassung 154

10. Zusammenfassung 155

A. Anhang 159
A.1. Fokussierung durch eine planare Grenzfläche: Reflexionsverluste, Raman-Intensität und Strahlprofil 159
A.1.1. Transmission durch eine planare Grenzfläche 159
A.1.2. Strahlprofil des Lasers 162
A.1.3. Transmissionsmessung 163
A.2. Durchmesser des Laserfokus 164

A.3. Einfluss von Verspannung und Ladung auf das Raman-Spektrum von MLG 165
A.4. Halbwertsbreiten der G- und 2D-Linie von Graphen auf SiC 166

Literaturverzeichnis **169**

Danksagung **187**

Selbstständigkeitserklärung **189**

Lebenslauf **191**

Publikationsliste **193**

KAPITEL 1

Einleitung

Graphen besteht aus Kohlenstoffatomen, welche in zwei Dimensionen in einer „Honigwabenstruktur“ angeordnet sind und kann als der Grundbaustein aller graphitischer Materialien gesehen werden. Graphit besteht aus vielen durch die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung planar aneinander gebundenen Graphenlagen. Aufgerollt zu Durchmessern auf Nanometerskala stellt Graphen die bekannten Kohlenstoffnanoröhren dar. In „quasi“ null Dimensionen gibt es ein weiteres dem Graphen verwandten Material, die Fullerene. Die niederdimensionalen Formen des Kohlenstoffs waren in den letzten Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. Auch wenn das Graphen die vermeintlich einfachste Modifikation des Kohlenstoffs darstellt, wurde der experimentelle Grundstein für die Erforschung dieses Materials erst 2004 gelegt [1]. Zuvor wurden Fullerene im Jahr 1985 von Kroto *et al.* [2] und darauffolgend die Kohlenstoffnanoröhren (Iijima *et al.* [3, 4] und Bethune *et al.* [5], ab 1991) entdeckt. Jedoch reichen die ersten theoretischen Arbeiten über Graphen bis in die fünfziger Jahre zurück. Bereits 1947 berechnete Wallace [6] die elektronische Struktur einer Monolage Graphit. Lange Zeit wurde an der Existenz eines zweidimensionalen Kristalls gezweifelt [7], bis es im Jahr 2004 Konstantin Novoselov und Andre Geim gelang, einlagige Schichten von Graphit abzulösen[1] und auf ein Siliziumoxidsubstrat zu deponieren [1]. Bereits im Jahr 2010, sechs Jahre nach der experimentellen Entdeckung, erhielten Geim und Novoselov den Physik-Nobelpreis für ihre Forschung an Graphen.

[1] Dieses Material wird als exfoliiertes Graphen bezeichnet.

Worin ist die Einzigartigkeit dieses Systems begründet? Die Ursache hierfür liegt in der linearen Dispersion der π-Bänder um das Fermi-Niveau nahe der K-Punkte der Brillouin-Zone. Als Konsequenz werden außergewöhnliche physikalische Eigenschaften beobachtet [8–11]. An vorderer Stelle steht sicherlich die extrem hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, welche bei Raumtemperatur auf über 200 000 cm^2/Vs geschätzt wird [12]. Dieser Wert wurde experimentell noch nicht erreicht [13, 14], verdeutlicht jedoch das Potential für Elektronikanwendungen. Graphen lässt sich mit geeigneten Verfahren großflächig herstellen und mit Standardmethoden der Halbleiterindustrie prozessieren. Daher ist die Nähe zur Anwendung im Elektronikbereich deutlich höher als beispielsweise bei Kohlenstoffnanoröhren.

Die breit aufgestellten Anwendungsmöglichkeiten von Graphen, seien es mechanische [15], optische [16] oder die oben angesprochenen elektronischen, legen eine kommerzielle Anwendung nahe. Allerdings eignet sich die Methode der Exfoliation denkbar schlecht um Graphen in hoher Qualität mit einer Fläche im cm^2-Bereich herzustellen. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl von etablierten Methoden um Graphen zu gewinnen: Das epitaktische Wachstum durch physikalische Gasphasenabscheidung (MBE) [17], das Wachstum auf Metalloberflächen durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [18], die chemische Exfoliation von Graphit [19] und das epitaktische Wachstum auf Siliziumkarbidoberflächen [20–23]. Die strukturelle Qualität der exfoliierten Proben wurde von diesen Verfahren noch nicht erreicht und die verschiedenen Methoden erzeugen unterschiedliche „Arten“ von Graphen. Chemisch exfoliiertes Graphen zum Beispiel kann nicht großflächig einkristallin hergestellt werden. Jedoch sind die Herstellungskosten gering und eine Massenproduktion leicht zu bewerkstelligen und kann daher als Basis für druckbare Elektronik oder zur Einbindung in ein anderes Material zur Erhöhung der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit dienen. Mittels CVD-Wachstum auf Kupferfolien lässt sich großflächig Graphen hoher Qualität herstellen, dennoch ist die Domänengröße durch die des Kupfersubstrats begrenzt [18]. Zusätzlich muss nach dem Wachstum das Graphen auf ein isolierendes Substrat transferiert werden, um sich für jegliche Anwendung in der Elektronik zu eignen. MBE-Verfahren dagegen erlauben die direkte Deposition auf ein isolierendes Substrat, jedoch ist die strukturelle

Qualität weitaus geringer als die des CVD-gewachsenen Graphens. Das epitaktische Wachstum auf der Siliziumkarbid (0001)-Oberfläche, durch thermische Sublimation von Silizium in einer Argonatmosphäre, hat sich als wegweisende Methode für eine Anwendung in der Mikroelektronik etabliert [20, 21, 23, 24]. Siliziumkarbid (SiC) ist ein der Halbleiterindustrie wohl bekanntes Material, welches kommerziell erhältlich ist. Durch das epitaktische Graphenwachstum ist eine kristallographische Beziehung zum SiC-Substrat gegeben und ein großflächig kristallines Wachstum gewährleistet. Zudem ist es aufgrund der isolierenden Eigenschaften von SiC nicht notwendig, wenn auch möglich [25], das Graphen auf ein anderes Substrat zu transferieren.

Der hohe technologische Fortschritt und die Nähe zur Anwendung verlangen Graphen bestmöglich zu charakterisieren. Hierfür ist die Raman-Spektroskopie eine der vielseitigsten Methoden, welche bei der Charakterisierung von Kohlenstoff-basierten Materialien an vorderer Stelle steht [26–28]. Die Raman-Streuung in Graphen ist nicht nur sensitiv auf die vibronische Struktur, sondern auch elektronische Eigenschaften beeinflussen das Raman-Spektrum. Zum Beispiel erlaubt die Streuung von Elektronen an Defekten sonst verbotene Raman-Streuprozesse [29]. Mechanische Verspannungen können im Bereich von einem Tausendstel der Gitterkonstanten aufgelöst werden [30]. Es lassen sich Ladungsträgerkonzentrationen abschätzen [31–33] sowie Aussagen über die Stapelfolge und Lagenzahl von mehreren Graphenlagen treffen [34]. Ein Großteil der Forschungsarbeit betreffend der Raman-Spektroskopie von Graphen wird jedoch mit exfolierten Proben durchgeführt. Epitaktisches Graphen auf SiC-Oberflächen unterscheidet sich hinsichtlich vieler physikalischer Eigenschaften und dies hat auch Einfluss auf die Raman-Streuung.

Thema dieser Arbeit ist die Charakterisierung von Graphen auf 6H-SiC(0001) mittels Raman-Spektroskopie. In den ersten Kapiteln wird der Grundstein für das weitere Verständnis der Arbeit gelegt. Dabei wird ebenfalls auf Aspekte des Graphenwachstums eingegangen. Darauffolgend wird die Raman-Spektroskopie von Graphen auf SiC behandelt. Es wird der Einfluss der Graphen-SiC-Grenzfläche auf das Raman-Spektrum diskutiert und mechanische Verspannungen innerhalb des Graphens analysiert. Weiter

wird eine neue Methode der Raman-Spektroskopie an Graphen vorgestellt, welche es erlaubt Messungen durchzuführen auch wenn das Graphen mit lichtundurchlässigen Materialien bedeckt ist. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Methode ergibt sich aus einer Erhöhung des detektierten Raman-Signals von Graphen. Demonstriert wird diese Methode durch Raman-Messungen an einem Graphenfeldeffekttransistor mit einem *top gate* aus Siliziumnitrid zur Bestimmung des Einflusses der Ladungsträgerkonzentration auf das Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC.

KAPITEL 2

Graphen: Struktur und elektronische Eigenschaften

Als Grundbaustein aller graphitischer Materialien besteht Graphen aus Kohlenstoffatomen, welche in einer Ebene zu einer „Honigwabenstruktur“ kovalent aneinander gebunden sind (Abb. 2.1(a)). Somit hat jedes Atom drei nächste Nachbarn mit einem Bindungsabstand von jeweils $a_{\mathrm{CC}} = 1.42$ Å und einem Bindungswinkel von 120° [35, 36]. Die hexagonale Einheitszelle von Graphen wird durch die Gittervektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ aufgespannt und beinhaltet zwei Kohlenstoffatome. Im Koordinatensystem entsprechend der Abbildung 2.1(a) ergeben sich diese zu

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_{\mathrm{CC}}}{2} \cdot \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_{\mathrm{CC}}}{2} \cdot \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}. \tag{2.1}$$

Durch die zweiatomige Basis kann die Struktur auch mit zwei Untergittern, welche in Abbildung 2.1(a) mit A und B gekennzeichnet sind, beschrieben werden, die um den Bindungsabstand a_{CC} versetzt sind. Die Existenz zweier Untergitter bringt die Einführung einer neuen Quantenzahl, den Pseudospin, mit sich auf den später näher eingegangen wird.

Ein vergleichbares Bild ergibt sich im reziproken Raum. Abbildung 2.1(b) zeigt die dem Gitter aus Abbildung 2.1(a) entsprechende erste Brillouin-Zone. Die reziproken Gittervektoren $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$ ergeben sich mit der Beziehung $\mathbf{a}_{\mathrm{i}} \cdot \mathbf{b}_{\mathrm{j}} = 2\pi\delta_{\mathrm{ij}}$ zu

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{\mathrm{CC}}} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{\mathrm{CC}}} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}. \tag{2.2}$$

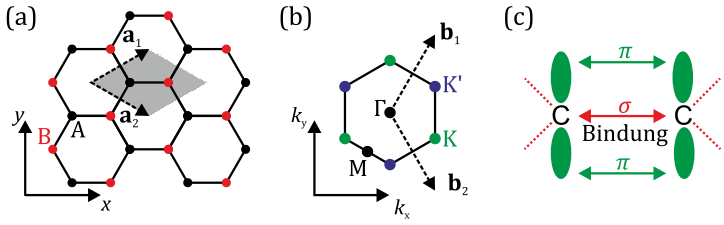

Abbildung 2.1.: (a) Atomare Struktur von Graphen. Die Einheitszelle (grau schattiert) wird durch die Gittervektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$ aufgespannt. Die beiden Untergitter sind mit A und B gekennzeichnet. (b) Brillouin-Zone von Graphen mit den Hochsymmetriepunkten Γ, M, K und K′. (c) sp^2-Hybridisierung: σ- und π-Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen.

Die Hochsymmetriepunkte des reziproken Gitters sind in Abbildung 2.1(b) eingezeichnet. Im Zentrum der Brillouin-Zone befindet sich der Γ-Punkt und an den Rändern die K- und K′-Punkte mit den dazwischenliegenden M-Punkten. Die Inäquivalenz der K- und K′-Punkte steht in Analogie zu den beiden Untergittern A und B im Realraum.

Ein Kohlenstoffatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. In der graphitischen Struktur hybridisieren $2s$-, $2p_x$- und $2p_y$-Orbitale zu drei in einer Ebene angeordneten sp^2-Hybridorbitalen, wobei ein mit einem Elektron besetztes, senkrecht zu den sp^2-Orbitalen stehendes p_z-Orbital übrig bleibt. Die sehr starke Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen ist durch die σ-Bindungen begründet, welche durch Überlapp der sp^2-Hybridorbitale entstehen. Damit ist Graphen mit einem Elastizitätsmodul innerhalb der Ebene von etwa 1020 GPa das stabilste Material [15]. Die senkrecht zur Ebene stehenden p_z-Orbitale bilden hingegen nur schwache π-Bindungen aus (Abb.2.1(c)). Während die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften durch die σ-Bindungen hervorgerufen werden, sind die π-Elektronen für die elektronischen Eigenschaften des Graphens verantwortlich (das σ- und σ^*-Band sind durch eine Bandlücke von über 7 eV voneinander getrennt [38]). Abbildung 2.2(a) zeigt die *tight binding*-Bandstruktur des π- und π^*-Bands von Graphen. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung

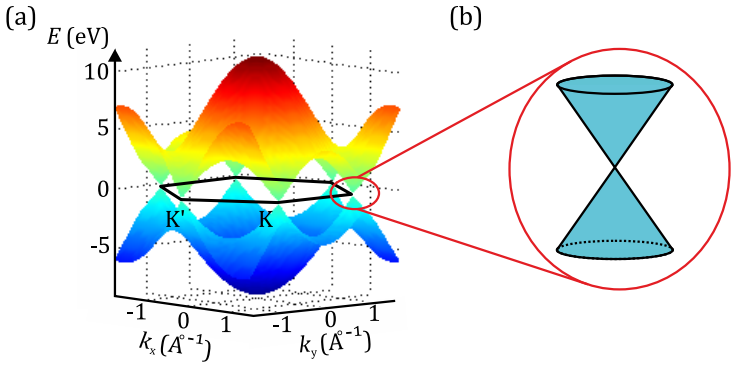

Abbildung 2.2.: (a) *Tight binding*-Bandstruktur des π- und π^*-Bands. Parameter $\epsilon_{2p} = 0$, $s_0 = 0.0425$ und $\gamma_0 = -3.28$ eV nach Referenz [37] durch Anpassung an experimentelle Daten. (b) Schematische Darstellung der linearen Dispersion der π-Bänder um den K-Punkt.

der nächsten Nachbaratome ergibt sich die Bandstruktur zu [35]

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \pm s_0 \omega(\mathbf{k})} \tag{2.3}$$

mit

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4\cos(\sqrt{3}ak_y/2)\cos(ak_x/2) + 4\cos^2(ak_x/2)}. \tag{2.4}$$

Das bindende π- und antibindende π^*-Band berühren sich an den K und K′-Punkten der Brillouin-Zone. Demnach überlappen die Bänder nicht wie es für ein Metall typisch ist und sind auch nicht durch eine Bandlücke voneinander getrennt. Graphen wird daher oft als ein Halbmetall bezeichnet. Die Besonderheit der elektronischen Struktur offenbart sich bei genauerer Betrachtung der π-Bänder in der Umgebung der K(K′)-Punkte. Wie in Abbildung 2.2(b) schematisch gezeigt ist, können die Bänder um das Fermi-Niveau durch eine lineare Dispersion beschrieben werden. Dort ergibt sich in erster Ordnung das Energiespektrum zu [36]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\hbar\nu_F|\mathbf{k}|. \tag{2.5}$$

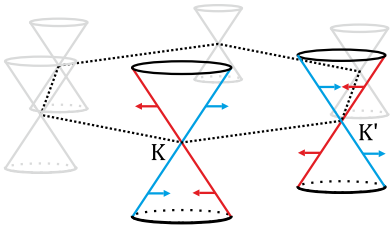

Abbildung 2.3: Elektronische Struktur von Graphen im Bereich linearer Dispersion der π- und π^*-Bänder an den K-Punkten. Bereiche der elektronischen Struktur mit dem selben Pseudospin (die Pfeile entsprechen der Ausrichtung des Pseudospins parallel bzw. antiparallel zum Impuls) sind in gleicher Farbe dargestellt.

Wobei hier $\mathbf{k}$ der Wellenzahlvektor relativ zum K(K′)-Punkt und ν_F die Fermi-Geschwindigkeit ist. Das Plus- und Minuszeichen bezieht sich auf das π^*- beziehungsweise π-Band.

Die lineare Dispersion steht in Analogie zur Dispersion $E = \hbar c k$ von Photonen, nur dass $\nu_\mathrm{F} \approx c/300 = 1 \times 10^6 \, \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$ etwa einem Dreihundertstel der Lichtgeschwindigkeit entspricht [36]. Daher können Ladungsträger im Graphen in unmittelbarer Nähe des K-Punkts durch die Dirac-Gleichung für masselose Fermionen beschrieben werden. In Anlehnung daran wird die elektronische Struktur um die K(K′)-Punkte auch als Dirac-Kegel und die Punkte an denen sich die π- und π^*-Bänder berühren als Dirac-Punkte bezeichnet. Die Ladungsträger in Nähe der K-Punkte werden durch den Hamiltonoperator masseloser relativistischer Teilchen

$$\hat{H}_\mathrm{K} = \hbar \nu_\mathrm{F} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}) = \hbar \nu_\mathrm{F} \begin{pmatrix} 0 & k_\mathrm{x} - i k_\mathrm{y} \\ k_\mathrm{x} + i k_\mathrm{y} & 0 \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

beschrieben [36, 39, 40] (entsprechendes gilt komplex konjugiert für die K′-Punkte). Der Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ ist aus den Pauli-Matrizen

$$\sigma_\mathrm{x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \sigma_\mathrm{y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

zu $(\sigma_\mathrm{x}, \sigma_\mathrm{y})$ zusammengesetzt. Die entsprechende Wellenfunktion $\psi_\mathrm{K}(\mathbf{k})$ ist

$$\psi_\mathrm{K}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp(-i\phi_\mathbf{k}/2) \\ \pm \exp(i\phi_\mathbf{k}/2) \end{pmatrix}. \tag{2.8}$$

Dabei bezieht sich das Plus- beziehungsweise Minuszeichen wiederum auf das π^*- beziehungsweise π-Band. $\psi_{\mathrm{K}}(\mathbf{k})$ erinnert an die zwei komponentige Wellenfunktion von Spin-1/2-Teilchen. Jedoch entsprechen die einzelnen Komponenten der Elektronenwellenfunktionen auf dem jeweiligen Untergitter A beziehungsweise B ($\psi = (\psi_{\mathrm{A}}, \psi_{\mathrm{B}})$) und geben nicht den Elektronenspin wieder. Die Amplitude der Wellenfunktionen auf den Untergittern ist abhängig vom Winkel $\phi_{\mathbf{k}} = \arctan(k_{\mathrm{x}}/k_{\mathrm{y}})$. Dieser zusätzlich erhaltene Freiheitsgrad wird Pseudospin genannt und wird in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Die blau und rot gefärbten Bereiche der π-Bänder tragen den selben Pseudospin, welcher parallel beziehungsweise antiparallel zum Impuls ausgerichtet ist. Dabei ist der Pseudospin am K′-Punkt dem am K-Punkt entgegengesetzt. Zum Beispiel kann die Unterdrückung der Rückstreuung von Ladungsträgern in Graphen durch die Erhaltung des Pseudospins veranschaulicht werden [39]. Oft wird in diesem Zusammenhang von der Chiralität der Ladungsträger gesprochen. Diese wird formal als die Projektion des Pseudospins auf den Impuls bezeichnet. Nach Abbildung 2.3 haben demnach Elektronen beziehungsweise Löcher am K-Punkt positive beziehungsweise negative Chiralität.

In Graphen ist die Zustandsdichte aufgrund der linearen Dispersion der Bänder um die K(K′)-Punkte proportional zur Energie [36]:

$$\rho(E) = \frac{2|E|}{\pi\hbar^2\nu_{\mathrm{F}}^2}. \tag{2.9}$$

Die Ladungsträgerkonzentration berechnet sich folglich mit

$$n = \int_0^\infty \rho(E) f(E,T) dE\,, \tag{2.10}$$

wobei für $E_F \gg k_{\mathrm{B}}T$

$$n \approx \int_0^{E_{\mathrm{F}}} \rho(E) dE = \frac{E_{\mathrm{F}}^2}{\pi\hbar^2\nu_{\mathrm{F}}^2} \tag{2.11}$$

gilt. Dabei bezeichnet $f(E,T)$ die Fermi-Verteilung und die Lage des Dirac-Punkts E_{D} ist bei $E_{\mathrm{D}} = 0$.

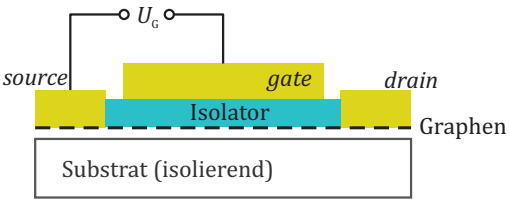

Abbildung 2.4.: Querschnitt eines Graphen-Feldeffekttransistors mit *top gate*. Die Leitfähigkeit des Graphenkanals unterhalb der *gate*-Elektrode zwischen *source*- und *drain*-Kontakt kann durch die Spannung U_G gesteuert werden.

Die Ladungsträgerkonzentration von Graphen kann in Feldeffekttransistoren (FET) durch Anlegen einer *gate*-Spannung kontrolliert geändert werden [1, 8]. Der Aufbau und die Funktionsweise eines Graphen-basierten FET ist dem einer MIS-Struktur[1] ähnlich und ist in Abbildung 2.4 skizziert. Das Graphen ist von der *gate*-Elektrode über eine dünne, elektrisch isolierende Schicht getrennt. Durch Anlegen einer *gate*-Spannung U_G zwischen der *gate*-Elektrode und dem Graphen, wird analog zu einem Kondensator, Ladung zwischen der *gate*-Elektrode und dem Graphen transferiert. Folglich ändert sich im Graphen durch Variation von U_G die relative Lage des Fermi-Niveaus E_F bezüglich des Dirac-Punkts E_D. In Abbildung 2.5 ist schematisch die Änderung des Widerstands des Graphenkanals als Funktion der *gate*-Spannung U_G, bei Variation der Ladungsträgerkonzentration über den Ladungsneutralitätspunkt $E_F = E_D$ gezeigt. Um den Ladungsneutralitätspunkt ist der Widerstand maximal und mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration (Löcher oder Elektronen) nimmt die Leitfähigkeit zu.

Exfoliiertes Graphen wird meist zum Erhalt der Graphen-Isolator-Metall-Struktur auf einen Siliziumwafer mit Siliziumoxid transferiert. Die Änderung der Ladungsträgerkonzentration kann hier über das Anlegen einer *back gate*-Spannung zwischen dem Siliziumsubstrat und dem Graphen erfolgen [1]. Bei epitaktischem Graphen auf SiC sind isolierende Eigenschaften

[1] MIS – engl. ***m**etal **i**nsulator **s**emiconductor*, Metall-Isolator-Halbleiter

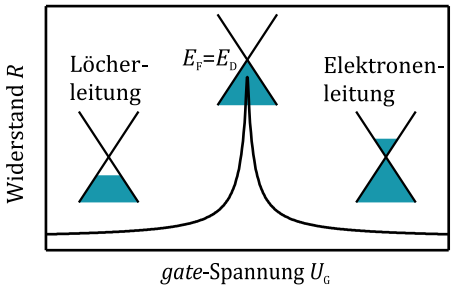

Abbildung 2.5.: Verhalten des Widerstands des Kanals eines Graphen-FET bei Variation der Lage des Fermi-Niveaus über den Neutralitätspunkt durch Anlegen der *gate*-Spannung U_G.

des SiC-Substrats erforderlich, damit der Ladungstransport ausschließlich im Graphen erfolgt. Es ist zwar möglich durch Ionenimplantation eine *back gate*-Elektrode im isolierenden SiC-Substrat zu erzeugen [41, 42], jedoch ist ein von „oben“ aufgebrachtes Dielektrikum mit *top gate*-Kontakt, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, leichter zu realisieren und ermöglicht eine flexiblere Auslegung des FET bezüglich des Dielektrikums sowie der Kapazität der *gate*-Struktur [43, 44].

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

Folgend werden die in dieser Arbeit vorrangig verwendeten experimentellen Methoden beschrieben.

3.1. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM – engl. ***a****tomic* ***f****orce* ***m****icroscopy*) ist eine Methode der Rastersondenmikroskopie [45]. Dabei wird mit einer Spitze mit Radius im nm-Bereich, welche auf einem Federbalken (engl. *cantilever*) aufgebracht ist, die Probe mittels Piezomechaniken abgetastet. Durch Messung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe können zum Beispiel topographische Informationen mit einer lateralen Auflösung bis hin zu atomaren Skalen ermittelt werden. Dies erfolgt optisch mit einem Laserstrahl, welcher an der Rückseite des Federbalkens reflektiert wird und mit einer positionssensitiven Photodiode detektiert wird.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene bildgebende Messverfahren, welche in verschiedenen Bereichen des Potentials zwischen Spitze und Probe arbeiten [46]. Abbildung 3.1 stellt das aus einem attraktiven und repulsiven Anteil zusammengesetzte Lennard-Jones-Potential dar, welches oft zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verwendet wird. Der langreichweitige attraktive Anteil des Proben-Spitzen-Potentials entsteht vor allem durch Van-der-Waals-Kräfte, während die kurzreichweitigen abstoßenden Kräfte durch die Coulomb-Wechselwirkung der Atomkerne und dem Pauli-Ausschlussprinzip hervorgerufen werden. Im Kontaktmo-

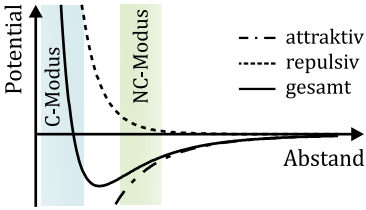

Abbildung 3.1: Lennard-Jones-Potential welches aus repulsivem und attraktivem Anteil zusammengesetzt ist. Schattiert sind die Arbeitsbereiche des statischen Kontakt- und des dynamischen Nichtkontaktmodus gekennzeichnet.

dus (C-Modus – engl. ***c**ontact mode*) wird die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht. Dies bedeutet, dass die Spitze bis in den repulsiven Bereich des Potentials gebracht wird. Dabei erfährt der Federbalken durch die abstoßenden Kräfte eine Auslenkung. Bei dem Abrastern der Probe wird für gewöhnlich der Abstand der Spitze nachgeregelt, sodass immer bei konstanter Kraft gemessen wird.

Neben diesem statischen Messverfahren gibt es des Weiteren dynamische Messmodi. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich im Nichtkontaktmodus gemessen (NC-Modus – engl. ***n**on **c**ontact mode*). Dabei wird der Federbalken, an dem die Messspitze angebracht ist, mit einem Piezo nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung gebracht und in den attraktiven Teil des Potentials an die Probenoberfläche angenähert. Bei einer Abstandsänderung der Spitze verändert sich die Resonanzfrequenz des Federbalkens, was zu einer Änderung der Schwingungsamplitude führt. Während den Messungen wurde der Wert der Amplitude konstant gehalten, indem der Spitzenabstand nachgeregelt wurde.

Für die AFM-Messungen wurde ein *PARK XE-100 AFM* verwendet. Alle Messungen wurden an Luft durchgeführt. Zur Auswertung der gemessenen AFM-Daten wurde die Software WSXM [47] genutzt.

3.2. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES – engl. ***p**hoto**e**lectron **s**pectroscopy*) ist eine Methode zur Untersuchung besetzter elektronischer Zustände. Die Grundlage bildet der von Albert Einstein erklärte photoelektrische Effekt [48]: Photonen können in einem Material Elektronen anregen. Bei

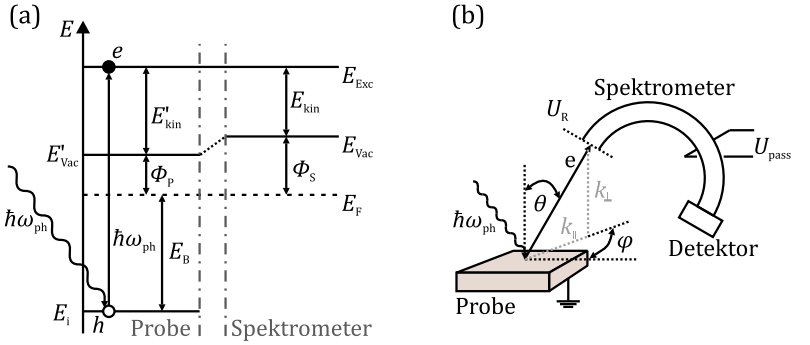

Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses und Messung der kinetischen Energie E_{kin} des Photoelektrons. (a) Energieniveaus in der Probe und im Analysator (b) Skizze des Photoemissionsprozess und der Messgeometrie.

genügend großer Photonenenergie $\hbar\omega_{\mathrm{ph}}$ können diese als sogenannte Photoelektronen die Probe verlassen (Abb. 3.2(a)).

Bei der PES werden Photoelektronen mit einem energieselektiven Elektronenanalysator auf ihre kinetische Energie E_{kin} hin spektroskopisch untersucht. Hierfür wird eine monochromatische Lichtquelle mit genügend hoher Photonenenergie $\hbar\omega_{\mathrm{ph}}$ benötigt, damit Elektronen die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{P} überwinden und über das Vakuumniveau E'_{Vac} hinaus angeregt werden können [48]. In Laboraufbauten werden als Lichtquellen gewöhnlich Röntgenröhren und Helium-Lampen verwendet. Bei ausreichend hoher Photonenenergie des Röntgenlichtes können auch kernnahe Energieniveaus (Rumpfniveaus) untersucht werden. Die Methode nennt sich folglich röntgeninduzierte PES (XPS – engl. ***X**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy*). Helium-Lampen bieten Emissionslinien im UV-Bereich (21,2 eV bzw. 40.8 eV) und können bei der spektroskopischen Untersuchung von Valenzelektronen genutzt werden (UPS – engl. ***U**V-**p**hotoelectron **s**pectroscopy*).

Als Spektrometer wird meist ein Halbkugelanalysator, wie in Abbildung 3.2(b) skizziert, verwendet. Durch Einstellen einer Passspannung U_{pass} am Analysator werden nur Elektronen innerhalb eines Energiebereichs um die Passenergie E_{pass} transmittiert und mit Elektronenvervielfachern

im Detektor gemessen. Eine Rampenspannung U_R zwischen Probe und Spektrometer bremst Photoelektronen einer bestimmten kinetischen Energie auf die Passenergie ab. Durch Änderung von U_R kann demnach der gemessene Spektralbereich eingestellt werden, während U_{pass} vorrangig die Auflösung bestimmt und bei einer Messung konstant gehalten wird. Anhand der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} eines Photoelektrons kann auf die ursprüngliche Bindungsenergie E_B des Elektrons in der Probe rückgeschlossen werden.[1] Dies ist in Abbildung 3.2(a) schematisch gezeigt. Zu beachten ist, dass bei der Bestimmung der Bindungsenergie nicht die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P eingeht. Da das Spektrometer leitend mit der Probe verbunden ist, stellt sich ein gemeinsames Fermi-Niveau E_F ein. Im Spektrometer wird die kinetische Energie E_{kin} bezüglich des Fermi-Niveaus gemessen, wobei hier die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_S zu beachten ist. Die Bindungsenergie bezüglich des Fermi-Niveaus lässt sich daher mit

$$E_B = \hbar\omega_{ph} - E_{kin} - \phi_S \tag{3.1}$$

bestimmen [48]. Demnach spiegelt die gemessene Intensität der Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie E_{kin} die energetische Verteilung der Elektronen in der Probe wider.

Durch die sehr geringe inelastische mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen im Festkörper ist die PES eine sehr oberflächensensitive Messmethode [48]. Die mittlere freie Weglänge ist von der kinetische Energie der Photoelektronen abhängig und liegt für Energien von 50 eV bis 100 eV bei einem Minimum von etwa 3 Å. An einem Elektronenspeicherring kann beispielsweise die Photonenenergie der Synchrotronstrahlung variabel eingestellt werden, um die bestmögliche Oberflächensensitivität für einen Energiebereich zu erreichen. Bei einer XPS-Messung im Labor wird gewöhnlich unter Berücksichtigung eines gewissen Akzeptanzwinkels des Analysators senkrecht zur Oberfläche gemessen ($\theta = 0$ in Abb. 3.2(b)). Die Intensität der Photoelektronen I, welche die Probe verlassen, nimmt exponentiell mit der Tiefe d ihrer Erzeugung im Festkörper ab [49]. Es gilt $I = I_0 e^{-d/\lambda}$. Die

[1] Hier ist anzumerken, dass nicht der ursprüngliche Zustand gemessen wird, sondern der Endzustand nach dem Photoemissionsprozess. [48]

Oberflächensensitivität lässt sich erhöhen indem die Probe gekippt wird und unter einem Winkel von $\theta \neq 0$ gemessen wird. Dabei müssen Photoelektronen, welche einer bestimmten Tiefe d im Festkörper entstammen, eine größere Strecke $d' = d/\cos(\theta)$ zum Erreichen der Oberfläche zurücklegen, um die Probe im Akzeptanzwinkelbereich des Analysators zu verlassen.

Wie in Abbildung 3.2(b) angedeutet ist, kann ein PES-Spektrum auch winkelaufgelöst gemessen werden. In diesem Fall spricht man von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES – engl. ***a**ngle **r**esolved **p**hoto**e**lectron **s**pectroscopy*). Diese Methode wird verwendet um die elektronische Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ einer Oberfläche zu bestimmen. Aufgrund der Translationssymmetrie bleibt die Parallelkomponente $k_{||}$ des Wellenzahlvektors bei dem Photoemissionsprozess erhalten. Demnach lässt sich anhand der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ bei einem bestimmten Emissionswinkel θ die Parallelkomponente mit

$$k_{||} = \sqrt{\frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \sin(\theta) \tag{3.2}$$

bestimmen [48], wobei m die Elektronenmasse bezeichnet. Für zweidimensionale Systeme, wie Graphen, ist es folglich möglich die gesamte Bandstruktur $E(k_{||})$ experimentell zu bestimmen. Die Bestimmung einer Volumenbandstruktur ist komplexer, da die senkrechte Komponente des Wellenzahlvektors $k_{\perp}$ bei dem Verlassen der Probe nicht erhalten bleibt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XPS-Messungen wurde ein *SPECS Phoibos 150*-Analysator in Kombination mit einer *SPECS XR 50*-Röntgenröhre mit Aluminium Anode (Al K_α-Linie, $\hbar\omega_{\text{ph}} = 1486$ eV) und Monochromator (*SPECS Focus 500*) verwendet. Wichtige Aspekte der Anwendung der Photoelektronenspektroskopie werden im Folgenden an einem Beispiel erläutert. In Abbildung 3.3(a) ist exemplarisch ein Übersichtspektrum im Bindungsenergiebereich von 400 eV bis 0 eV einer $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten 6H-SiC(0001)-Oberfläche gezeigt [50], welches bei einer Passenergie von $E_{\text{pass}} = 100$ eV aufgenommen wurde. Direkt unterhalb des Fermi-Niveaus ($E_{\text{B}} = 0$) ist das Valenzband (VB) zu erkennen. Als scharfe, intensive Linien können das 1s-Rumpfniveau von Kohlenstoff ($E_{\text{B}} \approx 280$ eV) sowie die 2s- und 2p-Rumpfniveaus von Silizium

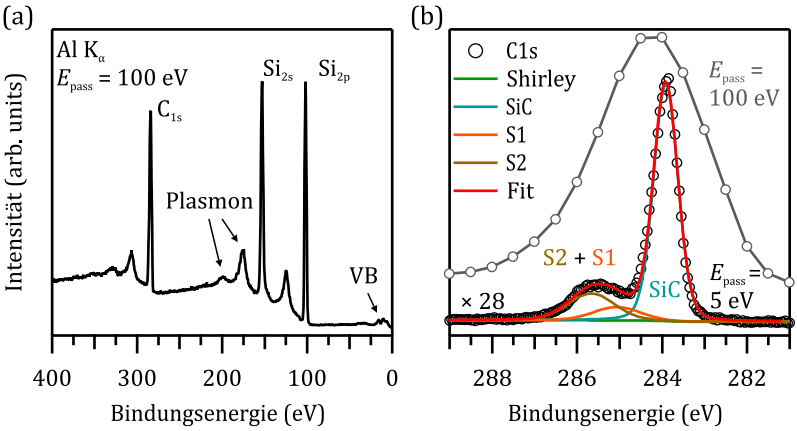

Abbildung 3.3.: (a) Übersichtsspektrum einer $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ R30°-rekonstruierten 6H-SiC(0001)-Oberfläche. Die Intensität des Valenzbandes nahe des Fermi-Niveaus bei $E_B = 0$ eV ist mit VB gekennzeichnet. (b) Vergleich des C1s-Rumpfniveaus bei 100 eV und 5 eV Passenergie. Die Intensität wurde jeweils auf das Maximum normiert und die Spektren mit einem Offset dargestellt.

($E_\mathrm{B} \approx 150$ eV bzw. $E_\mathrm{B} \approx 100$ eV) identifiziert werden [51]. Neben den beobachteten elementspezifischen Linien sind noch weitere Merkmale im Spektrum zu erkennen [48]. Zum einen nimmt der Untergrund bei dem Durchgang einer charakteristischen Emissionslinie zu höherer Bindungsenergie zu und zum anderen sind scharfe Komponenten niedrigerer Intensität jeweils äquidistant zu den Rumpfniveaus zu beobachten. Ersteres erklärt sich durch inelastische Streuverluste der Photoelektronen bei dem Verlassen der Probe. Die periodisch auftretenden Nebenkomponenten sind Anregung von Plasmonen zuzuschreiben. Zusätzlich werden Auger-Elektronen (nicht im gezeigten Spektrum enthalten) detektiert, welche unabhängig von der verwendeten Photonenenergie bei konstanter kinetischer Energie auftreten. In der Anwendung lässt sich anhand der elementspezifischen Komponenten die Zusammensetzung einer Oberfläche bestimmen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der Rumpfniveaus ist

die chemische Verschiebung [52]. Sie bezeichnet die Änderung der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus durch die spezifische Bindungskonfiguration eines Elements im Festkörper. Vereinfacht kann diese durch die Elektronegativitäten der Bindungspartner erklärt werden. Die Elektronen eines Atoms, welches eine Bindung mit einem Partner höherer Elektronegativität eingeht, spüren eine größere Coulomb-Anziehung zum Kern und die Energieniveaus sind demnach zu höherer Bindungsenergie verschoben. Andererseits werden die Bindungsenergien der Elektronen des elektronegativeren Bindungspartners verringert.

Abbildung 3.3(b) zeigt das C1s-Rumpfniveau der in Abbildung 3.3(a) betrachteten Oberfläche, welches bei 100 eV und 5 eV Passenergie gemessen wurde. Die Auflösung bei $E_{\text{pass}} = 100$ eV ist nicht ausreichend um in diesem Fall chemisch verschobene Komponenten identifizieren zu können. Andererseits ist das Photoemissionssignal bei hoher Passenergie deutlich intensiver, sodass Elemente bei schon geringer Konzentration nachgewiesen werden können. Daher wurden die Intensitäten in Abbildung 3.3(b) auf das Maximum normiert. Das C1s-Spektrum welches mit 5 eV Passenergie gemessen wurde offenbart, dass dieses aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist. In diesem Beispiel ist die Oberflächenrekonstruktion aus Kohlenstoffatomen zweier verschiedener Bindungskonfigurationen zusammengesetzt, welche sich zum Kohlenstoff im SiC-Volumen unterscheiden [50]. Demnach enthält das Spektrum zwei Oberflächenkomponenten (S1 und S2) und eine Volumenkomponente (SiC).

Durch Auswertung der Intensitäten der Rumpfniveaus beziehungsweise der enthaltenen Komponenten ist auch eine quantitative Analyse möglich. In Abbildung 3.3(b) ist das Spektrum, welches bei 5 eV Passenergie aufgenommen wurde, mit Voigt-Profilen angepasst [50]. Das asymmetrische Untergrundsignal ist durch die Anpassung eines Shirley-Untergrunds berücksichtigt [53]. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden nach dem Wachstumsprozess mit XPS-Messungen charakterisiert. Durch Anpassung der C1s-Rumpfniveauspektren nach Emtsev [54] ist es möglich anhand der Abschwächung des SiC-Volumensignals die Schichtdicke von oberflächlich gebildeten Kohlenstoffschichten zu bestimmen und dabei deren Bindungsverhältnis zu charakterisieren. Zudem sind Kontaminationen, wie

zum Beispiel eine Oxidation der Probe, im Übersichtsspektrum leicht zu erkennen.

3.3. Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Streuung wird Licht unter Erzeugung oder Vernichtung von Phononen inelastisch gestreut.[2] Das gestreute Licht ist folglich zum einfallenden Licht in der Photonenenergie verschoben. Dieser Effekt wurde 1923 von Alfred Smekal [55] vorhergesagt und 1928 erstmals von dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman experimentell nachgewiesen [56]. In der Arbeit von Raman wurde Sonnenlicht mit einem Teleskopaufbau gesammelt. Mit zwei komplementären Farbfiltern im Strahlengang, konnte keine Transmission festgestellt werden. Wurde jedoch zwischen die Filter eine hochreine Flüssigkeit oder ein staubfreies Gas eingebracht, so konnte transmittiertes Licht gemessen werden. Raman erhielt 1930 für seine Entdeckung den Nobelpreis in Physik.

Die Intensität des Raman-Streulichts ist im Vergleich zum elastisch gestreuten Anteil sehr gering. Folglich ist für die Raman-Spektroskopie eine intensive, monochromatische Lichtquelle notwendig, weshalb heutzutage Laser zur Anregung verwendet werden. Das Laserlicht wird für gewöhnlich mit einem Mikroskopobjektiv auf die zu untersuchende Probe fokussiert und das inelastische Streulicht im Spektrometer spektral aufgespaltet und von einer CCD-Kamera detektiert. Im Raman-Spektrum wird die Intensität des Streulichts gegenüber dessen energetischen Verschiebung zur Laserlinie $E_{\text{Laser}} - E_{\text{Streulicht}}$ aufgetragen. Die beobachtete Energieverschiebung wird Raman-Verschiebung genannt, welche letztendlich einem phononischen Übergang der Energie E_{Ph} entspricht. Die spektroskopisch hierzu gebräuchliche Einheit der Raman-Verschiebung ist die Wellenzahl $\nu = \frac{E_{\text{Ph}}}{hc}$, welche in cm^{-1} angegeben wird. Bei der Raman-Streuung gibt es zwei Möglichkeiten für das Vorzeichen der Raman-Verschiebung. Bei der Stokes-Raman-Streuung wird eine Elementaranregung erzeugt und somit ist das inelastisch

[2] Neben der phononischen Raman-Streuung, kann eine inelastische Streuung auch über elektronische Anregungen induziert werden. Diese wird als elektronische Raman-Streuung bezeichnet und wird in dieser Arbeit nicht behandelt.

gestreute Licht zu niedrigerer Energie verschoben (positive Raman-Verschiebung). Im Gegensatz dazu wird bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung eine Elementaranregung vernichtet, was zu einer höheren Energie des Streulichts führt (negative Raman-Verschiebung).

Für den Raman-Streuprozess gilt Energie sowie Impulserhaltung [57]:

$$\hbar\omega_{\mathrm{s}} = \hbar\omega_{\mathrm{l}} \pm \hbar\omega_{\mathrm{Ph}} \tag{3.3}$$

und

$$\mathbf{k}_{\mathrm{s}} = \mathbf{k}_{\mathrm{l}} \pm \mathbf{q}_{\mathrm{Ph}}. \tag{3.4}$$

Das $\pm$ bezeichnet jeweils den Anti-Stokes- beziehungsweise Stokes-Raman-Prozess und die Indizes l, s und Ph bezeichnen das anregende Laserlicht, das Streulicht und das Phonon (der Wellenzahlvektor des Phonons wird mit $\mathbf{q}$ bezeichnet). Der maximal mögliche Impulsübertrag des Photons auf ein Phonon wird in Rückstreugeometrie erreicht ($\mathbf{k}_{\mathrm{l}} = -\mathbf{k}_{\mathrm{s}}$). Nach Gleichung 3.4 gilt somit

$$\left|\mathbf{q}_{\mathrm{ph}}\right| = 2\left|\mathbf{k}_{\mathrm{l}}\right|. \tag{3.5}$$

Der Impulsübertrag der Photonen im sichtbaren Energiebereich ist in der Größenordnung von $\sim 10^7$ m^{-1} und ist damit im Vergleich zu der Abmessung der Brillouin-Zone $2\pi/a_0$ mit Werten von a_0 im Å-Bereich vernachlässigbar. Folglich können in einem Raman-Prozess erster Ordnung nur Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ-Punkt) mit $q \approx 0$ angeregt (vernichtet) werden [57]. Hier ist anzumerken, dass in Prozessen höherer Ordnung[3] Phononen mit $q \neq 0$ zur Raman-Streuung beitragen können [57]. Dies ist bei der Raman-Streuung an Graphen von großer Bedeutung und wird im weiteren Verlauf der Arbeit gesondert behandelt.

3.3.1. Klassische Beschreibung

Die klassische Beschreibung des Raman-Effekts beruht auf der Wechselwirkung des elektromagnetischen Wechselfeldes des anregenden Laserlichts mit der Probe. Das elektrische Feld $\mathbf{E}$ des Lasers wird als harmonische

[3] Zum Beispiel Obertöne oder Kombinationsmoden verschiedener Phononen.

Schwingung mit Amplitude E_0, Frequenz ω_l und Polarisation $\mathbf{e}_\mathrm{l}$ beschrieben, welches im Festkörper eine zeitabhängige Polarisation $\mathbf{P}$ erzeugt:

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_\mathrm{l} E_0 e^{i(\omega_\mathrm{l} t)}, \quad \mathbf{P} = \frac{\underline{\alpha}\mathbf{E}}{V}. \tag{3.6}$$

Die induzierte periodische Änderung der Polarisation bewirkt wiederum eine Aussendung von Dipolstrahlung. Die in den Raumwinkel Ω abgestrahlte Intensität $dW_\mathrm{s}/d\Omega$ ist somit von der Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}$ der Valenzelektronen des zu untersuchenden Materials abhängig und lässt sich durch

$$\frac{dW_\mathrm{s}}{d\Omega} = \frac{\omega_\mathrm{s}^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3} \left|\mathbf{e}_\mathrm{s} \cdot \mathbf{P}\right|^2 \tag{3.7}$$

ausdrücken [58]. Dabei kennzeichnet der Index s das Streulicht. In einem Festkörper ist die resultierende Polarisation durch den Suszeptibilitätstensor $\underline{\chi} = \underline{\alpha}/(V\epsilon_0)$ gegeben und somit folgt

$$\mathbf{P} = \underline{\chi}\epsilon_0 \mathbf{E}. \tag{3.8}$$

Die Suszeptibilität wird durch Gitterschwingungen mit der Frequenz ω_Ph moduliert (Abb. 3.4). Die Entwicklung der Suszeptibilität $\underline{\chi}$ nach den Normalkoordinaten ξ der Eigenschwingungen der Frequenz ω_Ph ergibt in erster Ordnung [58]

$$\underline{\chi}(\omega_\mathrm{l}, \xi) = \chi(\omega_\mathrm{l}) + \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi} \xi e^{-i\omega_\mathrm{Ph} t} + \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi^*} \xi^* e^{i\omega_\mathrm{Ph} t} + \mathcal{O}(\xi^2). \tag{3.9}$$

Setzt man diese Gleichung in Gleichung 3.8 ein, so resultiert die Polarisation

$$\mathbf{P} = \left(\underline{\chi} e^{i\omega_\mathrm{l} t} + \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi} \xi e^{i(\omega_\mathrm{l} - \omega_\mathrm{Ph})t} + \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi^*} \xi^* e^{i(\omega_\mathrm{l} + \omega_\mathrm{Ph})t} \right) \epsilon_0 E_0 \mathbf{e}_\mathrm{l}. \tag{3.10}$$

Gleichung 3.10 enthält drei Terme mit unterschiedlicher Frequenz, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind. Neben dem elastisch gestreuten Licht mit der Anregungsfrequenz ω_l sind noch zwei um jeweils ω_Ph positiv beziehungsweise negativ verschobene Frequenzkomponenten enthalten. Die Komponente der Frequenz $\omega_\mathrm{l} + \omega_\mathrm{Ph}$ entspricht der Anti-Stokes-Raman-Linie

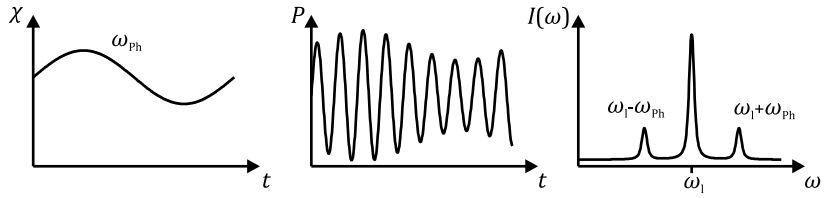

Abbildung 3.4.: Veranschaulichung der klassischen Beschreibung des Raman-Effekts nach Ref. [59]. Die Suszeptibilität χ ist moduliert durch die Gitterschwingung ω_{Ph}. Daraus resultiert die zeitabhängige Polarisation P mit drei Frequenzkomponenten.

und die Frequenz $\omega_{\mathrm{l}} - \omega_{\mathrm{Ph}}$ der Stokes-Raman-Linie. Nach Normierung auf die eingestrahlte Intensität $W_{\mathrm{l}} = \frac{1}{2}\epsilon_0 c E_{\mathrm{l}}^2$ ergibt sich aus Gleichung 3.7 der Raman-Streuquerschnitt für einen Einphononenprozess zu [58]

$$\frac{d\sigma_{\mathrm{s}}}{d\Omega} = \frac{\omega_{\mathrm{s}}^4}{16\pi^2 c^4} \left| \mathbf{e}_{\mathrm{s}} \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi} \mathbf{e}_{\mathrm{l}} \right|^2 \langle \xi \xi^* \rangle \quad \text{(Stokes)} \tag{3.11}$$

beziehungsweise

$$\frac{d\sigma_{\mathrm{s}}}{d\Omega} = \frac{\omega_{\mathrm{s}}^4}{16\pi^2 c^4} \left| \mathbf{e}_{\mathrm{s}} \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi} \mathbf{e}_{\mathrm{l}} \right|^2 \langle \xi^* \xi \rangle \quad \text{(Anti-Stokes)}, \tag{3.12}$$

wobei $\langle\rangle$ für die Bildung des thermodynamischen Erwartungswert steht. Im semiklassischen Bild lassen sich die Erwartungswerte $\langle \xi^* \xi \rangle$ und $\langle \xi \xi^* \rangle$ durch die Bose-Einstein-Besetzungszahl $n_{\mathrm{B}} = 1/\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathrm{Ph}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1\right)$ ausdrücken [58]:

$$\langle \xi^* \xi \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_{\mathrm{Ph}}} n_{\mathrm{B}} \quad \text{und} \quad \langle \xi^* \xi \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_{\mathrm{Ph}}} (n_{\mathrm{B}} + 1). \tag{3.13}$$

Der Tensor $\frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \xi}$ in Gleichung 3.11 und 3.12 wird als der Raman-Tensor bezeichnet und enthält die Symmetrieeigenschaften der Schwingungsmoden eines Kristalls [58].

3.3.2. Quantenmechanische Beschreibung

In der klassischen Beschreibung des Raman-Effekts sind Prozesse, wie die Erhöhung der Raman-Intensität durch resonante Übergänge, nicht enthalten. Quantenmechanisch wird die Raman-Streuung mit drei Teilprozessen beschrieben (Abb. 3.5) [57]: Durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_\mathrm{l}$ wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, welches inelastisch gestreut wird und dabei ein Phonon der Energie $\hbar\omega_\mathrm{Ph}$ emittiert (Stokes) beziehungsweise absorbiert (Anti-Stokes). Durch Rekombination des Elektron-Loch-Paars wird das gestreute Photon der Energie $\hbar\omega_\mathrm{s}$ emittiert. Im Folgenden wird das Gesamtsystem durch $\left|E_\mathrm{i}, E_\mathrm{phot}, E_\mathrm{Ph}\right\rangle$ beschrieben, wobei $|E_\mathrm{i}\rangle$ den elektronischen, $\left|E_\mathrm{phot}\right\rangle$ den photonischen und $|E_\mathrm{Ph}\rangle$ den phononischen Zustand bezeichnet. Anfangs befindet sich das System im Zustand $|E_0, E_\mathrm{l}, 0\rangle$ und nach optischer Anregung im Zustand $|E_\mathrm{n}, 0, 0\rangle$. Durch Erzeugung eines Phonons (Stokes-Prozess) geht das System in den Zustand $|E_\mathrm{f}, 0, E_\mathrm{Ph}\rangle$ und durch Aussendung des gestreuten Photons in den Zustand $|E_0, E_\mathrm{s}, E_\mathrm{Ph}\rangle$ über. Die Elektron-Photon-Wechselwirkung wird mit dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}_\mathrm{opt}$ und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit $\mathcal{H}_\mathrm{el-Ph}$ beschrieben. Der Wirkungsquerschnitt ergibt sich in dritter Ordnung Störungstheorie zu [57]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \sum_{\mathrm{f,n}} \frac{M_\mathrm{op2} \cdot M_\mathrm{el-Ph} \cdot M_\mathrm{op1}}{(E_\mathrm{f} - E_0 - \hbar\omega_\mathrm{s} - i\gamma_\mathrm{f})(E_\mathrm{n} - E_0 - \hbar\omega_\mathrm{l} - i\gamma_\mathrm{n})} \right|^2 \tag{3.14}$$

mit

$$\begin{aligned} M_\mathrm{op2} &= \langle E_0, E_\mathrm{s}, E_\mathrm{Ph}| \mathcal{H}_\mathrm{op} |E_\mathrm{f}, 0, E_\mathrm{Ph}\rangle \\ M_\mathrm{el-Ph} &= \langle E_\mathrm{f}, 0, E_\mathrm{Ph}| \mathcal{H}_\mathrm{el-Ph} |E_\mathrm{n}, 0, 0\rangle \\ M_\mathrm{op1} &= \langle E_\mathrm{n}, 0, 0| \mathcal{H}_\mathrm{op} |E_0, E_\mathrm{l}, 0\rangle \,. \end{aligned}$$

Für den entsprechenden Anti-Stokes-Prozess gilt analoges.

Anhand dreier elektronischer Zustände sind in Abbildung 3.5 verschiedene Stokes-Raman-Prozesse schematisch skizziert. In Abbildung 3.5(a) soll verdeutlicht werden, dass nicht alle beteiligten Energieniveaus reell sein müssen, sondern auch virtuellen Zuständen entsprechen können. Gleicht die

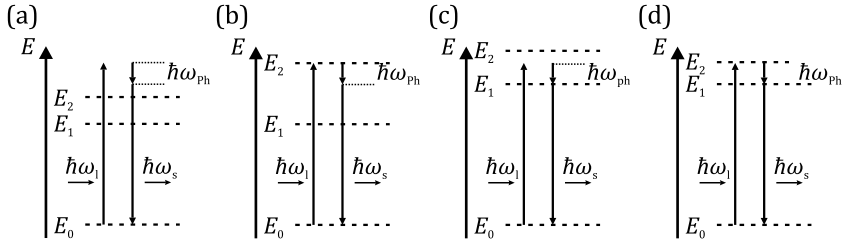

Abbildung 3.5.: (a) Nicht resonanter Raman-Prozess. Die Anregung und inelastische Streuung erfolgt in virtuelle Zustände. (b) Einfallende Resonanz. (c) Ausfallende Resonanz. (d) Doppeltresonanter Raman-Prozess.

Anregung einem reellen elektronischen Übergang (Abb. 3.5(b)) beziehungsweise wird das Elektron inelastisch unter Emission eines Phonons in einen reellen Zustand gestreut (Abb. 3.5(c)), spricht man von einfallender beziehungsweise ausfallender Resonanz. Oft sind Raman-Prozesse nur aufgrund von Resonanzen beobachtbar, da diese zu einer merklichen Erhöhung der Raman-Intensität führen. Dies ist am Energienenner anhand Gleichung 3.14 erkennbar. Bei ausfallender Resonanz ($E_f - E_0 = \hbar\omega_s$) beziehungsweise einfallender Resonanz ($E_n - E_0 = \hbar\omega_l$) wird der Energienenner, abgesehen von der Lebensdauerverbreiterung γ, null und folglich der Streuquerschnitt groß. Sind beide Zwischenzustände reell, ist der Raman-Prozess doppeltresonant (Abb. 3.5(d)).

3.3.3. Experimenteller Aufbau

Das Raman-Streulicht ist um viele Größenordnungen weniger intensiv als das elastisch gestreute Licht. Daher ist eine effiziente Unterdrückung des elastisch gestreuten Lichts notwendig. Dies kann auf verschiedene Arten realisiert werden. Zum einen ist es möglich mit einem auf die Laserwellenlänge angepassten Bandkantenfilter zu arbeiten und des Weiteren kann ein Spektrometer mit mehreren Spektrometerstufen verwenden werden. Der schematische Aufbau des hier verwendeten Spektrometers (*Jobin Yvon T64000*) ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Dieses Spektrometer besteht aus

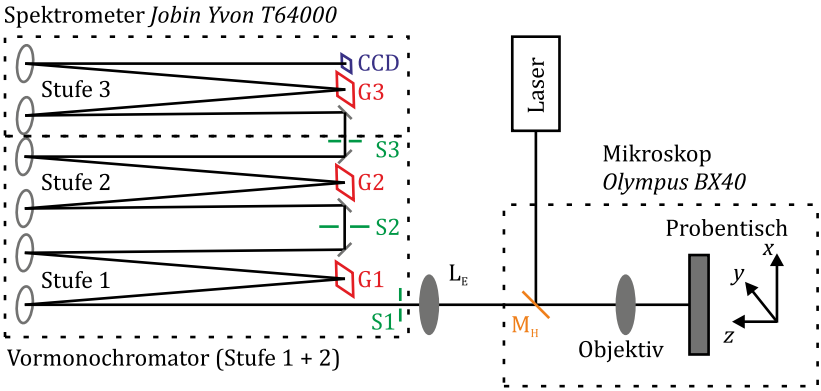

Abbildung 3.6.: Schematischer Versuchsaufbau zur Raman-Spektroskopie. Der linke Teil verdeutlicht die Funktionsweise des dreistufigen Raman-Spektrometers (*Jobin Yvon T64000*). Die ersten beiden Spektrometerstufen dienen im subtraktiven Modus als Vormonochromator. L_E: Linse zur Fokussierung auf den Eintrittsspalt (S1) des Spektrometers. M_H: Halbdurchlässiger Spiegel zur Trennung des Streulichts vom anregenden Licht.

drei Spektrometerstufen. Die ersten zwei werden als Vormonochromator zur Unterdrückung der Rayleigh-Linie verwendet und die dritte Stufe dient zur spektralen Trennung des inelastisch gestreuten Raman-Lichts. Das Streulicht wird über den Spalt S1 ins Spektrometer eingekoppelt. Nach passieren des Gitters G1 wird mit einer Blende S2 der zu untersuchende Energiebereich ausgewählt und dabei die Rayleigh-Linie abgeschnitten. Das zweite Gitter G2 wirkt subtraktiv zum Ersten und folgend wird das Streulicht auf den Eintrittsspalt S3 zur dritten Spektrometerstufe abgebildet. Hier wird nun das Streulicht mit dem Gitter G3 spektral aufgespalten und das Spektrum mit einer flüssig-Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera aufgenommen.

Zur Anregung des Raman-Streulichts wird der Laser mit einem Mikroskopobjektiv auf die zu untersuchende Probe fokussiert und das Streulicht in Rückstreugeometrie mit dem selben Objektiv eingesammelt. Ein halbdurchlässiger Spiegel (M_H in Abb. 3.6) trennt den Strahlengang des Streulichts

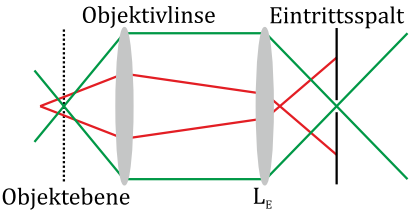

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der konfokalen Messgeometrie. Streulicht welches nicht dem Fokuspunkt in der Objektebene entstammt, gelang nicht ins Spektrometer (roter Strahlengang).

von dem des einfallenden Laserlichts. Das vom Objektiv eingesammelte Streulicht wird mit einer Linse (L_E) in das Spektrometer eingekoppelt. Dabei wird der Fokuspunkt des Objektivs auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet. Damit wird eine konfokale beziehungsweise hier semikonfokale[4] Messgeometrie gewährleistet. In Abbildung 3.7 wird dieser Sachverhalt veranschaulicht. Durch die Abbildung des Brennpunkts auf den Eintrittsspalt gelangt Streulicht, welches nicht unmittelbar aus dem Brennpunkt der Linse stammt, nicht in das Spektrometer. Durch die konfokale Abbildung wird die Oberflächensensitivität beziehungsweise die Auflösung in z-Richtung erhöht. Dies ist hinsichtlich der Raman-Spektroskopie an Graphen, einer einatomar dünnen Schicht, von besonderer Bedeutung. Zudem ist es vorteilhaft Objektive mit einer möglichst großen numerischen Apertur zu verwenden. Zum einen wird mit höherer numerischer Apertur ein größerer Raumwinkelbereich, indem das Streulicht aufgefangen wird, erfasst. Andererseits erhöht sich die beugungsbegrenzte laterale Auflösung, was vor allem bei bildgebenden Verfahren der Raman-Spektroskopie wichtig ist. Um das Laserlicht auf die Probe zu fokussieren, wurde in dieser Arbeit ein Mikroskop (*Olympus BX40*) mit verschiedenen Objektiven verwendet. Wenn möglich, wurde ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von NA = 0.9 (*Olympus MPLAN 100×*) verwendet. Falls die Verwendung von Objektiven mit größerem Arbeitsabstand notwendig war, standen noch Objektive mit einer numerischen Apertur von NA = 0.8 bis NA = 0.35 zur Verfügung. Mit Hilfe eines x-y-Tisches konnte mit Schrittmotoren (*PI M-126*) die laterale Messposition kontrolliert werden, sodass Proben auch abgerastert werden konnten.

[4]Die Einkopplung ins Spektrometer erfolgt über einen Spalt und nicht mit einer Lochblende.

Zur Anregung wurden verschiedene Laser verwendet. Im höherenergetischen Bereich konnte mit einem Argon-Ionen-Laser (*Spectra Physics 2060*) mit Linien zwischen 476 nm und 514 nm gearbeitet werden. Falls nicht gesondert erwähnt, wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YVO_4 Laser (*Spectra Physics Millenia Xs*) mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Die Laserleistung auf der Probe betrug $\sim$ 25 mW.

KAPITEL 4

Epitaktisches Graphen auf Siliziumkarbid: Struktur und Züchtung

Dieses Kapital stellt das zentrale Materialsystem der Arbeit, Graphen auf Siliziumkarbid, vor und diskutiert Aspekte des Graphenwachstums.

4.1. Siliziumkarbid

Siliziumkarbid ist ein Halbleiter, welcher aus Silizium- und Kohlenstoffatomen besteht. Jedes Atom ist durch die sp^3-Hybridisierung der Orbitale der Valenzelektronen mit vier Atomen der jeweils anderen Atomart in tetraedrischer Geometrie gebunden (Abb. 4.1(a)). Ein SiC-Kristall ist durch periodische Stapelung sogenannter SiC-Bilagen aufgebaut. In Abbildung 4.1(b) und (c) ist eine solche Bilage gezeigt, welche sich durch die Aneinanderreihung von SiC-Tetraedern in einer Ebene konstruieren lässt. Senkrecht zur Ebene betrachtet (Abb. 4.1(c)) ist eine, dem Graphen ähnliche, „Honigwabenstruktur“ erkennbar. Für die kristallographische Beschreibung von SiC wird ein hexagonales Gitter mit den Vektoren $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ (innerhalb der Ebene der SiC-Bilagen) und $\mathbf{c}$ (senkrecht dazu) verwendet. Folglich werden die Kristallrichtungen beziehungsweise Ebenen durch ganzzahlige Vielfache der Gittervektoren in der Form $[a_1\, a_2\, a_3\, c]$ beziehungsweise $(a_1\, a_2\, a_3\, c)$ beschrieben. In einer SiC-Bilage sind die Kohlenstoff- und Siliziumatome durch die tetraedrische Struktur in Richtung der c-Achse zueinander versetzt. So entsteht eine Schicht, welche auf der einen Seite durch Kohlenstoff- und auf der anderen durch Siliziumatome begrenzt wird.

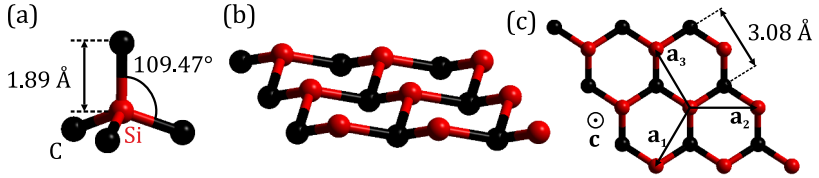

Abbildung 4.1.: (a) Tetraedrische Bindung eines Siliziumatoms an vier benachbarte Kohlenstoffatome. (b) SiC-Bilage welche von oben betrachtet (c) die hexagonale Anordnung der Atome erkennen lässt.

Wie oben beschrieben, lässt sich ein SiC-Kristall durch Stapelung solcher SiC-Bilagen darstellen. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten um die Lagen aneinander zu binden, ohne die tetraedrische Bindungskonfiguration zu stören. Diese sind in Abbildung 4.2(a) gezeigt. Entweder sind die Atome deckungsgleich in Richtung der *c*-Achse angeordnet (engl. *eclipsed*), wobei die beiden Lagen um 60° zueinander verdreht sind oder nur lateral verschoben aneinander gebunden (engl. *staggered*). Durch verschiedene Abfolgen von Stapelfolgen, mit unterschiedlicher Periodizität, gibt es eine Vielzahl von SiC-Polytypen. Für das Graphenwachstum auf SiC werden meist 4H- beziehungsweise 6H-Polytypen verwendet, da nur diese industriell in Form von Wafern hergestellt werden können. Im Fall des 4H-Polytyps wiederholt sich die Stapelabfolge *staggered* – *eclipsed* periodisch, bei 6H-SiC wiederholt sich die Abfolge *eclipsed* – *staggered* – *staggered* (Abb. 4.2(b)). Für die vorherstehende Bezeichnung der Polytypen wurde die Ramsdell-Notation verwendet [60]. Die Zahl summiert die Anzahl an SiC-Bilagen in der hexagonal gewählten Einheitszelle nach denen sich die Stapelfolge wiederholt; sprich sie bezeichnet die Periodizität in Richtung der *c*-Achse. Der Buchstabe steht für das tatsächliche Gitter (C: kubisch, H: hexagonal, R: rhomboedrisch).

In dieser Arbeit wird 6H-SiC als Substrat verwendet. In Abbildung 4.2(b) ist der Querschnitt von 6H-SiC entlang der $(11\bar{2}0)$-Ebene gezeigt. Die grüne Linie ist zur Veranschaulichung der Stapelfolge eingezeichnet und führt entlang Atompositionen, welche sich in einer Ebene befinden. Bei jeder Rich-

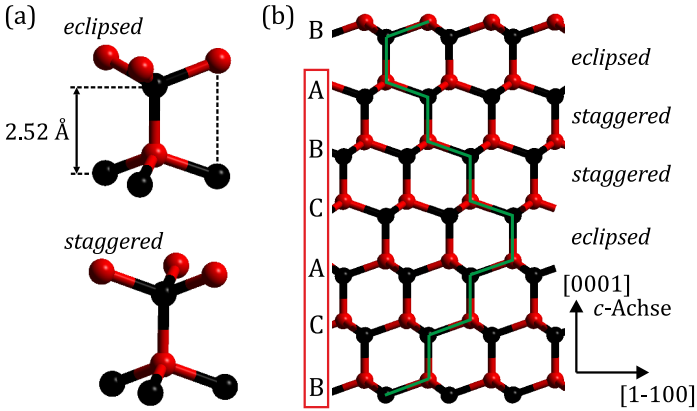

Abbildung 4.2.: (a) Stapelfolge – *eclipsed* bzw. *staggered*. (b) Schnitt in der $(11\bar{2}0)$-Ebene durch 6H-SiC. Die grüne Linie bzw. die Indizierung der SiC-Bilagen mit Buchstaben, dient zur Veranschaulichung der Stapelfolge.

tungsänderung der Linie ist die Stapelfolge *eclipsed* und bei Beibehaltung der Richtung *staggered*. Die Buchstabenfolge ABCACB indiziert, ausgehend von den Atompositionen der Siliziumatome, die Stapelfolge der SiC-Bilagen. Die Länge der Einheitszelle in [0001]-Richtung beträgt 15.12 Å und die der Gittervektoren **a** in der Basalebene 3.08 Å (Abb. 4.1(c)) [61]. In Abbildung 4.2(b) ist zudem gut zu erkennen, dass die (0001)-Ebene von Silizium- und die $(000\bar{1})$-Ebene von Kohlenstoffatomen begrenzt ist. Man spricht hier von polaren Flächen, welche anschaulich Si-Seite beziehungsweise C-Seite genannt werden.

4.2. Graphen auf SiC

Seit der Arbeit von Novoselov *et al.* [1] im Jahr 2004, der Entdeckung des von HOPG exfoliierten Graphens, wurden zahlreiche Methoden entwickelt um Graphen herzustellen. Das Wachstum auf SiC-Oberflächen ist bisher die einzige Methode welche erlaubt qualitativ hochwertiges Graphen direkt auf einem isolierenden Substrat herzustellen. Dabei ist SiC ein

Halbleiter, welcher kompatibel zur Siliziumtechnologie ist. Diese beiden Sachverhalte legen das Bestreben nahe, Graphen auf SiC als Material für Elektronikanwendungen zu etablieren [62].

Auf SiC wird Graphen durch thermisch induzierte Sublimation von Silizium gewachsen. In diesem Prozess verdampft Silizium von der SiC-Oberfläche und es bleibt Kohlenstoff zurück, welcher bei geeigneten Bedingungen Graphen bilden kann. Dieses Verfahren der Graphitisierung ist schon seit 1975 bekannt [63]. Ausgelöst durch die erfolgreichen Arbeiten mit exfoliiertem Graphen, wurde das Wachstum von Kohlenstoffschichten auf den polaren Ebenen von SiC intensiver untersucht [20, 21]. Im Gegensatz zur Si-Seite wird auf der C-Seite ein stark inhomogenes Graphenwachstum beobachtet. Charakteristisch für die C-Seite sind große Variationen in der Schichtdicke und Unordnung bezüglich der Rotation der Lagen und Domänen. Auf der Si-Seite dagegen ist die Orientierung des Graphens zum Substrat konstant und ein homogeneres Wachstum ist möglich. Damit sind wichtige Kriterien für die großflächige Züchtung von einkristallinem Graphen erfüllt. Im Jahr 2009 gelang mit der Arbeit von Emtsev *et al.* [50] ein Durchbruch bezüglich der Kontrolle des Graphenwachstums auf der Si-Seite. Dieser wurde realisiert, indem anstelle im Ultrahochvakuum (UHV), in einer Argonatmosphäre bei Normaldruck gezüchtet wurde. An den Argonatomen werden vom SiC abdampfende Siliziumatome rückgestreut und so der Siliziumpartialdruck unmittelbar über der Probe erhöht. Damit das Wachstum von Graphen einsetzt, müssen im Gegensatz zum UHV deutlich höhere Temperaturen verwendet werden. Dies gewährleistet einen Züchtungsprozess näher am thermischen Gleichgewicht und führt auf der SiC(0001)-Oberfläche zu einer signifikanten Verbesserung der Oberflächenmorphologie.

Auch wenn teilweise auf der C-Seite bessere elektrische Eigenschaften beobachtet werden [64], bleibt das inhomogene Wachstum ein Problem, welches einer Lösung bedarf um in der Zukunft Erfolg zu haben. Vielversprechend sind hier noch Ansätze bei denen das SiC in einem begrenzten Volumen eingeschlossen ist [65, 66] oder der Siliziumpartialdruck durch Zugabe von Silan [67] erhöht wird, um die Sublimationsrate von Silizium zu verringern. Diese Arbeit beschränkt sich auf Graphen auf der Si-Seite von 6H-SiC und dieses System wird im Folgenden genauer behandelt.

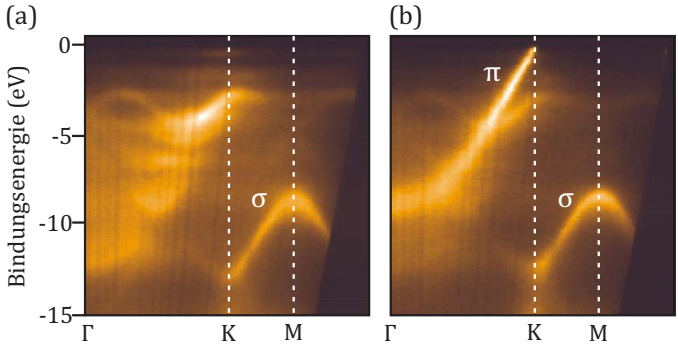

Abbildung 4.3.: ARPES-Spektrum der $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion (a) und von Monolagengraphen (b). Der Arbeit von Emtsev *et al.* [50] entnommen (eigene Darstellung).

Wie in Abbildung 4.2(b) zu erkennen ist, bilden Siliziumatome die Oberfläche der SiC(0001)-Ebene. Jedoch wäre eine Bindung eines jeden Siliziumatoms der Oberfläche nicht abgesättigt. Die SiC(0001)-Oberfläche existiert daher in dieser Form nicht. An Luft oxidiert sie und lässt sich auch nicht mittels „HF-Dip“ für kurze Zeit in einen unrekonstruierten Zustand versetzten [68]. Beim Aufheizen in Argon bildet sich bei einer Temperatur von $\sim 1450\,°C$ (im UHV $\sim 1100\,°C$) eine kohlenstoffreiche Oberflächenrekonstruktionen aus [23, 63]. Im LEED[1]-Bild zeigt sich dann eine $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierte Oberfläche, deren Struktur lange Zeit kontrovers diskutiert wurde [63, 69–74]. Mittlerweile ist jedoch erwiesen, dass es sich hierbei um eine, dem Graphen ähnliche, Kohlenstoffschicht handelt, welche kovalent an die obersten Siliziumatome der SiC(0001)-Oberfläche gebunden ist [50, 75–83].

Abbildung 4.3(a) zeigt ein ARPES-Spektrum des Valenzbandes der rekonstruierten Oberfläche zwischen den Hochsymmetriepunkten Γ, K und M der Brillouin-Zone. Das für Graphen charakteristische σ-Band ist gut erkennbar und ist ein eindeutiges Indiz für die graphitische Bindungskonfiguration

[1]Beugung niederenergetischer Elektronen – engl. ***l**ow **e**nergy **e**lectron **d**iffraction.*

innerhalb der Ebene der Kohlenstoffschicht. Das π-Band ist jedoch durch die kovalente Bindung an das Substrat stark gestört. Es sind keine Zustände am Fermi-Niveau vorhanden, weshalb die Oberfläche nicht elektrisch leitend ist. Trotzdem ist die Oberflächenrekonstruktion für das weitere Graphenwachstum von Bedeutung. Führt man den Wachstumsprozess bei einer höheren Temperatur von $\sim 1650\,°C$ durch (im UHV $\sim 1300\,°C$) [23], entsteht durch weitere Sublimation von Silizium nach dem Ausbilden der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion eine neue Oberflächenrekonstruktion, wobei die vorherige sich vom Substrat ablöst und zur ersten Graphenlage umgewandelt wird [84]. In Abbildung 4.3(b) ist das ARPES-Spektrum einer solchen Probe gezeigt. Aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindung der oberen Kohlenstoffschicht, ist ein für Graphen charakteristisches π-Band mit linearer Dispersion um den K-Punkt zu erkennen. Durch die Umwandlung der zunächst ausgebildeten $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion zu Graphen, ist stets eine gleichbleibende Orientierung zum SiC-Substrat gegeben, weshalb das Wachstum als epitaktisch bezeichnet wird. Die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion wird meist als Buffer-Layer oder im Englischen auch als *zero layer* bezeichnet. Bei einer Lage Graphen auf dem Buffer-Layer ist es üblich die Kurzform MLG (**M**ono**l**agen**g**raphen) zu verwenden.

In Abbildung 4.4 sind, neben dem skizzierten Querschnitt des Buffer-Layers auf SiC, auch XPS-Spektren gezeigt, welche mit verschiedenen Photonenenergien gemessen wurden [50]. Das C1s-Rumpfniveau setzt sich aus den drei Komponenten S_1, S_2 und SiC zusammen (Abschnitt 3.2). Die beiden zum SiC chemisch verschobenen Komponenten S_1 und S_2 können dem Buffer-Layer zugeordnet werden. Dies ist ebenfalls anhand der Abschwächung der SiC-Komponente gegenüber den S_1- und S_2-Komponenten bei Erniedrigung der Photonenenergie evident. Das Intensitätsverhältnis der Oberflächensignale S_2/S_1 beträgt in etwa zwei. Dies bedeutet, dass näherungsweise jedes dritte Atom des Buffer-Layers an das Substrat gebunden ist. Dies steht auch im Einklang mit einer etwa dreimal so großen Dichte an Kohlenstoffatomen in einer Graphenlage ($\sim 3.82 \times 10^{15}$ cm^{-2}), wie die Dichte von Silizium in einer SiC-Bilage ($\sim 1.22 \times 10^{15}$ cm^{-2}). Ebenso ist die beobachtete $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion beinahe kommensurabel mit

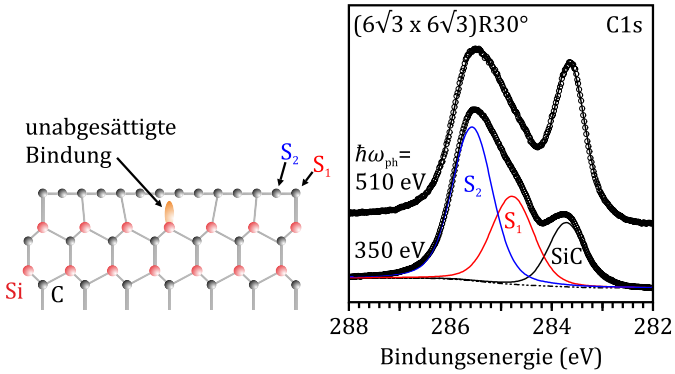

Abbildung 4.4.: Skizze und XPS-C1s-Rumpfniveauspektren des Buffer-Layers auf SiC. Die Komponenten S_1 und S_2 entstammen Kohlenstoffatomen des Buffer-Layers, welche sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden. Der Arbeit von Emtsev *et al.* [50] entnommen (eigene Darstellung).

einer (13×13)-Superzelle von Graphen ($13 \times a_{\text{Graphen}} \approx 6\sqrt{3} \times a_{\text{SiC}}$) [50]. Dies ist anschaulich in Abbildung 4.5 dargestellt. Die roten Kreise stellen die obersten Siliziumatome der SiC(0001)-Oberfläche dar, auf die eine Graphenlage (schwarze Kreise) gelegt ist. Das braune Parallelogramm kennzeichnet die Einheitszelle der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion, welche deckungsgleich mit der (13×13)-Superzelle von Graphen ist.

Neben der oben genannten Möglichkeit, durch Sublimation von Silizium eine Lage Graphen auf der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten Oberfläche zu erhalten, kann der Buffer-Layer auch in Graphen konvertiert werden, indem Atome oder Moleküle interkaliert werden [81, 82, 85–90]. Das heißt, diese gelangen durch den Buffer-Layer an die Grenzfläche zum SiC-Substrat. Dabei werden die Bindungen der Oberflächenrekonstruktion zum SiC gebrochen und die offenen Bindungen des SiC abgesättigt. Der Buffer-Layer wird dabei vom Substrat abgelöst und in eine Graphenlage konvertiert. Die bedeutendste Methode ist die Interkalation durch Heizen des Buffer-Layers in molekularem Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 500 °C [81, 82]. Dadurch wird Graphen auf einer mit Wasserstoff terminierten SiC(0001)-Oberfläche

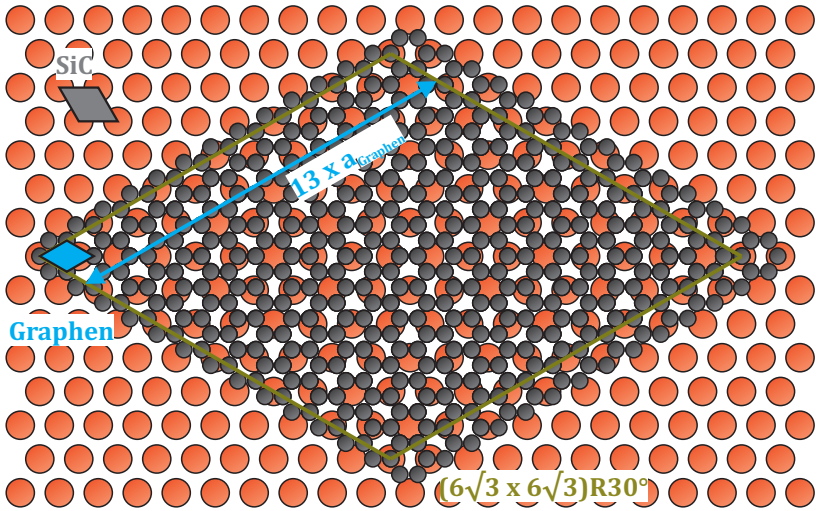

Abbildung 4.5.: Darstellung der (13×13)-Superzelle von Graphen auf SiC(0001). Es sind nur die Siliziumatome der SiC-Oberfläche dargestellt, nicht die darunter liegenden Kohlenstoffatome. Die Einheitszellen von Graphen, SiC und des Buffer-Layers sind eingezeichnet. In Anlehnung an Emtsev *et al.* [50].

erzeugt. Im Vergleich zu MLG ist das durch Wasserstoffinterkalation erhaltene Graphen weniger stark vom Substrat beeinflusst und wird daher als „quasi-freistehend“ bezeichnet (Kurzform: QFMLG – **q**uasi-**f**reistehendes **M**ono**l**agen**g**raphen). Die verminderte Wechselwirkung des QFMLG mit dem Substrat zeigt sich durch eine verringerte Ladungsträgerkonzentration, eine höhere, temperaturunabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit und eine verminderte mechanische Verspannung der Graphenlage [82].

In Abbildung 4.6 sind XPS-Spektren des C1s-Rumpfniveaus des Buffer-Layers sowie von MLG und QFMLG gezeigt. Das Spektrum von MLG zeigt neben den Komponenten des Buffer-Layers noch eine Komponente bei 284,72 eV, welche den Kohlenstoffatomen des Graphens zuzuordnen ist [23]. Dagegen sind bei QFMLG die Komponenten des Buffer-Layers nicht mehr vorhanden und neben dem SiC-Volumenbeitrag ist nur eine Linie des Gra-

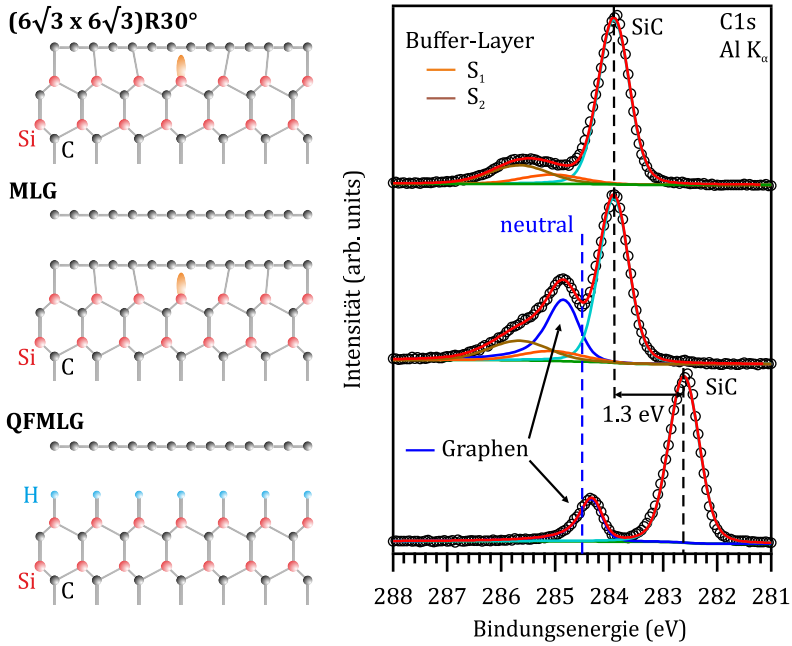

Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung des Buffer-Layers, von MLG und QFMLG sowie entsprechende XPS-C1s-Spektren. Mit der blau gestrichelten Linie ist die Position von neutralem (undotiertem) Graphen gekennzeichnet.

phens bei 284.23 eV zu sehen [91]. Die SiC-Komponente ist aufgrund einer anderen Oberflächenbandverbiegung, durch den nicht vorhandenen Buffer-Layer, zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben (schwarz gestrichelte Linien) [91]. Vergleicht man die Positionen der Graphenkomponenten mit der von undotiertem Graphen (blau gestrichelte Linie bei ~ 284.42 eV [50]), so ist bei MLG eine Verschiebung zu höherer und bei QFMLG zu niedrigerer Bindungsenergie festzustellen. Dies entspricht im Fall von MLG einer n-Dotierung und bei QFMLG einer p-Dotierung. Die Ladungsträgerkonzentrationen betragen typischerweise bei MLG $\sim 1 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} (Elektronen) und bei QFMLG $\sim 5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} (Löcher).

4.3. Graphenwachstum auf 6H-SiC(0001)

4.3.1. SiC-Substrat

Die Bandlücke von 6H-SiC beträgt $\sim$ 3.02 eV [61], jedoch liegt meist aufgrund von Verunreinigungen eine gewisse Leitfähigkeit vor. Elektronikanwendungen von Graphen auf SiC fordern ein isolierendes Substrat, damit der Ladungstransport ausschließlich im Graphen stattfindet. Hier steht neben kostenintensivem, hochreinen Substrat Vanadium-kompensiertes SiC zur Verfügung. In diesem Fall werden freie Ladungsträger in tiefen Störstellen des Vanadiums gefangen und folglich das SiC als semi-isolierend bezeichnet. Semi-isolierendes Substrat wurde von *II-VI Inc.* bezogen. Für bestimmte experimentelle Methoden wie die PES ist es von Vorteil leitende Substrate zu verwenden. Hierfür wurden Stickstoff dotierte n-Typ Wafer der *SiCrystal AG* verwendet. Die nominelle Orientierung der Wafer war *on-axis*, das heißt die c-Achse ist senkrecht zur Oberfläche orientiert. Die Siliziumseite wurde durch die Hersteller einer chemisch-mechanischen Politur (CMP) unterzogen. Aus den Wafern wurden Proben mit typischen Größen im Bereich von 5×5 mm^2 bis 10×10 mm^2 geschnitten. Nach Reinigung in Aceton und Isopropanol bei 50 °C für jeweils 10 min wurde ein nasschemisches Standard-Reinigungsverfahren angewandt, welches in Tabelle 4.1 beschrieben ist [54]. Nach jedem Reinigungsschritt wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült und zuletzt mit Stickstoff trocken geblasen.

4.3.2. Öfen für das Graphenwachstum und für die Interkalation von Wasserstoff

Für das Graphenwachstum wurde ein induktiv geheizter Ofen verwendet [92]. In Abbildung 4.7 ist das Grundgerüst und die Funktionsweise skizziert. Die SiC-Substrate werden in einem zylinderförmigen Graphitsuszeptor platziert, der zum Glasrohr mit einem Graphitfilz thermisch isoliert ist. Im Ofen kann mit einer Turbomolekularpumpe Hochvakuum erzeugt werden. Um Prozesse in verschiedenen Gasatmosphären durchzuführen, wird die Pumpe über ein Ventil von der Prozesskammer getrennt. Mittels

Tabelle 4.1.: Nasschemische Reinigung der SiC-Substrate nach Emtsev [54].

	Chemikalien, Verhältnis	Zeit (min)	Temperatur (°C)	Verunreinigung
1.	$H_2SO_4 + H_2O_2$, (4:1)	10	180	organisch
2.	HF (5 %)	5	RT	Oxid
3.	$H_2O + H_2O_2 + HCL$, (4:1:1)	10	80	Metall
4.	HF (5 %)	5	RT	Oxid

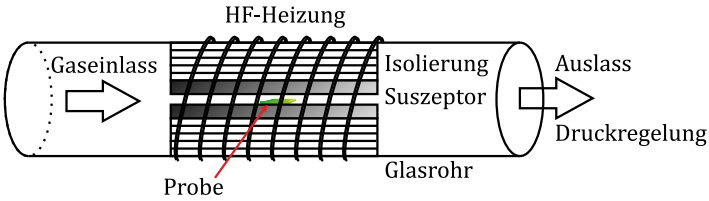

Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung des Wachstumsofens. Der Graphitsuszeptor, welcher zum Glasrohr mit einem Graphitfilz isoliert ist, wird über eine Kupferspule induktiv geheizt.

Massenflussreglern am Gaseinlass können Prozessgase mit kontrolliertem Gasfluss eingelassen werden. Am Gasauslass wird über ein Regelventil und eine Vorvakuumpumpe der gewünschte Kammerdruck eingestellt. Das Heizen des Suszeptors erfolgt induktiv mit einem Hochfrequenzgenerator und einer Kupferspule, welche das Glasrohr umgibt. Die Proben werden im Prozess indirekt durch den Graphitsuszeptor geheizt, dessen Temperatur mit einem Pyrometer kontrolliert wird. In Abbildung 4.8 ist ein Querschnitt des Glasrohrs mit Isolierung und Suszeptor gezeigt sowie relevante Parameter angegeben, um den Gasflüssen im Wachstumsprozess eine Bedeutung zuzuschreiben.

Die Interkalation von Wasserstoff zur Herstellung von QFMLG wurde in einem separaten Lichtofen durchgeführt [93]. Der Grundaufbau des Ofens

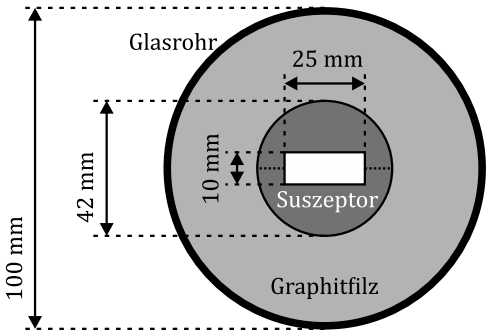

Abbildung 4.8: Querschnitt durch das Glasrohr mit Isolierung und teilbarem Suszeptor. Die Länge des Suszeptors und der Isolierung beträgt 10 cm und das Gesamtvolumen des Wachstumsofen beläuft sich auf $\sim 10\,\mathrm{dm}^3$.

sowie die Dimensionierung ist dem für das Graphenwachstum verwendeten ähnlich. Während im Wachstumsofen der Graphitsuszeptor zum Einlegen der Proben entnommen werden kann, werden die Proben zur Wasserstoffinterkalation auf einem Molybdän-Probenhalter montiert und über eine Schleusenkammer in die Prozesskammer auf eine Graphitauflage transferiert, welche mittels Stangen frei hängend im Glasrohr angebracht ist. Die Graphitauflage wird mit fünf 1 kW-Halogenlampen geheizt, deren Licht über Parabolspiegel fokussiert wird. Der verwendete Wasserstoff wird mit einer Palladiumzelle gereinigt, bevor er über den Massenflussregler in die Kammer geleitet wird.

4.3.3. Wasserstoffätzen

Um bestmögliche Voraussetzungen für ein kontrolliertes Graphenwachstum zu gewährleisten, wird nach der nasschemischen Reinigung mit einem Ätzprozess in molekularem Wasserstoff bei Temperaturen um $\sim 1500\,°\mathrm{C}$ eine atomar glatte Oberfläche erzeugt. Der Prozess beseitigt Oberflächenschäden, welche durch die Politur des Wafers verursacht werden [94, 95]. Der Grad der anfänglichen Beschädigung der Oberfläche ist von der Art der Oberflächenbehandlung seitens des Herstellers abhängig. Eine optische Politur erzeugt typische Polierriefen mit Tiefen im Bereich von mehreren hundertstel µm. Besser ist eine CMP-Politur, nach der keine Riefen zurückbleiben (Abb. 4.9(a)). Durch das Wasserstoffätzen wird eine geordnete Oberfläche

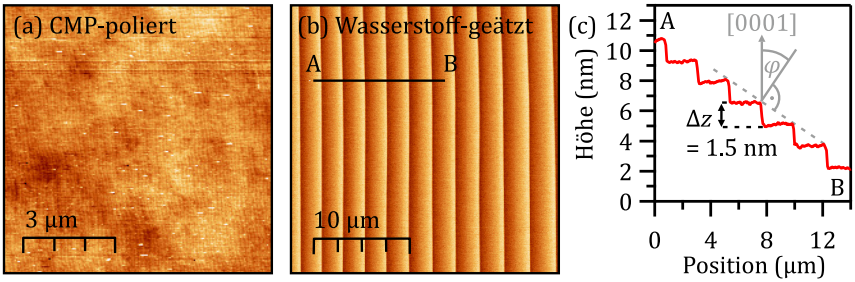

Abbildung 4.9.: AFM-Bilder einer (a) CMP-polierten Oberfläche nach nasschemischer Reinigung. (b) Oberfläche nach dem Wasserstoffätzprozess. (c) Höhenprofil entlang der Linie in (b). φ ist der Fehlwinkel gegenüber der [0001]-Richtung und Δz die Höhe einer Stufe.

erzeugt, welche wie in Abbildung 4.9(b) und (c) gezeigt, aus Terrassen und parallel zueinander verlaufenden Stufenkanten zusammengesetzt ist.

Für das Wasserstoffätzen wurde der selbe Ofen wie für das Graphenwachstum verwendet. In der folgenden Auflistung ist der Prozessablauf beschrieben:

- Anlassen der Probe im Vakuum ($< 10^{-6}$ mbar) bei $\sim$ 750 °C für 10 min.
- Füllen der Prozesskammer mit Argon bis zu einem Kammerdruck von 1000 mbar. Der Druck wird während des gesamten Prozesses konstant gehalten.
- Heizen mit $\sim$ 9 K/s bis 1100 °C, bei einem Argongasfluss von 0.5 slm.
- Ersetzten des Argongasflusses durch 0.5 slm Wasserstoff und weiterem Heizen bei $\sim$ 9 K/s bis zur Prozesstemperatur zwischen 1425 °C und 1475 °C. Die Prozesstemperatur wird 15 min gehalten.
- Abkühlen bei einem Gasfluss von 0.5 slm Wasserstoff bis 1300 °C. Anschließend wird der Wasserstoffgasfluss abgestellt, Argon mit einem

Gasfluss von 0.5 slm in den Ofen eingelassen und weiter bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die in Abbildung 4.9(b) nach dem Wasserstoffätzen beobachtete Stufenstruktur lässt sich anhand des aus SiC-Bilagen geschichteten SiC-Kristalls erklären. Auch wenn die Substrate nominell *on-axis* geschnitten sind, ist eine kleine Fehlorientierung zur *c*-Achse unumgänglich. Folglich setzt sich zu Beginn die Oberfläche aus Terrassen und Stufen mit einer Höhe von ~ 2.5 Å, entsprechend einzelner SiC-Bilagen, zusammen. Dies ist – wenn auch nicht sehr auffällig – in Abbildung 4.9(a) als vertikal verlaufendes Streifenmuster zu erkennen. Während des Ätzprozesses wird das SiC von den Stufenkanten beginnend geätzt [96]. Dabei laufen SiC-Bilagen zu Stufen von Höhen einer oder einer halben Einheitszelle des 6H-SiC zusammen (Stufenbündeln – engl. *step bunching*). Folglich entsteht eine typische Oberfläche aus Terrassen mit einer Breite im µm-Bereich und Stufen mit Höhen von 1.5 nm (Abb. 4.9(c)) beziehungsweise 0.75 nm. Während die Stufenhöhe durch die Stufenbündelung bestimmt wird, ist die entsprechende Stufenbreite vom Fehlwinkel zur *c*-Achse abhängig. Die Ausrichtung und der Betrag des Fehlwinkels ist bei *on-axis*-geschnittenen Wafern seitens der Hersteller nicht exakt zu kontrollieren und liegt typisch zwischen 0.05° und 0.3°.

Der Wasserstoffätzprozess entfernt zuverlässig Politurschäden und erzeugt eine atomar glatte Oberfläche, jedoch ist die Reproduzierbarkeit der Oberflächenmorphologie nicht immer gegeben. Proben eines Wafers, mit gleichem Fehlwinkel und Orientierung, können bei den selben Prozessparametern eine andere Struktur bezüglich Verlauf und Höhe der Stufenkanten zeigen. Prinzipiell hat sich gezeigt, besser eine etwas niedrigere Temperatur zu verwenden, um die Oberfläche nicht zu „überätzen“ [92]. Eine niedrige Prozesstemperatur wird durch die CMP-Politur begünstigt, da beim Ätzprozess keine Politurriefen entfernt werden müssen und so weniger Material abgetragen werden muss. Ebenfalls sind für das Graphenwachstum erfahrungsgemäß Fehlwinkel von $\sim 0.1°$ sinnvoll. Bei zu kleinen Fehlwinkeln geht die symmetrische, parallele Stufenstruktur verloren, was Probleme beim späteren Wachstum mit sich bringen kann.[2] Eine deutlich größere

[2]Eventuell resultieren die nicht vollständig reproduzierbaren Ergebnisse des Wasserstoffätz-

Fehlorientierung des SiC ist nachteilig, da mit dem Fehlwinkel sich auch die Anzahl an Stufenkanten erhöht, an denen beim Graphenwachstum meist zusätzliche Lagen Kohlenstoff entstehen [23].

4.3.4. Graphenwachstum

Nach dem Wasserstoffätzen ist die Vorbehandlung des SiC-Substrats abgeschlossen. Für das Graphenwachstum wurden folgende optimierte Prozessparameter verwendet [92]:

- Lehrlaufprozess, falls zuvor ein Wasserstoffätzprozess durchgeführt wurde. Die Prozessparameter für den Lehrlaufprozess entsprechen den Folgenden für das Graphenwachstum.
- Anlassen der Probe im Vakuum ($< 10^{-6}$ mbar) bei $\sim 750\,°C$ für 10 min.
- Füllen der Kammer mit Argon bis 1000 mbar. Der Druck wird während des gesamten Prozesses konstant gehalten.
- Einstellen des Argongasflusses auf 0.1 slm.
- Heizen auf Prozesstemperatur mit 9 K/s (Buffer-Layer: 1425 °C - 1475 °C; MLG: 1650 °C - 1675 °C). Die Prozesstemperatur wird 15 min gehalten.
- Abkühlen bei 0.1 slm Argonfluss bis Raumtemperatur.

Für den Wachstumsprozess ist die Stufenstruktur des SiC-Substrats von Bedeutung [23]. Das Wachstum beginnt an den Stufenkanten beziehungsweise an Defekten, wo die Energiebarriere für die Sublimation von Silizium am geringsten ist. Von der Stufenkante aus wächst das Graphen anschließend

prozesses aus den sehr kleinen Fehlwinkeln der verwendeten Wafer. Der Ätzprozess wurde theoretisch wie auch experimentell auf seinen Mechanismus hin untersucht [96–98]. Dabei wurden anisotrope Ätzraten bezüglich der $[1\bar{1}00]$- und $[11\bar{2}0]$-Richtung festgestellt und neben der Größe des Fehlwinkels, ist das Ergebnis auch von dessen Richtung abhängig. Dabei muss jedoch angemerkt werden, dass die genannten Arbeiten mit deutlich größeren Fehlwinkeln $> 0.5°$ durchgeführt wurden.

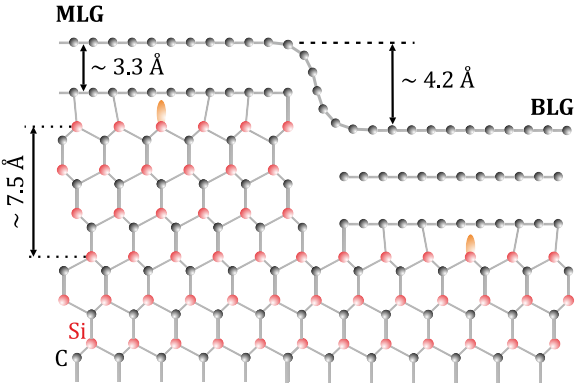

Abbildung 4.10.: Skizze von MLG und BLG auf einer Terrasse. Bedingt durch den Wachstumsmechanismus liegen Bereiche mit höherer Lagenzahl tiefer.

über die Terrasse bis zur nächsten Stufe. An dieser beginnt meist schon eine zweite Lage Graphen zu wachsen. Im Idealfall erhält man so eine Oberfläche mit genau einer Graphenlage auf den Terrassen und möglichst schmalen Mehrlagengraphenstreifen an den Stufenkanten [23]. Dabei verläuft das Graphen kontinuierlich über die Stufen des Substrats [79].

Auf einer Terrasse sind Bereiche mit höherer Lagenzahl tiefer gelegen (Abb. 4.10). Dies wird verständlich, wenn man sich den Wachstumsprozess vor Augen führt: Die Flächendichte an Kohlenstoffatomen in einer Graphenlage ist etwa dreimal so hoch wie in einer SiC-Bilage. Daher wird um eine Lage Graphen zu wachsen der Kohlenstoff aus etwa drei SiC-Bilagen benötigt. Der Bindungsabstand zwischen Graphenlagen beträgt ~ 3.3 Å und für eine Graphenlage werden ~ 7.5 Å (3 SiC-Bilagen a ~ 2.5Å) des SiC-Substrats zersetzt. So liegen folglich MLG-Bereiche um ~ 4.2 Å tiefer als Buffer-Layer-Bereiche und BLG[3] um den selben Betrag tiefer als MLG [79, 99].

Abbildung 4.11(a) zeigt der Arbeit von Emtsev *et al.* [23] entnommene XPS-Spektren des C1s-Rumpfniveaus von verschiedenen Stadien des

[3]Bilagengraphen auf dem Buffer-Layer wird analog zu MLG als BLG bezeichnet.

Wachstumsprozesses in Argon beziehungsweise im UHV. Ausgehend von einer Wasserstoff-geätzten Probe, nimmt jeweils der Anteil von Kohlenstoff an der Oberfläche mit steigender Prozesstemperatur zu, wobei die Graphitisierung in der Argonatmosphäre erst oberhalb von 1450 °C einsetzt. Die in Abbildung 4.11(a) angegebene Bedeckung in Einheiten von Monolagen (ML) berücksichtigt nicht den Buffer-Layer (mit $6\sqrt{3}$ gekennzeichnet) und wurde anhand des C1s-Spektrums aus dem Flächenverhältnis des Oberflächensignals zu der SiC-Volumenkomponente bestimmt [54]. Dabei mittelt die PES über einen größeren Bereich der Probe, sodass lokale Variationen der Schichtdicke das Ergebnis nicht beeinflussen.

Die entsprechende Analyse des Wachstumsprozesses in einer Argonatmosphäre mit dem in dieser Arbeit verwendeten Züchtungsofen ist in Abbildung 4.11(b) gezeigt. Trotz nominell gleicher Wachstumsbedingungen zeigt sich ein anderes Verhalten: Die SiC-Komponente einer Buffer-Layer-Probe liegt bei $\sim$ 283.9 eV. Bei 1175 °C beginnt sich bereits Intensität im Bereich der S_1- und S_2-Komponenten des Buffer-Layer auszubilden und zudem ist die SiC-Emissionslinie zu der Position von 283.9 eV hin verbreitert. Mit zunehmender Prozesstemperatur gewinnen die S_1- und S_2- sowie die SiC-Komponente bei der Bindungsenergie von 283.9 eV an Intensität, wobei das SiC-Signal an der ursprünglichen Position der Wasserstoff-geätzten Probe abnimmt. Bei 1375 °C zeigt sich der Buffer-Layer als vollständig ausgebildet, während bei den Experimenten von Emtsev *et al.* [23] das Wachstum von oberflächlichem Kohlenstoff noch nicht einmal eingesetzt hat.

Die Unterschiede zeigen sich auch in der Entwicklung der Oberflächenmorphologie. Emtsev *et al.* [23] beobachten ein verstärktes Bündeln der Stufen, bevor der Graphitisierungsprozess einsetzt. In Abbildung 4.12(f) ist ein AFM-Bild der Probenoberfläche nach 15-minütiger Prozessierung in Argon bei 1450 °C gezeigt (der Arbeit von Emtsev *et al.* [23] entnommen). Durch weitere Stufenbündelung ist die Stufenhöhe auf $\sim$ 5 nm angewachsen. Dies bedeutet, dass bei den hohen Temperaturen um die 1450 °C die Mobilität der Oberflächenspezies so hoch ist, dass diese sich umordnen können, jedoch noch keine Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche stattfindet. In Abbildung 4.12(b)-(e) sind AFM-Bilder der Oberflächen in frühen

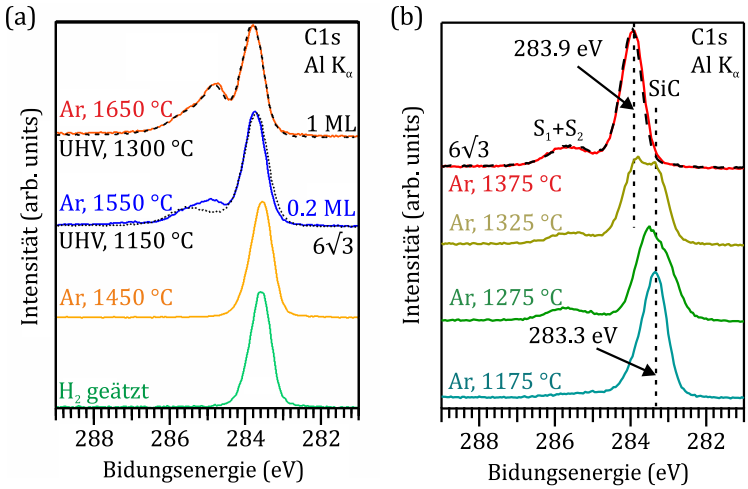

Abbildung 4.11.: XPS-Spektren des C1s-Rumpfniveaus bei verschiedenen Stadien des Graphenwachstums. (a) Daten der Arbeit von Emtsev *et al.* [23] (eigene Darstellung). (b) Ergebnisse des Wachstums bei nominell vergleichbaren Prozessparametern in dem in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsofen. Die Buffer-Layer-Probe deren Spektrum mit $6\sqrt{3}$ gekennzeichnet ist, wurde bei 1450 °C gewachsen.

Stadien der Entwicklung des Buffer-Layers, entsprechend den zugehörigen XPS-Spektren in Abbildung 4.11(b) gezeigt. Abbildung 4.12(a) zeigt die Oberfläche einer Wasserstoff-geätzten Probe mit Stufenhöhen von 1.5 nm. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsofen beginnt die Oberfläche schon ab 1175 °C in einer Argonatmosphäre sich unter Anreicherung von Kohlenstoff an den Stufenkanten zu zersetzen, noch bevor es zu weiterer Stufenbündelung kommt (Abb. 4.12 (b) und (c)). Nach dem Ausbildung der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion ist wiederum eine atomar glatte Oberfläche vorhanden (Abb. 4.12(d) und (e)). Dabei ist der perfekt geradlinige Verlauf der Stufenkanten, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Arbeit von Emtsev *et al.* [23], verloren gegangen.

Der obige Vergleich zeigt auf, wie unterschiedlich die Wachstumsbedingungen in verschiedenen experimentellen Aufbauten trotz nominell gleicher

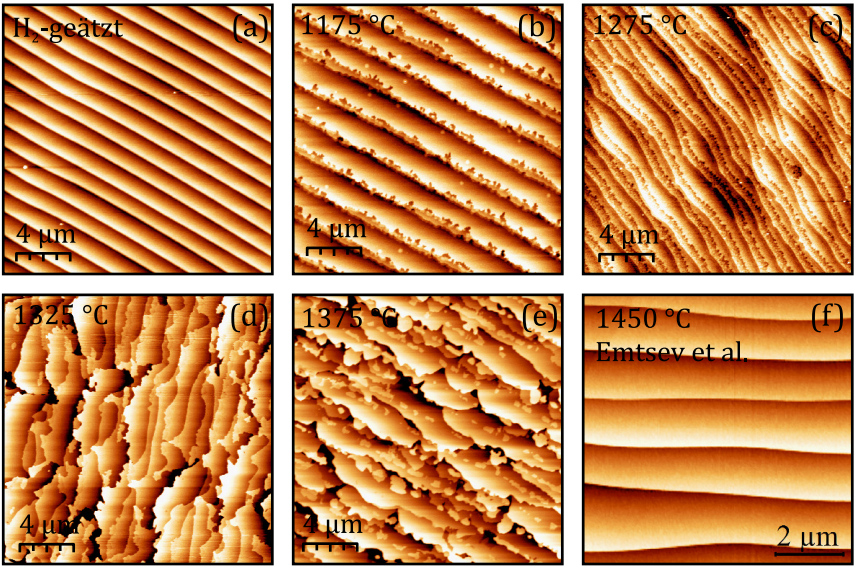

Abbildung 4.12.: AFM-Bilder von verschiedenen Stadien des Wachstums des Buffer-Layers. (a) Wasserstoff-geätzte Probe (Stufenhöhe 1.5 nm). (b)-(e) Proben nach jeweils einer Prozessdauer von 15 min und Temperaturen von 1175 °C bis 1375 °C in Argon (zugehörige XPS-Daten in Abb. 4.11(b)). (f) Verstärktes Stufenbündeln ohne Wachstum von Graphen bei 1450 °C im Aufbau von Emtsev *et al.* [23] (Stufenhöhe 5 nm).

Prozessparameter sein können. Grund für das frühe Einsetzten des Wachstums muss die unmittelbare Umgebung der SiC-Oberfläche beim Wachstum sein. Ein zu hoher Argongasfluss sorgt für einen schnellen Abtransport von sublimiertem Silizium, setzt damit dessen Partialdruck herunter und beschleunigt das Wachstum. Wachstumsversuche mit verringertem beziehungsweise ohne Argongasfluss zeigten jedoch kein verbessertes Wachstumsverhalten bezüglich der Oberflächenmorphologie. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit verwendeten Ofen, ist der Ofen aus Referenz [23] vertikal aufgebaut. Dabei strömt das Prozessgas von oben auf die Probe und wird

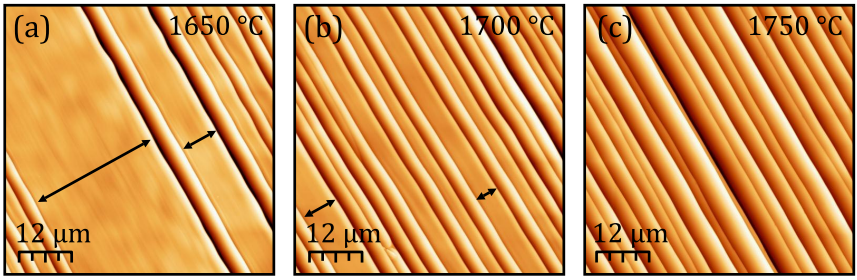

Abbildung 4.13.: AFM-Bilder der SiC-Oberfläche nach 30-minütigen Prozessen in einem Argon-Silan-Gemisch bei Temperaturen von 1650 °C bis 1750 °C. Bereiche der ursprünglich Wasserstoff-geätzten Oberfläche mit Stufenhöhen von 1.5 nm beziehungsweise 0.75 nm sind durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Anzumerken ist, dass in allen drei Prozessen die Graphitisierung noch nicht eingesetzt hat. Der Arbeit von Besendörfer [100] entnommen (eigene Darstellung).

seitlich abgeführt. Eine mögliche Erklärung für den Beginn des Wachstums bei erst höheren Temperaturen und der einhergehenden besseren Oberflächenmorphologie könnte sein, dass sich die Probe hier in einer Art „Bad“ einer relativ statischen Argonatmosphäre befindet, was den Abtransport von Silizium effektiver verhindert.

Im Rahmen der Arbeit von Besendörfer [100] wurde versucht, durch Zugabe von Silan (SiH_4) während des Prozesses, ein verfrühtes Einsetzten des Wachstums zu verhindern [67], um die Temperatur für Monolagenwachstum weiter erhöhen zu können. Hintergrund der Arbeit war unter anderem, dass bei einer höheren Wachstumstemperatur ein stärkeres Stufenbündeln einsetzt, was zu einer Verbreiterung der Terrassen führt. Dies hat den Vorteil, dass größere Flächen homogenen Graphens entstehen können, welche nicht durch Stufenkanten mit Mehrlagenbereichen gestört sind. Hierfür wurde im Prozessablauf für MLG-Proben, nach dem Anlassen der Probe bei 750 °C im Vakuum und dem Füllen der Kammer mit Argon, zu dem Argonprozessgas zusätzlich ein Silan-Argon-Gemisch (0.1 % SiH_4 in Ar) gegeben. In Abbildung 4.13 sind AFM-Bilder nach 30-minütigen Prozessen in dieser Silan-Argon-Atmosphäre bei unterschiedlicher Temperatur gezeigt.

Für diese Versuche wurden die Gasflüsse von Argon beziehungsweise des Argon-Silan-Gemisches bei 0.15 slm beziehungsweise 0.05 slm konstant gehalten. Mit zunehmender Temperatur zeigt sich eine verstärkte Stufenbündelung der ursprünglichen Oberfläche der Wasserstoff-geätzten Probe. Bei 1750 °C setzt eine Sättigung des Stufenbündelns ein und es entsteht eine sehr geordnete Oberfläche mit verbreiterten Terrassen und geradlinig verlaufenden Stufenkanten (Abb. 4.13(c)). Durch die Zugabe von Silan wurde das Graphenwachstum und das Ausbilden des Buffer-Layers bis zu einer Temperatur von etwa 1800 °C vollständig unterdrückt. Erst bei höheren Temperaturen setzt die Graphitisierung der Oberfläche ein, jedoch lässt sich die Lagenzahl beim Wachstum nur schwer kontrollieren. Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu gewährleisten wurde ein zweistufiger Wachstumsprozess entwickelt [100]. Zunächst wurde eine Oberfläche mit breiten Terrassen und parallel verlaufenden Stufenkanten, durch Stufenbündeln ohne einsetzender Graphitisierung in einem Argon-Silan-Gemisch erzeugt (Abb. 4.13(c)). Anschließend wurde das Graphen in einer reinen Argonatmosphäre bei 1675 °C gewachsen. Dabei wird die Oberfläche nicht weiter umgeordnet und die breiten Terrassen mit den parallel verlaufenden Stufenkanten bleiben erhalten [100]. Somit konnte ein reproduzierbares Wachstum einer Graphenmonolage, breite Terrassen und geradlinige Stufenkanten gewährleistet werden.

4.3.5. Wasserstoffinterkalation

Die Wasserstoffinterkalation wurde in dem oben beschriebenen Lichtofen mit folgenden Parametern der Arbeit von Speck *et al.* [82] durchgeführt.

- Füllen der Kammer mit Wasserstoff bis 900 mbar.
- Einstellen des Wasserstoffgasflusses auf 0.95 slm.
- Heizen auf Prozesstemperatur (Umwandlung der Buffer-Layer zu QFMLG: 550 °C; MLG zu QFBLG[4]: 840 °C). Die Prozesstemperatur

[4]MLG kann ebenfalls mit Wasserstoff interkaliert werden. Dabei wandelt sich der Buffer-Layer ebenfalls in eine Graphenlage um, sodass Bilagengraphen auf Wasserstoff-abgesättigtem SiC(0001) erhalten wird.

wird 75 min gehalten.

- Abkühlen bei einem Fluss von 0.95 slm Wasserstoff bis Raumtemperatur.

Die Topographie der Oberfläche, welche sich nach dem Wachstum des Graphens beziehungsweise des Buffer-Layers eingestellt hat, wird durch diesen Interkalationsprozess nicht weiter verändert.

KAPITEL 5

Raman-Spektroskopie an Graphen

Die Raman-Spektroskopie hat sich als eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von kohlenstoffbasierten Materialien entwickelt. Im Jahr 1970 beobachteten Tuinstra und Koenig [29] erstmals das Raman-Spektrum von kristallinem Graphit und berichteten, dass dieses eine Linie bei ~ 1580 cm^{-1} zeigt, welche den höchstgelegenen optischen Phononen am Γ-Punkt (E_{2g}-Mode) zugeordnet wurde. Zudem entdeckten sie zusätzlich zur E_{2g}-Mode eine spektrale Komponente bei ~ 1350 cm^{-1} (A_{1g}-Atmungsmode). Während die Mode um 1580 cm^{-1} in allen graphitischen Materialien auftritt und insofern als G-Mode bezeichnet wird, ist die Komponente um 1350 cm^{-1} ausschließlich in nicht-einkristallinem Graphit Raman-aktiv. Für das Intensitätsverhältnis $I_{A_{1g}}/I_{E_{2g}}$ der Phononenmoden wurde eine inverse Proportionalität zur Domänengröße der Graphitkristallite festgestellt.[1] Folglich wird die Mode um 1350 cm^{-1} als D-Mode bezeichnet, da sie ein qualitatives Maß für die Defektdichte beziehungsweise die Domänengröße ist [29, 101]. Bereits diese Veröffentlichung zeigt, welches Potential die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von graphitischen Materialien bietet. Die Arbeit von Ferrari und Robertson [27] gibt einen umfassenden Überblick über die Raman-spektroskopische Charakterisierung von amorphem, nanostrukturiertem, Diamant-ähnlichem Kohlenstoff und Nanodiamant. Bis in die aktuelle Erforschung sp^2-basierter Kohlenstoffsysteme,

[1] Die Änderung von $I_{A_{1g}}/I_{E_{2g}}$ ist maßgeblich der Phononenmode um 1350 cm^{-1} zuzuschreiben. Die Normierung auf die G-Mode ist sinnvoll, da deren Intensität relativ robust gegenüber Änderungen der Defektdichte ist.

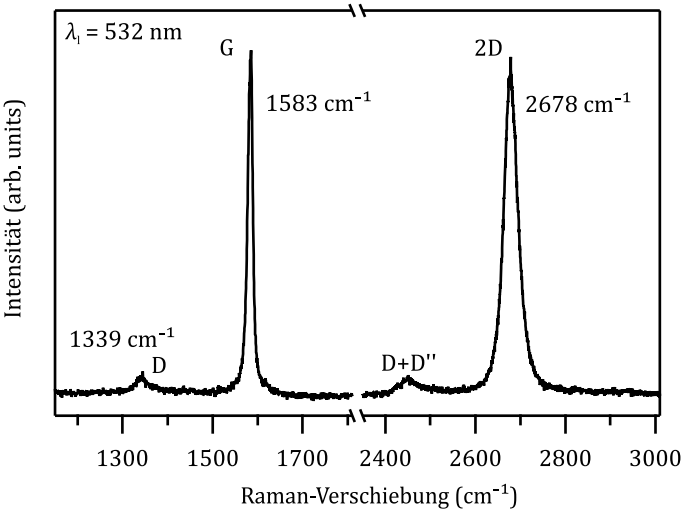

Abbildung 5.1.: Raman-Spektrum von Graphen auf SiO_2. Es sind nur Spektralbereiche gezeigt, in denen charakteristische Raman-Linien von Graphen zu erkennen sind.

wie Kohlenstoffnanoröhren und Graphen, hat sich die Raman-Spektroskopie als fester Bestandteil zur Charakterisierung etabliert und weiter an Bedeutung gewonnen [28, 102]. Im Folgenden wird die Raman-Spektroskopie an Graphen, als grundlegende Messmethode dieser Arbeit, behandelt.

5.1. Raman-Spektrum von Graphen

Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Raman-Spektrum von Graphen. Zwei Raman-Linien, die sogenannte G- und 2D-Mode bei 1583 cm^{-1} beziehungsweise 2678 cm^{-1}, heben sich markant hervor, wobei die 2D-Linie oft in der ursprünglichen Nomenklatur mit G′ bezeichnet wird [103]. Zusätzlich sind noch weitere, weniger intensive Moden erkennbar, welche mit D und $D + D''$ gekennzeichnet sind.

Um den in Abbildung 5.1 gezeigten Raman-Linien Phononen zuzuordnen

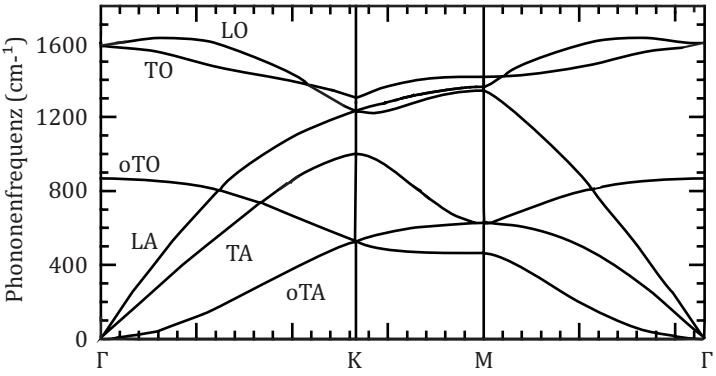

Abbildung 5.2.: Berechnete Phononendispersionsrelation entlang Hochsymmetrierichtungen von Graphen aus der Arbeit von Lazzeri *et al.* [104] (eigene Darstellung).

und die zugrundeliegenden Raman-Prozesse zu verstehen, ist in Abbildung 5.2 die phononische Dispersionsrelation von Graphen gezeigt. Durch die zweiatomige Einheitszelle ($N = 2$) enthält die phononische Bandstruktur sechs ($3N$) Bänder. Davon sind drei akustische (A) und drei ($3N - 3$) optische (O) Zweige. In Abbildung 5.2 sind die jeweiligen Zweige gekennzeichnet, wobei mit „L“ longitudinale und mit „T“ transversale Moden bezeichnet sind. Das o indiziert Schwingungsmoden senkrecht zur Graphenebene.

Die $q \approx 0$-Auswahlregel besagt, dass in einem Raman-Prozess erster Ordnung nur Phononen am Γ-Punkt zur Raman-Streuung beitragen können. In der phononischen Dispersionsrelation in Abbildung 5.2 sind am Γ-Punkt bei nicht verschwindender Phononenenergie der oTO-Zweig bei $\sim 850\ \mathrm{cm}^{-1}$ und die entartete TO- und LO-Phononen bei $\sim 1600\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu erkennen. Während das oTO-Phonon in Graphen aus Symmetriegründen nicht Raman-aktiv ist [105], wird die G-Mode der entarteten Phononenmode am Γ-Punkt zugeschrieben und ist die einzige Mode, welche in Form eines gewöhnlichen ($q \approx 0$) Prozesses erster Ordnung Raman-aktiv ist [29, 106]. Folglich müssen die weiteren beobachteten Komponenten (in Abb. 5.1 die D-, $\mathrm{D} + \mathrm{D}''$- und 2D-Mode) Prozessen höherer Ordnung beziehungsweise Einphononenprozessen bei denen die $q \approx 0$-Auswahlregel aufgehoben ist

zugrunde liegen.

Welche Raman-Prozesse beziehungsweise Phononen zur Intensität der D- und 2D-Bande beitragen war lange Zeit umstritten. Erste Erklärungsversuche basierten auf der Aufhebung der $q \approx 0$-Auswahlregel durch die Anwesenheit von Defekten. Tuinstra und Koenig [29] ordneten der D-Linie Phononen des TO-Zweigs am K-Punkt der Brillouin-Zone zu. In Anlehnung daran wurde später versucht, die D-Linie als Abbild der Maxima in der phononischen Zustandsdichte am K- und M-Punkt im Raman-Spektrum zu verstehen [107, 108]. Aber während die G-Linie unabhängig von der Anregungswellenlänge bei ~ 1583 cm^{-1} beobachtet wird, ist die Raman-Verschiebung der D-Linie von der Laserwellenlänge λ_l abhängig. Die Änderung der Raman-Verschiebung mit der Photonenenergie der Anregung beträgt ~ 50 cm^{-1}/eV [109–112]. Dies ist nicht mit dem obigen Erklärungsversuch als ein Zustandsdichteeffekt in Einklang zu bringen. Vidano *et al.* [109] identifizierten die 2D-Bande als Oberton der D-Linie [109]. Folglich entspricht die Dispersion mit ~ 100 cm^{-1}/eV dem doppelten Wert der D-Bande. Die D-Bande ist jedoch nur bei Anwesenheit von Defekten Raman-aktiv, während für den Raman-Prozess der 2D-Bande keine Defekte benötigt werden.

Die hohe Intensität der 2D-Bande im Vergleich zur G-Bande, einem Raman-Prozess erster Ordnung, ist bemerkenswert und lässt sich ebenfalls nicht als Abbild der Zustandsdichte erklären. Um die Dispersion der D- und 2D-Mode sowie die hohe Intensität der 2D-Mode erklären zu können, wurde ein resonanter Raman-Prozess vorgeschlagen [111–113]. In diesem werden Phononen mit dem Wellenzahlvektor $\mathbf{q}$, welcher dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ der reellen elektronischen Anregung des einfallenden Photons zwischen dem π- und π^*-Band entspricht, resonant verstärkt ($\mathbf{q}$ und $\mathbf{k}$ beziehen sich hier bezüglich des K-Punkts). Die resonante Auswahl dieser Phononen wird als $\mathbf{q} = \mathbf{k}$-Auswahlregel bezeichnet und führte zu einer guten Übereinstimmung der D-Linienposition mit der Dispersion des LO-Zweigs um den K-Punkt in damaligen Berechnungen der Phononendispersion.[2]

Im Jahr 2000 wurde von Thomsen und Reich [114] ein doppeltresonanter

[2] Der TO-Zweig zeigte in den Phononendispersionsrelationen dieser Zeit kaum eine Dispersion um den K-Punkt.

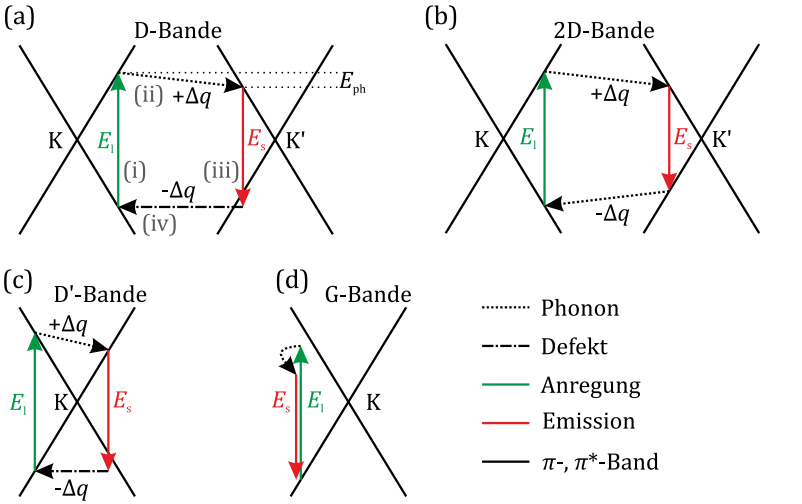

Abbildung 5.3.: Mehrfachresonante Raman-Prozesse (a-c) welche vornehmlich zur Raman-Intensität der D-, 2D- und D′-Bande beitragen. (d) Einphononenprozess der G-Linie. Entgegen der Intuition ist dieser Prozess nicht resonant. In Anlehnung an Ferrari und Basko [102].

Raman-Prozess vorgeschlagen, auf dem das heutige Verständnis der defektinduzierten Moden sowie Raman-Streuung höherer Ordnung in Graphen aufbaut und welcher zudem keine phänomenologisch neu eingeführte Auswahlregel benötigt. Die Phononen welche zu der Raman-Intensität der D- und 2D-Mode beitragen sind dem TO-Zweig in der Nähe des K-Punkts zuzuordnen und durch mehrfachresonante Raman-Prozesse zu erklären [115, 116]. In Abbildung 5.3(a) ist der doppeltresonante Raman-Prozess skizziert, welcher maßgeblich zur Intensität der D-Linie beiträgt [102, 117]. Dieser kann in folgenden Teilschritten betrachtet werden:

(i) Absorption eines Photons mit der Energie E_l unter Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares. Dabei entspricht der Grundzustand und der angeregte Zustand des Elektrons einem reellen Zustand im π- beziehungsweise π^*-Band um den K-Punkt, weshalb von einem resonanten Prozess gespro-

chen wird. Anzumerken ist, dass durch die lineare Dispersion der π-Bänder für alle gewöhnlich verwendeten Anregungswellenlängen ein resonanter Übergang existiert. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Lage des Fermi-Niveaus resonante Übergänge erlaubt (Abb. 5.5(c)).

(ii) Inelastische Streuung des Elektrons in das π^*-Band (zweite Resonanz) eines benachbarten K-Punkts unter Erzeugung (Stokes) eines Phonons.

(iii) Rekombination des Elektrons (virtueller Zustand) unter Emission des inelastisch gestreuten Photons.

(iv) Elastische Streuung an einem Defekt und Übergang in den ursprünglichen Grundzustand.

Durch die Defektstreuung wird der Impulsübertrag Δq durch das Phonon kompensiert, sodass bei diesem Prozess die $q \approx 0$-Auswahlregel aufgehoben wird. Durch den Abstand von ΓK zwischen benachbarten K- und K′-Punkten ist der Impulsübertrag Δq von ähnlicher Größe. Demnach können damit in einem Einphononenprozess Phononen des TO-Zweigs am Rand der Brillouin-Zone zur Raman-Streuung beitragen.

Wie oben erwähnt benötigt die 2D-Bande keinen Defekt um Raman-aktiv zu sein (Abb. 5.3(b)). Anstelle der elastischen Streuung an einem Defekt wird ein zweites Phonon gleicher Energie, jedoch mit entgegengesetztem Impuls erzeugt. Daher ist die Impulserhaltung gewährleistet, es werden keine Defekte benötigt und die Raman-Verschiebung beträgt dementsprechend in etwa dem doppelten Wert der D-Bande.[3] In dem in Abbildung 5.3(b) gezeigten Prozess der 2D-Linie sind alle Zwischenzustände reell und somit ist die Raman-Streuung dreifach resonant.

Die Streuprozesse, welche zwei benachbarte K-Punkte verknüpfen, werden als *intervalley*-Prozesse bezeichnet (Abb. 5.3(a) und (b)). Auch sind Raman-Prozesse möglich bei denen die Streuung innerhalb eines Dirac-Kegels

[3] Durch Vertauschung des Prozesses (ii) und (iv) (Erzeugung eines Phonons und Defektstreuung) und Beibehaltung der Resonanz zwischen den π^*-Bändern in Abb. 5.3(a) werden Phononen mit einem etwas geringerem Impuls resonant ausgewählt, welche ebenfalls zur Raman-Intensität beitragen [118]. Dies hat auf den Raman-Prozesses der 2D-Linie in Abb. 5.3(b) keinen Einfluss. Folglich ist es möglich, dass die Position der D-Bande nicht exakt bei halber Raman-Verschiebung der 2D-Bande zu finden ist, sondern etwas höher liegt [102].

stattfindet. Ein solcher *intravalley*-Prozess führt zur D′-Bande, welche im Raman-Spektrum bei $\sim$ 1620 cm^{-1} beobachtet werden kann und ist in Abbildung 5.3(c) gezeigt [103, 119]. Der Raman-Prozess verläuft analog zu dem der D-Linie ab, nur innerhalb eines Dirac-Kegels. Folgend ist der Impulsübertrag geringer und die Phononen entstammen dem LO-Zweig aus der Umgebung des Γ-Punkts. Ebenfalls ist die Impulserhaltung durch Streuung an einem Defekt gewährleistet, wohingegen der Oberton, die 2D′-Bande, wiederum keinen Defekt benötigt um Raman-aktiv zu sein. Im Raman-Spektrum in Abbildung 5.1 ist die D′-Komponente aufgrund der geringen Defektdichte des Graphens noch nicht eindeutig zu identifizieren.

Neben Obertönen sind im Raman-Spektrum auch Kombinationsmoden verschiedener Phononen zu beobachten. Ebenfalls bei höheren Defektkonzentrationen ist die D + D′-Kombinationsmode bei $\sim$ 2950 cm^{-1} zu identifizieren [102, 107]. Die Phononenmode im Raman-Spektrum in Abbildung 5.1 bei $\sim$ 2450 cm^{-1} entspricht der Kombination des D-Phonons mit einem LA-Phonon (D′′) mit selbem Betrag, aber entgegengesetzter Richtung des Wellenzahlvektors. Wie im Fall der 2D- beziehungsweise der 2D′-Mode benötigt so die D + D′′-Mode keinen Defekt zur Anregung [102, 120].

Die hohe Raman-Intensität der defektinduzierten Prozesse beziehungsweise der Zweiphononenprozesse ist durch die mehrfachen Resonanzen begründet. Außerdem erklärt sich so die Dispersion dieser Moden mit der Anregungswellenlänge. Bei Änderung der Anregungsenergie finden die resonanten elektronischen Übergänge zwischen dem π- und π^*-Band bei einem anderen Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ statt. Durch die mehrfachresonanten Prozesse werden dadurch andere Phononen bei einem anderen Wellenzahlvektor $\mathbf{q}$ ausgewählt. Die Änderung der Raman-Verschiebung mit der Laserenergie wird insofern durch die Dispersion der π-Bänder um den K-Punkt sowie des entsprechenden Phononenzweigs bestimmt. Daher lässt sich mittels Raman-Spektroskopie durch Änderung der Laserwellenlänge auch die Dispersion von Phononenzweigen bestimmen [115, 121].

Die Dispersion des TO-Phononenzweig um den K-Punkt[4] wird durch eine Kohn-Anomalie hervorgerufen (Abb. 5.4) [116]. Dabei haben nie-

[4]Diesem Phononenzweig entstammen die Phononen der D- und 2D-Mode.

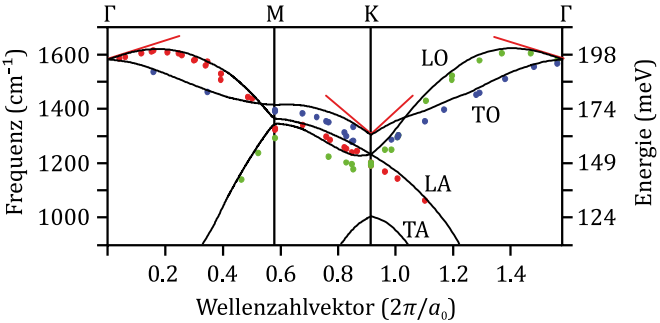

Abbildung 5.4.: Berechnete Phononendispersion von Piscanec *et al.* [116] mit experimentellen Daten der Arbeit von Maultzsch *et al.* [123]. Die roten Geraden kennzeichnen die Absenkung der Phononenenergie am Γ- und K-Punkt durch die Kohn-Anomalie. Der Arbeit von Ferrari [122] entnommen (eigene Darstellung).

derenergetische Anregungen des Elektronensystems eine Absenkung der Phononenenergie zur Folge. Eine Kohn-Anomalie kann daher grundsätzlich in metallischen Systemen auftreten. In Graphen sind niederenergetische Anregungen vom π- ins π^*-Band an K-Punkten oder zwischen benachbarten K-Punkten möglich. Dabei wird im letzten Fall ein Impulsübertrag von $\Delta\mathbf{q} = \mathbf{K}$ benötigt. Folglich treten in Graphen Kohn-Anomalien am Γ- und am K-Punkt auf (Abb. 5.4) [122].

Es stellt sich die Frage, welche Phononen bei $\mathbf{q}$ und elektronischen Zustände bei $\mathbf{k}$ zu den in Abbildung 5.3 schematisch gezeigten mehrfachresonanten Prozessen beitragen. Hier sind zahlreiche Kombinationen aus elektronischen und phononischen Zuständen denkbar, welche die Resonanzbedingungen erfüllen können, vor allem wenn nicht nur Zustände entlang der Hochsymmetrierichtung ΓKM betrachtet werden und die Zweidimensionalität des k-Raums berücksichtigt wird. Lange Zeit wurden die *intervalley*-Raman-Prozesse, welche zwischen den „äußeren“ Ästen entlang der KMK′-Hochsymmetrierichtung ablaufen favorisiert [34, 124]. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5.5(a) für die 2D-Linie skizziert. Aktuelle Arbeiten zeigen, dass es vor allem die Prozesse zwischen den „inneren“ Zweigen sind,

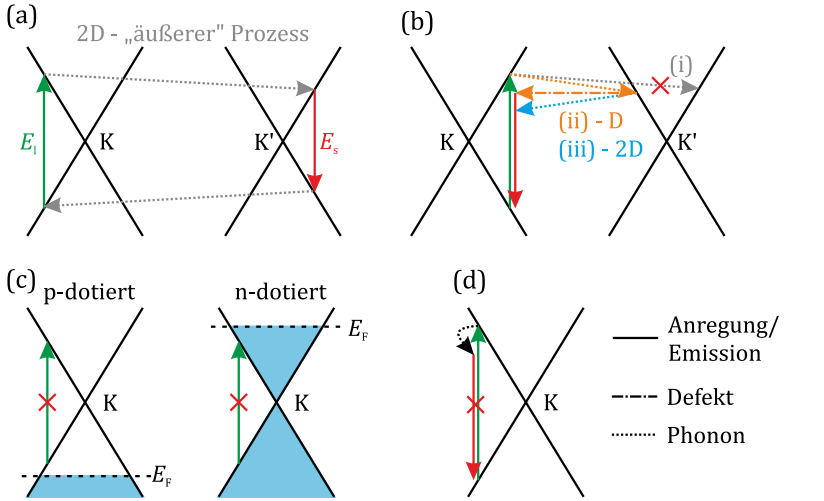

Abbildung 5.5.: Raman-Prozesse welche nicht maßgeblich zur Intensität der Moden beitragen bzw. verboten sind. (a) Streuung zwischen den „äußeren" Ästen. (b) Prozess zwischen parallel verlaufenden Ästen (i). Unwahrscheinliche Prozesse für die D- (ii) bzw. 2D-Mode (iii). (c) Nicht mögliche resonante Übergänge, da $|E_F| > \hbar\omega_l/2$. (d) Resonanter Prozess für die G-Linie ist unterdrückt.

welche primär zum Raman-Signal beitragen [120, 125–127] (Abb. 5.3(a) und (b)). Die entsprechenden Phononen, welche zur Intensität der mehrfachresonanten Raman-Moden von Graphen beitragen liegen ebenfalls auf der Hochsymmetrielinie entlang ΓK [102, 127].[5]

Neben den Prozessen in Abbildung 5.3(a) und (b) sind weitere doppeltresonante Prozesse denkbar. Dafür sind in Abbildung 5.5(b) Beispiele gezeigt [102]. Während der Prozess (i) durch destruktive Interferenz unterdrückt ist [115], ist anstelle des Prozesses für die D-Bande (2D-Bande) aus Abbildung 5.3 auch der Prozess (ii) denkbar ((iii) – für die 2D-Bande). Diese sind allerdings weitaus weniger wahrscheinlich und tragen nicht maßgeblich zur Raman-Intensität der D- beziehungsweise 2D-Bande bei. Anschaulich

[5] Für den entsprechenden Prozess zwischen den äußeren Ästen entlang KM.

lässt sich dies erklären, indem der Raman-Prozess im Realraum betrachtet wird [102, 117]. Durch die Absorption des Photons wird ein Elektron mit Impuls $\mathbf{p}$ und Loch mit Impuls $-\mathbf{p}$ erzeugt. Durch die zweimalige Streuung des Elektrons in Folge (Prozess (ii) bzw. (iii) in Abb. 5.5(b)), werden das Elektron und das Loch nicht an einem gemeinsamen Ort wieder aufeinandertreffen und rekombinieren können. Bei den Prozessen in Abbildung 5.3(a) bis (c) ist eine Rekombination am gleichen Ort möglich, da das angeregte Elektron und das zugehörige Loch durch den jeweiligen inelastischen beziehungsweise elastischen Streuprozesse mit entgegengesetztem Impuls am selben Ort aufeinander treffen können.

Im Fall der G-Mode würde man intuitiv annehmen, so wie es auch lange Zeit getan wurde [106], dass die G-Linie durch einen einfach resonanten Prozess zwischen π- und π^*-Band, wie in Abbildung 5.5(d) dargestellt, zustande kommt. Aktuelle Arbeiten bestätigen jedoch, dass die resonanten Prozesse durch destruktive Interferenz nicht zur Raman-Intensität beitragen und die G-Linie daher einem nicht-resonanten Prozess zugrunde liegt (Abb. 5.3(d)) [128–131].

5.2. Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie

Graphen oder Graphit oder doch nur eine defektreiche Schicht Kohlenstoff? Auf diese Frage gibt die Raman-Spektroskopie eine schnelle und präzise Antwort und steht außer Konkurrenz zu anderen Methoden. Die Existenz einer G-Linie ist ein klares Indiz für ein sp^2-gebundenes Kohlenstoffsystem. Aus der Linienform der 2D-Linie ist erkennbar, ob es sich um Mono-, Bi- oder Trilagengraphen handelt [34]. Dies lässt sich durch die Änderung der elektronischen Struktur mit der Anzahl an Graphenlagen verstehen [34]: Je Graphenlage erhöht sich die Anzahl der π- beziehungsweise π^*-Bänder um jeweils eins, sodass mehrere resonante Beiträge mit unterschiedlichem Impulsübertrag zustande kommen.[6] Daher ist eine schmale und symmetrische 2D-Linie[7] charakteristisch für einlagiges Graphen und mit zunehmender

[6] Zu beachten sind Änderungen in der elektronischen Struktur und so auch im Raman-Spektrum durch mögliche Abweichungen von der graphitischen AB-Stapelfolge.

[7] Die Halbwertsbreite liegt typisch im Bereich 20 cm^{-1} bis 40 cm^{-1}.

Lagenzahl nimmt die Anzahl der enthaltenen Komponenten und damit die spektrale Breite der 2D-Mode zu. Mit Hilfe der defektinduzierten Moden lässt sich die strukturelle Qualität einer Graphenlage beurteilen. Als Maß für die Defektdichte wird für gewöhnlich das Intensitätsverhältnis von D- und G-Komponente betrachtet [29, 132]. Schwieriger hingegen ist es Aussagen über die Art der Defekte und ihrer Konzentration zu treffen. Zu beachten ist, dass das D/G-Intensitätsverhältnis nicht nur von der Defektkonzentration, sondern ebenfalls von der verwendeten Laserwellenlänge [101], der Ladungsträgerkonzentration [133] und der Art der Defekte [134] abhängig ist.

Eine Besonderheit des Graphens, in Bezug auf die Wechselwirkung zwischen elektronischen und vibronischen Eigenschaften, ist die Abhängigkeit der Raman-Streuung von der Ladungsträgerkonzentration [31, 32, 135]. Diese Thematik sowie der Einfluss mechanischer Verspannungen des Graphens auf das Raman-Spektrum wird eingehend in Kapitel 7 und 9 der Arbeit behandelt.

5.3. Raman-Spektrum von Graphen auf SiC

Prinzipiell ist die Raman-Spektroskopie keine oberflächensensitive Messmethode und die Auflösung in z-Richtung, das heißt senkrecht zur Oberfläche, liegt typischerweise im µm-Bereich (Abschnitt 3.3.3). Durch die hohe optische Transmission einer Graphenlage [16], beinhaltet ein gemessenes Raman-Spektrum, neben den Graphen-eigenen Komponenten, zusätzlich Signale des Substrats. Mechanisch von HOPG exfoliiertes beziehungsweise auf Metalloberflächen gewachsenes Graphen wird für gewöhnlich auf ein Siliziumsubstrat mit oberflächlicher Oxidschicht transferiert. Im Raman-Spektrum liegen die beobachteten Phononenmoden des SiO_2/Si-Substrats unterhalb 1000 cm^{-1} und überlappen nicht mit den Graphensignalen (Abb. 5.1). Siliziumkarbid zeigt jedoch im Raman-Spektrum ein intensives und sehr strukturiertes Zweiphononenspektrum [136], welches im Fall von epitaktischem Graphen auf SiC das Graphen-Raman-Spektrum im Bereich der D- und G-Mode überlagert [137–139]. Dies ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Das Raman-Spektrum von 6H-SiC (schwarzes Spektrum) zeigt im niederenerge-

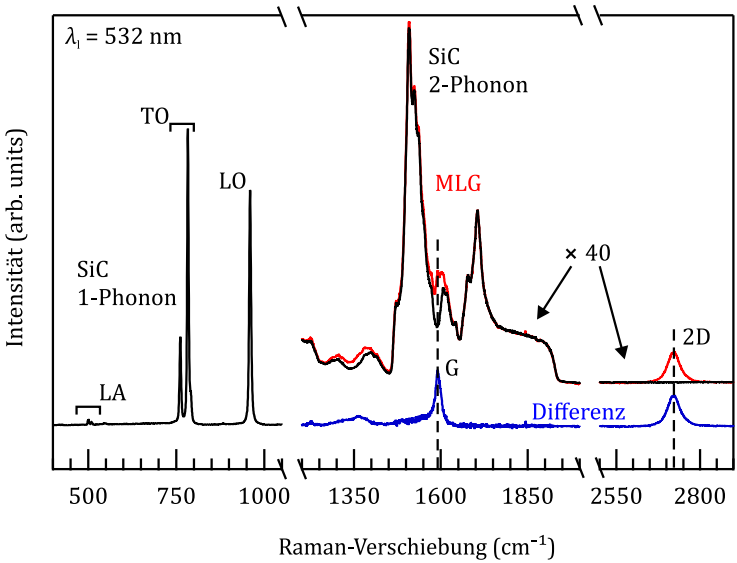

Abbildung 5.6.: Raman-Spektrum von 6H-SiC(0001) (schwarz), Graphen auf 6H-SiC(0001) (rot) und das entsprechende Differenzspektrum (blau). Der Spektralbereich mittlerer und hoher Raman-Verschiebung ist um einen Faktor 40 skaliert dargestellt.

tischen Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} Einphononenmoden. Im mittleren Energiebereich ist das Zweiphononenspektrum des SiC zu erkennen (SiC 2-Phonon). Wie der Energiebereich von 2500 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1}, ist auch der mittlere Spektralbereich in Abbildung 5.6 um einen Faktor 40 skaliert dargestellt. Das Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf 6H-SiC(0001) (MLG – rot) unterscheidet sich im Bereich der D- und G-Mode nur schwach vom SiC-Spektrum, während die 2D-Linie von keinen Signalen des SiC überlagert wird. Das Raman-Spektrum des Graphens wird erst nach einer Untergrundkorrektur durch Abzug des SiC-Signals erhalten (Differenz – blau) [138]. Hierfür wird das SiC-Spektrum, in einem Spektralbereich in dem keine Raman-Intensität von Graphen vorhanden ist,

an das MLG-Spektrum angepasst. Dafür eignen sich die Einphononenmoden beziehungsweise das Maximum im Zweiphononenspektrum oberhalb von 1700 cm^{-1}. Im Differenzspektrum sind nach der Subtraktion die charakteristischen Merkmale des Raman-Spektrums von Graphen deutlich zu erkennen: Eine schmale und symmetrische G- und 2D-Linie.

KAPITEL 6

Raman-Spektrum der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten SiC(0001)-Oberfläche

6.1. Einleitung und Motivation

Wie in Abschnitt 5.3 erläutert, ist das Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC im Bereich der D- und G-Mode durch Raman-Streuung zweiter Ordnung des SiC-Substrats überlagert. Erst nach Abzug des Referenzspektrums einer SiC-Probe sind die Phononenmoden des Graphens eindeutig erkennbar. Bei diesem Verfahren wird angenommen, dass ein Raman-Spektrum von epitaktischem Monolagengraphen nur Beiträge des Graphens und des SiC beinhaltet. Diese Annahme ist zu hinterfragen, da eine weitere Lage Kohlenstoff, der sogenannte Buffer-Layer, als $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion des SiC die Grenzschicht zwischen SiC und Graphen bildet (Abschnitt 4.2). Folgerichtig muss ein eventueller Beitrag dieser Kohlenstoffschicht zu einem gemessenen Raman-Spektrum von MLG angenommen werden.

Abbildung 6.1 vergleicht ein, durch Abzug einer SiC-Referenz erhaltenes, Differenzspektrum von MLG mit dem Raman-Spektrum von Graphen auf SiO_2. Während die Form und Halbwertsbreite (FWHM)[1] der G- und 2D-Linie vergleichbar sind ($FWHM_G \approx 15$ cm^{-1}, $FWHM_{2D} \approx 36$ cm^{-1}), liegen deren Positionen jeweils bei unterschiedlicher Raman-Verschiebung. Diese werden durch Ladung und mechanische Verspannung beeinflusst

[1] engl. ***f**ull **w**idth **h**alf **m**aximum*

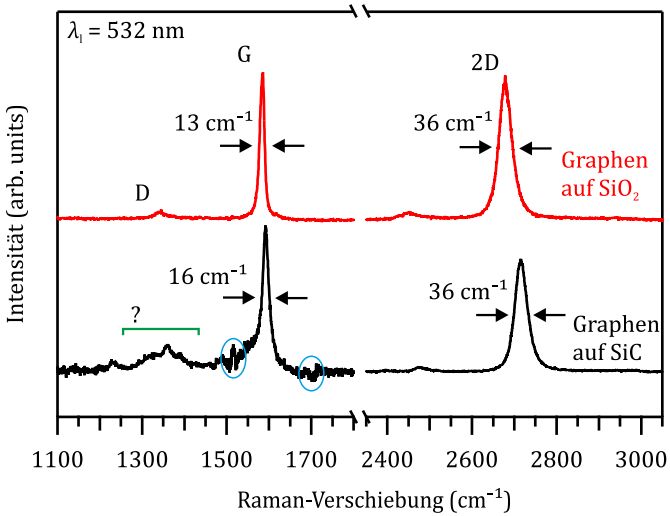

Abbildung 6.1.: Raman-Spektren von Graphen auf SiO_2 (rot) und von MLG nach Abzug des SiC-Signals (schwarz). Kleine Überschwinger, welche durch blaue Kreise gekennzeichnet sind, werden durch den Untergrundabzug verursacht. Die Raman-Intensitäten sind auf das Maximum der G-Linie normiert und die Spektren versetzt zueinander dargestellt.

und sind Gegenstand der Kapitel 7 und 9 [31, 33, 138–140]. Signifikante Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung lassen sich jedoch im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} erkennen. Die D-Linie des Graphens auf SiO_2 ist sehr schwach ausgeprägt, kann aber als spektral schmale Komponente identifiziert werden. Im Differenzspektrum der MLG-Probe wird hier eine breite Intensitätsverteilung beobachtet, welche nicht ohne Weiteres der D-Bande zugeschrieben werden kann (in Abb. 6.1 mit einer grünen Klammer gekennzeichnet). Eine starke Verbreiterung der D-Mode wird erst bei sehr hohen Defektdichten erwartet und hat simultan einen Anstieg der Breiten der G- und 2D-Bande zur Folge [101]. Dies wird im Raman-Spektrum von MLG in Abbildung 6.1 nicht beobachtet. Auch ist um die G-Linie zusätzliche Intensität vorhanden, welche als Asymmetrie

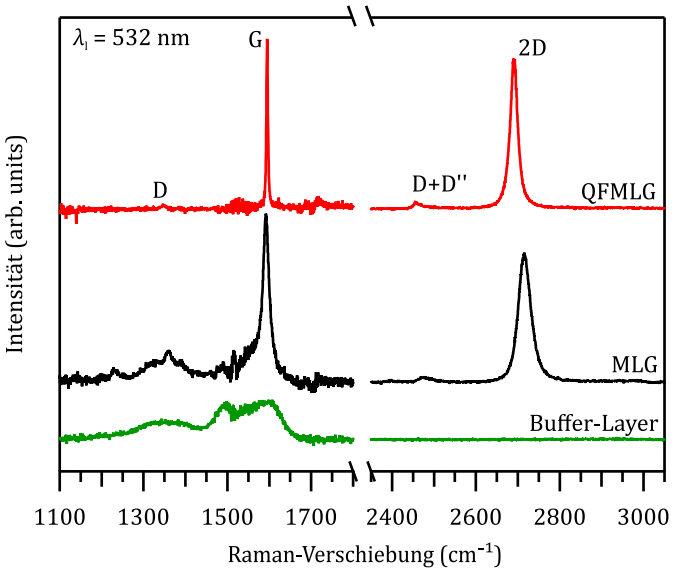

Abbildung 6.2.: Raman-Spektrum des Buffer-Layers, von MLG- und QFMLG nach Abzug des SiC-Signals.

des Untergrunds bezüglich des Maximums der G-Linie erkennbar ist. Diese Merkmale sind schon in den ersten veröffentlichten Raman-Spektren von Graphen auf SiC zu erkennen [23, 138], blieben jedoch unbeachtet beziehungsweise die Intensitätsverteilung um 1350 cm^{-1} wurde der D-Bande zugeschrieben [23]. Nun stellt sich die Frage, ob die zusätzlich beobachteten Signale im Bereich der D- und G-Linie im Raman-Spektrum von MLG dem Buffer-Layer zugeordnet werden können.

Dies lässt sich überprüfen, indem Raman-Spektren verschiedener Graphenproben miteinander verglichen werden. In Abbildung 6.2 sind die Raman-Spektren nach Abzug des SiC-Signals einer Buffer-Layer-Probe, von MLG und von QFMLG gezeigt. Tatsächlich ist im Differenzspektrum der Buffer-Layer-Probe Raman-Intensität in Form einer breiten Verteilung zwischen ~ 1100 cm^{-1} und ~ 1700 cm^{-1} zu erkennen. Bei höherer Raman-

Verschiebung, im Bereich der 2D-Linie von Graphen, lässt sich dagegen kein Raman-Signal detektieren. Die spektral breiten, zusätzlich zu den Raman-Linien des Graphens, beobachteten Signale im Spektrum von MLG, werden durch das Raman-Spektrum der Buffer-Layer-Probe gut beschrieben. Da im Fall von MLG die Graphenlage sich auf der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten Oberfläche befindet, kann dies als erstes Indiz gesehen werden, dass das untere Spektrum in Abbildung 6.2 das Raman-Spektrum des Buffer-Layers zeigt.

Quasi-freistehendes Monolagengraphen (QFMLG) wird hergestellt indem, nach dem Ausbilden der $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion, Wasserstoff interkaliert wird. Dabei wird der Buffer-Layer von dem SiC-Substrat abgelöst und zu einer Graphenlage konvertiert [81, 82]. Demnach hat das so erhaltene Materialsystem kein Buffer-Layer, sondern besteht aus einer Graphenlage, welche sich auf Wasserstoff-terminiertem SiC(0001) befindet [82]. Das Raman-Spektrum einer solchen Probe ist ebenfalls in Abbildung 6.2 gezeigt. Dieses ähnelt dem von Graphen auf SiO_2 (siehe Abb. 6.1) und zeigt neben den für Graphen charakteristischen Linien keine weiteren Signale; insbesondere ist die breite Intensitätsverteilung im Bereich der D- und G-Bande, welche bei Buffer-Layer- und MLG-Proben beobachtet wird, nicht vorhanden.[2] Folglich kann aus den Beobachtungen geschlossen werden, dass die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion der SiC(0001)-Oberfläche ein eindeutig zu identifizierendes Raman-Signal zeigt.

Obwohl die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten zur Aufklärung deren Struktur war (Abschnitt 4.2), blieb bisher eine Raman-spektroskopische Untersuchung aus. Lediglich Ferralis *et al.* [139] und Schmidt *et al.* [141] veröffentlichten ein Raman-Spektrum einer Buffer-Layer-Probe (dort *zero layer* bzw. *interface layer* genannt), jedoch wurde dieses nicht bezüglich des SiC-Substrats korrigiert. Ohne einen Untergrundabzug ist aber keine Untersuchung des Raman-Spektrums möglich. Zudem wurde eine Komponente im 2D-Bereich gemessen, welche in Abbildung 6.2 im Raman-Spektrum des Buffer-Layers

[2] Die Halbwertsbreiten und Positionen der Raman-Linien von QFMLG unterscheiden sich von MLG. Auf dies wird näher in Kapitel 7 und 9 sowie im Anhang A.4 eingegangen.

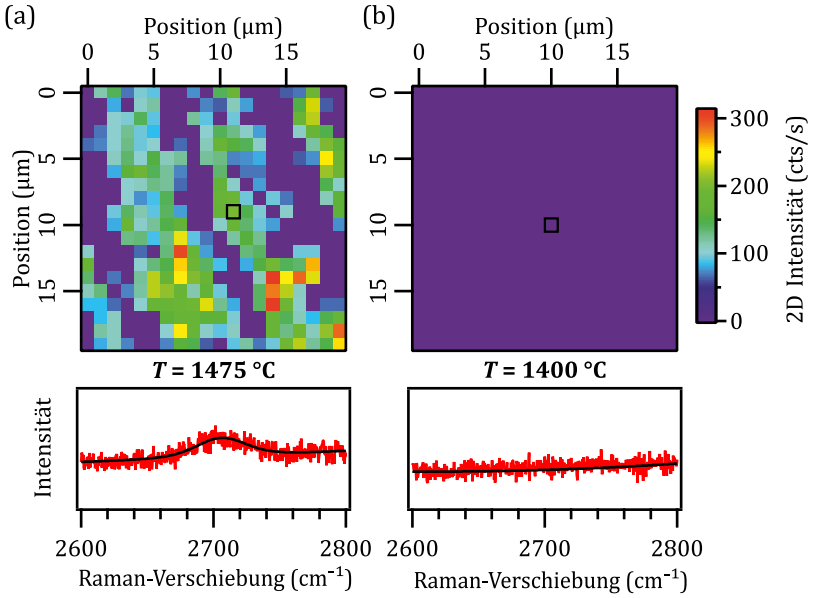

Abbildung 6.3.: 20 µm × 20 µm Abbild der Raman-Intensität der 2D-Mode zweier Buffer-Layer-Proben (Rasterweite 1 µm). (a) Wachstumstemperatur 1475 °C. (b) Wachstumstemperatur 1400 °C. Unten ist jeweils ein repräsentatives Raman-Spektrum an der durch ein Quadrat markierten Messposition gezeigt. Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm.

nicht zu erkennen ist. Um diesen Sachverhalt zu klären, ist in Abbildung 6.3 die 2D-Bandenintensität zweier $6\sqrt{3}$-Proben in einem Messbereich von 20 µm × 20 µm gezeigt. Die zwei Raman-Spektren im unteren Bildabschnitt sind jeweils an den durch schwarze Quadrate gekennzeichneten Positionen gemessen worden. Der Unterschied der beiden Proben liegt in der Wachstumstemperatur von 1400 °C beziehungsweise 1475 °C. Durch XPS-Messungen konnte in beiden Fällen die Ausbildung eines Buffer-Layers, ohne merkliches Graphenwachstum bestätigt werden (Abb. 4.11(b)).

Während in Abbildung 6.3(a) partiell Intensität im Bereich der 2D-Mode zu detektieren ist, verlaufen die zu Abbildung 6.3(b) zugehörigen Spektren

im 2D-Bereich gänzlich flach. In Abbildung 6.3(a) ist die Intensität der Komponente im 2D-Bereich in Form von vertikal verlaufenden Streifen zu erkennen. In den dazwischenliegenden Bereichen ist keine Intensität im 2D-Bereich identifizierbar. Der Abstand der Streifen entspricht typischen Terrassenbreiten des stufengebündelten SiC-Substrats (Abschnitt 4.3). Während des Graphitisierungsprozesses beginnt an den Stufenkanten sich meist eine zusätzliche Lage Kohlenstoff auszubilden [23]. Dies wird durch eine höhere Wachstumstemperatur begünstigt. Dementsprechend wird die Raman-Intensität im 2D-Bereich der Buffer-Layer-Probe durch, partiell an Stufenkanten ausgebildetes, Graphen hervorgerufen. Bei vorhandener Intensität im 2D-Bereich wird entsprechend das Raman-Signal an der Position der G-Linie leicht erhöht. Dies steht in Einklang mit der Arbeit von Goler *et al.* [83], in der in Raman-Spektren einer Buffer-Layer-Probe ebenfalls nur ein 2D-Signal an Stufenkanten berichtet wird. Durch eine Verminderung der Wachstumstemperatur lässt sich das Graphenwachstum unterdrücken, sodass wie in Abbildung 6.3(b) gezeigt, selbst über Stufenkanten hinweg kein 2D-Signal zu messen ist. Folglich ist die Raman-Intensität im 2D-Bereich, welche in der Arbeit von Ferralis *et al.* [139] sowie Schmidt *et al.* [141] im Spektrum der *zero layer*-Probe beziehungsweise in den Buffer-Layer-Bereichen berichtet wird, wohl partiell gebildetem Graphen zuzuordnen.[3]

6.2. Analyse des Raman-Spektrums des Buffer-Layers

Abbildung 6.4(a) zeigt Raman-Spektren des Buffer-Layers im Bereich von 1100 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1}, welche bei Anregungswellenlängen von 476 nm, 514 nm und 532 nm gemessen wurden. Bei höherer Raman-Verschiebung werden keine weiteren Phononenmoden beobachtet und dieser Bereich ist deshalb nicht gezeigt (Abb. 6.2). In Abbildung 6.4(a) ist zu erkennen, dass das Raman-Spektrum des Buffer-Layers drei Maxima an den Positionen bei $\sim$ 1355 cm^{-1}, $\sim$ 1495 cm^{-1} und $\sim$ 1590 cm^{-1} zeigt. Die Raman-Verschiebung des höchst- beziehungsweise des niederenergetischen Maximums

[3] Das partielle Graphenwachstum ist zudem bei den von Ferralis *et al.* [139] verwendeten, im UHV gewachsenen, Proben unvermeidlich [142].

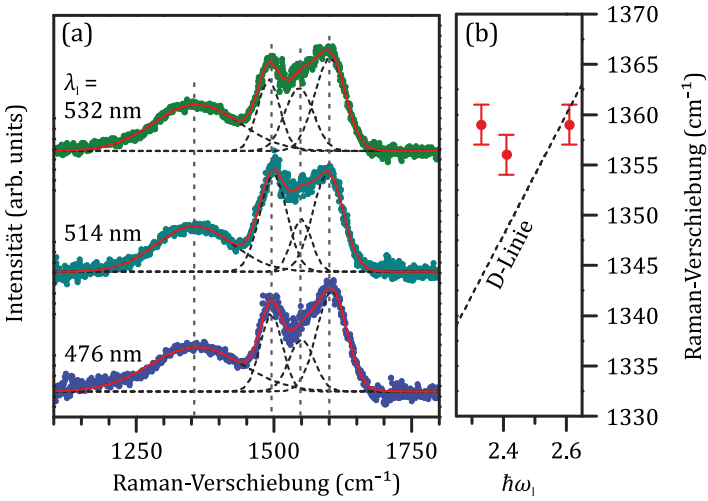

Abbildung 6.4.: (a) Raman-Spektren des Buffer-Layers bei Anregungswellenlängen von 476 nm, 514 nm und 532 nm. Die Anpassung an die Messdaten erfolgte mit vier Voigt-Komponenten. (b) Position der niederenergetischen Komponente um 1350 cm^{-1} als Funktion der Photonenenergie der Anregung.

gleicht näherungsweise der Position der G- beziehungsweise D-Linie von Graphen. Eine Komponente um ~ 1500 cm^{-1} wird nur in funktionalisiertem Graphen, neben den D- und G-Moden, beobachtet und wurde der Signatur von *trans*-Polyacetylen- (*t*-PA-)Ketten zugeordnet, welche durch das Einbringen von sp^3-Defekten entstehen [143, 144]. Dies würde in das Bild des Buffer-Layers als partiell durch sp^3-Hybridisierung kovalent an das SiC gebundene Graphenlage passen (Abschnitt 4.2). Jedoch tritt als Signatur der *t*-PA-Ketten, neben der Komponente um ~ 1500 cm^{-1}, noch eine weitere bei ~ 1150 cm^{-1} auf, welche im Spektrum des Buffer-Layers nicht zu sehen ist.

Das Raman-Spektrum des Buffer-Layers lässt sich mit vier Voigt-Komponenten anpassen (gestrichelte Linien in Abb. 6.4(a)). Abbildung 6.4(b) zeigt die Position der niederenergetischen Komponente um ~ 1355 cm^{-1} und die

der D-Linie von Graphen in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Während die D-Linie von Graphen eine Dispersion im Bereich von ~ 50 cm^{-1}/eV zeigt, verbleibt die niederenergetische Komponente des Raman-Signals des Buffer-Layers bei konstanter Raman-Verschiebung. Selbiges gilt für die weiteren drei Komponenten (vertikal gestrichelte Linien in Abb. 6.4(a)).

Auch wenn der Buffer-Layer strukturell einer Lage Graphen sehr ähnlich ist und nur durch ein Drittel der Atome kovalent an das Substrat gebunden ist, unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften erheblich. Die σ-Bindungen innerhalb der Ebene sind kaum beeinflusst, aber die kovalente Bindung zum SiC führt in der elektronischen Dispersion zu einem stark gestörten π-Band (Abschnitt 4.2). Folglich sind resonante Übergänge zwischen dem π- und π^*-Band nicht möglich und folglich ist zu erwarten, dass die mehrfach resonanten Raman-Prozesse, welche zur D- und 2D-Linie führen unterdrückt sind. Dies deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen, dass im Bereich der 2D-Bande keine Raman-Intensität beobachtet wird und durch die fehlende Dispersion der Bande um 1355 cm^{-1}, diese nicht als D-Bande identifiziert werden kann.

Wie in Abbildung 6.4(a) erkennbar ist, besteht das Raman-Spektrum des Buffer-Layers nicht aus schmalen und spektral voneinander getrennten Linien, sondern erinnert eher an eine vibronische Zustandsdichte. Daher ist ebenso das höchstgelegene Maximum im Raman-Spektrum des Buffer-Layers nicht ohne weiteres als G-Linie zu identifizieren. Es ist zu erwarten, dass die Schwingungseigenschaften in der Ebene der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion, im Vergleich zu Graphen, nicht stark geändert sind. Ein gutes Beispiel stellt hier das stark gebundene Graphen auf der Ni(111)-Oberfläche dar. Hier verursacht eine Hybridisierung der π-Bänder mit den d-Bändern des Ni [145] ebenfalls eine Störung des Dirac-Kegels sowie die Aufhebung der Kohn-Anomalie am Γ- und K-Punkt [146, 147]. Daher folgt ein flacher Verlauf der höchstgelegenen optischen Zweige am Γ- und K-Punkt der Phononendispersionsrelation, aber eine sonst dem Graphen sehr ähnliche phononische Struktur. Dies kann als Erklärung dafür dienen, dass im Raman-Spektrum der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion prinzipiell Intensität im Bereich um ~ 1600 cm^{-1} beobachtbar ist, welche die starke Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in der Ebene

widerspiegelt.

Aber weshalb sollte die phononische Zustandsdichte im Raman-Spektrum im Energiebereich der Einphononenmoden von Graphen sichtbar sein, da auf Grund der fundamentalen $q \approx 0$-Auswahlregel nur Γ-Punkt Phononen erlaubt sind? Hier kommt die große Einheitszelle der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion zu tragen, welche in etwa einer (13×13)-Superzelle von Graphen entspricht (Abschnitt 4.2). Die große Einheitszelle im Realraum führt zu einer kleinen Brillouin-Zone im reziproken Raum. In erster Näherung kann die phononische Dispersionsrelation durch Faltung der ursprünglichen Bänder in die neue kleinere Brillouin-Zone bestimmt werden. In Abbildung 6.5 ist die Methode der Zonenfaltung (engl. *zone folding*) anhand des 1D-Beispiels der zweiatomigen linearen Kette illustriert. Die grün und orange gestrichelten Linien entsprechen dem ursprünglichen akustischen und optischen Zweig. Erweitert man die Einheitszelle, werden die Bänder sukzessive in die kleinere Brillouin-Zone gefaltet. Dies ist in Abbildung 6.5 für die Erweiterung der Einheitszelle von zwei auf vier Atome (gestrichelte Linien in den Grenzen $|\pi/(2a)|$) beziehungsweise acht beinhaltete Atome (durchgezogene Linien in den Grenzen $|\pi/(4a)|$) demonstriert. Dadurch werden Bänder zum Γ-Punkt zurück gefaltet und können dort zur Raman-Streuung führen. Bei einer hinreichend großen Einheitszelle entspricht die Dichte der durch das Zonenfalten entstanden Zweige am Γ-Punkt näherungsweise der phononischen Zustandsdichte.

Bis heute wurden keine experimentellen oder theoretischen Arbeiten veröffentlicht, welche die phononische Dispersion beziehungsweise die Zustandsdichte des Buffer-Layers zeigen, um diese mit dem Raman-Spektrum vergleichen zu können. Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Ludger Wirtz[4] die phononische Zustandsdichte des Buffer-Layers berechnet. Die Berechnung der Phononendispersionsrelation ist unter Berücksichtigung der vollen $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion mit den beinhalteten 338 Kohlenstoffatomen nicht möglich. Daher wurde eine verkleinerte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Einheitszelle gewählt, welche auch bei Berechnungen der elektronischen Struktur verwendet wurde [76, 77, 148, 149].

[4] University of Luxembourg, CNRS France

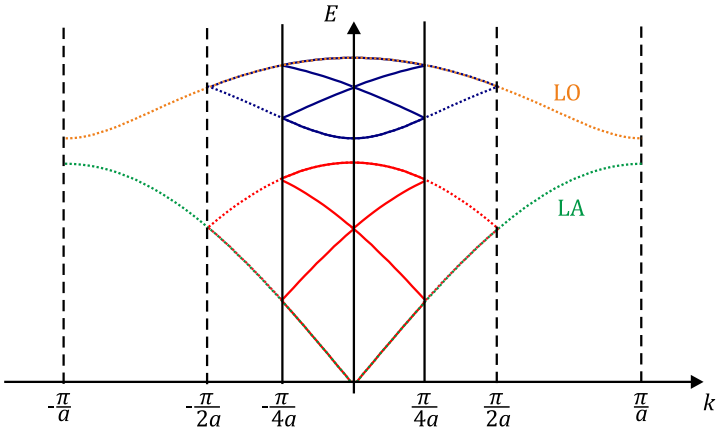

Abbildung 6.5.: Methode der Zonenfaltung am 1D-Beispiel der zweiatomigen linearen Kette mit einem longitudinal optischen (LO) und einem longitudinal akustischen (LA) Zweig.

Diese Überstruktur entspricht, unter Beachtung der Inkommensurabilität der Gitter von etwa 8 %, einer (2×2)-Einheitszelle von Graphen. Um nicht die resultierenden Phononenenergien des Buffer-Layers zu verfälschen, wurde anders wie in den Referenzen [76, 77, 148, 149] vorgegangen und nicht die (2×2)-Einheitszelle durch Änderung der Gitterkonstante des Graphens an die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Zelle von SiC angepasst, sondern das SiC-Gitter um 8 % verkleinert. Damit bleibt der reale Wert des C-C-Bindungsabstands erhalten. Abbildung 6.6 zeigt die atomare Struktur als Grundlage der Berechnungen der vibronischen Eigenschaften. Es wurden zwei SiC-Bilagen berücksichtigt und die offenen Bindungen auf der Kohlenstoff-terminierten Seite mit Wasserstoff abgesättigt (Abb. 6.6(a)). In Abbildung 6.6(b) sind vier (2×2)-Graphenzellen auf einer SiC-Bilage dargestellt, deren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Einheitszelle an die (2×2)-Zelle des Graphens angepasst wurde. Durch die Anpassung der Gitterkonstante des SiC liegt jedes vierte Kohlenstoffatom deckungsgleich an Positionen der obersten Silizium Atome des SiC und bildet eine kovalente Bindung zum Substrat

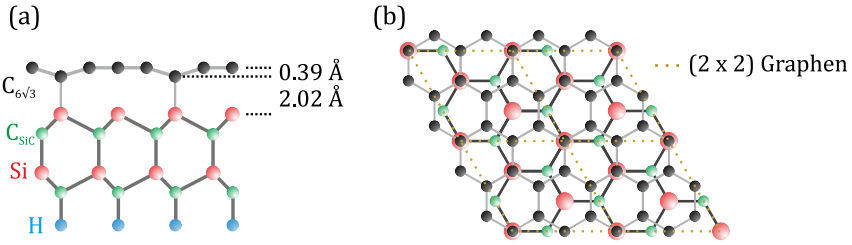

Abbildung 6.6.: Modell als Grundlage der Berechnungen. (a) Querschnitt der Oberflächenrekonstruktion. (b) Vier (2×2)-Einheitszellen von Graphen auf einer SiC-Bilage deren Gitterkonstante um 8 % verringert wurde.

aus. Die Atompositionen in der Einheitszelle wurden durch DFT-LDA-Berechnungen erhalten.

Das Ergebnis der DFPT-Berechnung der phononischen Struktur, ausgehend von der in Abbildung 6.6 gezeigten Geometrie, ist in Abbildung 6.7 dargestellt.[5] In Abbildung 6.7(a) ist die Phononendispersionsrelation im Bereich des Raman-Signals des Buffer-Layers von 1200 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} dargestellt. Die blauen Zweige resultieren aus den Berechnungen des Modells des Buffer-Layers aus Abbildung 6.6, während die gestrichelten Linien der Berechnung der (2×2)-Grapheneinheitszelle ohne Kopplung an das SiC-Substrat entspricht. Die Bindung des Buffer-Layers an das SiC verursacht erhebliche Änderungen in der Phononendispersionsrelation. Die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Buffer-Layers und den obersten Siliziumatomen des Substrats hat die Aufhebungen der metallischen Eigenschaft zur Folge; es gibt keinen Dirac-Kegel und keine Zustände um das Fermi-Niveau. Dies führt in der Phononendispersionsrelation zur Aufhebung der Kohn-Anomalie am Γ- und am K-Punkt. In Abbildung 6.7(a) verlaufen die ursprünglich durch die Kohn-Anomalie zu niedrigeren Energien abgesenkten Zweige (rot gekennzeichnet) nun flach.

Die Aufhebung der Kohn-Anomalie wird durch HREELS[6]-Messungen an

[5] Details zu den Berechnungen sind der Referenz [150] zu entnehmen.

[6] Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie – engl. ***h**igh **r**esolution **e**lectron **e**nergy **l**oss **s**pectroscopy*)

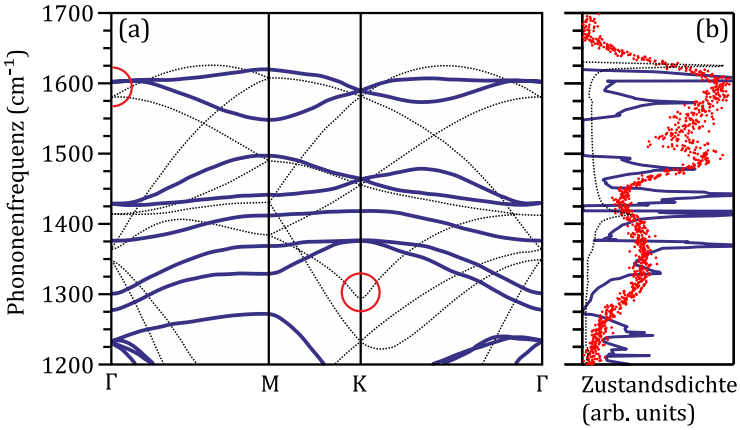

Abbildung 6.7.: Ergebnisse der Berechnung des Modells aus Abbildung 6.6. (a) Phononendispersionsrelation des Buffer-Layers (blaue Zweige) und entsprechendes Ergebnis für die (2×2)-Einheitszelle einer freistehenden Graphenlage. (b) Vergleich der phononischen Zustandsdichte entsprechen den Systemen aus (a) mit dem Raman-Spektrum des Buffer-Layers (Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm).

der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion von 6H-SiC(0001) bestätigt, welche im Rahmen der Masterarbeit von Stefan Fryska [151] durchgeführt wurden. Abbildung 6.8 vergleicht die HREELS-Messungen des TO- und LO-Phononenzweigs (Punkte) mit Berechnungen für Graphen auf der Ni(111)-Oberfläche von Allard et al. [147] (gestrichelte Linien). Die Daten werden durch die Berechnungen von Graphen auf Ni(111) gut beschrieben, was die zuvor getroffene Annahme der Ähnlichkeit dieser beiden Systeme bestätigt. Der TO-Zweig zeigt keine Dispersion um den K-Punkt und der LO-Zweig verläuft gänzlich flach in der Umgebung des Γ-Punkts. Die Ergebnisse der HREELS-Messungen werfen die Frage auf, weshalb in Abbildung 6.8 keine zusätzlichen, zum Beispiel durch Zonenfaltung entstandenen, Zweige vorhanden sind. Diesbezüglich muss angemerkt werden, dass die Auswertung der HREELS-Spektren sehr komplex und Moden niedriger Intensität sich nur schwer identifizieren lassen. Tatsächlich kann in den HREELS-

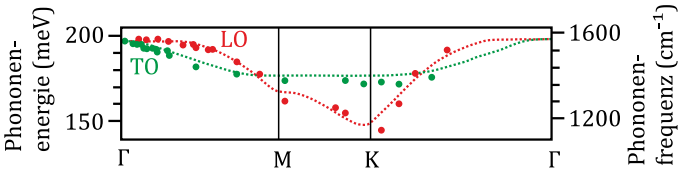

Abbildung 6.8.: HREELS-Messungen des TO- und LO-Zweigs des Buffer-Layers (Punkte) und berechnete Dispersion für Graphen auf Ni(111) (gestrichelte Linien) [147]. Die HREELS-Messungen sind der Masterarbeit von Stefan Fryska [151] entnommen.

Spektren im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} Intensität gemessen werden, welche sich Streuverlusten durch Bandfaltung zuordnen lässt [151].

Ein weiteres Merkmal der berechneten phononischen Dispersionsrelation des Buffer-Layers ist der generell flache Verlauf der Bänder, welcher eine stark strukturierte Zustandsdichte zur Folge hat (blaue Linie in Abb. 6.7(b)). Zum Vergleich ist in Abbildung 6.7(b) die berechnete phononische Zustandsdichte der isolierten Graphenlage gezeigt (gestrichelte Linie). Nebst Maxima bei 1620 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} ist der Verlauf sehr unstrukturiert. Abbildung 6.7(b) vergleicht die berechnete phononische Zustandsdichte des Buffer-Layers mit dem gemessenen Raman-Spektrum (rote Punkte). Auch wenn die Zustandsdichte das Raman-Spektrum nicht exakt widerspiegelt, lassen sich hier Gemeinsamkeiten erkennen. Die Positionen der Bandlücken in der berechneten Zustandsdichte des Buffer-Layers liegen an Positionen an denen im Raman-Spektrum ein Minimum zu erkennen ist. Durch den flachen Verlauf des höchstgelegenen Phononenzweigs um den Γ-Punkt ist das entsprechende Maximum in der Zustandsdichte zu niedrigerer Phononenenergien verschoben und fällt mit dem Intensitätsmaximum im Raman-Spektrum um 1590 cm^{-1} zusammen. Im Vergleich zur Zustandsdichte des freistehenden Graphens, zeigen die Berechnungen für den Buffer-Layer, in qualitativer Übereinstimmung mit dem Raman-Spektrum der $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion, merkliche Intensität im Bereich der beobachteten Bande um $\sim$ 1355 cm^{-1}.

6.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion von SiC(0001) Intensität im Raman-Spektrum in Form einer breiten Verteilung mit drei Maxima im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} zeigt. Folglich sind die Signaturen des Buffer-Layers im Raman-Spektrum von MLG im D- sowie G-Linienbereich zu berücksichtigen. In dem in Abbildung 6.1 gezeigten Differenz-Raman-Spektrum von MLG ist zum Beispiel nur die scharfe und wenig intensive Komponente bei ~ 1360 cm^{-1}, welche der breiten Intensitätsverteilung des Buffer-Layers überlagert ist, der defektinduzierten D-Linie der Graphenlage zuzuordnen. Die Rehybridisierung der π-Bänder durch die kovalente Bindung des Buffer-Layers an das SiC-Substrat führt zu der Aufhebung der Kohn-Anomalie am Γ- und K-Punkt und weiteren merklichen Änderungen in der phononischen Struktur, welche eine qualitative Erklärung des beobachteten Raman-Spektrums als Abbild der phononischen Zustandsdichte ermöglichen.

KAPITEL 7

Verspannung von Graphen auf SiC(0001)

7.1. Einleitung und Motivation

Bei der phononischen Raman-Streuung werden Energien von Gitterschwingungen gemessen. Diese reagieren empfindlich auf Änderungen von Bindungsverhältnissen, welche zum Beispiel durch mechanische Verspannungen beeinflusst werden können. Eine Zugspannung im Kristall hat für gewöhnlich eine Erniedrigung der Phononenenergie zur Folge, wohingegen eine kompressive Verspannung zu einer Erhöhung führt [152]. Die Beziehung zwischen der Änderung der Phononenfrequenz mit der Verspannung erfolgt über den Grüneisen Parameter γ. Dieser ist in der allgemeinen Form durch

$$\gamma(\mathbf{q}, s; \epsilon_{\mathrm{i}}) = -\frac{1}{\omega^0(\mathbf{q}, s)} \frac{\partial \omega(\mathbf{q}, s; \epsilon_{\mathrm{i}})}{\partial \epsilon_{\mathrm{i}}} \tag{7.1}$$

definiert [152]. Dabei bezeichnet s den Phononenzweig, $\mathbf{q}$ den Impuls des entsprechenden Phonons und ω^0 die Phononenfrequenz im unverspannten Zustand. Der Verspannungszustand wird durch ϵ_{i} definiert, wobei der Index i die Geometrie der Einheitszelle berücksichtigt. Die Raman-Spektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden um über Änderungen von Phononenfrequenzen den Verspannungszustand von Kristallen zu messen. Im Fall von Graphen reagiert die 2D-Mode äußerst empfindlich auf Verspannungen. Bei einer spektralen Auflösung von beispielsweise 1 cm^{-1} lassen sich Änderungen der Gitterkonstante $|\Delta a/a|$, im Fall biaxialer Verspannung, von unter 0.01 % auflösen [30, 153].

Die Änderung der Phononenenergie der G- und 2D-Linie im Raman-Spektrum von Graphen unter Verspannung wurde in vielen Arbeiten an exfoliierten Proben untersucht. Allgemein muss zwischen uni- und biaxialer Verspannung unterschieden werden, wobei die Aufprägung einer biaxialen Verspannung im Experiment weitaus schwieriger zu bewerkstelligen ist. Um eine biaxiale Verspannung kontrolliert zu erzeugen ist es möglich exfoliiertes Graphen auf ein piezoelektrisches Substrat aufzubringen [154, 155] oder in einer Diamantstempelzelle (engl. *diamond anvil cell*) hydrostatischem Druck auszusetzen [156–158]. In der Arbeit von Metzger *et al.* [159] wurde eine Verspannung erzeugt, indem Graphen über in ein SiO_2-Substrat eingebrachte Vertiefungen gelegt wurde. Durch die Adhäsion der Graphenlage an das Substrat entsteht eine biaxiale Streckung der Graphenlage. Zabel *et al.* [160] untersuchten Einschlüsse zwischen exfoliiertem Graphen und SiO_2-Substrat welche Blasen bilden.[1] Die Adhäsion des Graphens an das Substrat um den Einschluss herum verursacht in Analogie zur Arbeit von Metzger *et al.* [159] eine biaxiale Streckung.

In den oben genannten Arbeiten wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Verspannung und der Verschiebung der Raman-Linien des Graphens festgestellt. Bei kompressiver Verspannung erhöhen sich die Phononenenergien, wohingegen bei einer Zugspannung eine Erniedrigung erfolgt. Für eine biaxiale Verspannung der Graphenlage ist der Grüneisenparameter γ nach Gleichung 7.1 durch

$$\gamma = -\frac{1}{2\omega^0}\frac{\partial\omega}{\partial\epsilon} \tag{7.2}$$

definiert. Für die longitudinale ($\epsilon_\parallel$) beziehungsweise transversale ($\epsilon_\perp$) Komponente der Verspannung gilt $\epsilon = \epsilon_\perp = \epsilon_\parallel$ [30].

Die Resultate der oben zitierten experimentellen Arbeiten, bezüglich der Änderung der Raman-Verschiebung der G- und 2D-Mode unter biaxialer Verspannung, sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Zunächst fällt auf, dass die erzielten Ergebnisse eine große Diskrepanz aufweisen. Die Änderung der Raman-Verschiebung mit der Verspannung $\partial\omega/\partial\epsilon$ beziehungsweise der

[1] Der Ursprung der Blasen wurde noch nicht untersucht. Vermutlich handelt es sich um Einschlüsse von Luft oder Kohlenwasserstoffen [161].

Tabelle 7.1.: Werte für $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$, $\partial\omega/\partial\epsilon$ ($cm^{-1}/\%$), Grüneisenparameter der G- und 2D-Mode γ_G bzw. γ_{2D} und die verwendete Anregungswellenlänge λ_l (nm) bei biaxialer Verspannung.

Referenz	$\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}$	$\frac{\partial\omega_G}{\partial\epsilon}$ (γ_G)	$\frac{\partial\omega_{2D}}{\partial\epsilon}$ (γ_{2D})	λ_l
Ding *et al.* [154][a]	2.8	-57.3 (1.8)	-160.3 (2.98)	532
Metzger *et al.* [159]	2.6	-77 (2.4)	-203 (3.8)	632.8
Nicolle *et al.* [157]	2.8	–	–	–
Speck *et al.* [82][b]	2.1	-55 (1.7)	-113 (2.1)	514.5
Zabel *et al.* [160]	2.5	-57 (1.8)	-140 (2.6)	488
Jie *et al.* [155]	2.3	–	–	488
Filintoglou *et al.* [158]	2-2.3	-66.4 (2.1)	–	514.5

[a]Die Verspannung wurde in diesem Experiment nicht direkt bestimmt, sondern unter der Annahme von $\gamma_G = 1.8$ kalibriert.

[b]Diese Arbeit kombiniert die Ergebnisse von Hanfland *et al.* [162] und Proctor *et al.* [156].

Grüneisenparameter γ ist stark davon abhängig ob die Verspannung ϵ im Experiment korrekt bestimmt wurde. Unabhängig davon ist das Verhältnis $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ der Verschiebung der 2D- und G-Linie. In Tabelle 7.1 ist zu erkennen, dass jedoch dieser Wert zwischen 2 und 2.8 variiert. Einzig für die Verschiebung der G-Bande finden sich vergleichbare Werte, welche in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen sind.[2] Nur die Arbeit von Metzger *et al.* [159] berichtet deutlich höhere Werte für die Grüneisenparameter. Offen bleibt, wodurch die große Streuung der Änderung der Raman-Verschiebung der 2D-Linie $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon$ und somit auch die Variation von $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ begründet ist.

Im Vergleich zu einer biaxialen Verspannung sind uniaxiale Verspannungen im Experiment leichter zu realisieren, indem exfoliiertes Graphen auf ein flexibles Substrat aufgebracht wird. Durch Biegen des Substrats wird eine kompressive Verspannung oder eine Streckung der Graphenlage erzeugt. Ersteres führt wiederum zu einer Erhöhung und Letzteres zu einer Erniedrigung der Phononenenergien. Durch die Asymmetrie in der Längenänderung

[2]Mohiuddin *et al.* [30] $\gamma_G = 1.8$, Chen *et al.* [163] $\gamma_G = 1.86$,

kann eine Aufspaltung von Phononenmoden beobachtet werden. Während die 2D-Mode unter uniaxialer-Verspannung teils keine Aufspaltung zeigt, ist die Aufspaltung der G-Linie, zumindest bei dem Erreichen höherer Verspannungswerte, immer zu beobachten (Tabelle 7.2). Dabei setzt sich die Änderung der Raman-Verschiebung der G-Mode ($\Delta\omega_{\mathrm{G}^{\pm}}$) aus einem hydrostatischen Verspannungsanteil ($\Delta\omega_{\mathrm{G}}^{\mathrm{h}}$) und der Scherspannung ($\Delta\omega_{\mathrm{G}}^{\mathrm{s}}$) zusammen [30]:

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{\mathrm{G}^{\pm}} &= \Delta\omega_{\mathrm{G}}^{\mathrm{h}} \pm \frac{1}{2}\Delta\omega_{\mathrm{G}}^{\mathrm{s}} \\ &= -\omega_{\mathrm{G}}^{0}\gamma_{\mathrm{G}}(\epsilon_{\parallel}+\epsilon_{\perp}) \pm \frac{1}{2}\omega_{\mathrm{G}}^{0}\beta_{\mathrm{G}}(\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp}) \,, \end{aligned} \tag{7.3}$$

β_{G} bezeichnet das Scherdeformationspotential. Das + beziehungsweise − Zeichen bezieht sich auf die Komponente $\omega_{\mathrm{G}^{+}}$ beziehungsweise $\omega_{\mathrm{G}^{-}}$ der aufgespaltenen G-Mode. Im Experiment muss beachtet werden, dass die transversale und longitudinale Komponente der Verspannung des Graphens, $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$, über die Poissonzahl ν des Substrats ($\epsilon = \epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp} = -\nu \cdot \epsilon_{\parallel}$) verknüpft sind.[3]

Für die 2D-Linie ist der Fall uniaxialer Verspannung komplexer. Neben der Änderung der Phononenenergien werden durch die anisotrope Ausdehnung der Graphenlage auch die relativen Positionen der K-Punkte zueinander geändert. Im *intervalley*-Raman-Prozess der 2D-Mode, welcher resonant zwischen zwei benachbarten K-Punkten abläuft, kann dies zur Auswahl von Phononen mit unterschiedlichem Impuls und somit zur Aufspaltung der 2D-Mode führen [125, 126, 164].

In Tabelle 7.2 sind Literaturwerte für die Verschiebung der G^{+}- und G^{-}-Komponente bei uniaxialer Verspannung angegeben. Aufgrund der Abhängigkeit der Aufspaltung der 2D-Linie von der Ausrichtung der Verspannung zum Graphengitter sowie der Anregungswellenlänge ist ein Vergleich der Werte für $\partial\omega_{\mathrm{2D}}/\partial\epsilon$ nur schwer möglich und daher sind diese in Tabelle 7.2 nicht angegeben [125, 126, 164]. Einzig in den Arbeiten von Mohiuddin *et al.* [30], Tsoukleri *et al.* [168] und Frank *et al.* [166] in denen keine Aufspaltung beobachtet wird, finden sich vergleichbare Werte von

[3] Unter der Annahme, dass die Graphenlage den Längenänderungen des Substrats folgt.

Tabelle 7.2.: Werte für $\partial\omega_{\mathrm{G}}/\partial\epsilon$ ($\mathrm{cm}^{-1}/\%$), Grüneisenparameter γ_G, Scherdeformationspotential β_{G} und die verwendete Anregungswellenlänge λ_{l} (nm) bei uniaxialer Verspannung.

Referenz	$\frac{\partial\omega_{\mathrm{G}^+}}{\partial\epsilon}$	$\frac{\partial\omega_{\mathrm{G}^-}}{\partial\epsilon}$	γ_{G}, β_{G}	λ_{l}
Ni *et al.* [137]	−14.2	–	–	532
Huang *et al.* [165]	−5.6	−12.5	0.69, 0.38	532
Mohiuddin *et al.* [30]	−10.8	−31.7	1.99, 0.99	514
Frank *et al.* [166]	−10.1	−33.1	–	785
Frank *et al.* [164]	−9.6	−31.4	–	785
Yoon *et al.* [167]	−14.5	−33.4	2.2, 0.93	514.5

$\partial\omega_{\mathrm{2D}}/\partial\epsilon \approx -60\ \mathrm{cm}^{-1}/\%$. Auch sind in Tabelle 7.2 Streuungen der Messergebnisse zu erkennen. Ni *et al.* [137] beobachteten keine Aufspaltung der G-Linie, weshalb nur ein Wert für $\partial\omega_{\mathrm{G}}/\partial\epsilon$ angegeben ist. Huang *et al.* [165] konnten eine Aufspaltung der G-Mode feststellen, bestimmten jedoch um einen Faktor zwei beziehungsweise drei niedrigere Werte für die Änderung der Raman-Verschiebung bei einer Verspannungsänderung als Mohiuddin *et al.* [30]. Weitere Arbeiten bestätigen die Messwerte von Mohiuddin *et al.* [30] bezüglich der Abhängigkeit der G-Mode von einer uniaxialen Verspannung, welche auch durch Berechnungen bekräftigt werden [169, 170]. Folglich ist anzunehmen, dass die Haftung der Graphenlage an dem Substrat in den ersten Arbeiten nicht ideal war beziehungsweise falsche Verspannungswerte angenommen wurden (Referenzen [137, 165, 171]).

Die Zusammenstellung der Literaturwerte in Tabelle 7.1 und 7.2 legt nahe, dass eine absolute Bestimmung der Verspannung einer Graphenlage mittels Raman-Spektroskopie nicht leicht zu realisieren ist. Unter biaxialer Verspannung weisen die Werte für $\partial\omega_{\mathrm{2D}}/\partial\epsilon$ große Diskrepanzen untereinander auf. Lediglich für die G-Mode wurde ein repräsentativer Wert von $\gamma_{\mathrm{G}} \approx 1.8$ ermittelt, der einer Änderung der Raman-Verschiebung durch Verspannung von etwa $-55\ \mathrm{cm}^{-1}/\%$ entspricht. Jedoch reagiert die G-Mode weniger stark auf die Verspannung als die 2D-Mode und zeigt zudem ein empfindlicheres Verhalten auf Variationen der Ladungsträgerkonzentration [31, 33, 135].

Ebenfalls können bei uniaxialen Verspannungen repräsentative Werte

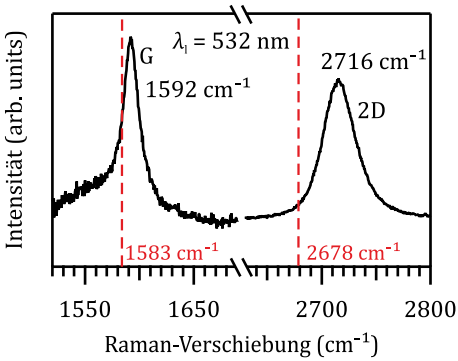

Abbildung 7.1: Erhöhte Werte für die Raman-Verschiebung der G- und 2D-Linie von MLG (Wachstum bei 1650 °C in Argon). Die gestrichelten Linien markieren die Positionen von neutralem, unverspanntem Graphen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_l = 532$ nm.

für die Verschiebung und Aufspaltung der G-Linie gefunden werden. Hierbei muss jedoch die Anisotropie der Verspannung in paralleler $\epsilon_{\parallel}$ und senkrechter $\epsilon_{\perp}$ Richtung beachtet werden.

7.2. Verspannung von MLG

Abbildung 7.1 zeigt ein Differenz-Raman-Spektrum von MLG im Spektralbereich der G- und 2D-Linie. Die vertikal gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der G- und 2D-Linie, wie sie für elektrisch neutrales und unverspanntes Graphen zu erwarten sind.[4] Für die Position der G-Linie wurde als Referenz Graphit gewählt, da somit Ladungsneutralität gewährleistet ist [153]. Die 2D-Mode von Graphit kann aufgrund der elektronischen Bandstruktur nicht durch eine einzelne Komponente beschrieben werden. Unter der Annahme, dass von HOPG exfoliiertes Graphen frei von Verspannungen ist und zudem der Einfluss der geringen Dotierung auf die 2D-Linie vernachlässigbar ist [33], kann die Position der 2D-Linie von exfoliiertem Graphen als Referenz herangezogen werden [124]. In Abbildung 7.1 sind die Raman-Linien von MLG im Vergleich zur G-Linie von Graphit beziehungsweise der 2D-Linie von exfoliiertem Graphen jeweils zu höheren

[4] Zu beachten ist, dass die Position der 2D-Linie von der Anregungswellenlänge λ_l abhängig ist. Der asymmetrische Untergrund im Bereich der G-Mode ist dem Raman-Signal des Buffer-Layers zuzuschreiben.

Wellenzahlen verschoben ($\Delta\omega_G = 9\ cm^{-1}$, $\Delta\omega_{2D} = 38\ cm^{-1}$).

Ni *et al.* [137] führten diese Verschiebung auf eine biaxiale, kompressive Verspannung durch eine Gitteranpassung der Graphenlage an die Oberflächenrekonstruktion der SiC(0001)-Oberfläche zurück. Mittlerweile ist die Struktur des Buffer-Layers bekannt und die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Einheitszelle ist quasi-kommensurabel zur (13×13)-Superzelle von Graphen. Mit $a_{SiC} = 3.081$ Å und $a_{Graphen} = 2.461$ Å beträgt die Inkommensurabilität $6\sqrt{3} \cdot (a_{SiC}) - 13 \cdot a_{Graphen} = 0.026$ Å [61]. Dies entspricht einer leichten Streckung von $\Delta a/a = 0.08$ % beziehungsweise einer Verschiebung der G-Linie von etwa 5 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen.

Ferralis *et al.* [139] und Röhrl *et al.* [138] präsentierten die bis heute akzeptierte Theorie, dass eine biaxiale, kompressive Verspannung beim Abkühlen nach dem Wachstum durch Unterschiede in den thermischen Expansionskoeffizienten von Graphen und SiC induziert wird. Bei Wachstumstemperaturen im Bereich von 1200 °C bis 1300 °C im UHV, wurde die so induzierte Verspannung in beiden Arbeiten auf etwa −0.8 % geschätzt. Mit $\gamma_G = 1.8$ und $\omega_G^0 \approx 1583\ cm^{-1}$ folgt hieraus nach Gleichung 7.2 eine G-Bandenverschiebung von 46 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Bei einer, in der Arbeit von Röhrl *et al.* [138], beobachteten Verschiebung im Bereich von $\Delta\omega_G = 22\ cm^{-1}$ oder auch nur $\Delta\omega_G = 9\ cm^{-1}$ in Abbildung 7.1 muss davon ausgegangen werden, dass die Verspannung beim Abkühlen auch teilweise abgebaut werden kann.

Anzumerken ist, dass die Ladungsträgerkonzentration im Graphen die Position der 2D-Linie und vor allem die der G-Linie beeinflusst [33]. Die Ladungsträgerkonzentration von MLG variiert jedoch nur schwach und liegt bei $\sim 1 \times 10^{13}\ cm^{-2}$ (n-Dotierung) [23, 172]. Dies bewirkt ebenfalls eine Verschiebung der G-Linie von $\sim 7\ cm^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen [33, 138]. Die Position der 2D-Linie bleibt im Bereich der n-Dotierung durch eine Ladungsträgerkonzentration von $1 \times 10^{13}\ cm^{-2}$ weitgehend unbeeinflusst [33, 138]. Folglich können solche großen Verschiebungen der Raman-Linien ($\Delta\omega_{2D} = 38\ cm^{-1}$ in Abbildung 7.1 bzw. $\Delta\omega_{2D} = 64\ cm^{-1}$ in der Arbeit von Röhrl *et al.* [138]) nicht durch Effekte der Dotierung erklärt werden.

Mit dem Graphenwachstum in Argon bei Atmosphärendruck wurde die Wachstumstemperatur, um eine Monolage zu erhalten, in den Bereich von ∼

1650 °C gebracht [23]. Damit wurden weder die Ladungsträgerkonzentration verändert [23], noch eine Verschiebung der Position der Raman-Linien zu höheren Wellenzahlen festgestellt. In der Arbeit von Emtsev *et al.* [23] werden Raman-Spektren von Graphen, welches in Argon beziehungsweise im UHV gewachsen wurde miteinander verglichen. Trotz unterschiedlicher Wachstumstemperatur liegen die G- und 2D-Linien jeweils an ähnlichen Positionen und dabei in beiden Fällen deutlich niedriger als für im UHV gewachsenes Graphen in der Arbeit von Röhrl *et al.* [138] berichtet wurde. Ebenfalls liegen die Raman-Linien der in Argon gewachsen MLG-Probe in Abbildung 7.1 deutlich niedriger als in der Arbeit von Röhrl *et al.* [138] für UHV-Wachstum berichtet.

Die große Streuung der Positionen der Raman-Linien von Graphen deutet auf erhebliche Variationen der Verspannungswerte hin, welche nicht durch unterschiedliche Prozesstemperaturen hervorgerufen werden. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, werden nachfolgend die Positionen der G- und 2D-Linien von zahlreichen MLG-Proben analysiert. In Abbildung 7.2(a) ist die Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition zweier verschiedener Datensätze aufgetragen. Kreise entsprechen in einer Argonatmosphäre gewachsenen MLG-Proben und durch Kreuze sind Messungen an Proben gekennzeichnet, welche unter Zugabe einer kleinen Menge Silan gewachsen wurden (Abschnitt 4.3). Weiterhin sind die in den Arbeiten von Röhrl *et al.* [138] und Emtsev *et al.* [23] berichteten Positionen der im UHV und Argon gewachsenen MLG-Proben hinzugefügt (blaue Punkte). Für das Wachstum der MLG-Proben unter Zugabe von Silan, wurde ein Argon-Silan-Gasgemisch (0.1 % SiH_4 in Argon) bei einem geringen Fluss von 0.01 slm dem Argonprozessgas hinzugeführt [100]. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, bewirkt der erhöhte Siliziumpartialdruck eine Verringerung der Sublimationsrate von Silizium. Demnach setzt das Graphenwachstum erst bei einer erhöhten Temperatur ein. Um nun eine mittlere Bedeckung von einer Monolage Graphen zu erhalten wurde die Wachstumstemperatur von 1675 °C auf 1800 °C erhöht.

Abbildung 7.2(a) zeigt eine große Streuung der Positionen der Raman-Linien. Die G-Linienposition variiert zwischen 1584 cm^{-1} und 1612 cm^{-1}, während die Position der 2D-Mode in einem größeren Bereich zwischen

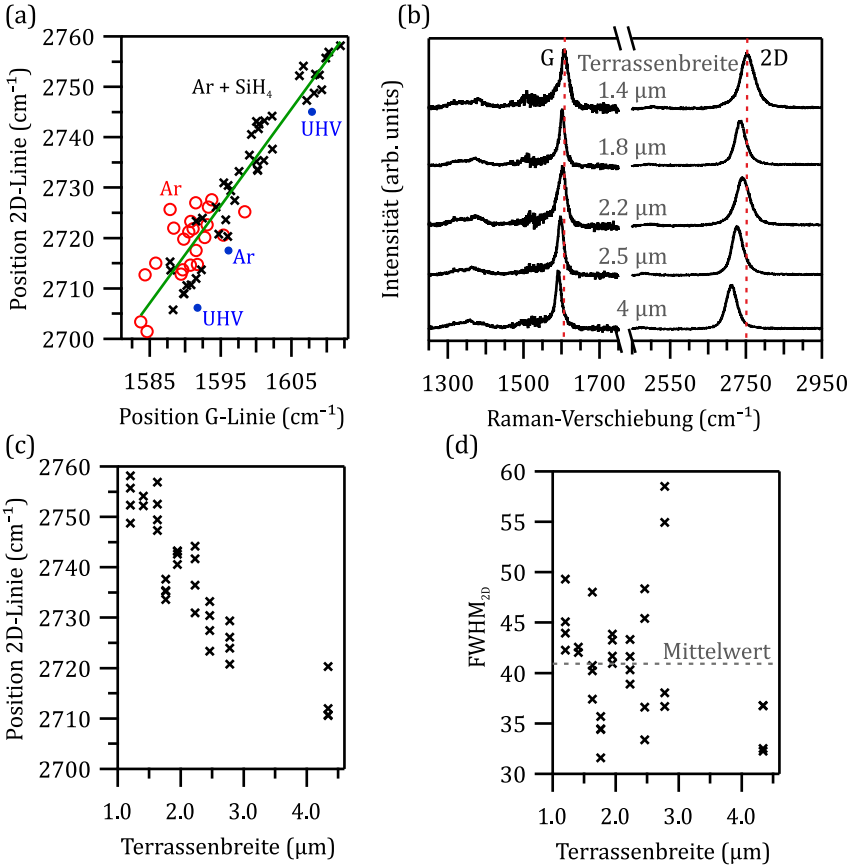

Abbildung 7.2.: (a) Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition von MLG (Kreise: Wachstum in Argon, Kreuze: Wachstum unter Zugabe von SiH_4, Punkte: Daten von Röhrl *et al.* [138] und Emtsev *et al.* [23]). Die grüne Gerade mit einer Steigung von ~ 2 wurde durch Anpassung an die Messwerte erhalten. (b) Raman-Spektren bei verschiedenen Terrassenbreiten. Position (c) und Halbwertsbreite (d) der 2D-Linie in Abhängigkeit der mittleren Terrassenbreite. (Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm)

2702 cm^{-1} und 2758 cm^{-1} liegt. In der Auftragung der Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition folgen die Datenpunkte einem linearen Trend mit einer Steigung von $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G = 2 \pm 0.1$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Verhältnis $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ von Graphen unter hydrostatischem Druck (siehe Tabelle 7.1), sodass wachstumsinduzierte mechanische Verspannungen als Ursache des gemessenen Trends in Abbildung 7.2(a) gesehen werden können. Einen Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf den beobachteten Trend von $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G = 2 \pm 0.1$ ist zu vernachlässigen, da einerseits die Variation der Raman-Verschiebung viel zu groß ist (z.B. $\Delta\omega_{2D} \approx 60$ cm^{-1} in Abb. 7.2(a)) und zudem Graphen auf dem Buffer-Layer keine großen Abweichungen von der intrinsischen Elektronenkonzentration von $\sim 1 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} zeigt.

Aber wodurch werden diese Variationen der Verspannung von epitaktischem Graphen auf SiC hervorgerufen? Die große Streuung innerhalb der beiden Datensätze deutet an, dass die Wachstumstemperatur (Kreise: $\sim 1650\,°C$, Kreuze: $\sim 1800\,°C$) nicht als primäre Ursache herangezogen werden kann. Ein möglicher Ansatzpunkt ist die Morphologie der SiC-Oberfläche, welche keine perfekt ebene Fläche darstellt, sondern aus Terrassen und Stufenkanten besteht, wobei letztere auch Wachstumszentren des Graphens darstellen. Folglich ist zu prüfen, ob eine Korrelation zwischen der Verspannung und der Oberflächenmorphologie des SiC besteht.

In der Literatur finden sich wenige Arbeiten, welche Rückschlüsse auf diesen Sachverhalt erlauben. Die Arbeit von Robinson *et al.* [173] zeigt AFM- und Raman-Mikroskopieaufnahmen von Graphen auf 6H-SiC(0001), welches im UHV gezüchtet wurde. Zwar ist die mittels AFM gemessene Topographie im Raman-Bild der 2D-Linienposition erkennbar, doch lassen sich keine klaren Korrelationen feststellen. Dies mag auf die geringe strukturelle Qualität und Homogenität der im UHV gezüchteten Proben zurückzuführen sein, welche sich durch extreme Änderungen in der 2D-Position von über 60 cm^{-1} auf einer Längenskala von nur wenigen µm manifestiert. In der Arbeit von Schmidt *et al.* [141] wurden Raman- und AFM-Bilder von Graphen auf 6H-SiC(0001) (MLG) verglichen. Im AFM-Phasenbild sind jedoch geradlinige Strukturen zu erkennen, welche auf Politurschäden hinweisen

und nicht charakteristisch für Graphen auf SiC(0001) sind.[5] Gerade an diesen Strukturen werden die größten Variationen der Verspannungswerte beobachtet.

Die in Abbildung 7.2(a) gezeigten Daten der unter Zugabe von Silan gewachsenen MLG-Proben, sind an Positionen unterschiedlicher Terrassenbreite aufgenommen worden. Zur Bestimmung der Terrassenbreite wurden die Proben zuvor mittels AFM untersucht.[6] In Abbildung 7.2(b) sind exemplarisch Raman-Spektren an Messpositionen unterschiedlicher Terrassenbreite nach Abzug des SiC-Signals gezeigt. Anhand der 2D-Linie ist zu erkennen, dass mit zunehmender Terrassenbreite die Raman-Linien zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 7.2(c) die Position der 2D-Linie ausgewertet und als Funktion der Terrassenbreite aufgetragen. Da in Abbildung 7.2(a) die Datenpunkte auf einer Geraden liegen, welche die Verspannungsabhängigkeit repräsentiert, kann rückgeschlossen werden, dass die mittlere Verspannung der Graphenlage als Funktion der Terrassenbreite abnimmt. Neben der Verschiebung der Raman-Linien können in Abbildung 7.2(b) keine weiteren systematischen Trends wie beispielsweise eine Verbreiterung der Moden festgestellt werden. Hierfür zeigt Abbildung 7.2(d) die Halbwertsbreite der 2D-Mode als Funktion der Terrassenbreite. Typisch für MLG liegt der Großteil der Halbwertsbreiten der 2D-Mode im Bereich zwischen 35 cm^{-1} und 45 cm^{-1}. Auch zeigt sich keine Korrelation der Verspannung mit der Qualität des Graphens, da in Abbildung 7.2(b) keine Änderungen der spektralen Zusammensetzung des Raman-Signals im Bereich der D-Bande festgestellt werden.

Es kann festgehalten werden, dass mit einer größeren Terrassenbreite des SiC-Substrats auch eine geringere mittlere Verspannung des Graphens einhergeht. Die Breite der Terrassen wird teils durch die Ausprägung des

[5] Leider ist es durch ungünstige Darstellung der AFM-Topographie nicht möglich eventuelle Polituschäden erkennen zu können. An den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewachsenen Proben konnten solche Strukturen nur beobachtet werden, wenn Polituschäden beim Wasserstoffätzen nicht vollständig entfernt wurden.

[6] Die mittlere Terrassenbreite, welche vom Fehlwinkel des SiC-Substrats abhängig ist, ändert sich nur langsam auf der Probe. Eine Anfahrtsgenauigkeit von $\sim 100\,\mu m$ ist ausreichend, um repräsentative Postionen für die Raman-Messungen anzufahren.

Stufenbündeln beim Wachstum, jedoch hauptsächlich durch den Fehlwinkel des SiC-Substrats bestimmt. Dieser lässt sich im Wachstumsprozess nicht kontrollieren und ist durch die Politur des Wafers festgelegt. Die in Abbildung 7.2(c) zu erkennende Variation der 2D-Linienposition von ~ 50 cm^{-1} deutet auf erhebliche Variationen der Verspannungswerte hin. Da die unter Zugabe von Silan gezüchteten Proben bei gleicher Temperatur (1800 °C) prozessiert wurden bedeutet dies, dass die Verspannung nicht primär von der Wachstumstemperatur bestimmt wird. Lediglich die im mittel höheren Werte der 2D- und G-Linienposition (im Vergleich zu den in Argon gewachsenen Proben) könnten von einem Einfluss der Wachstumstemperatur herrühren.

Ein Indiz für eine uniaxiale Natur der Verspannung, welche sich in einer Aufspaltung der G-Mode beziehungsweise einer systematischen Verbreiterung der Raman-Linien manifestieren würde, kann in den Raman-Spektren nicht gefunden werden (Abb. 7.2(b) und (d)). Auch falls eine vorliegende Aufspaltung der G-Linie nicht aufgelöst werden kann, liegt der Wert für $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ von ~ 2 eher in einem Bereich, welcher für eine biaxiale Verspannung spricht (Tabelle 7.1). Legt man den mittleren Wert der Verschiebung der G^+- und G^--Komponente unter uniaxialer Verspannung nach Mohiuddin *et al.* [30] zu Grunde ($\partial\omega_G/\partial\epsilon \approx -20$ cm^{-1}/% – Tabelle 7.2), würde das Verhältnis $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ mit einer Verschiebung der 2D-Linie unter Verspannung von $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon \approx -60$ cm^{-1}/% [30] näherungsweise 3 betragen.

Um einen möglichen Verspannungsverlauf auf den Terrassen untersuchen zu können, wurden MLG-Proben mit Terrassenbreiten im Bereich von 10 µm hergestellt. Durch eine weitere Erhöhung der Silankonzentration beim Züchtungsprozess lässt sich die Graphitisierung der SiC-Oberfläche weitgehend unterdrücken [100]. Bei Kombination von 0.15 slm Argon und 0.05 slm des Silan-Argon-Gemischs wird, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, das Graphenwachstum bis etwa 1800 °C unterdrückt. Dabei entstehen durch ausgeprägtes Bündeln der Stufen Terrassen, welche sogar eine Breite von 10 µm überschreiten können. Für gewöhnlich liegt ohne Zugabe von Silan die Terrassenbreite im Bereich von nur wenigen µm [23]. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Graphitisierung der Oberfläche, doch lässt sich die Schichtdicke des Graphens nicht mehr gut kontrollieren [100]. Deshalb wurde

nur eine Vorbehandlung des Substrats bei 1770 °C unter Zugabe des Silans durchgeführt, um durch Stufenbündelung breite Terrassen zu bekommen. Die Reproduzierbarkeit des Wachstumsprozesses, bezüglich der Lagenzahl des Graphens, wurde mit dem darauffolgendem Wachstumsprozess in einer reinen Argonatmosphäre gewährleistet [92].

Entlang einer zu den Stufenkanten senkrechten Linie wurden Raman-Spektren mit einer Schrittweite von 250 nm aufgenommen. Durch die ausgeprägte Stufenbündelung des SiC-Substrat sind die Stufen im Lichtmikroskop erkennbar und so die Ausrichtung der Probe möglich. Die genaue Position der Stufenkanten lässt sich zudem in den Raman-Spektren identifizieren, da an den Stufenkanten Multilagengraphen (größtenteils Bilagengraphen) vorliegt [23]. Meist wird die Form der 2D-Mode verwendet, um Monolagen- von Bilagenbereichen zu unterscheiden [34]. Jedoch offenbart Bilagengraphen auf SiC(0001) oft keine ausgeprägte Asymmetrie der 2D-Mode [174]. Daher ist die Halbwertsbreite der 2D-Mode, bestimmt durch die Anpassung einer einzelnen Voigt-Komponente, ein besseres Maß zur Abschätzung der Lagenzahl [174]. Da zum Beispiel die Änderung der Verspannung innerhalb des Laserfokusses auf der Probe ebenfalls zu einer Erhöhung der Halbwertsbreite führen kann, müssen zusätzliche Informationen zur lokalen Bestimmung der Lagenzahl herangezogen werden. Hierfür kann beispielsweise die Intensität der G-Mode genutzt werden, welche näherungsweise linear mit der Lagenzahl skaliert [124, 175].[7] In Abbildung 7.3(a) ist das Histogramm der Halbwertsbreite der 2D-Mode der 160 Raman-Spektren gezeigt, welche entlang der Linie von 40 µm Länge senkrecht zu den Stufenkanten aufgenommen wurden. Der Großteil der Messungen ist in der Verteilung mit einem Maximum bei $\mathrm{FWHM_{2D}} \approx 38\ \mathrm{cm^{-1}}$ zu finden. Dies steht im Einklang mit der vornehmlichen Bedeckung der Probe mit Monolagengraphen. Zusätzlich ist in Abbildung 7.3(a) noch eine Zählrate bei höherer Halbwertsbreite zu erkennen.

In Abbildung 7.3(b) ist sowohl die Intensität der G-Linie ($\mathrm{A_G}$) als auch die Halbwertsbreite der 2D-Linie als Funktion der Position auf der Probe aufgetragen. Erreicht der Laserfokus eine Stufenkante, nimmt die G-

[7] Dies ist nur für eine geringe Zahl an Graphenlagen gültig.

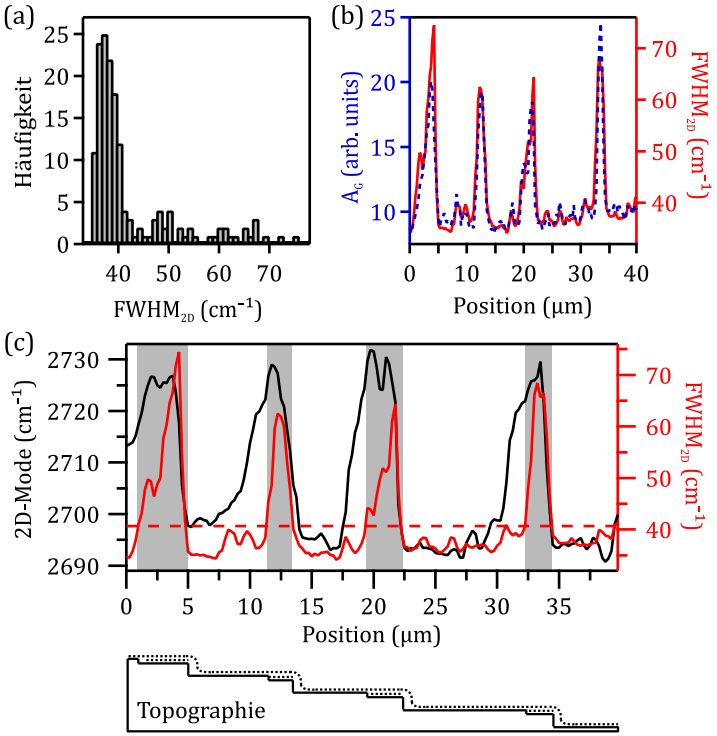

Abbildung 7.3.: Raman-Mikroskopie entlang einer 40 µm langen Geraden senkrecht zu den Stufenkanten des SiC mit einer Schrittweite von 250 nm. (a) Histogramm der Halbwertsbreite der 2D-Linie (FWHM$_{2D}$). (b) Korrelation zwischen der Fläche der G-Linie (A$_G$) und der Breite der 2D-Linie (FWHM$_{2D}$) in Abhängigkeit der Messposition. (c) Raman-Verschiebung der 2D-Linie und FWHM$_{2D}$ als Funktion der Position auf der Probe. In der unteren Skizze ist der Verlauf der Stufen angedeutet. (Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm)

Linienintensität simultan mit der Halbwertsbreite der 2D-Mode zu. Die Korrelation zwischen der Halbwertsbreite der 2D-Linie und Intensität der G-Linie bestätigt, dass Bereiche mit erhöhter Halbwertsbreite der 2D-Linie Mehrlagenbereichen an den Stufenkanten zugeordnet werden können.

Folglich können eindeutig Monolagenbereiche auf den Terrassen von Mehrlagengraphen an den Stufenkanten unterschieden werden.[8]

In Abbildung 7.3(c) ist die Raman-Verschiebung und die Halbwertsbreite der 2D-Linie gegenüber der Position auf der Probe aufgetragen. Die Mehrlagenbereiche an den Stufenkanten sind grau hinterlegt. Hierfür wurden anhand von Abbildung 7.3(a) und (b) Bereiche mit einer Halbwertsbreite der 2D-Linie von $\mathrm{FWHM_{2D}} > 40\ \mathrm{cm^{-1}}$ als Mehrlagenbereiche identifiziert. In der unteren Skizze ist die Richtung der Stufen mit den entsprechenden Bilagenbereichen an den Stufenkanten schematisch gezeigt. Zunächst fällt auf, dass die Raman-Verschiebung der 2D-Linie, von der Stufenkante aus gesehen in Richtung der oberen Terrasse, nicht dem Verlauf deren Halbwertsbreite beziehungsweise der G-Linienintensität folgt. Während die Halbwertsbreite schnell auf einen konstanten Wert unter $\mathrm{FWHM_{2D}} = 40\ \mathrm{cm^{-1}}$ abfällt, ändert sich die Raman-Verschiebung langsamer zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Etwa 5 µm vom Bilagenbereich an der Stufenkante entfernt, nimmt die Position der 2D-Mode einen näherungsweise konstanten Wert an. Dieser liegt im Vergleich zu gewöhnlich beobachteten 2D-Linienpositionen (Abb. 7.2(a)), in einem äußerst niedrigen Bereich von 2692 $\mathrm{cm^{-1}}$ bis 2698 $\mathrm{cm^{-1}}$.

In Abbildung 7.4(a) ist die Position der 2D-Mode als Funktion der G-Linienpositionen der 160 Raman-Spektren aus Abbildung 7.3 (braune Dreiecke) zu den Daten aus Abbildung 7.2(a) (Kreuze und Kreise) hinzugefügt. Die Daten führen den in Abbildung 7.2(a) gezeigten Trend zu niedrigeren Wellenzahlen fort und können Verspannungsänderungen zugeschrieben werden. Dabei lassen sich die Datenpunkte in drei Bereiche unterteilen, welche in Abbildung 7.4(a) durch Ovale gekennzeichnet sind. Unterhalb einer 2D-Position von 2700 $\mathrm{cm^{-1}}$ entstammen die Messdaten den Terrassenbereichen, in denen sich der Verspannungszustand kaum ändert (blaues Oval). Fortführend zu höheren Wellenzahlen können die Datenpunkte den Bereichen in der Nähe der Stufenkanten zugeschrieben werden, in denen sich die 2D-Position bis hin zu den Mehrlagenbereichen bis $\sim 2725\ \mathrm{cm^{-1}}$ erhöht (grünes Oval). Der dritte Bereich, etwas zu höheren Positionen der 2D-Linie verschoben,

[8] Anzumerken ist, dass in Abbildung 7.3(b) das Maximum der Zählrate der G-Linienintensität an den Stufenkanten etwa dem doppelten Wert von Terrassenbereichen entspricht.

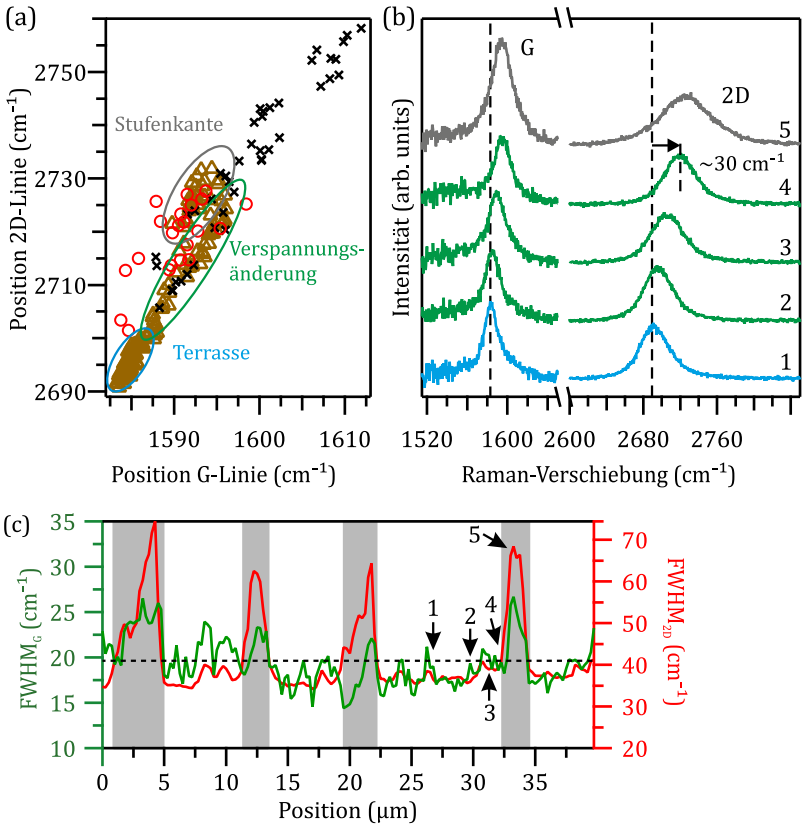

Abbildung 7.4.: (a) Raman-Verschiebung der 2D- als Funktion der G-Linienposition. Raman-Daten entlang der Linie über Stufenkanten (braune Dreiecke) mit zusätzlichen Daten der Abbildung 7.2(a). (b) Raman-Spektren aus den drei in (a) durch Ovale gekennzeichneten Bereichen (Nummerierung entsprechend der markierten Positionen in (c)). (c) $\mathrm{FWHM_G}$ und $\mathrm{FWHM_{2D}}$ als Funktion der Position auf der Probe. Bilagenbereiche mit $\mathrm{FWHM_{2D}} > 40\ \mathrm{cm^{-1}}$ (gestrichelte Linie) sind grau hinterlegt. Die Pfeile kennzeichnen die Positionen an denen die Raman-Spektren aus (b) aufgenommen wurden. (Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm)

entstammt den Mehrlagenbereichen an den Stufenkanten (graues Oval). In Abbildung 7.4(b) sind exemplarisch Raman-Spektren der G- und 2D-Linie der drei Bereiche, an den in Abbildung 7.4(c) markierten Positionen gezeigt.

Der Verspannungsabbau senkrecht zu den Stufenkanten in Richtung der oberen Terrassen lässt die vorherig beobachtete Abhängigkeit der mittleren Verspannung von der Terrassenbreite erklären. Die Raman-Daten aus Abbildung 7.2(c) wurden an Messpositionen mit entsprechender mittleren Terrassenbreite, jedoch an willkürlichen Positionen auf den Terrassen aufgenommen. Je breiter in diesem Fall die Terrasse ist, desto weiter konnte sich der in Abbildung 7.3(c) beobachtete Abbau der Verspannung entwickeln, sodass im Mittel niedrigere Werte für die Raman-Verschiebungen der G- und 2D-Linie gemessen wurden. Die Ergebnisse geben weiteren Anlass zu hinterfragen, ob der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten einen großen Einfluss auf die Verspannung hat. Da auf den Terrassen vornehmlich eine homogene geschlossene Graphenschicht vorliegt, ist eine Relaxation an Domänengrenzen, welche für im UHV gewachsenes Graphen vorgeschlagen wurde, nicht denkbar [138]. Trotzdem erreichen die Raman-Linien auf Terrassen Werte, welche charakteristisch für näherungsweise verspannungsfreies Graphen sind.

Die Änderung der Verspannung senkrecht zu Stufenkanten impliziert aus Symmetriegründen eine uniaxiale Verspannungsänderung. Die 2D-Mode verschiebt dabei von Bereichen auf den Terrassen zu Stufenkanten hin um ~ 30 cm^{-1} zu höherer Raman-Verschiebung (Abb. 7.4(b)), was bezüglich der relaxierten 2D-Position einer uniaxialen Verspannung von etwa -0.5 % entsprechen würde [30, 166, 168]. In den Experimenten zu dem Einfluss uniaxialer Verspannung wird eine Aufspaltung der G-Mode von ~ 20 cm^{-1}/% gemessen (Tabelle 7.2). Eine uniaxiale Verspannung von -0.5 % würde daher eine Aufspaltung der G-Linie von ~ 10 cm^{-1} hervorrufen. Die Aufspaltung ist jedoch vom Verhältnis aus longitudinaler und transversaler Verspannung abhängig, welche in den Arbeiten [30, 166, 168] durch die Poissonzahl des Substrats gegeben ist. Daher ist es möglich, dass in unserem Fall eine andere Rate für die Aufspaltung der G-Linie herangezogen werden muss.

Nach Gleichung 7.3 folgt für die Aufspaltung der G-Linie

$$|\omega_{\mathrm{G}}^{0} \cdot \beta_{\mathrm{G}}(1+\nu)\epsilon|. \tag{7.4}$$

Die geringste Aufspaltung ist für ein „Festhalten“ der Graphenlage senkrecht zur uniaxialen Verspannungsrichtung zu erwarten und impliziert in der Berechnung der Aufspaltung nach Gleichung 7.4 eine Poissonzahl von $\nu = 0$. Bei einer Verspannung von -0.5 % beträgt somit die Aufspaltung mindestens $\sim 8\ \mathrm{cm}^{-1}$ (mit $\beta_{\mathrm{G}} = 0.99$ nach Mohiuddin *et al.* [30]). Jedoch ist mit einer Halbwertsbreite der G-Linie im Bereich von $\mathrm{FWHM}_{\mathrm{G}} \approx 20\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Abb. 7.4(c)) zu erwarten, dass eventuell keine zwei spektral getrennte Komponenten, sondern nur eine Verbreiterung der G-Mode zu beobachten ist.

In Abbildung 7.4(c) ist neben der Halbwertsbreite der 2D-Mode auch die Halbwertsbreite der G-Mode eingezeichnet. In einem Bereich von 5 µm vor den Bilagenbereichen ist hier kein klarer Trend einer Verbreiterung der G-Mode zu erkennen. Zudem ist zu dem Beitrag der Aufspaltung durch eine uniaxiale Verspannung eine zusätzliche Verbreiterung der G-Linie von etwa $\sim 3\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu erwarten, da durch den Durchmesser des Laserspots (~ 1 µm) Bereiche verschiedener Verspannung simultan gemessen werden. Folglich sollte, falls eine uniaxiale Verspannungsänderung vorliegt, ein klarer Trend der Verbreiterung der G-Mode in Abbildung 7.4(c) zu den Bilagenbereichen hin zu erkennen sein. Da dies nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Verspannungsabbau nicht homogen verläuft. Das heißt, dass die Verspannungsänderung über Defekte, wie zum Beispiel Versetzungen realisiert wird.

In der Arbeit von Butz *et al.* [176] werden Versetzungen in Bilagengraphenmembranen in einem SiC-Substrat nachgewiesen. Die in der Arbeit diskutierten Bilagenmembranen wurden ausgehend von MLG-Proben hergestellt [177]. Durch Interkalation von Wasserstoff wurde MLG zunächst zu quasi-freistehendem Bilagengraphen konvertiert. Partielles Entfernen des SiC-Substrats mittels eines photoelektrochemischen Ätzprozesses lässt Membranen aus Bilagen entstehen [177]. Mit Dunkelfeld-TEM[9]-Aufnahmen lassen sich Versetzungen der beiden Graphenlagen in den Membranen

[9] TEM – **T**ransmissions**e**lektronen**m**ikroskop

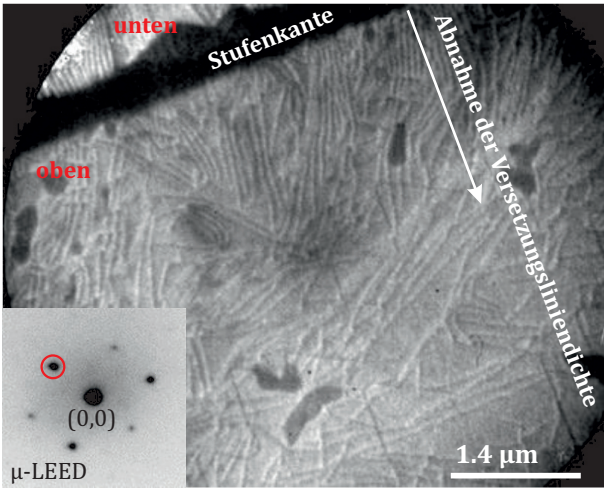

Abbildung 7.5.: Dunkelfeld-LEEM-Aufnahme einer MLG-Probe an einer Stufenkante. Die Linien welche den gesamten Bildausschnitt durchziehen, stellen Gitterversetzungen zwischen Graphen und dem Buffer-Layer dar. Unten links ist der Beugungsreflex im µ-LEED-Bild gekennzeichnet, der für die LEEM-Aufnahme verwendet wurde. Der Arbeit von Besendörfer [100] entnommen (eigene Darstellung).

nachweisen [176]. Insofern könnte die Verspannungsänderung an Stufenkanten von MLG-Proben über Versetzungen zwischen dem Graphen und der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion des SiC erfolgen, falls die Versetzungen schon vor der Herstellung der Membrane vorhanden sind. Im TEM lässt sich jedoch nicht das Graphen auf dem SiC-Substrat bezüglich den Versetzungen untersuchen. Hierfür ist ein Elektronenmikroskop, welches mit niederenergetischen Elektronen in Reflexion arbeitet geeignet (LEEM – engl. ***l**ow **e**lectron **e**nergy **m**icroscope*).

In Abbildung 7.5 ist eine Dunkelfeld-LEEM-Aufnahme aus der Arbeit von Besendörfer [100] von einer MLG-Probe an einer Stufenkante gezeigt. Für die Aufnahme des Bildes wurde ein Mehrfachbeugungsreflex um den (0,0)-Reflex verwendet (µ-LEED-Beugungsbild in Abb. 7.5). Ähnlich zu der Arbeit von Butz *et al.* [176] lassen sich Versetzungslinien beobachten.

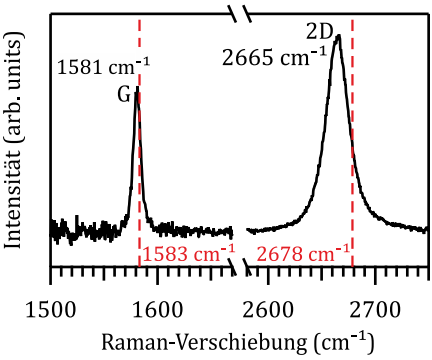

Abbildung 7.6: Raman-Spektrum von QFMLG aus der Arbeit von Speck *et al.* [82] im Bereich der G- und 2D-Linie bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_l = 532$ nm. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen von undotiertem und unverspanntem Graphen.

Insofern entstehen diese nicht nur bei der Ausbildung der Membranen, sondern sind schon in den MLG-Proben vorhanden. Zudem ist in Abbildung 7.5 erkennbar, dass die Dichte an Versetzungslinien mit dem Abstand zur Stufenkante abnimmt [100]. Denkbar ist, dass die Versetzungen durch die Verspannungen im Graphen verursacht werden und aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Versetzungslinien keine uniaxiale Verspannung in den Raman-Spektren in Abbildung 7.4 zu erkennen ist.

7.3. Verspannung von QFMLG

Quasi-freistehendes Monolagengraphen (QFMLG) wird durch Interkalation von Wasserstoff unter die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion hergestellt [81, 82]. Dadurch wird der Buffer-Layer vom Substrat abgelöst und zu einer Graphenlage konvertiert (Abschnitt 4.2). In Abbildung 7.6 ist ein Raman-Spektrum von QFMLG aus der Arbeit von Speck *et al.* [82] im Bereich der G- und 2D-Mode gezeigt. Die G- und 2D-Linie sind im Vergleich zu den Referenzwerten für unverspanntes und neutrales Graphen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($\Delta\omega_{\mathrm{G}} = -2$ cm^{-1}, $\Delta\omega_{\mathrm{2D}} = -13$ cm^{-1}). Die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen kann nur durch eine vorhandene Zugspannung erklärt werden, da der Effekt der Ladungsträgerkonzentration im Bereich der p-Dotierung[10] eine Erhöhung der Phononenenergie der G-

[10] Im Gegensatz zu MLG ist QFMLG p-dotiert (Abschnitt 4.2).

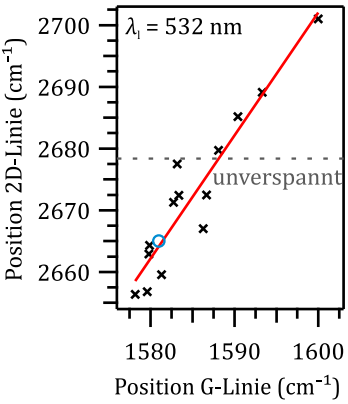

Abbildung 7.7: Raman-Verschiebung der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition verschiedener QFMLG-Proben (Kreuze). Die Gerade mit Steigung 2 ± 0.2 wurde an die Messdaten angepasst. Der blaue Kreis entspricht der G- und 2D-Linienposition der Raman-Messung aus der Arbeit von Speck *et al.* [82]. Die horizontal gestrichelte Linie markiert die 2D-Linienposition von unverspanntem Graphen ($\lambda_l = 532$ nm).

und 2D-Linie verursacht [33, 82, 153]. Bei Vernachlässigung des Einflusses der Ladungsträgerkonzentration auf die Position der 2D-Linie, beträgt die Zugspannung bei Annahme einer biaxialen Verspannung nur ~ 0.12 % [82].

Der Ursprung einer Zugspannung der Graphenlage ist noch nicht geklärt. Nimmt man an, dass der Buffer-Layer nach Umwandlung in eine Graphenlage nicht relaxieren kann, würde eine leichte Streckung von 0.08 % erwartet werden (Abschnitt 7.2). Dieser Wert ist kleiner als oben berichtet, doch wie in Tabelle 7.1 aufgezeigt ist, schwanken die Werte für die Beziehung zwischen der Verschiebung der 2D-Linie und der Verspannung deutlich und eine Verschiebung im Bereich von $\Delta\omega_{2D} \approx 13$ cm^{-1} könnte durchaus einer Verspannung von 0.08 % entsprechen.

In Abbildung 7.7 sind wiederum die 2D- und G-Linienpositionen mehrerer QFMLG-Proben gegeneinander aufgetragen (Kreuze). Einige Messdaten zeigen Positionen der Raman-Linien, welche vergleichbar mit der Raman-Messung von Speck *et al.* [82] sind (blauer Kreis), dennoch streuen die Datenpunkte über einen großen Bereich. Analog zu den MLG-Proben verhält sich die Position der 2D-Linie linear zu der G-Linienposition mit einer Steigung von $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G = 2 \pm 0.2$. Dabei liegen auch Datenpunkte in einem Bereich welcher einem kompressiven Verspannungszustand entspricht ($\omega_{2D} > 2678$ cm^{-1}). Folglich ist es bei QFMLG nicht möglich die Verspannung durch eine Gitterfehlanpassungen zu erklären, da in diesem Fall immer

der selbe Effekt (kompressive Verspannung oder Zugspannung) vorliegen sollte.

Um den Interkalationsprozess genauer zu untersuchen, wurde die Wasserstoffinterkalation an Buffer-Layer-Proben nach kurzer Zeit unterbrochen und eine Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie und XPS durchgeführt. Sukzessive wurde weiter Wasserstoff interkaliert und die Proben untersucht. In Abbildung 7.8(a) sind Raman-Spektren einer Buffer-Layer-Probe gezeigt, welche für insgesamt 5 min, 10 min, 35 min und 95 min in einer 990 mbar Wasserstoffatmosphäre bei 550 °C geheizt wurde. Nach 5 min ist die Probe partiell interkaliert, das heißt im Raman-Spektrum sind Signaturen sowohl des Buffer-Layers als auch von Graphen erkennbar. Durch die unvollständige Interkalation sind die defektinduzierten Moden D, D′ und D + D′ deutlich ausgeprägt. Bei zehnminütiger Behandlung in Wasserstoff ist die Defektdichte soweit zurückgegangen, dass nur noch die D-Mode der defektinduzierten Banden gut sichtbar ist. Ein weiteres Fortführen der Interkalation ändert das D/G-Intensitätsverhältnis nicht weiter und die Raman-Spektren bleiben weitgehend unverändert. Einzig die Raman-Linien von Graphen verschieben sich mit zunehmender Prozessdauer zu höheren Wellenzahlen. Dies ist am besten anhand der 2D-Linie zu erkennen. Hierfür ist in Abbildung 7.8(a) die Position der 2D-Linie nach fünfminütiger Interkalation durch eine vertikal gestrichelte Linie markiert.

In Abbildung 7.8(b) ist die 2D-Position in Abhängigkeit der Interkalationszeit von zwei verschiedenen Proben gezeigt, welche bei 550 °C prozessiert wurden (schwarze und rote Kreuze). Mit zunehmender Prozessdauer verschiebt in beiden Fällen die 2D-Linie zu höheren Wellenzahlen. Abbildung 7.8(c) zeigt die entsprechenden G- und 2D-Positionen der beiden Proben (rote Kreuze), welche zu denen aus Abbildung 7.7 hinzugefügt sind. Deren Verlauf ist in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 7.7 beobachteten Trend. Somit kann die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen als ein Abbau der Zugspannung identifiziert werden. Es ist ersichtlich, dass die Positionen der G- und 2D-Linie nach kurzer Interkalationszeit deutlich tiefer liegen als für gewöhnlich beobachtet. Die anfänglich gemessene 2D-Position liegt im Bereich von ~ 2650 cm^{-1} entsprechend einer biaxialen Verspannung von 0.25 % (nach Werten von Speck *et al.* [82] in Tabelle 7.1).

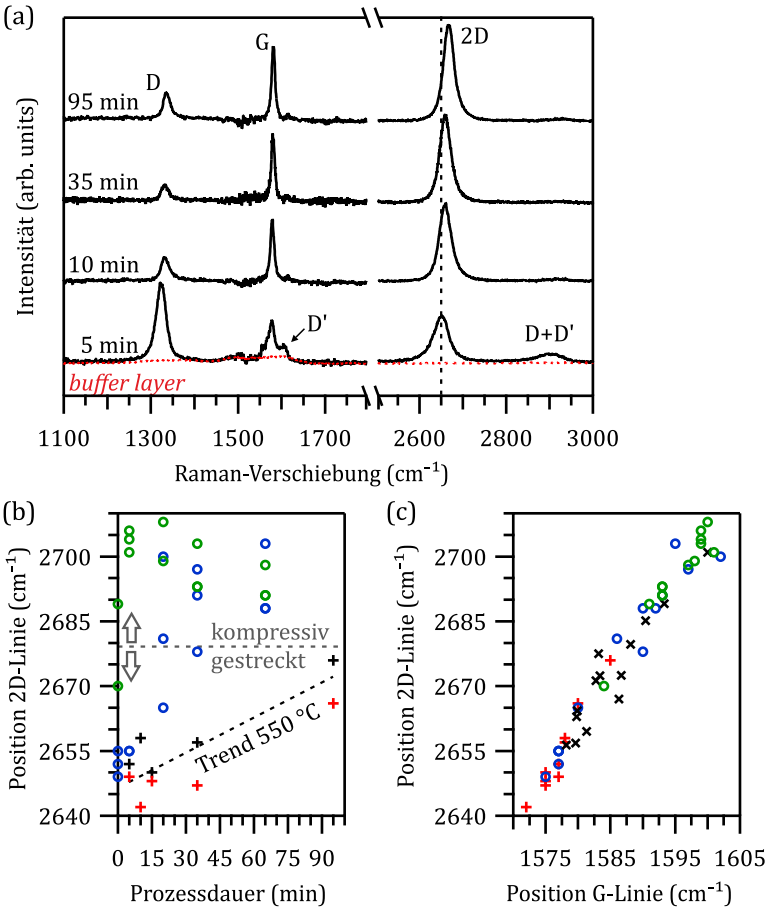

Abbildung 7.8.: (a) Raman-Spektren des Buffer-Layers nach sukzessiver Interkalation von Wasserstoff bei 550 °C. (b) Änderung der 2D-Position als Funktion der Prozessdauer bei 550 °C (Kreuze) und 850 °C (Kreise). (c) Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition bei sukzessiver Interkalation (Daten aus Abb. (b) – 550 °C: rote Kreuze, 850 °C: blaue und grüne Kreise entsprechend Abb. (b)). Schwarze Kreuze entsprechen den Daten aus Abbildung 7.7. (Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm)

Die 2D-Position des QFMLG erreicht in Abbildung 7.7 Werte bis $\sim$ 2700 cm^{-1}. Um den Interkalationsprozess zu beschleunigen, sodass eventuell eine weitere Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beziehungsweise eine Sättigung zu beobachten ist, wurde die Prozesstemperatur auf 850 °C[11] erhöht und mit einer Buffer-Layer-Probe analog zu der Versuchsreihe bei 550 °C vorgegangen. Bei einer Prozesstemperatur von 850 °C sind schon nach einmaligem Aufheizen und sofortigem Abkühlen im Raman-Spektrum keine Signaturen des Buffer-Layers mehr festzustellen. In Abbildung 7.8(b) ist die Position der 2D-Linie als Funktion der Prozessdauer gezeigt (blaue Kreise). Mit zunehmender Prozessdauer verschiebt sich die 2D-Linie wiederum zu höheren Wellenzahlen. Nach einer Prozessdauer von $\sim$ 20 min stellt sich eine Sättigung der 2D-Linienposition um $\sim$ 2700 cm^{-1} ein. Dieser Wert liegt im kompressiven Verspannungsbereich oberhalb 2678 cm^{-1} und entspricht näherungsweise der höchsten 2D-Position in Abbildung 7.7. Zusammen mit der Buffer-Layer-Probe wurde auch eine der zuvor bei 550 °C interkalierten Proben bei 850 °C weiter prozessiert. Die Sättigung des Verlaufs der 2D-Linienposition zu höheren Wellenzahlen (grüne Kreise in Abb. 7.8(b)) tritt hier schon nach 5 min ein. Eine Auftragung der Position der 2D-Linie gegenüber der G-Linienposition in Abbildung 7.8(c) bestätigt wiederum eine verspannungsinduzierte Änderung der G- und 2D-Linienposition während des Interkalationsprozesses bei 850 °C.

Ferner wurden die Proben nach jedem Interkalationsprozess mittels XPS-Messungen charakterisiert. Abbildung 7.9 zeigt C1s-Spektren die an der Probe gemessen wurden, deren Raman-Spektren in Abbildung 7.8(a) gezeigt sind (Interkalation von Wasserstoff bei 550 °C). Auch in den XPS-Spektren ist zu sehen, dass die Interkalation nach 10 min größtenteils abgeschlossen ist und das C1s-Spektrum mit dem nach 95-minütiger Interkalation vergleichbar ist. In dem Spektrum des ursprünglichen Buffer-Layers sind die Signale der Oberflächenrekonstruktion (S_1 und S_2 – Abschnitt 4.2) und das Kohlenstoffsignal des SiC-Substrats zu sehen. Nach fünf Minuten bei 550 °C in Wasserstoff ist das SiC(0001) partiell mit Wasserstoff abgesättigt und der Buffer-Layer nur teilweise zu Graphen konvertiert. Daher sind

[11] Diese Temperatur wird verwendet um MLG durch Interkalation von Wasserstoff zu quasi-freistehendem Bilagengraphen (QFBLG) zu konvertieren [91].

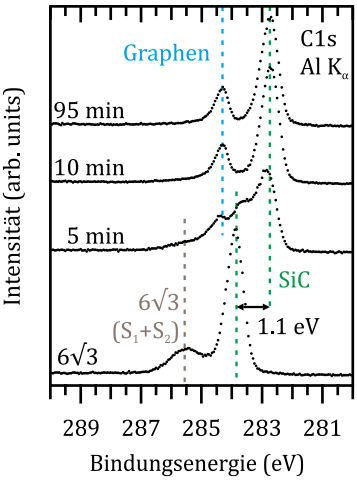

Abbildung 7.9: XPS-Spektren des C1s-Rumpfniveaus der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten Oberfläche von SiC(0001) (durch $6\sqrt{3}$ gekennzeichnet) und nach Wasserstoffinterkalation für 5 min, 10 min und 95 min.

Komponenten des SiC an zwei verschiedenen Positionen zu sehen: Eine an der ursprünglichen Position der rekonstruierten Oberfläche ($\sim$ 283.8 eV) und eine weitere Komponente $\sim$ 1.1 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben, entsprechend den Wasserstoff-interkalierten Bereichen [91]. Ebenso sind Signale des Buffer-Layers und von Graphen simultan zu beobachten. Nach längerer Prozessierung sind lediglich die dem Graphen und dem SiC zugehörigen Komponenten des QFMLG zu erkennen.

Bei genauerer Betrachtung der Rumpfniveauspektren lassen sich aber auch nach zehnminütiger Interkalation noch Veränderungen feststellen. In Abbildung 7.10 ist das C1s- und Si2p-Spektrum des Buffer-Layers (graue Punkte) und nach 10 min (blau), 15 min (rot), 35 min (grün) und 95 min (schwarz) Prozessdauer gezeigt. Die Spektren sind jeweils auf das Maximum des SiC-Signals normiert. In den Si2p- und C1s-Rumpfniveauspektren der interkalierten Proben lassen sich jeweils Unterschiede an den Positionen der vorherigen Lage der SiC-Komponente der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten Oberfläche feststellen. Hierzu ist dieser Bereich in Abbildung 7.10 jeweils vergrößert dargestellt. In den C1s-Spektren ist zu erkennen, dass bei der vorherigen Position der SiC-Komponente ($\sim$ 283.8 eV) die Intensität mit zunehmender Interkalationszeit abnimmt. Ein analoger Trend kann bei den

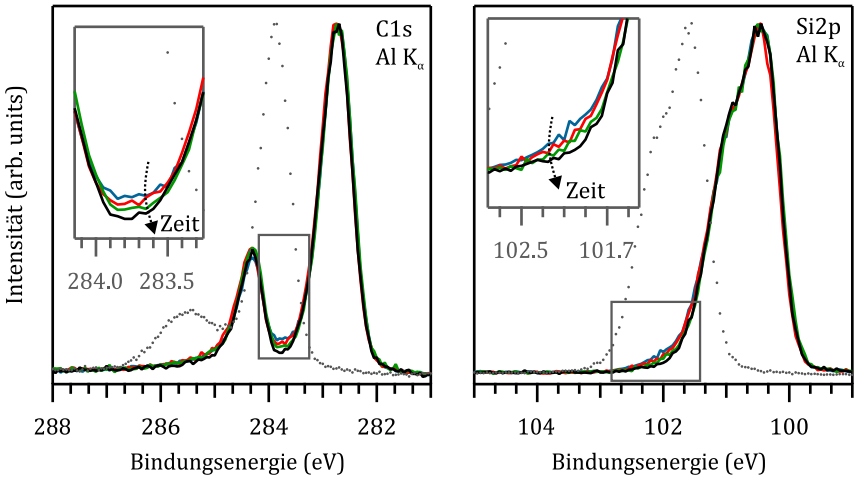

Abbildung 7.10.: XPS-Spektren des C1s- und Si2p-Rumpfniveaus des Buffer-Layers auf SiC(0001) (graue Punkte). Die Spektren in blau, rot, grün und schwarz entsprechen Interkalationszeiten von 10 min, 15 min, 35 min und 95 min. Die mit einem Rechteck markierten Bereiche sind jeweils vergrößert dargestellt.

Si2p-Spektren festgestellt werden.

In den XPS-Spektren von der bei 850 °C weiter in Wasserstoff prozessierten QFMLG-Probe ist nach einmaligem Aufheizen beziehungsweise nach fünfminütiger Prozessierung eine weitere Abnahme der Intensität an der ursprünglichen Lage der SiC-Komponente nur noch zu erahnen. Nach 20-minütiger Prozessdauer wird eine leichte Abnahme der Graphenkomponente und eine Verbreiterung der SiC-Komponente zur ursprünglicher Position beobachtet. Dies bedeutet, dass das Graphen bei den hohen Temperaturen Schaden annimmt. Dies ist weiterhin in den XPS-Spektren anhand des detektierbaren Sauerstoffs, in AFM-Bildern durch Risse in der Graphenschicht sowie an einer leichten Zunahme der defektinduzierten D-Linie in den Raman-Spektrum zu erkennen.

Aus den XPS-Messungen an den bei 550 °C in Wasserstoff prozessierten Proben (Abb. 7.10) kann geschlossen werden, dass auch nachdem in

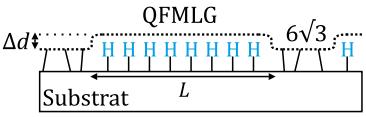

Abbildung 7.11: Verspannung von QFMLG durch partielle Interkalation von Wasserstoff.

den Raman-Spektren in Abbildung 7.8(a) keine Änderung der D-Linienintensität gemessen wird, der Interkalationsprozess noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies manifestiert sich in den XPS-Spektren durch Abnahme der Intensität an den ursprünglichen Positionen der SiC-Komponente und in den Raman-Spektren durch einen Verspannungsabbau. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus führen, welcher für die anfänglich beobachtete Zugspannung verantwortlich ist.

Der Bindungsabstand des Buffer-Layers an das SiC-Substrat beträgt in etwa 2.6 Å [178]. Durch die Wasserstoffinterkalation wird die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion vom Substrat abgelöst und der Bindungsabstand zum SiC um Δd erhöht. Falls der Interkalationsprozess nicht vollständig abgeschlossen ist, wird das Graphen an nicht interkalierten Bereichen an das Substrat „geheftet“, während in den interkalierten Bereichen die Graphenlage nach oben gehoben wird und daher eine Längenänderung erfährt. In Abbildung 7.11 ist dies schematisch skizziert. Das Anheben der Graphenlage durch den Wasserstoff könnte die anfängliche Zugspannung und deren Relaxation mit längerer Interkalationszeit erklären.

Deretzis und La Magna [179, 180] simulierten den Interkalationsprozess von Wasserstoff unter den Buffer-Layer. Die Berechnungen zeigen eine anfängliche Clusterbildung von interkalierten Bereichen, welche sich während des Prozesses zunehmend zu größeren Inseln verbinden. Bereits nach kurzer Dauer stellt sich ein Gleichgewichtszustand mit einer nicht vollständigen Absättigung der offenen Siliziumbindungen ein. Es ist naheliegend, dass die Cluster anfänglich noch durch Bereiche getrennt sind, welche an das Substrat geheftet sind und während des Prozesses langsam vollständig abgelöst werden. Das Ausbilden von Inseln ist zudem in der Arbeit von Watcharinyanon *et al.* [181] zu sehen. Die Tatsache, dass nach einer Interkalationszeit von 5 min im XPS-Spektrum in Abbildung 7.9 interkalierte und nicht interkalierte Bereiche zu trennen sind und sich nicht eine mittlere

Bandverbiegung einstellt, spricht ebenfalls für das anfängliche Ausbilden von Inseln durch die Interkalation von Wasserstoff.

Folgend wird abgeschätzt, ob die Höhenänderung durch die Interkalation von Wasserstoff Verspannungen in der richtigen Größenordnung hervorrufen kann. In der Literatur gibt es nur wenige Informationen über den Bindungsabstand von QFMLG zum SiC-Substrat, mit dem die Höhenänderung Δd abgeschätzt werden kann. In der theoretische Arbeit von Lee *et al.* [182] wird eine Zunahme des Abstands des Buffer-Layers zum Substrat durch Interkalation von Wasserstoff von ~ 2.3 Å auf ~ 4 Å berechnet. In der Arbeit von Watcharinyanon *et al.* [181] sind Rastertunnelmikrokopie-Aufnahmen einer partiell interkalierten MLG-Probe zu sehen. Der interkalierte Bilagenbereich (QFBLG) ist um $\Delta d \approx 1.4$ Å höher gelegen als der MLG-Bereich. Mit dem Bindungsabstand von ~ 2.6 Å des Buffer-Layers [178] beträgt der Abstand des abgelösten Buffer-Layers zum SiC näherungsweise 4 Å, in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Arbeit von Lee *et al.* [182]. Unter der Annahme einer Höhenänderung der Kohlenstoffschicht vom interkalierten zum nicht interkalierten Bereich auf einer Länge eines SiC-Gittervektors (3.081 Å), ergibt sich eine Streckung des Graphens von $|\Delta L| = 0.6$ Å.[12] Um eine typischen Verspannungswert von $\frac{|\Delta L|}{L} = 0.1$ % bis 0.25 % zu erreichen, beträgt der Abstand zwischen nicht interkalierten Bereichen $L = 60$ nm bis 24 nm. Dieser Wert passt gut zu den Inselgrößen bei denen Deretzis und La Magna [179] ein Koaleszieren der interkalierten Bereiche finden. Zudem wird durch einen Durchmesser der Inseln von 60 nm bis 24 nm keine höhere D-Linienintensität hervorgerufen, als in Abbildung 7.8(a) nach 10 min Interkalation zu erkennen ist [101, 183].

7.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Positionen der 2D- und G-Linie im Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC (MLG und QFMLG) stark variieren. Dabei folgt die Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition einem linearen Trend von $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G \approx 2$. Dieser Wert

[12] $\Delta L = 2 \cdot \left(\sqrt{a_{SiC}^2 + \Delta d^2} - a_{SiC}\right)$, $a_{SiC} = 3.081$ Å, $\Delta d = 1.4$ Å.

entspricht eher einer biaxialen als einer uniaxialen Verspannungsänderung.

Bei MLG wurde festgestellt, dass die kompressive Verspannung des Graphens von der Terrassenbreite im SiC-Substrats abhängig ist. Dies wurde durch einen Verspannungsabbau von der Stufenkante in die höher gelegene Terrasse erklärt. Ab einer Terrassenbreite von $\sim$ 5 µm erreicht die Verspannung ein Minimum und die 2D-Linie liegt bei einer Raman-Verschiebung unterhalb 2700 cm^{-1}. Unter der Annahme einer biaxialen Verspannung nach Speck *et al.* [82] entspricht dies nur noch einem geringen Verspannungswert von etwa -0.1 % bis -0.2 %. An Proben mit einer geringeren Terrassenbreite des Substrats beziehungsweise in der nähe von Stufenkanten werden extrem hohe Positionen der 2D-Linie von bis zu 2760cm^{-1} beobachtet. Dies entspricht einer Verschiebung von $\sim$ 80 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zur erwarteten Position von 2678 cm^{-1} für unverspanntes Graphen, was einem Verspannungswert von etwa -0.7 % gleicht (unter der Annahme einer biaxialen Verspannung).

QFMLG ist schon nach einer kurzen Interkalationszeit von wenigen Minuten fast vollständig interkaliert und weist eine signifikante Zugspannung von bis zu $\sim$ 0.25 % auf. Mit zunehmender Prozessdauer relaxiert die Graphenlage und erreicht Werte von spannungsfreiem Graphen. Weshalb bei höheren Prozesstemperaturen sogar kompressive Verspannungswerte erreicht werden ist noch zu klären. Die anfänglichen Zugspannung und der folgende Relaxationsprozesses, kann jedoch durch ein partielles „Anheften“ der Graphenlage an das Substrat und sukzessivem Ablösen von Buffer-Layer-Bereichen mit zunehmender Interkalationsdauer erklärt werden.

KAPITEL 8

Erhöhung der detektierten Raman-Intensität von Graphen auf SiC

8.1. Einleitung und Motivation

In der Arbeit von Ferrari *et al.* [34] aus dem Jahr 2006 wird erwähnt, dass die Intensität der G-Mode von exfoliiertem Graphen auf SiO_2 in etwa der von Graphit entspricht. Dieser zunächst überraschende Aspekt wurde später durch Schichtdickeninterferenzen in der Oxidschicht zwischen dem Si-Substrat und dem Graphen erklärt [184, 185]. In Abbildung 8.1 wird ein Differenz-Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen mit dem von HOPG[1] verglichen. Es ist zu erkennen, dass die G-Mode im Raman-Spek-

[1] Hochorientierter pyrolytischer Graphit – engl. ***h**ighly **o**rdered **p**yrolytic **g**raphite*.

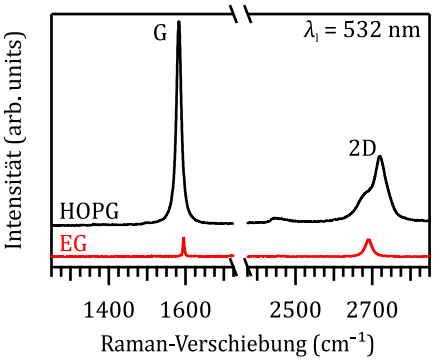

Abbildung 8.1: Raman-Spektrum von HOPG und Differenzspektrum von epitaktischem Graphen auf SiC (EG).

trum von Graphen auf SiC, im Vergleich zu der von HOPG, nur etwa ein Vierzigstel der Intensität hat. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die Raman-Intensität von Graphen, einer einatomar dünnen Schicht, prinzipiell im Vergleich zu der eines 3D-Volumenmaterials sehr gering sein sollte. Zudem ist bei epitaktischem Graphen auf SiC eine Erhöhung der Raman-Intensität durch Interferenzen im SiC, aufgrund der Substratdicke von mehreren 100 µm, nicht möglich. Es wurde bereits festgehalten, dass die Raman-Spektroskopie, zumindest auf atomarer Skala, keine oberflächensensitive Messmethode ist. Eine Graphenlage umfasst nur ~ 3.4 Å und ist hoch transparent [16]. Folglich werden im Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC neben den Phononenmoden des Graphens noch zusätzlich die Raman-Signale des SiC-Substrats gemessen. Dabei ist selbst das Zweiphononenspektrum des SiC im Bereich der G- und D-Bande intensiver als das Raman-Signal von Graphen (Abb. 5.6).

Die geringe Raman-Intensität von Graphen auf SiC und die Tatsache, dass ein Untergrundabzug des SiC-Signals notwendig ist um die Raman-Moden des Graphens im Bereich der D- und G-Linie zu analysieren, erfordern beim Messen eines Raman-Spektrums lange Integrationszeiten und eine hohe Laserleistung. In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, welche die detektierte Intensität des Raman-Streulichts von Graphen auf SiC merklich steigert und dabei zusätzlich die Oberflächenempfindlichkeit erhöht.

8.2. Raman-Spektroskopie durch das SiC-Substrat

Gewöhnlich wird ein Raman-Spektrum von Graphen gemessen, indem das anregende Laserlicht von der Luft zugewandten Seite kommend auf das Graphen fokussiert wird und das Streulicht in Rückstreugeometrie aufgefangen wird (konventionelle Messgeometrie – Standardgeometrie). 6H-Siliziumkarbid ist aufgrund einer Bandlücke von etwa 3 eV im sichtbaren Spektralbereich transparent (Anhang A.1.3). Folglich ist es möglich anstelle von „oben“ auf das Graphen zu fokussieren, durch das SiC-Substrat zu messen. Hierfür muss, wie in Abbildung 8.2 skizziert ist, lediglich die Probe unter dem Mikroskop gedreht werden. Um ein Raman-Spektrum von MLG durch das SiC aufzunehmen, muss das Volumen aus dem das Raman-

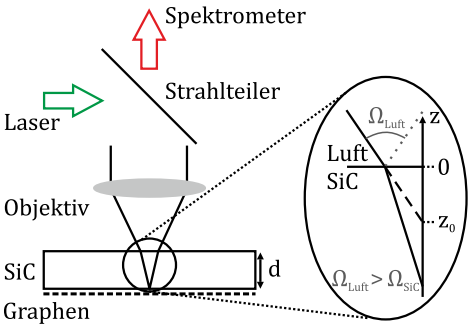

Abbildung 8.2: Raman-Spektroskopie durch das SiC-Substrat. Die rechts gezeigte Skizze veranschaulicht die Lichtbrechung an der Luft-SiC-Grenzfläche. z_0 bezeichnet die nominale Fokustiefe, welche der Lage des Fokus an Luft entspricht. Der detektierte Raumwinkel Ω verringert sich bei der Raman-Messung durch das SiC.

Signal detektiert wird am Graphen auf der Unterseite des SiC-Substrats positioniert werden. Dazu ist es bei einer Dicke des SiC von $d \approx 370$ µm notwendig, anstelle des Objektivs mit hoher numerischer Apertur (hier: NA = 0.9), ein Objektiv mit längerem Arbeitsabstand und folglich einer kleineren numerischen Apertur zu verwenden (hier: NA = 0.55). Um bei den Messungen jegliche Einflüsse der Probenauflage auszuschließen, wurden die Proben an den Rändern auf Abstandshalter gelegt.

In Abbildung 8.3 sind zwei Differenz-Raman-Spektren einer MLG-Probe gezeigt, welche in konventioneller Messgeometrie beziehungsweise mittels einer Raman-Messung durch das Substrat erhalten wurden. Im Vergleich zur konventionellen Messgeometrie ist die detektierte Raman-Intensität des Graphens bei der Messung durch das SiC-Substrat merklich erhöht. Dies betrifft sowohl die Raman-Linien des Graphens, als auch das Signal des Buffer-Layers. Beide Raman-Spektren wurden, abgesehen von der Ausrichtung der Probe, unter gleichen Messbedingungen bei Verwendung des selben Objektivs (NA = 0.55) aufgenommen und zur Übersichtlichkeit vertikal versetzt zueinander dargestellt. Neben der Erhöhung der Raman-Intensität der G- und 2D-Linie um einen Faktor von etwa 4 beziehungsweise 4.5 werden keine systematischen Änderungen der Raman-Verschiebung oder Halbwertsbreite der Raman-Linien festgestellt. Zum Beispiel ist die Halbwertsbreite der 2D-Linie von $\mathrm{FWHM}_{2D} \approx 35\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei der Raman-Messung durch das SiC-Substrat (Abb. 8.3) charakteristisch für Monolagengraphen,

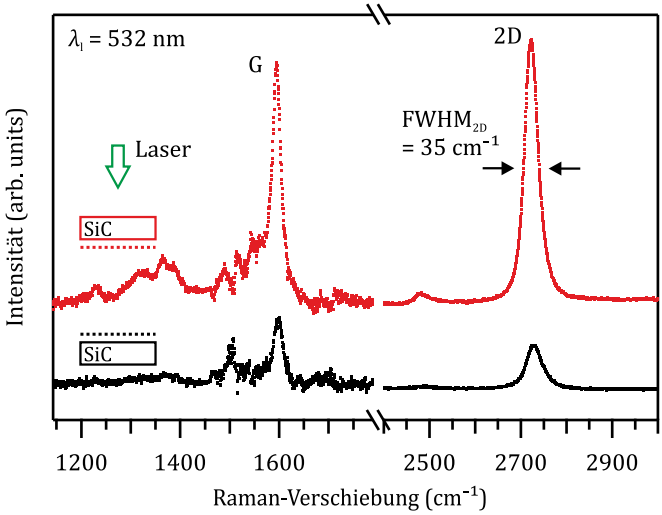

Abbildung 8.3.: Raman-Spektren von MLG welche in konventioneller Geometrie (unteres, schwarzes Spektrum) und durch das SiC-Substrat (oberes, rotes Spektrum) gemessen wurden (Objektiv mit einer numerischen Apertur von NA = 0.55, Dicke des SiC-Substrats $d \approx 370$ µm).

sodass eine Signalerhöhung durch einen Beitrag von Multilagenbereichen ausgeschlossen werden kann.

In Abbildung 8.4(a) ist die Intensität der G-, 2D- und LO_{SiC}-Raman-Linie als Funktion der nominalen Fokustiefe z_0 (Abb. 8.2) gezeigt. Die Daten entstammen mehrerer Messreihen: Eine mit dem Graphen nach unten ausgerichtet (Abb. 8.2) und eine zweite Messreihe mit dem Graphen nach oben zeigend (konventionelle Messgeometrie). Dabei wurde jeweils im z_0-Bereich gemessen in dem Raman-Intensität des Graphens detektierbar ist (grüne, blaue und rote Datenpunkte). Die Einphononenmoden des SiC wurden zusätzlich über ein größeren Bereich der nominalen Fokustiefe z_0 gemessen. Zur Bewahrung der Übersichtlichkeit ist hier die Intensität der LO_{SiC}-Mode nur einer Messgeometrie gezeigt (schwarze Kreise), da die Intensitäten in beiden Fällen vergleichbar sind (vgl. grüne und schwarze Datenpunkte).

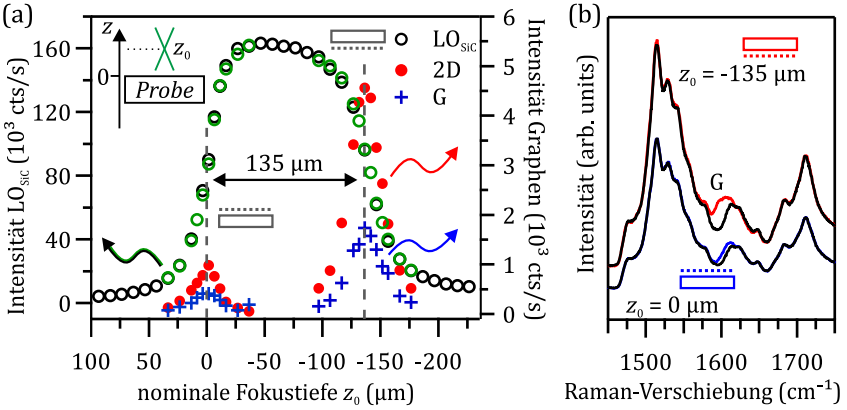

Abbildung 8.4.: (a) Intensität der G- (Kreuze), 2D- (Punkte) und LO_{SiC}-Mode (Kreise) als Funktion der nominalen Fokustiefe z_0 mit dem Graphen in z- bzw. in $-z$-Richtung ausgerichtet. (b) Raman-Spektren im Bereich der G-Bande für beide Messgeometrien an den Positionen mit maximalem Graphensignal. Schwarz überlagert sind Raman-Spektren von reinem SiC-Substrat dargestellt. (Objektiv mit NA = 0.55, Anregungswellenlänge $\lambda_l = 532$ nm)

Erreicht der Fokus von positiven z_0-Werten kommend die Probenoberfläche ($z_0 = 0$ µm), nimmt das Raman-Signal des SiC bis hin zu einem maximalen Wert $I_{\mathrm{LO\ max}}$ zu, bis das gesamte Messvolumen aus dem Raman-Streulicht detektiert wird sich innerhalb des Substrats befindet. Nach einem leichten Intensitätsrückgang im SiC-Volumen, nimmt die Intensität beim Verlassen des Messvolumens an der Probenrückseite ab. Ist die Graphenlage zu positiver z-Richtung hin ausgerichtet, wird die Maximale Intensität des Graphens bei $z_0 = 0$ µm detektiert (Intensität der G-Linie: blaue Kreuze bzw. der 2D-Linie: rote Punkte). Um ein maximales Graphensignal bei der Orientierung in negativer z-Richtung zu detektieren, muss ein Wert für die nominale Fokustiefe von $z_0 = -135$ µm eingestellt werden. Dieser Wert unterscheidet sich erheblich von der Dicke des SiC-Substrats von $d \approx 370$ µm, da das anregende Laserlicht an der Luft-SiC-Grenzfläche zur Oberflächennormalen hin gebrochen wird (Abb. 8.2). Anhand der Intensitäten der G-

und 2D-Linie bei Raman-Messungen in den verschiedenen Messgeometrien ist in Abbildung 8.4(a) wiederum die höhere Intensität der Raman-Moden des Graphens beim Messen durch das SiC-Substrat deutlich zu erkennen. Zusätzlich wird veranschaulicht, dass ein Einfluss von eventuell auf der Kohlenstoff-terminierten Seite des SiC-Substrats gewachsenem Graphen auszuschließen ist, da die Signale von der Oberseite beziehungsweise der Unterseite der SiC-Probe klar voneinander getrennt sind.[2]

Betrachtet man in Abbildung 8.4(a) das SiC-Signal an den beiden z_0-Positionen maximaler Intensität des Graphens (vertikal gestrichelte Linien), so fällt auf, dass dieses für beide Messgeometrien etwa $I_{\mathrm{LO\ max}}/2$ beträgt. Das heißt, es gibt keine Signalerhöhung für die Raman-Linien des SiC-Volumenmaterials im Fall der Messung durch das SiC-Substrat. Folglich nimmt das Intensitätsverhältnis zwischen dem Graphen und dem SiC-Signal gegenüber der konventionellen Messgeometrie zu. Dies bedeutet, dass die Raman-Messung des Graphens durch das SiC-Substrat oberflächensensitiver ist. In Abbildung 8.4(b) wird dies anhand der noch nicht mit dem SiC-Signal korrigierten Raman-Spektren deutlich. Jeweils in Schwarz ist das Referenzspektrum einer nicht graphitisierten SiC-Probe den Spektren überlagert dargestellt. Die in Abbildung 8.3 in beiden Spektren eindeutig zu identifizierende G-Linie resultiert aus der jeweiligen Differenz zum SiC-Spektrum. Während die eingeschlossene Fläche bei Messung durch das Substrat etwa um einen Faktor vier größer ist, ist das Untergrundsignal des SiC-Substrats von vergleichbarer Intensität.

Es ist äußerst erstaunlich, dass bei einer Raman-Messung des Graphens durch das SiC-Substrat eine höhere Raman-Intensität als in der konventionellen Geometrie gemessen wird. Bedenkt man die Reflexionsverluste des anregenden Laserlichts und des Raman-Streulichts an der Luft-SiC-Grenzfläche sowie, dass die Lichtbrechung an dieser Grenzfläche den Raumwinkel der Detektion herabsetzt (Abb. 8.2), wäre ein gegenteiliger Effekt zu erwarten. Zudem verursacht die Lichtbrechung beim Fokussieren durch die planare Luft-SiC-Grenzfläche Aberrationseffekte. Das heißt, dass Licht aus dem äußeren Bereich der Objektivlinse tiefer in das SiC fokussiert wird,

[2] Auf der C-Seite der MLG-Proben wird ein sehr schwaches Raman-Signal im 2D-Bereich detektiert, was auf eine mittlere Bedeckung von unter einer Monolage Graphen hindeutet.

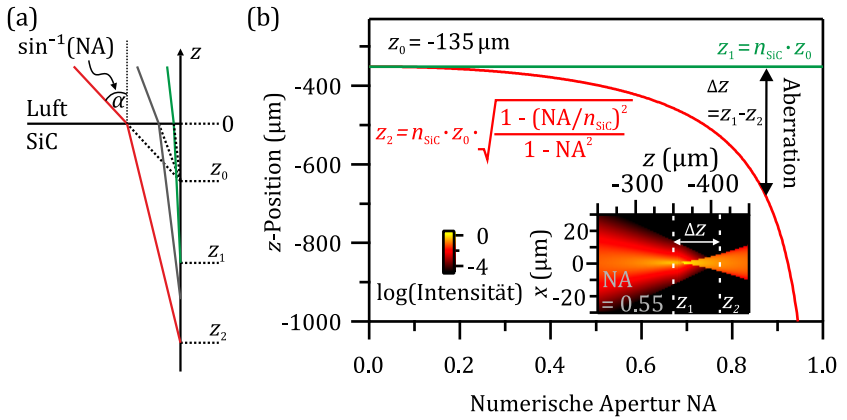

Abbildung 8.5.: (a) und (b) Aberrationseffekt aufgrund des Fokussierens durch die planare Luft-SiC-Grenzfläche. z_1 bzw. z_2 ist der Fokuspunkt der Strahlen nahe der optischen Achse bzw. randnaher Strahlen des Objektivs bei einer nominalen Fokustiefe von z_0. Die in (b) eingefügte Grafik zeigt eine *ray tracing*-Analyse des Strahlprofils. ($n_{\mathrm{SiC}} = 2.6$, $z_0 = -135$ µm, NA $= 0.55$)

als Licht, welches im Bereich der optischen Achse verläuft.

Der verringerte vom Objektiv erfasste Raumwinkelbereich und die Aberrationseffekte werden in Abbildung 8.5(a) veranschaulicht. Nach dem Snellius-Brechungsgesetz lässt sich der Fokuspunkt z auf der optischen Achse (z-Achse) im SiC als Funktion der nominalen Fokustiefe z_0 und dem Einfallswinkel auf die Luft-SiC-Grenzfläche α mit

$$z = \frac{n_{\mathrm{SiC}} \cdot z_0}{\cos(\alpha)} \cdot \sqrt{1 - \frac{\sin(\alpha)^2}{n_{\mathrm{SiC}}}} \tag{8.1}$$

berechnen. Strahlen nahe der optischen Achse ($\alpha \approx 0$ – grüner Strahlengang in Abb. 8.5(a)) werden nach Gleichung 8.1 auf den Punkt $z_1 = n_{\mathrm{SiC}} \cdot z_0$ fokussiert. Randstrahlen des Objektivs mit der numerischen Apertur NA werden entsprechend Gleichung 8.1 tiefer in das SiC-Substrat auf den Punkt $z_2 = z(\alpha = \sin^{-1}(\mathrm{NA}))$ fokussiert (roter Strahlengang in Abb. 8.5(a)). Folgend wird die Aberration Δz als Streuung der Fokuspunkte entlang der

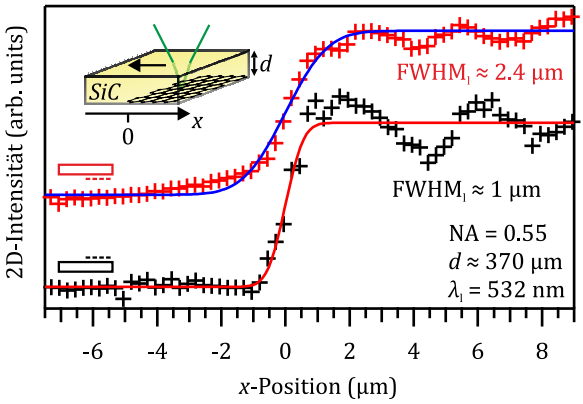

Abbildung 8.6.: Bestimmung der lateralen Auflösung durch Raman-Messungen entlang einer Geraden senkrecht zu einer Graphenkante (rot: Messung durch das SiC-Substrat; schwarz: Messung in Standardgeometrie).

optischen Achse definiert:

$$\Delta z = z_1 - z_2 = n_{\mathrm{SiC}} z_0 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{1-(\mathrm{NA}/n_{\mathrm{SiC}})^2}{1-\mathrm{NA}^2}}\right). \tag{8.2}$$

In Abbildung 8.5(b) ist z_1 und z_2 für eine Dicke des SiC von 370 µm und der experimentell bestimmten nominalen Fokustiefe von $z_0 = -135$ µm als Funktion der numerischen Apertur NA aufgetragen. Der Brechungsindex n_{SiC} von 6H-SiC beträgt im relevanten Spektralbereich etwa 2.6 [61]. Während Δz linear mit z_0 zunimmt, führt die Verwendung von Objektiven hoher numerischer Apertur aufgrund der Divergenz von z_2 für NA = 1 zu einer großen Aberration. Beispielsweise beträgt die Aberration für das oben verwendete Objektiv mit NA = 0.55 Δz = 60 µm. Schon bei der Verwendung eines Objektivs mit NA = 0.9 erhöht sich Δz auf $\sim$ 400 µm.

Die in Abbildung 8.5(b) als Insert eingefügte *ray tracing*-Berechnung des Strahlprofils in der Umgebung von z_1 und z_2 zeigt, dass die Verwendung eines Objektivs mit NA = 0.55 bei einem 370 µm dicken SiC-Substrat noch

nicht zu einer drastischen Aufweitung des Fokus führt.[3] Dies wurde auch experimentell mittels Raman-Messungen über eine Graphenkante hinweg verifiziert. In Abbildung 8.6 ist die Intensität der 2D-Linie als Funktion der lateralen x-Position senkrecht zur Graphenkante für beide Messgeometrien aufgetragen. Aus der Anpassung der Funktion

$$I(x) = A \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}\,(x_\mathrm{G} - x)}{\mathrm{FWHM_l}}\right) + B \tag{8.3}$$

an die Messdaten, kann der Fokusdurchmesser $\mathrm{FWHM_l}$ abgeschätzt werden (Anhang A.2). In konventioneller Messgeometrie wurde so ein Fokusdurchmesser von $\mathrm{FWHM_l} = 1\ \mu\mathrm{m} \pm 0.2\ \mu\mathrm{m}$ bestimmt, welcher sich bei der Raman-Messung durch das SiC-Substrat auf $2.4\ \mu\mathrm{m} \pm 0.3\ \mu\mathrm{m}$ erhöht.

Da das Strahlprofil nicht zu stark aufgeweitet ist, kann davon ausgegangen werden, dass Aberrationseffekte bei der Verwendung des Objektivs mit $\mathrm{NA} = 0.55$ und einer Dicke des SiC-Substrats von 370 µm noch keinen größeren Einfluss haben. Dies wurde zusätzlich durch Raman-Messungen an einer MLG-Probe mit nur 100 µm dickem SiC-Substrat verifiziert.[4] Es konnte bei Raman-Messungen durch das gedünnte Substrat im Vergleich zur 370 µm dicken Probe keine Zunahme der Intensitäten der Raman-Emissionslinien des Graphens beobachtet werden. Folglich kann näherungsweise die effektive numerische Apertur des Objektivs im SiC-Substrat als $\mathrm{NA_{SiC}} = \mathrm{NA}/n_\mathrm{SiC}$ definiert werden. Diese bestimmt den Raumwinkel Ω_SiC in dem das Raman-Streulicht bei der Messung durch das Substrat detektiert wird.

Der Raumwinkel Ω berechnet sich als Funktion der numerischen Apertur mit

$$\Omega(\mathrm{NA}) = 2\pi\left(1 - \sqrt{1 - \mathrm{NA}^2}\right). \tag{8.4}$$

Bei einer Messung in konventioneller Geometrie beträgt der Raumwinkel in dem Raman-Streulicht mit einem Objektiv mit einer numerischen Apertur von $\mathrm{NA} = 0.55$ eingefangen wird $\Omega = 1.04$ sr. Der detektierte Raumwinkelbereich verringert sich bei der Raman-Messung durch das SiC-Substrat

[3] Details zu der *ray tracing*-Berechnung sind im Anhang A.1.2 zu finden.

[4] Diese Probe wurde vor dem Züchtungsprozess des Graphens durch Polieren einer ursprünglich 370 µm dicken SiC-Probe angefertigt.

um 86 % auf $\Omega_{\mathrm{SiC}} = 0.14$ sr. Die zusätzlichen Reflexionsverluste an der Luft-SiC-Grenzfläche lassen sich mit den Fresnelschen Formeln abschätzen (Anhang A.1.1). Bei näherungsweise senkrechtem Lichteinfall auf die Grenzfläche beträgt die Transmission $T = 0.8$ (mit $n_{\mathrm{SiC}} = 2.6$). Da das anregende Laserlicht sowie das Raman-Streulicht um den Faktor T abgeschwächt wird, können die Reflexionsverluste mit $1 - T^2$ zu 36 % abgeschätzt werden.

Anhand der Tatsache, dass bei der Messung durch das SiC-Substrat trotz dieser Verluste eine um einen Faktor ~ 4 erhöhte Raman-Intensität detektiert wird lässt sich schlussfolgern, dass der Großteil des Raman-Streulichts des Graphens in das SiC-Substrat abgestrahlt werden muss. Unter Berücksichtigung der oben genannten intensitätsreduzierenden Effekte und der Annahme einer isotropen, symmetrischen Abstrahlung des Raman-Streulichts des Graphens in den jeweiligen Halbraum, lässt sich der Anteil des in das SiC abgestrahlte Raman-Streulicht abschätzen: Die detektierte Raman-Intensität ist proportional zum Produkt $\Omega \cdot T^2$. Folglich gilt für das erwartete Intensitätsverhältnis der Raman-Intensität von Graphen bei Messung durch das SiC-Substrat I_{SiC} und der Intensität in konventioneller Geometrie I_{Luft} (unter der Annahme isotroper und symmetrischer Abstrahlung in beide Halbräume)

$$\frac{I_{\mathrm{SiC}}}{I_{\mathrm{Luft}}} = \frac{\Omega_{\mathrm{SiC}} \cdot T_{\mathrm{SiC}}^2}{\Omega_{\mathrm{Luft}} \cdot T_{\mathrm{Luft}}^2} = \frac{0.14\ \mathrm{sr} \cdot 0.64}{1.04\ \mathrm{sr} \cdot 1} = 0.086. \tag{8.5}$$

Da die Raman-Messungen jedoch $I_{\mathrm{SiC}}/I_{\mathrm{Luft}} \approx 4$ ergeben kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass im Vergleich zu der Emission von Raman-Streulicht des Graphens in Luft, eine um einen Faktor $4/0.086 = 46$ erhöhte Raman-Intensität in das SiC abgestrahlt werden muss.

Hiermit wird verdeutlicht, welches Potential diese Messmethode zur Steigerung der detektierten Raman-Intensität birgt, da in Standardgeometrie lediglich wenige Prozent des gesamten Raman-Streulichts gemessen werden können. Zudem eröffnet sich ein breites Anwendungsspektrum der Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von Graphen, falls dieses durch nicht-transparente Materialien, wie beispielsweise durch Metallkontakte oder der *top gate*-Elektrode eines Graphen-Feldeffekttransistors bedeckt ist.

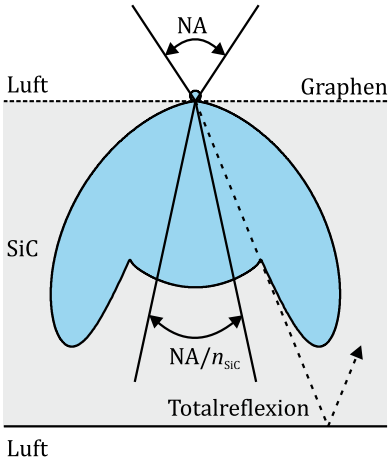

Abbildung 8.7: Abstrahlcharakteristik von Dipolen an der Luft-SiC-Grenzfläche nach Lukosz [186]. Der Raumwinkel in dem Streulicht eingesammelt wird, ist für beide Messgeometrien durch schwarze Linien für ein Objektiv mit NA = 0.55 gekennzeichnet. Zu beachten ist, dass die Bereiche hoher Intensität der Abstrahlung in das SiC über dem Grenzwinkel zur Totalreflexion liegen (gestrichelte Linie).

8.2.1. Raman-Streuung in das SiC-Substrat

Es stellt sich die Frage, was den beobachteten Effekt der extrem asymmetrischen Abstrahlung des Raman-Streulichts des Graphens zu Luft und in das SiC-Substrat erklärt. Nach der klassischen Beschreibung des Raman-Effekts ist das Streulicht Dipolstrahlung, welche von der Graphenlage ausgehend an der SiC-Oberfläche emittiert wird (Abschnitt 3.3). Die Abstrahlcharakteristik eines Dipols an einer planaren, dielektrischen Grenzfläche unterscheidet sich jedoch von der Abstrahlung in einem isotropen Medium [186–188]. An dieser wird mehr Dipolstrahlung in das Medium mit dem höheren Brechungsindex emittiert und folglich liegt keine symmetrische Abstrahlcharakteristik vor. Dieser Sachverhalt wurde von Koyama *et al.* [189] zur Steigerung der Detektionseffizienz in der Fluoreszenzmikroskopie vorgestellt und findet heutzutage vielseitige Anwendungen [190–193]. Die Arbeit von Lukosz *et al.* [186–188] behandelt die Emission von Dipolstrahlung an einer dielektrischen Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex. Im Allgemeinen ist die Abstrahlcharakteristik abhängig vom Verhältnis der Brechungsindizes der beiden Medien n_1/n_2 und vom Abstand z sowie der Orientierung der Dipolachse zur Grenzfläche.

Der Bindungsabstand des Graphens zu der SiC-Oberfläche von wenigen

Ångström ist klein im Vergleich zur Wellenlänge des Streulichts. Daher kann näherungsweise $z \approx 0$ angenommen werden. Im Folgenden wird die von Lukosz [186] berechnete Abstrahlcharakteristik für ein Ensemble inkohärent abstrahlender Dipole mit paralleler Ausrichtung der Dipolachse zur SiC-Grenzfläche mit Abstand $z = 0$ und willkürlicher Ausrichtung in der Ebene als Modellsystem betrachtet. Für die unter dem Winkel α bezüglich der Grenzflächennormalen in den jeweiligen Halbraum abgestrahlte Intensität gilt [186]:
Im SiC für $0 \leq \alpha_{\mathrm{SiC}} \leq \alpha_{\mathrm{SiC,g}}$

$$P^{(\mathrm{p})}(\alpha_{\mathrm{SiC}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot n_{\mathrm{SiC}}^3 \cdot \frac{\cos^2(\alpha_{\mathrm{Luft}}) \cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}})}{[n_{\mathrm{SiC}} \cos(\alpha_{\mathrm{Luft}}) + \cos(\alpha_{\mathrm{SiC}})]^2} \tag{8.6}$$

$$P^{(\mathrm{s})}(\alpha_{\mathrm{SiC}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot n_{\mathrm{SiC}}^3 \cdot \frac{\cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}})}{[\cos(\alpha_{\mathrm{Luft}}) + n_{\mathrm{SiC}} \cos(\alpha_{\mathrm{SiC}})]^2} \tag{8.7}$$

und für $\alpha_{\mathrm{SiC,g}} \leq \alpha_{\mathrm{SiC}} \leq 90°$

$$P^{(\mathrm{p})}(\alpha_{\mathrm{SiC}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{n_{\mathrm{SiC}}^3}{n_{\mathrm{SiC}}^2 - 1} \cdot \frac{\cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}})[n_{\mathrm{SiC}}^2 \sin(\alpha_{\mathrm{SiC}}) - 1]}{[n_{\mathrm{SiC}}^2 + 1] \sin^2(\alpha_{\mathrm{SiC}}) - 1} \tag{8.8}$$

$$P^{(\mathrm{s})}(\alpha_{\mathrm{SiC}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{n_{\mathrm{SiC}}^3}{n_{\mathrm{SiC}}^2 - 1} \cdot \cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}}). \tag{8.9}$$

In Luft für $0 \leq \alpha_{\mathrm{Luft}} \leq 90°$

$$P^{(\mathrm{p})}(\alpha_{\mathrm{Luft}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\cos^2(\alpha_{\mathrm{Luft}}) \cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}})}{[n_{\mathrm{SiC}} \cos(\alpha_{\mathrm{Luft}}) + \cos(\alpha_{\mathrm{SiC}})]^2} \tag{8.10}$$

$$P^{(\mathrm{s})}(\alpha_{\mathrm{Luft}}) = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\cos^2(\alpha_{\mathrm{SiC}})}{[\cos(\alpha_{\mathrm{Luft}}) + n_{\mathrm{SiC}} \cos(\alpha_{\mathrm{SiC}})]^2}. \tag{8.11}$$

Dabei gilt $\sin(\alpha_{\mathrm{Luft}}) = n_{\mathrm{SiC}} \cdot \sin(\alpha_{\mathrm{SiC}})$ und $\alpha_{\mathrm{SiC,g}} = \sin^{-1}(1/n_{\mathrm{SiC}})$ bezeichnet den Grenzwinkel der Totalreflexion. Das hochgestellte, in Klammern gesetzte s beziehungsweise p bezieht sich auf s- beziehungsweise p-polarisiertes Licht. Bezüglich der z-Achse ist die Abstrahlcharakteristik radialsymmetrisch.

In Abbildung 8.7 ist die mit den Gleichungen 8.6 bis 8.11 berechnete Abstrahlcharakteristik $P(\alpha) = P^{(\mathrm{s})}(\alpha) + P^{(\mathrm{p})}(\alpha)$ in Polarkoordinatendarstellung gezeigt. Deutlich ist eine erhöhte Abstrahlung in das SiC-Substrat

zu erkennen und die Integration über den jeweiligen Halbraum ergibt, dass 96 % des Streulichts in das Substrat abgestrahlt wird.

Wie oben angedeutet, wird bei einer Raman-Messung durch das SiC-Substrat ein großer Teil des Streulichts aufgrund des verringerten Raumwinkels Ω_{SiC} nicht detektiert. In Abbildung 8.8 ist das nach den Gleichungen 8.6 bis 8.11 erwartete Intensitätsverhältnis $I_{\mathrm{SiC}}/I_{\mathrm{Luft}}$ der Abstrahlung in das Substrat und in Luft als Funktion der numerischen Apertur NA des Objektivs gezeigt. Die Integration von $P(\alpha)$ über die jeweiligen Raumwinkel ($\Omega(\mathrm{NA})$ an Luft bzw. $\Omega(\mathrm{NA}_{\mathrm{SiC}})$ im SiC nach Gl. 8.4) ergibt eine näherungsweise 2.6-fach erhöhte Intensität bei Messung durch das SiC-Substrat (rote Linie in Abb. 8.8). Die Bereiche hoher Intensität oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion lassen sich nicht detektieren und demnach ist das Intensitätsverhältnis nur schwach von der numerischen Apertur abhängig. Berücksichtigt man die Reflexionsverluste an der SiC-Luft-Grenzfläche, reduziert sich das Intensitätsverhältnis auf 1.7. Dieser Wert liegt unterhalb des gemessenen Wertes von etwa 4 und verdeutlicht, dass die Berechnungen nicht alle Details beinhalten. Dies ist ebenfalls anhand der leicht unterschiedlichen Intensitätszunahme der G- und 2D-Linie bemerkbar (Abb. 8.3). Berücksichtigt man die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex des SiC in den Berechnungen, so ergibt dies für das Intensitätsverhältnis der G- und 2D-Linie vernachlässigbare Unterschiede. Qualitativ lässt sich jedoch die beobachtete Intensitätszunahme bei Messung durch das SiC-Substrat erklären.

Mit der Abstrahlcharakteristik von Dipolstrahlung an einer dielektrischen Grenzfläche lässt sich ebenso die Erhöhung der Raman-Intensität im Falle von gänzlich freistehendem Graphen verstehen. In den Arbeiten von Shivaraman *et al.* [194, 195] und Waldmann *et al.* [177] wurde freistehendes Graphen ausgehend von epitaktischem Graphen auf SiC hergestellt, indem das SiC-Substrat partiell mittels eines photoelektrochemischen Ätzprozesses entfernt wurde. In den Arbeiten wurde bei Raman-Messungen an freistehenden Bereichen eine zwei- bis fünffach höhere Raman-Intensität im Vergleich zu dem danebenliegendem Graphen auf SiC festgestellt. Durch das Entfernen des SiC-Substrats befindet sich das Graphen in freistehenden Bereichen in einem homogenen Medium. Dies hat in den beiden Halbräumen eine iden-

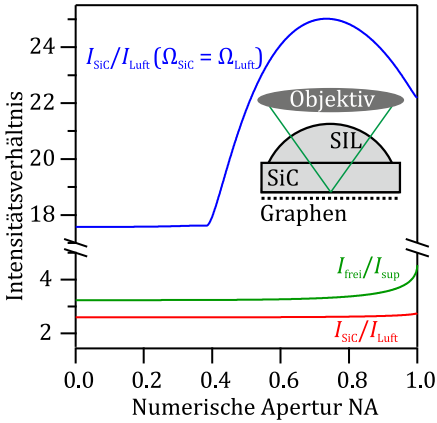

Abbildung 8.8: Intensitätsverhältnis der Abstrahlung in das SiC-Substrat und in Luft bei Integration über den jeweiligen Raumwinkel der Detektion (I_{SiC}/I_{Luft}). Die blaue Linie ergibt sich unter der Annahme gleicher Akzeptanzwinkel in beiden Messgeometrien ($\Omega_{SiC} = \Omega_{Luft}$). I_{frei}/I_{Luft} bezeichnet das theoretische Intensitätsverhältnis zwischen gänzlich freistehendem Graphen und Graphen auf SiC, welches in Standardgeometrie gemessen wird.

tische Abstrahlcharakteristik zur Folge und führt gegenüber dem Graphen auf SiC-Substrat in konventioneller Messgeometrie zu einer Erhöhung der Raman-Intensität. Hierfür ist in Abbildung 8.8 zusätzlich das theoretische Intensitätsverhältnis I_{frei}/I_{Luft} zwischen freistehendem Graphen ($n_{SiC} \approx 1$ in Gl. 8.6 bis 8.11) und Graphen auf SiC als Funktion der numerischen Apertur NA gezeigt (grüne Linie). I_{frei}/I_{Luft} beträgt abhängig von der numerischen Apertur zwischen 3.2 und 4.5 und ist damit vergleichbar mit den experimentell bestimmten Werten aus den Arbeiten von Shivaraman *et al.* [194, 195] und Waldmann *et al.* [177].

8.2.2. Optimierung der Messgeometrie

In Abbildung 8.8 ist zusätzlich das Intensitätsverhältnis I_{SiC}/I_{Luft} für den Fall gezeigt, dass der Akzeptanzwinkel für das Raman-Streulicht bei der Messung durch das SiC-Substrat genauso groß wie in der konventionellen Messgeometrie ist ($\Omega_{Luft} = \Omega_{SiC}$). Dies könnte realisiert werden, wenn eine Festkörperimmersionslinse (SIL)[5] mit Brechungsindex des SiC-Substrats verwendet wird, sodass, wie in der eingefügten Skizze in Abbildung 8.8 gezeigt ist, die Lichtbrechung an der Luft-SiC-Grenzfläche verhindert wird.

[5] SIL – engl. ***s**olid **i**mmersion **l**ens*

Damit erhöht sich der detektierbare Raumwinkel im SiC Ω_{SiC} um den Faktor $\Omega(\mathrm{NA})/\Omega(\mathrm{NA}/n_{\mathrm{SiC}})$ (bei NA = 0.55 Faktor 7.4). Damit wird die durch das SiC-Substrat detektierbare Raman-Intensität um ein Vielfaches gesteigert. Neben der Erhöhung des Akzeptanzwinkels kann grundsätzlich auch der Bereich hoher Intensität oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion zu Luft erreicht werden (Abb. 8.7). Dies begründet in Abbildung 8.8 die plötzliche Zunahme des Intensitätsverhältnisses von etwa 18 bis hin zu 25 ab einer numerische Apertur des Objektivs von $\mathrm{NA} = 1/n_{\mathrm{SiC}} \approx 0.38$.

Im Folgenden wird die Optimierung der Messgeometrie für Raman-Messungen durch das SiC-Substrat unter der Verwendung einer Halbkugellinse aus kubischem Zirkonium (ZrO_2, $n = 2.2$) als Festkörperimmersionslinse vorgestellt.[6] In der Skizze in Abbildung 8.8 ist der Fall dargestellt, in dem die SIL den selben Brechungsindex wie das SiC hat, eine optimale Ankopplung an das SiC gewährleistet ist und zudem die Höhe der SIL der Dicke des SiC-Substrats angepasst ist. Damit ist beim Fokussieren des Laserlichts sowie für das Raman-Streulicht ein senkrechter Lichteinfall auf die gewölbte Oberfläche der SIL gewährleistet. Für die im Weiteren vorgestellten Versuche wurde eine möglichst große Halbkugellinse mit einem Durchmesser von 3 mm gewählt, sodass bei einer Dicke des SiC-Substrats von nur wenigen 100 µm ein senkrechter Lichteinfall auf die gewölbte Oberfläche der SIL angenommen werden kann.

In Abbildung 8.9 ist das Raman-Spektrum der Halbkugellinse aus ZrO_2 gezeigt. Das Raman-Spektrum des kubischen Zirkoniums ist zwar relativ reich an Strukturen, doch gerade im Spektralbereich der G- und 2D-Linie (grau hinterlegt) verläuft das Spektrum flach und kann so keine zusätzlich störende Überlagerung des Raman-Signals des Graphens bewirken.

In einem ersten Versuch wurde die Halbkugellinse auf die Kohlenstoffterminierte Seite des SiC-Substrats einer MLG-Probe gelegt und mit dem Objektiv mit NA = 0.55 durch die SIL und das SiC auf das Graphen fokussiert. In Abbildung 8.10 ist das in diesem Aufbau gemessene Raman-Spektrum von MLG mit dem verglichen, welches ohne SIL mittels Messung durch das Substrat aufgenommen wurde. Neben den Phononenmoden des

[6] Halbkugellinsen aus ZrO_2 wurden von A.W.I. Industries Inc. bezogen.

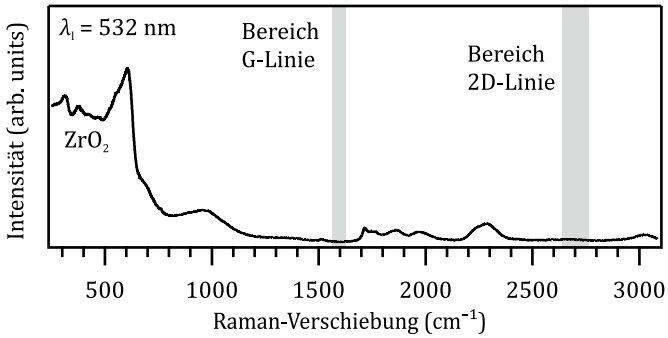

Abbildung 8.9.: Raman-Spektrum der Halbkugellinse aus kubischem Zirkonium (ZrO_2).

SiC und von Graphen ist nun zusätzlich das Signal des ZrO_2 zu sehen. Der Beitrag der SIL ist durch das schwarz gestrichelte Raman-Spektrum veranschaulicht, welches am Intensitätsmaximum bei $\sim$ 2300 cm^{-1} an das Raman-Spektrum der MLG-Probe angepasst wurde. Im Bereich der 2D-Mode ist es möglich die Intensitäten ohne Korrekturen des Untergrundsignals miteinander zu vergleichen. Durch die Verwendung der SIL kann die erwartete Steigerung der Intensität des Raman-Signals von Graphen nicht beobachtet werden und die 2D-Mode hat mit und ohne SIL vergleichbare Intensität. Einziger Vorteil ist, dass die Oberflächenempfindlichkeit in der Messgeometrie mit der SIL weiter erhöht wurde. Dies ist in Abbildung 8.10 anhand des Zweiphononenspektrums des SiC zu erkennen: Das SiC-Signal ist durch die Verwendung der SIL merklich reduziert worden und damit ist die G-Linie schon zweifelsfrei ohne einen Untergrundabzug des SiC-Signals zu identifizieren.

Um das obige Messergebnis zu interpretieren, sind in Abbildung 8.11 mögliche Messgeometrien mit und ohne SIL dargestellt. Darunter ist jeweils die quadrierte[7] Transmission T^2 aus dem SiC-Substrat zu Luft, der Raumwinkel Ω_{SiC} in dem Streulicht zum detektierten Signal beitragen

[7] Quadriert, um die Reflexionsverluste des anregenden Lichts sowie des Streulichts zu berücksichtigen.

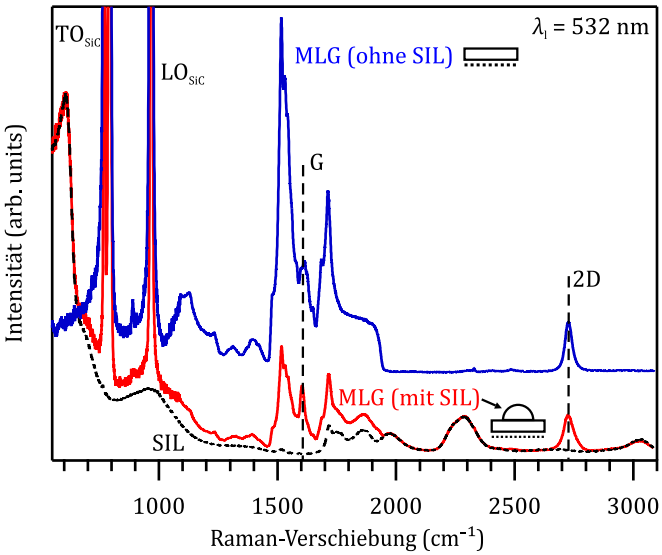

Abbildung 8.10.: Durch das SiC-Substrat gemessene Raman-Spektren mit SIL (rot) und ohne SIL (blau – nach oben versetzt dargestellt). Schwarz gestrichelt ist das Raman-Spektrum der SIL überlagert (normiert auf Intensitätsmaximum bei $\sim 2300\ \mathrm{cm}^{-1}$) um die Beiträge der Halbkugellinse zu veranschaulichen. (Objektiv mit NA = 0.55)

kann und das Produkt $T^2 \cdot \Omega_{\mathrm{SiC}}$ für ein Objektiv mit NA = 0.55 angegeben. Die verminderte Transmission durch nicht senkrechten Einfall auf die jeweiligen Grenzflächen wurde bei diesen Angaben vernachlässigt. Steht die SIL in perfektem optischen Kontakt zum SiC (Abb. 8.11(b)) vergrößert sich die Transmission T sowie der Akzeptanzwinkel Ω_{SiC} merklich, sodass das Raman-Signal des Graphens ($\propto T^2 \cdot \Omega_{\mathrm{SiC}}$) im Vergleich zur Messgeometrie ohne SIL (Abb. 8.11(a)) deutlich erhöht sein sollte. Da in Abbildung 8.10 die Raman-Signale des Graphens in beiden Messgeometrien von vergleichbarer Intensität sind, kann der Kontakt zwischen SIL und SiC im Experiment nicht ideal sein (Abb. 8.11(c)). Ein kleiner Luftspalt

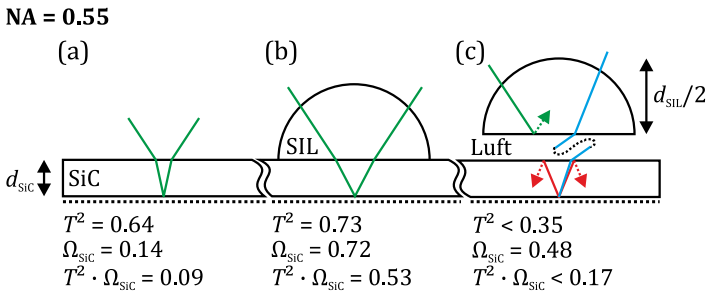

Abbildung 8.11.: Mögliche Messgeometrien bei einer Raman-Messung durch das Substrat mit (b und c) und ohne (a) SIL. Der Strahlenverlauf ist für die Randstrahlen eines Objektivs mit NA = 0.55 dargestellt. In (c) führt das Objektiv mit NA = 0.55 zur Totalreflexion innerhalb der SIL und der Akzeptanzwinkel des Raman-Streulichts im SiC wird durch die Totalreflexion zum Luftspalt bestimmt (roter Strahlengang). Die Lichtbrechung an der zum Objektiv zugewandten Oberfläche der SIL (gekrümmte Oberfläche) wird aufgrund von $d_{SiC} \ll d_{SIL}$ vernachlässigt.

setzt die quadrierte Transmission schon auf unter 35 % herunter.[8] Dies erklärt den gemessenen Rückgang der Intensität des SiC-Signals bei der Verwendung der SIL. Der detektierbare Raumwinkel im SiC Ω_{SiC} wird in diesem Fall von der Totalreflexion im SiC bestimmt und wird durch die SIL nicht mehr so stark vergrößert. Folglich können die Raman-Intensitäten in den in Abbildung 8.11(a) und (c) dargestellten Fällen, wie experimentell festgestellt wurde, vergleichbar sein.

Um von der Immersionslinse zu profitieren muss demnach die Grenzfläche zwischen der SIL und dem SiC optimiert werden, um Reflexionsverluste zu verringern und Ω_{SiC} zu erhöhen. Ideal hierfür ist eine Immersionsflüssigkeit (IL)[9] mit einem Brechungsindex von $n_{IL} = \sqrt{n_{SIL} \cdot n_{SiC}} = 2.4$, um die bestmögliche Transmission zu gewährleisten. Leider sind Immersionsflüssigkeiten mit solch einem hohen Brechungsindex nicht erhältlich. Die

[8] Durch nicht senkrechtes Auftreffen des Lichts auf die Grenzflächen zur Immersionsschicht kann dieser Wert als oberes Limit für Objektive mit kleiner numerischen Apertur angesehen werden.

[9] IL – engl. ***i**mmersion **l**iquid*

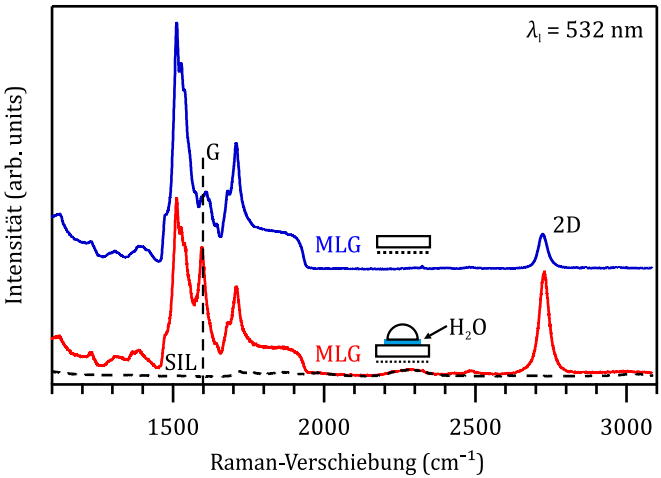

Abbildung 8.12.: Raman-Spektren von MLG bei Messung durch das Substrat. Bei Verwendung der SIL mit Wasser als Immersionsflüssigkeit, ist die Raman-Intensität des Graphens merklich erhöht. Schwarz gestrichelt ist das Raman-Signal der SIL hinterlegt. (Objektiv mit NA = 0.55)

Flüssigkeiten mit dem höchsten Brechungsindex liegen im Bereich von $n_{\mathrm{IL}} \approx 2.1$[10] und basieren auf Diiodmethan mit zahlreichen anderen Inhaltsstoffen (Schwefel, Iod, etc.). Ein Problem ist, dass diese Flüssigkeiten meist nicht sehr stabil sind und unter Beleuchtung zur Kristallisation neigen, sodass sie daher für die Anwendung in der Raman-Spektroskopie eventuell nicht geeignet sind.

Für einen ersten Versuch als Machbarkeitsnachweis, wurde die SIL mittels Wasser auf die Kohlenstoff-terminierte Seite einer MLG-Probe aufgebracht. Im Folgenden wurde eine Probe mit $d_{\mathrm{SiC}} = 170$ µm verwendet, um Aberrationseffekte so gut wie möglich zu vermeiden.[11] Mit einer Pipette wurde ein kleiner Tropfen Wasser auf die Probe gebracht und die SIL darauf aufgedrückt, sodass sich ein möglichst dünner Wasserfilm zwischen SIL

[10] Cargille Laboratories, USA
[11] Das SiC-Substrat wurde vor dem Wachstum durch eine Politur auf 170 µm gedünnt.

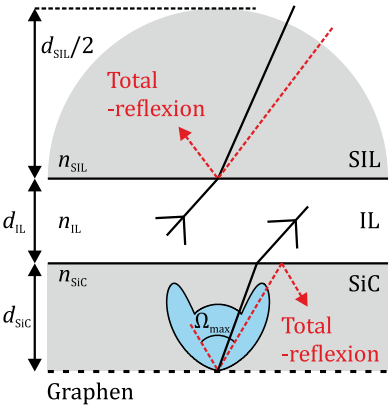

Abbildung 8.13: Halbkugellinse ($n_{SIL} \approx 2.2$), welche von einer Zwischenschicht mit Brechungsindex n_{IL} zum SiC ($n_{SiC} \approx 2.6$) getrennt ist. Zur Veranschaulichung ist in blau die Abstrahlcharakteristik aus Abb. 8.7 eingezeichnet. Die Abbildung ist nicht Maßstabsgetreu (es gilt $d_{SIL} \gg d_{SiC} \gg d_{IL}$).

und SiC ausbildet. Analog zu Abbildung 8.10 sind in Abbildung 8.12 die Raman-Spektren gezeigt, welche mit und ohne SIL durch das SiC gemessen wurden. Sofort ist zu erkennen, dass die Raman-Intensität durch die Verwendung von Wasser als Immersionsflüssigkeit um einen Faktor von ~ 3 angestiegen ist. Dieser Anstieg der detektierten Raman-Intensität folgt einerseits aus der Abnahme der Reflexionsverluste und andererseits aus dem erhöhten Raumwinkel im SiC in dem das Raman-Streulicht detektiert wird. Im Vergleich zur Messung in Standardgeometrie wurde somit über eine Größenordnung (etwa Faktor 12) in der detektierten Raman-Intensität des Graphens gewonnen.

Im Folgenden wird die Raman-Intensität bei Verwendung der SIL in Abhängigkeit der numerischen Apertur des verwendeten Objektivs und dem Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit n_{IL} analysiert. Dabei wird von der in Abbildung 8.13 dargestellten Messgeometrie ausgegangen. Der Abstand d_{IL} der SIL zum SiC kann vernachlässigt werden und ebenfalls wird der Radius der SIL als groß gegenüber der SiC-Substratdicke angesehen.

In Abbildung 8.14(a) ist der maximal detektierbare Raumwinkel Ω_{max} (Abb. 8.13) als Funktion des Brechungsindex n_{IL} gezeigt (schwarze Linie). Dieser wird durch den Grenzwinkel der Totalreflexion vom SiC zur Immersionsflüssigkeit bestimmt und berechnet sich nach Gleichung 8.4 mit

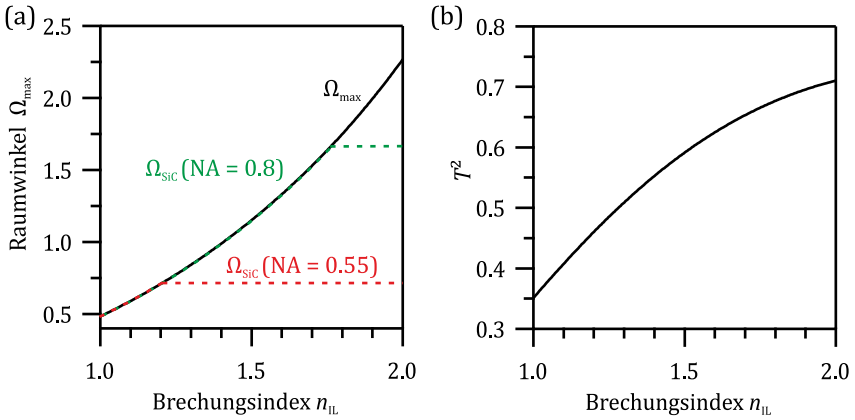

Abbildung 8.14.: (a) Raumwinkel im SiC Ω_{max} aus dem das Streulicht bei genügend großer NA des Objektivs detektiert werden kann als Funktion des Brechungsindex der Immersionsschicht n_{IL} (schwarze Linie). Mit gestrichelten Linien sind die von Objektiven mit NA = 0.55 und NA = 0.8 detektierten Raumwinkel Ω_{SiC} eingezeichnet. (b) Quadrierte Transmission T^2 von Luft über die SIL und Immersionsflüssigkeit in das SiC als Funktion des Brechungsindex n_{IL} (für senkrechten Lichteinfall auf die jeweiligen Grenzflächen).

$\mathrm{NA} = n_{IL}/n_{SiC}$.[12] Von der Graphenlage in diesen Raumwinkel emittiertes Streulicht gelangt, abgesehen von Reflexionsverlusten, in die Immersionsschicht und wird von der SIL eingefangen und kann mit einem Objektiv ausreichend großer numerischer Apertur detektiert werden. Beispielsweise ist in Abbildung 8.14(a) der mit den Objektiven mit einer numerischen Apertur von NA = 0.55 beziehungsweise NA = 0.8 detektierbare Raumwinkel Ω_{SiC} markiert (rot bzw. grün gestrichelte Linie). Wie zu erkennen ist, wird mit Wasser als Immersionsflüssigkeit ($n_{IL} = 1.3$) der Akzeptanzwinkel des Objektivs mit NA = 0.55 (Ω_{SiC}) von Ω_{max} überschritten. Der Akzeptanzwinkel Ω_{SiC} des Objektivs im SiC ist dabei nicht vom Brechungsindex n_{IL} abhängig, da

$$n_{SIL} \cdot \mathrm{NA} = n_{SiC} \cdot \mathrm{NA}_{SiC}. \tag{8.12}$$

[12] Für jegliche Immersionsflüssigkeiten gilt $n_{IL} < n_{SIL} < n_{SiC}$.

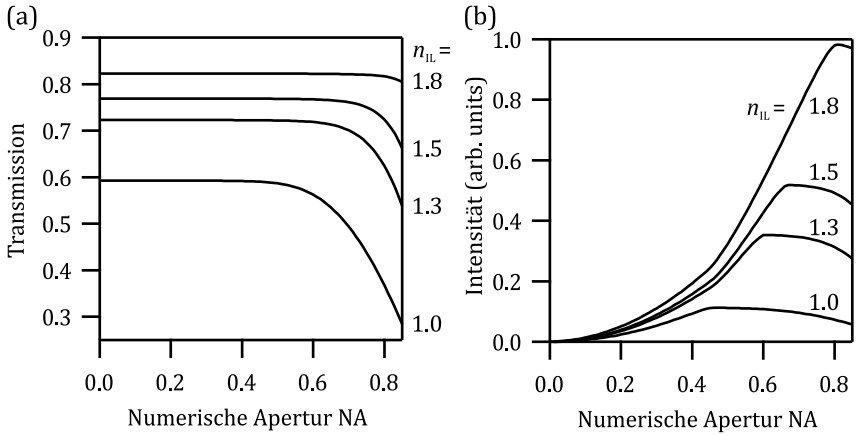

Abbildung 8.15.: (a) Transmission des einfallenden Laserlichts durch die SIL und die Immersionsschicht in das SiC-Substrat als Funktion der numerischen Apertur des Objektivs. (b) Detektierbare Intensität als Funktion der numerischen Apertur unter Annahme der Abstrahlcharakteristik aus Abbildung 8.7.

gilt. Hierbei ist $\mathrm{NA}_{\mathrm{SiC}}$ die nach Gleichung 8.4 dem detektierten Raumwinkel Ω_{SiC} entsprechende effektive numerische Apertur. Jedoch wird Ω_{SiC} gegebenenfalls durch die Totalreflexion zur Immersionsschicht von Ω_{max} eingeschränkt (Bereiche in Abb. 8.14(a) mit $\Omega_{\mathrm{max}} = \Omega_{\mathrm{SiC}}$). Folglich wird bei der Verwendung des Objektivs mit NA = 0.55 durch eine weitere Erhöhung des Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit nicht der detektierte Winkel Ω_{SiC} erhöht. Aber auch wenn der vom Objektiv detektierte Raumwinkelbereich Ω_{SiC} konstant bleibt, werden Reflexionsverluste an der Immersionsschicht durch eine weitere Erhöhung von n_{IL} reduziert. Hierfür ist in Abbildung 8.14(b) die quadrierte Transmission T^2 von Luft über die SIL zum SiC als Funktion von n_{IL} dargestellt.

Aus Abbildung 8.14(a) wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der numerischen Apertur des Objektivs einen starken Anstieg des detektierbaren Raumwinkels zur Folge hat. Jedoch sind Immersionsflüssigkeiten mit einem hohen Brechungsindex notwendig (zB. $n_{\mathrm{IL}} \approx 1.8$ für ein Objektiv

mit NA = 0.8), um den größtmöglichen Raumwinkelbereich erfassen zu können. Zudem muss auch bedacht werden, dass mit einer höheren numerischen Apertur auch Reflexionsverluste durch nicht senkrechten Lichteinfall zunehmen werden.

In Abbildung 8.15(a) ist die Abhängigkeit der Transmission des anregenden Laserlichts in das SiC als Funktion der numerischen Apertur NA für verschiedene Immersionsflüssigkeiten gezeigt (Luft: $n_{\mathrm{IL}} = 1$, Wasser: $n_{\mathrm{IL}} = 1.3$, Glycerin: $n_{\mathrm{IL}} = 1.5$, *high index*-Flüssigkeit: $n_{\mathrm{IL}} = 1.8$).[13] Wie ersichtlich ist, kann die Winkelabhängigkeit der Fresnel-Koeffizienten für Objektive größerer numerischer Apertur nicht vernachlässigt werden. Analog wurde für die Transmission des emittierten Streulichts vorgegangen, um die jeweiligen detektierbaren relativen Intensitäten zu berechnen. Hierfür wurde die Abstrahlcharakteristik aus Abbildung 8.7 verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.15(b) für die verschiedenen Werte von n_{IL} gezeigt. Aus den Berechnungen ist ersichtlich, dass eine hohe numerische Apertur ebenfalls einen hohen Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit verlangt, um einen merklichen Zuwachs an Intensität zu erhalten.

Nachdem mit Wasser als Immersionsflüssigkeit die konzeptionelle Umsetzbarkeit der weiteren Steigerung der Detektionseffizienz bei Verwendung einer SIL gezeigt wurde, sollte durch die Erhöhung der numerischen Apertur des Objektivs und des Brechungsindex n_{IL} nach Abbildung 8.15(b) eine weitere Steigerung der Raman-Intensität folgen. Zunächst wurde eine Immersionsflüssigkeit des Herstellers Cargille (M-Series, $n_{\mathrm{IL}} = 1.78$) auf Basis von Diiodmethan getestet, welche in Kombination mit einem Objektiv mit NA = 0.8 nach Abbildung 8.15(b) gut geeignet sein sollte. Unter Beleuchtung mit dem Laser setzt jedoch sofort ein Kristallisationsprozess der Flüssigkeit ein, welcher die Durchführung von Raman-Messungen unmöglich macht. Der Wasserfilm stellt ebenfalls keine Alternative dar. Durch die Verdunstung des Wassers konnten gleichbleibende Messbedingungen nur im Bereich von wenigen Minuten gewährleistet werden. Immersionsflüssigkeiten mit dem Brechungsindex von Glas ($n_{\mathrm{IL}} \approx 1.5$), welche für Mikroskopieanwendungen eingesetzt werden, sollten stabile Messbedingun-

[13] Details zu den Berechnungen finden sich im Anhang A.1.1.

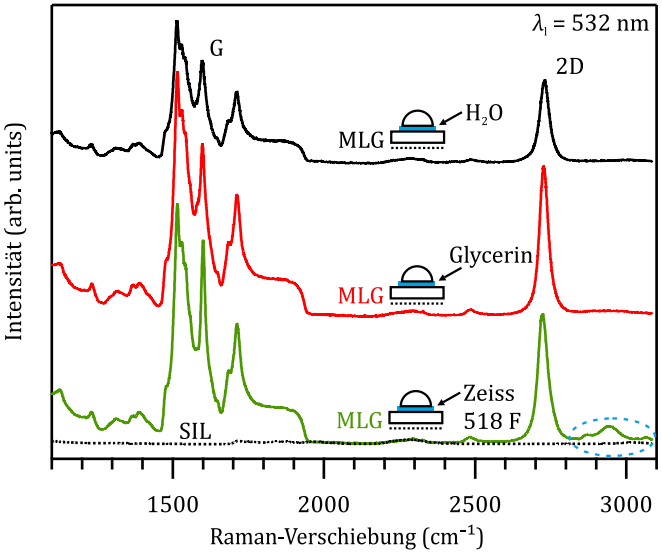

Abbildung 8.16.: Raman-Spektren bei Verwendung der SIL mit verschiedenen Immersionsflüssigkeiten (Objektiv mit NA = 0.55).

gen gewährleisten können. Folgend wurde als Immersionsflüssigkeit Glycerin ($n_{\mathrm{IL}} \approx 1.47$) und ein Immersionsöl der Firma Zeiss (518 F, $n_{\mathrm{IL}} = 1.518$) für die Anwendung mit der SIL getestet. Hierfür wurde wiederum die SIL mit einem kleinen Tropfen der jeweiligen Immersionsflüssigkeit auf die C-Seite des SiC-Substrats der MLG-Probe aufgebracht.

In Abbildung 8.16 sind die entsprechenden Raman-Spektren gezeigt und zum Vergleich die Messung bei Ankopplung der SIL mit Wasser aus Abbildung 8.12 hinzugefügt. Alle Raman-Spektren wurden mit dem Objektiv mit NA = 0.55 gemessen. Im Vergleich zu der Raman-Messung bei der Verwendung von Wasser ist die Intensität der Raman-Linien des Graphens bei Ankopplung der SIL mit Glycerin beziehungsweise dem Zeiss-Öl deutlich erhöht (in Abb. 8.16 anhand der 2D-Linie erkennbar). Ebenfalls wird ein intensiveres Signal des SiC detektiert, was auf die Verminderung der Reflexionsverluste zurückzuführen ist. In beiden Fällen sind gleichbleiben-

de Messbedingungen über einen größeren Zeitraum gewährleistet (keine Veränderung des Raman-Signals in einem Zeitraum von ~ 1 h). Zusätzlich sind im Raman-Spektrum bei Verwendung des Zeiss-Öls Signale im Bereich von 2950 cm^{-1} zu sehen (blau gestricheltes Oval), welche in den anderen Raman-Spektren nicht detektiert werden. Wie in Abbildung 8.16 ersichtlich ist, stammen diese nicht von der SIL (schwarz gestricheltes Spektrum), könnten jedoch durch das Immersionsöl hervorgerufen werden. Zur Klärung des Sachverhalts sind in Abbildung 8.17 Raman-Spektren gezeigt, welche jeweils an einem Tropfen Wasser, Glycerin und dem Zeiss-Öl gemessen wurden. Im Raman-Spektrum des Zeiss-Öls, welches zur Darstellung mit einem Faktor von 0.1 skaliert wurde, sind eine Vielzahl von schmalen, intensiven Linien erkennbar. Während im Bereich der 2D-Linie das Spektrum flach verläuft, befindet sich im Bereich der G-Mode eine scharfe Linie (jeweils grau hinterlegt). Daher eignet sich diese Immersionsflüssigkeit nicht für die Raman-spektroskopische Untersuchung von Kohlenstoff-basierten Materialien. Dagegen zeigen die Raman-Spektren von Wasser und Glycerin nur wenig intensive Signale, die in Abbildung 8.16 in den Raman-Spektren von MLG nicht auszumachen sind.

Durch die Verwendung der SIL mit Glycerin als Immersionsflüssigkeit, konnte die Raman-Intensität um einen Faktor von ~ 5 verglichen zur Fokussierung durch das Substrat ohne SIL erhöht werden. Dies entspricht einer Steigerung der Detektionseffizienz von ~ 20 im Vergleich zur konventionellen Messgeometrie (ohne SIL und bei direkter Fokussierung auf das Graphen). Mit der Verwendung der Immersionsflüssigkeiten mit $n_{\mathrm{IL}} \approx 1.5$ wurden primär die Reflexionsverluste minimiert (Abb. 8.14). Um weiter die detektierte Raman-Intensität zu steigern ist die Verwendung von Objektiven mit einer höheren numerischen Apertur notwendig (Abb. 8.15(b)). In Abbildung 8.18 werden Raman-Spektren der MLG-Probe miteinander verglichen, welche mit Objektiven mit einer numerischen Apertur von NA = 0.55 (Spektrum a, grün) und NA = 0.8 (Spektrum c, schwarz) bei Verwendung der SIL mit dem Zeiss-Immersionsöl durch das SiC-Substrat aufgenommen wurden. Entgegen der Erwartung nimmt die Raman-Intensität des Graphens mit dem Objektiv mit NA = 0.8 ab. Das Raman-Spektrum b in Abbildung 8.18 (blaues Spektrum) wurde ebenfalls mit dem

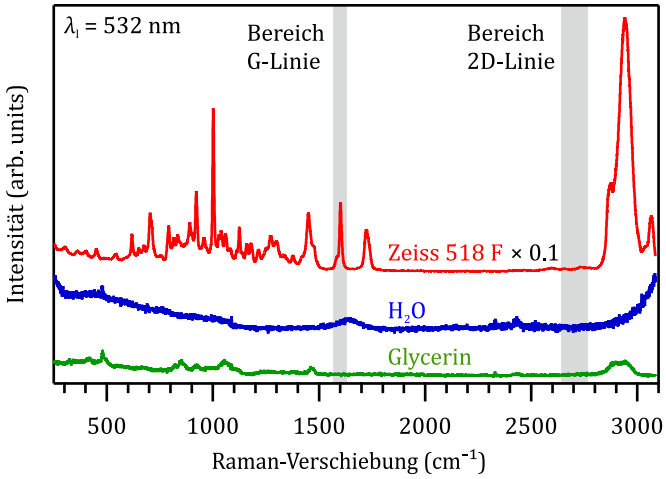

Abbildung 8.17.: Raman-Spektren der verwendeten Immersionsflüssigkeiten. Für die Raman-Messungen wurde jeweils ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein Deckglas gegeben.

Objektiv mit NA = 0.8 an einer nur 100 µm dicken Probe mit Wasser als Immersionsflüssigkeit gemessen. Trotz geringerem Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit ist die Raman-Intensität des Graphens höher als in Spektrum c. Dies zeigt, dass trotz der SIL und der Immersionsflüssigkeit sowie der Verwendung von sehr dünnem SiC-Substrat Aberrationseffekte die Raman-Intensität im Spektrum c erheblich herabsetzten.

Neben der erhöhten Intensität der Raman-Moden des Graphens ist in den gezeigten Raman-Spektren zu erkennen, dass durch die Messung durch das SiC-Substrat sowie bei der zusätzlichen Verwendung der SIL das Intensitätsverhältnis der Raman-Linien des Graphens zum SiC-Signal zunimmt. Dies ist von besonderer Bedeutung, falls Differenz-Raman-Spektren erzeugt beziehungsweise ausgewertet werden. Bei einer Untergrundkorrektur müssen in diesem Fall neben den Signalen des SiC auch die der SIL beziehungsweise eventuell sogar die der Immersionsflüssigkeit berücksichtigt werden. Die Vorgehensweise hierfür ist analog zum Abzug des SiC-Signals. Das

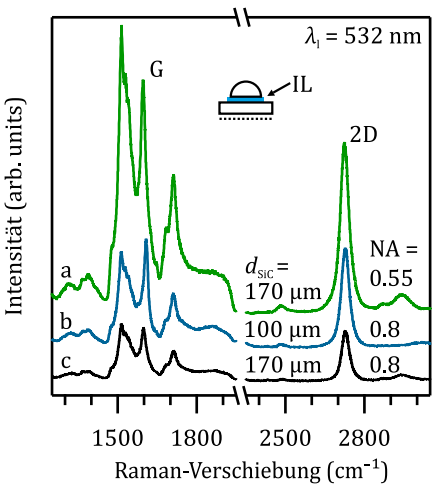

Abbildung 8.18: Raman-Spektren von MLG-Proben mit unterschiedlicher Substratdicke d_{SiC} und verschiedenen Objektiven mit Wasser (b) und dem Zeiss-Öl (a und c) als Immersionsflüssigkeit.

Signal der SIL wird in einem Bereich angepasst, in dem keine Intensität des Graphens, des SiC sowie der Immersionsflüssigkeit zu erwarten ist. In Abbildung 8.10 ist zu erkennen, dass sich hierfür das Signal des ZrO_2 um 2300 cm^{-1} eignet. Nach dem Abzug des Signals der SIL, wird ebenso mit dem SiC und gegebenenfalls mit der Immersionsflüssigkeit verfahren.

In Abbildung 8.19 sind Differenz-Raman-Spektren verschiedener Messgeometrien bei Verwendung des Objektivs mit einer numerischen Apertur von NA = 0.55 zusammengestellt. Ebenfalls ist ein Raman-Spektrum gezeigt, welches mit einem Objektiv mit hoher numerischer Apertur (NA = 0.9) in konventioneller Messgeometrie aufgenommen wurde (unteres Spektrum). Hieraus ist der Vorteil der Raman-Messungen durch das SiC-Substrat bezüglich den Raman-Intensitäten deutlich zu erkennen.

Neben den bekannten Raman-Linien von MLG (D-, G-, 2D-Linie und Signale des Buffer-Layers) ist zudem in den Raman-Spektren bei Verwendung der SIL eine zusätzliche Komponente bei ~ 1230 cm^{-1} zu erkennen. Diese ist in Abbildung 8.19 durch die mit dem Pfeil gekennzeichnete Linie markiert. In Abbildung 8.20 ist ersichtlich, dass diese auch bei vorherigen Messungen in Standardgeometrie zu erkennen ist, doch durch ein erhöhtes

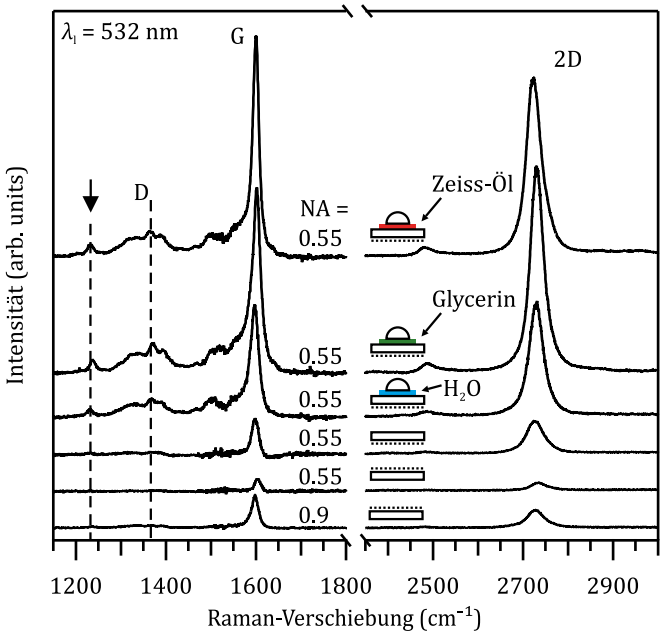

Abbildung 8.19.: Zusammenstellung von Raman-Spektren nach der Untergrundkorrektur. Deutlich sind die erhöhten Intensitäten im Vergleich zur Standardgeometrie zu erkennen.

Rauschen nicht so deutlich ausgeprägt ist (rotes und schwarzes Spektrum).[14] Die Raman-Spektren von Graphen wurden jeweils im Spektralbereich der G- und der 2D-Linie auf die jeweiligen Amplituden normiert um die Vergleichbarkeit der spektralen Zusammensetzung zu veranschaulichen.

Der Ursprung der Komponente bei $\sim 1230\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist nicht geklärt, auch wenn diese ebenfalls in Raman-Spektren von MLG-Proben anderer Arbeiten zu erkennen ist [196–198]. Die phononische Bandstruktur von Graphen im

[14] Anzumerken ist, dass in konventioneller Messgeometrie die Integrationszeit 300 s betrug und mit einem Objektiv mit NA = 0.9 gemessen wurde. Mit der SIL betrug die Integrationszeit lediglich 40 s und es wurde das Objektiv mit NA = 0.55 verwendet.

Energiebereich um 1230 cm^{-1} zeigt keine Phononen am Γ-Punkt, welche so in einem Prozess erster Ordnung Raman-aktiv sein könnten. Als Signatur von *trans*-Polyacetylen kann eine Komponente im Raman-Spektrum von funktionalisiertem Graphen [144] beziehungsweise von amorphem Graphit [143] bei $\sim$ 1150 cm^{-1} (in Kombination mit einer Komponente bei

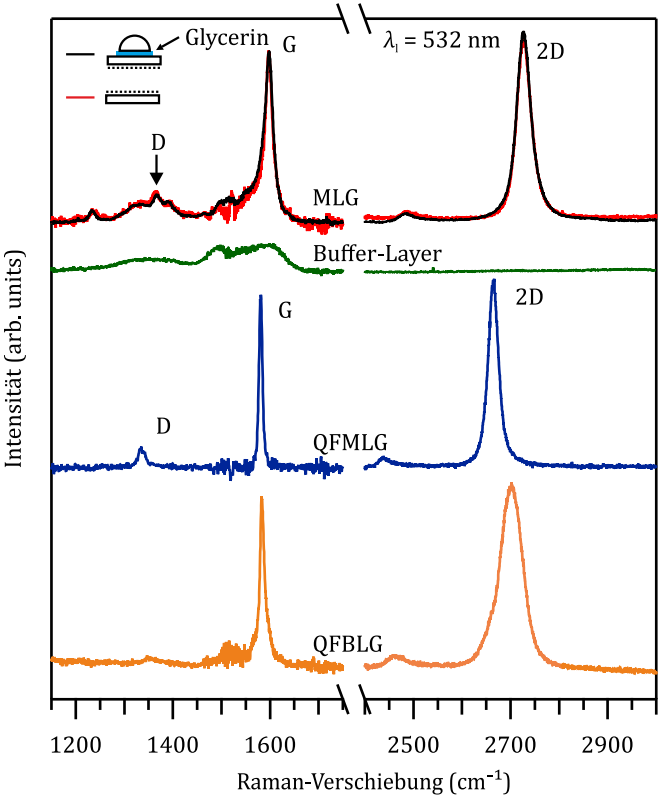

Abbildung 8.20.: Raman-Spektren von MLG (mit SIL und in Standardgeometrie), des Buffer-Layers und von QFMLG sowie QFBLG. Die Spektren von MLG, QFMLG und QFBLG sind jeweils auf die selbe G- bzw. 2D-Amplitude normiert.

$\sim 1500\ \mathrm{cm}^{-1}$) auftreten. Die hier beobachtete Mode liegt mit $\sim 1230\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei deutlich höherer Raman-Verschiebung. Im Raman-Spektrum von Graphit wird eine defektinduzierte, mit einem LA-Phonon hervorgerufene Mode bei $\sim 1100\ \mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet [199] (D′′). Auch diese Komponente liegt über $100\ \mathrm{cm}^{-1}$ unterhalb der hier beobachteten und zudem ist die in der Arbeit von Venezuela *et al.* [127] berechnete Intensität weitaus geringer als die der D-Bande. Folglich ist die Komponente nicht ohne Weiteres der Graphenlage der MLG-Proben zuzuschreiben.

Abgesehen davon können die folgenden Fakten festgehalten werden: Wie in Abbildung 8.20 ersichtlich ist, wird die Komponente bei $\sim 1230\ \mathrm{cm}^{-1}$ nicht bei Buffer-Layer-Proben und QFMLG-Proben (Graphen ohne $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion) beobachtet, sondern tritt nur im Raman-Spektrum von MLG-Proben auf. Ebenfalls lässt sich MLG, analog zu dem Buffer-Layer, mit Wasserstoff interkalieren. Dabei wird die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion wiederum zu einer Graphenlage konvertiert und es entsteht eine Bilage auf Wasserstoff-terminiertem SiC (QFBLG). Im Raman-Spektrum von QFBLG sind Komponenten, welche dem Buffer-Layer zugeordnet wurden, als auch die Komponente bei $\sim 1230\ \mathrm{cm}^{-1}$ nicht mehr zu erkennen (Abb. 8.20). Da das Signal bei $1230\ \mathrm{cm}^{-1}$ im Raman-Spektrum der MLG-Proben nicht dem Graphen sowie dem Substrat zugeschrieben werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass dieses von der Oberflächenrekonstruktion des SiC hervorgerufen wird. Im Raman-Spektrum der Buffer-Layer wird diese Komponente zwar nicht beobachtet, jedoch fällt in Abbildung 8.20 auf, dass das Signal des Buffer-Layers im Bereich der D-Bande bei den MLG-Proben etwas schmaler ist, als bei „reinen“ Buffer-Layer-Proben (grünes Spektrum) beobachtet wird. Es ist denkbar, dass durch die erhöhte Wachstumstemperatur der MLG-Proben im Vergleich zu Proben, welche ausschließlich mit der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion bedeckt sind, der Buffer-Layer der MLG-Proben strukturelle Unterschiede aufweist, welche zu der Änderung des Raman-Spektrums führen.[15] Betrachtet man in Abbildung 6.7(b) die berechnete phononische Zustandsdichte der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruk-

[15] Buffer-Layer-Proben werden bei $\sim 1450\,^{\circ}\mathrm{C}$ und MLG-Proben bei $\sim 1650\,^{\circ}\mathrm{C}$ gezüchtet (Abschnitt 4.3).

tion, finden sich im Bereich um 1230 cm^{-1} Maxima in der Zustandsdichte, welche unter Umständen zu der beobachteten Struktur führen könnten.

8.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue Methode der Raman-Spektroskopie an epitaktischem Graphen auf SiC vorgestellt. Dabei wird die Graphenlage mit Raman-Messungen in Rückstreugeometrie durch das SiC-Substrat untersucht und der Effekt ausgenützt, dass der Großteil des Raman-Streulichts der Graphenlage in das SiC-Substrat abgestrahlt wird. Folglich begünstigen Raman-Messungen durch das SiC eine höhere Intensität des detektierten Raman-Signals von Graphen. Durch die Optimierung der Messgeometrie mit einer Halbkugellinse aus kubischem Zirkonium und Glycerin als Immersionsflüssigkeit zur Ankopplung der SIL an das SiC konnte ein Intensitätszuwachs von über einer Größenordnung (Faktor ~ 20) im Vergleich zur konventionellen Messgeometrie erreicht werden. Ebenfalls wird eine höhere Oberflächensensitivität gewährleistet, was für die Betrachtung von Differenzspektren von besonderer Bedeutung ist. Die Methode eröffnet zudem neue Möglichkeiten der Raman-spektroskopischen Untersuchung von Graphen, falls dieses von nicht-transparenten Materialien bedeckt ist.

KAPITEL 9

Raman-Spektroskopie an einem Graphen-Feldeffekttransistor

9.1. Einleitung und Motivation

Im Jahr 2006 berechneten Lazzeri und Mauri [135] die Phononenenergie der G-Mode von Graphen in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Aufgrund der Kohn-Anomalie in Graphen am Γ-Punkt wurde eine merkliche Änderung der Phononenfrequenz mit der Ladungsträgerkonzentration festgestellt, während adiabatische Prozesse näherungsweise zu vernachlässigen sind. In der adiabatischen Näherung wird eine instantane Relaxation des Elektronensystems bei einer Auslenkung des Gitters angenommen [31, 135]. Dies führt nur zu einer leichten Änderung der Phononenfrequenz mit der Ladungsträgerkonzentration, welche in der Arbeit von Lazzeri und Mauri [135] mit

$$\Delta\omega_{\mathrm{G}}(n) = -2.13 \cdot n - 0.036 \cdot n^2 - 0.00329 \cdot n^3 - 0.226 \cdot |n|^{3/2} \qquad (9.1)$$

angepasst wurde. Dabei bezeichnet n die Ladungsträgerkonzentration[1] in Einheiten von 10^{13} cm^{-2} und $\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ berechnet sich in Wellenzahlen (cm^{-1}). Unter Berücksichtigung dynamischer Effekte bewirkt eine Änderung der Lage des Fermi-Niveaus E_{F} bezüglich des Dirac-Punkts E_{D} eine Änderung

[1] Physikalisch ist ein negatives Vorzeichen der Ladungsträgerkonzentration nicht korrekt, bezeichnet jedoch hier die Löcherkonzentration. Ein positives Vorzeichen entspricht der Elektronenkonzentration.

der Phononenenergie des G-Phonons nach Gleichung [32, 135]

$$\hbar\Delta\omega_{\mathrm{G}}(E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{D}}) = \frac{\lambda_\Gamma}{2\pi}\left[|E_F - E_{\mathrm{D}}| + \frac{\hbar\omega_{\mathrm{G}}^0}{4}\ln\left|\frac{2|E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{D}}| - \hbar\omega_{\mathrm{G}}^0}{2|E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{D}}| + \hbar\omega_{\mathrm{G}}^0}\right|\right]. \quad (9.2)$$

Gleichung 9.2 gilt für $T = 0$ K, $\hbar\omega_{\mathrm{G}}^0$ bezeichnet die Phononenenergie der G-Linie bei $E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{D}} = 0$ und λ_Γ ist die dimensionslose Kopplungskonstante der Elektron-Phonon-Kopplung [119]. In Abbildung 9.1(a) ist die Änderung der Raman-Verschiebung der G-Linie $\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ als Funktion der Lage des Fermi-Niveaus zum Dirac-Punkt beziehungsweise der Ladungsträgerkonzentration[2] nach Gleichung 9.2 gezeigt (schwarz gestrichelte Linie, $\lambda_\Gamma = 0.03$ nach Basko *et al.* [119]). $\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ zeigt zwei Singularitäten bei $E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{D}} = \pm\hbar\omega_{\mathrm{G}}^0/2$ und mit steigender Ladungsträgerkonzentration verschiebt die G-Linie zu höheren Wellenzahlen. Dieser Trend lässt sich durch die Aufhebung der Kohn-Anomalie erklären. Anschaulich ist dies in Abbildung 9.1(b) schematisch skizziert. Die Kohn-Anomalie manifestiert sich durch die Absenkung der Phononenenergie durch Wechselwirkung des G-Phonons mit niederenergetischen elektronischen Anregungen. Da für das G-Phonon $q \approx 0$ gilt, sind nur elektronische Anregungen vom π-Band in das π^*-Band bei gleichem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ möglich (vertikale Übergänge in Abb. 9.1(b)). Durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus relativ zum Dirac-Punkt mit $\hbar\omega_{\mathrm{G}}^0/2 < |E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{D}}|$ sind die elektronischen Übergänge nicht möglich beziehungsweise durch das Pauli-Ausschlussprinzip geblockt. Es folgt eine Aufhebung der Kohn-Anomalie und wiederum eine Verschiebung der G-Linie zu höheren Wellenzahlen. Die Änderung der Raman-Verschiebung der G-Linie in der adiabatischen Näherung nach Gleichung 9.1 ist ebenfalls in Abbildung 9.1(a) dargestellt und führt nur zu einer leichten Absenkung der Phononenfrequenz mit steigender Elektronenkonzentration oder abnehmender Löcherkonzentration (blaue Linie).

In den ersten experimentellen Arbeiten wurde die Ladungsträgerkonzentration von exfoliiertem Graphen auf einem Siliziumsubstrat, durch Anlegen einer *back gate*-Spannung U_{G} über das Siliziumoxid, um den

[2] Für die Beziehung zwischen Ladungsträgerkonzentration n und der Lage des Fermi-Niveaus zum Dirac-Punkt gilt näherungsweise $E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{D}} = \mathrm{sign}(n)\hbar\nu_F\sqrt{\pi\cdot|n|}$.

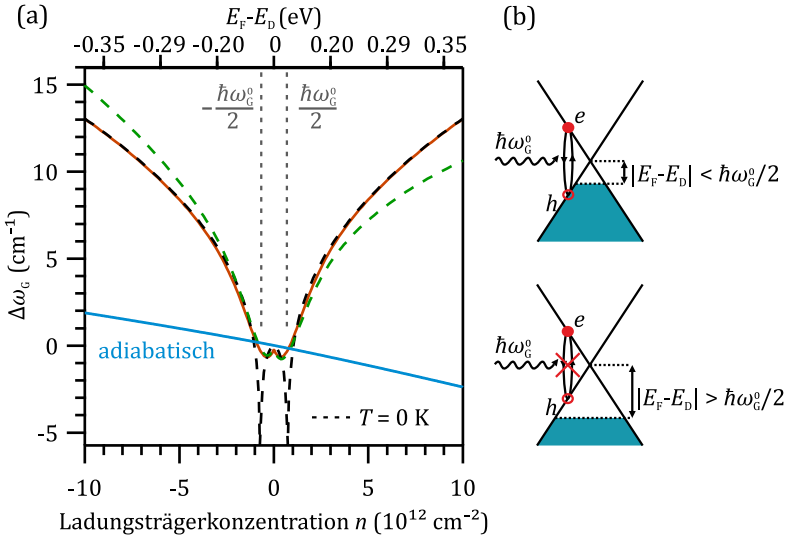

Abbildung 9.1.: (a) $\Delta\omega_G$ in Abhängigkeit von n bzw. $E_F - E_D$ nach Gleichung 9.2 (schwarz gestrichelte Linie). Die orangefarbene, durchgezogene Linie wurde durch Faltung mit einer Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 100 meV erhalten. Die leichte Asymmetrie welche im Verlauf der grün gestrichelten Linie zu erkennen ist, ergibt sich unter zusätzlicher Berücksichtigung der adiabatischen Näherung (blaue Linie). (b) Schematische Darstellung der Elektron-Phonon-Kopplung nach Yan *et al.* [32].

Ladungsneutralitätspunkt ($E_F = E_D$) variiert und Raman-Spektren in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration gemessen [31, 32]. Dabei wurde der in Abbildung 9.1(a) gezeigte Trend der Erhöhung der Raman-Verschiebung der G-Linie mit steigender Ladungsträgerkonzentration bestätigt. Die Singularitäten der G-Linienposition bei $E_F - E_D = \pm\hbar\omega_G^0/2$ sind meist durch Inhomogenitäten der Ladungsträgerkonzentration beziehungsweise aufgrund der Durchführung des Experiments bei Raumtemperatur nicht zu beobachten oder nur schwach ausgeprägt [31, 32]. Hierfür ist in

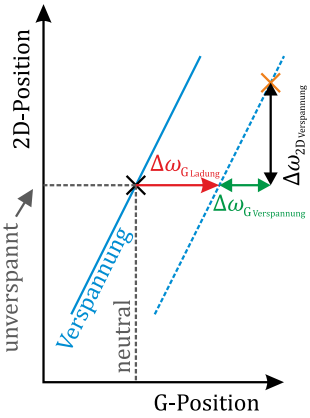

Abbildung 9.2: Veranschaulichung der Trennung des Einflusses von Verspannung und Ladung auf die Raman-Verschiebung der G- und 2D-Linie von Graphen nach Röhrl *et al.* [153].

Abbildung 9.1(a) Gleichung 9.2 mit einer Gauß-Funktion mit 100 meV[3] Halbwertsbreite gefaltet dargestellt (orange durchgezogene Linie). Die so erhaltene Abhängigkeit der Position der G-Mode von der Ladungsträgerkonzentration ist mit der von Lazzeri und Mauri [135] für $T = 300$ K berechneten vergleichbar. Zusätzlich ist in Abbildung 9.1(a) im grün gestrichelt gezeigten Verlauf die adiabatische Änderung der Phononenfrequenz nach Gleichung 9.1 berücksichtigt. In dem in Abbildung 9.1(a) dargestellten Ladungsträgerbereich hat dies nur eine leichte Asymmetrie zur Folge.

In der Arbeit von Das *et al.* [33] ist zu erkennen, dass der Einfluss von Ladung auf die 2D-Mode weniger stark ausgeprägt ist als auf die G-Mode. Da sich der 2D-Mode Phononen nicht direkt am K-Punkt zuordnen lassen, werden in Referenz [33] zur theoretischen Beschreibung des Verlaufs der 2D-Position dynamische Effekte vernachlässigt. Damit kann der beobachtete globale Trend der Verschiebung der 2D-Linienposition zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmender Elektronen- beziehungsweise abnehmender Löcherkonzentration beschrieben werden, jedoch nicht der tatsächliche Verlauf.

Aufgrund der Empfindlichkeit der G-Linie auf die Lage des Fermi-Niveaus, wird die Raman-Spektroskopie häufig verwendet um die Ladungsträger-

[3] Dieser Wert lässt sich aus Hall-Effekt Messungen abschätzen [200].

konzentration oder Änderungen dieser in exfoliiertem sowie epitaktischem Graphen auf SiC abzuschätzen. Dabei ist zu beachten, dass die Positionen der G- und 2D-Mode von einer möglichen Verspannung des Graphens abhängen. Mit der Arbeit von Röhrl *et al.* [153] wurde erstmals eine Methode vorgestellt, mit der die Effekte von Ladung und Verspannung auf die Positionen der G- und 2D-Linie voneinander getrennt werden können. Dies ermöglicht es zum Beispiel die Verspannung und Ladungsträgerkonzentration ortsabhängig auf µm-Skala zu untersuchen. Das Prinzip dieser Methode wird in Abbildung 9.2 veranschaulicht. Die blaue durchgezogene Linie stellt die Beziehung zwischen der 2D- und G-Linienposition als Funktion der Verspannung bei Ladungsneutralität dar. Angenommen, in einem Raman-Spektrum wird eine Verschiebung der G- und 2D-Linie ($\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ und $\Delta\omega_{\mathrm{2D}}$, orangefarbenes Kreuz) gegenüber der Position, welche für neutrales und unverspanntes Graphen (schwarzes Kreuz) erwartet wird, festgestellt. Die beobachtete Verschiebung der G-Linie $\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ kann sich aus einem Anteil der Verspannung $\Delta\omega_{\mathrm{G}_{\mathrm{Verspannung}}}$ und der Ladung $\Delta\omega_{\mathrm{G}_{\mathrm{Ladung}}}$ zusammensetzten. Unter der Annahme, dass die 2D-Linie von Ladung näherungsweise unbeeinflusst ist ($\Delta\omega_{\mathrm{2D}} = \Delta\omega_{\mathrm{2D}_{\mathrm{Verspannung}}}$),[4] kann die Verschiebung der G-Linie durch Verspannung $\Delta\omega_{\mathrm{G}_{\mathrm{Verspannung}}}$ ermittelt werden. In Abbildung 9.2 ist zur Veranschaulichung die blau gestrichelte Linie eingezeichnet, welche die Verspannungsabhängigkeit der G- und 2D-Linie bei der vorliegenden Dotierung darstellt. Aus der Kenntnis des Effekts der Verspannung kann folglich die Änderung der Raman-Verschiebung der G-Linie durch Ladung $\Delta\omega_{\mathrm{G}_{\mathrm{Ladung}}}$ bestimmt werden.

Die Daten, welche gewöhnlich für die Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration in epitaktischem Graphen auf SiC mittels Raman-Spektroskopie verwendet werden, sind der Arbeit von Das *et al.* [33] entnommen. Diese wurden an exfoliiertem Graphen auf SiO_2 gemessen und eine Validität für epitaktisches Graphen wird vorausgesetzt. Mittlerweile gibt es mehrere Arbeiten, welche den Einfluss von Ladung auf die Raman-Moden von Graphen auf SiO_2 untersucht haben. Dabei sind Arbeiten zu finden, deren

[4] Dies ist nach Das *et al.* [33] für die in Graphen für gewöhnlich gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen $< 1 \times 10^{13}$ cm^{-2} gültig.

Daten erheblich von denen von Das *et al.* [33] abweichen. Zum Beispiel ist in der Arbeit von Araujo *et al.* [201] zu erkennen, dass bei Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration die 2D-Linie sich genau entgegengesetzt zur G-Linie verhält und um etwa den selben Betrag zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Folglich wäre nach der Arbeit von Araujo *et al.* [201] der Einfluss von Ladung auf die 2D-Linie sogar bei Ladungsträgerkonzentrationen kleiner 1×10^{13} cm^{-2} nicht zu vernachlässigen.

An epitaktischem Graphen auf SiC wurde der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf das Raman-Spektrum noch nicht untersucht. Dies liegt sicherlich daran, dass dies nicht ohne Weiteres möglich ist, da ein Feldeffekttransistor (FET) aus epitaktischem Graphen auf SiC meist auf *top gate*-Strukturen basiert. So ist das Graphen durch ein Dielektrikum sowie einen Metallkontakt bedeckt und nicht mehr mit optischen Methoden zugänglich. Zwar ist es möglich ein *back gate* mittels Ionenimplantation zu realisieren [41, 42], jedoch ist der Herstellungsprozess solcher Proben relativ komplex. Im vorangegangenen Kapitel 8 wurde mit Raman-Messungen durch das SiC-Substrat eine Methode vorgestellt, welche erlaubt Graphen mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen, auch wenn dieses durch nicht-transparente Materialien bedeckt ist. Diese Methode ermöglicht die Charakterisierung von FETs basierend auf epitaktischem Graphen auf SiC mit einem standard-*top gate* (Dielektrikum und Metallkontakt).

9.2. Raman-spektroskopische Charakterisierung eines Graphen-FET

Im Folgenden werden Raman-Messungen an einem Graphen-FET vorgestellt. Als Dielektrikum wurde Siliziumnitrid (SiN) mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) auf das Graphen aufgebracht [44, 202–204]. In der Arbeit von Wehrfritz *et al.* [203] wurde festgestellt, dass das SiN-Dielektrikum einen Elektronenübertrag auf das Graphen induziert [203, 204]. Folglich wird bei intrinsisch n-dotierten MLG-Proben eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration beobachtet. Dagegen erfolgt bei ursprünglich p-dotierten QFMLG-Proben ($p \approx 5 \times 10^{12}$ cm^{-2}) eine

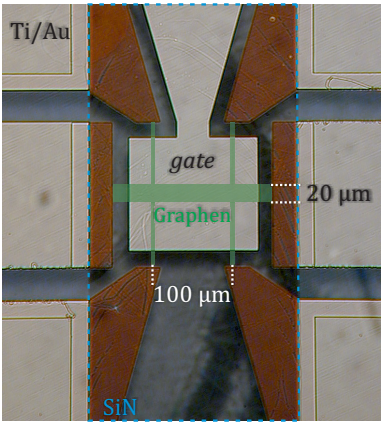

Abbildung 9.3: Mikroskop Bild eines FET mit SiN-Dielektrikum. Der Graphenkanal ist grün transparent eingefärbt. Die teilweise braune Färbung der Titan-Gold-Kontakte, wird durch die Bedeckung des SiN innerhalb dem blau gestrichelt markierten Bereich hervorgerufen.

Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration durch das SiN und eine Konvertierung der Löcherleitung zu Elektronenleitung mit $n \approx 4 \times 10^{12}$ cm^{-2}. Bei der Verwendung von QFMLG kann somit durch Anlegen einer geringen *gate*-Spannung U_G über das SiN-Dielektrikum die Ladungsträgerkonzentration n über den Ladungsneutralitätspunkt ($E_F = E_D$) variiert werden. Es sei angemerkt, dass dies mit MLG-Proben nicht möglich ist, da einerseits die Ladungsträgerkonzentration durch das SiN sehr hoch ist und zudem Zustände in der Graphen-SiC-Grenzfläche die effektive Kapazität der *gate*-Struktur herabsetzten, sodass eine Variation der Lage des Fermi-Niveaus über den Neutralitätspunkt nicht möglich ist [41, 205, 206]. Daher wurde für die Raman-spektroskopische Charakterisierung des Graphen-basierten FET QFMLG verwendet, welches auf beidseitig poliertem, semi-isolierendem 6H-SiC-Substrat gezüchtet wurde (Abschnitt 4.3).

In Abbildung 9.3 ist ein Mikroskopbild eines solchen Graphen-FET gezeigt. Der Herstellungsprozess des Transistors kann der Arbeit von Wehrfritz *et al.* [203] entnommen werden. Für die Raman-Messungen wurde die Probe auf einem Halter montiert, der es erlaubt durch eine Aussparung mit dem Objektiv (NA = 0.55) des Raman-Messaufbaus durch das SiC auf den Graphenkanal zu fokussieren. Folgend wurde die Ladungsträgerkonzentration, durch Variation der *gate*-Spannung U_G von 3 V zu -12 V, über den Ladungs-

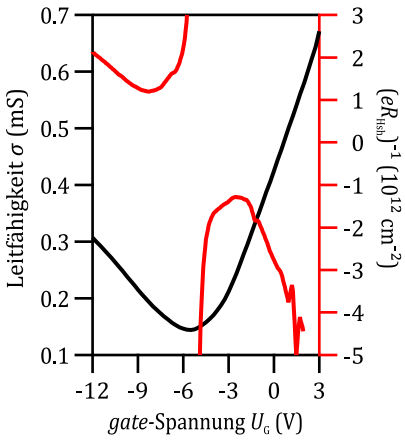

Abbildung 9.4: Leitfähigkeit σ (schwarz) und inverse Flächen-Hall-Konstante R_{Hsh} (rot) als Funktion der *gate*-Spannung U_{G}.

neutralitätspunkt hinweg geändert und in Schritten von 0.25 V simultan Raman-Spektren aufgenommen. Die Beziehung zwischen *gate*-Spannung und Ladungsträgerkonzentration wurde zuvor mit Hall-Effekt-Messungen bestimmt. In Abbildung 9.4 ist die Leitfähigkeit σ und die inverse Flächen-Hall-Konstante R_{Hsh} des FET als Funktion der angelegten *gate*-Spannung U_{G} dargestellt. Bei Variation der *gate*-Spannung von 3 V bis -12 V ist am Minimum der Leitfähigkeit beziehungsweise am Vorzeichenwechsel der Hall-Konstante der Wechsel von Elektronen- zu Löcherleitung erkennbar. Im linearen Bereich abseits der Singularität bei Ladungsneutralität, entspricht $1/(eR_{\mathrm{Hsh}})$ der Ladungsträgerkonzentration.

In Abbildung 9.5(a) sind Raman-Spektren bei verschiedenen Werten der *gate*-Spannung im Bereich der G- und 2D-Linie gezeigt. Die Positionen der G- und 2D-Linien wurden jeweils durch Anpassung eines Voigt-Profils an die Messdaten bestimmt und sind in Abbildung 9.5(b) und (c) über der *gate*-Spannung U_{G} beziehungsweise der Ladungsträgerkonzentration n aufgetragen. Die mittels Hall-Effekt ermittelte Variation der Ladungsträgerkonzentration von $\sim 5 \times 10^{12}$ cm^{-2} (Elektronen) zu $\sim 2 \times 10^{12}$ cm^{-2} (Löcher) wurde hierfür über den entsprechenden Bereich der *gate*-Spannung linear extrapoliert. Ausgehend von einer *gate*-Spannung von $U_{\mathrm{G}} = 3$ V verschiebt die G-Linie bei Erniedrigung von U_{G} zu niedrigerer Raman-Ver-

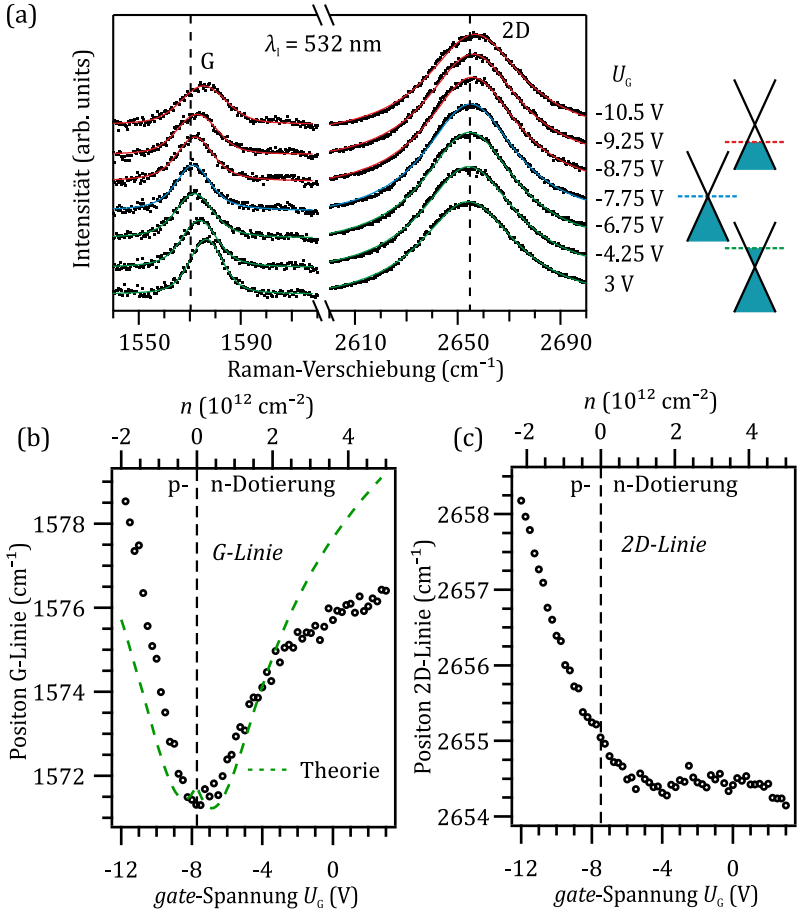

Abbildung 9.5.: (a) Raman-Spektren bei verschiedenen Werten der *gate*-Spannung U_G. Die Anpassung an die Messdaten erfolgte jeweils mit einem Voigt-Profil (durchgezogene Linien, die Farbe kodiert die n-, p-Dotierung und Ladungsneutralität (rechte Skizze). Vertikale gestrichelte Linien markieren die G- bzw. 2D-Position bei Ladungsneutralität. (b) und (c) G- und 2D-Linienposition als Funktion von U_G bzw. n. In (b) ist der theoretische Verlauf unter Berücksichtigung adiabatischer Effekte aus Abb. 9.1(a) eingefügt.

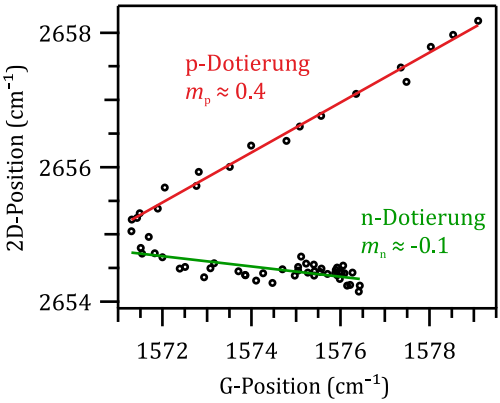

Abbildung 9.6: Auftragung der 2D-Position gegenüber der G-Position bei Variation der *gate*-Spannung (Daten entsprechen denen aus Abb. 9.5).

schiebung bis hin zu einem Minimum bei Ladungsneutralität. Bei weiterer Erniedrigung der *gate*-Spannung, wird wiederum die Ladungsträgerkonzentration erhöht und die G-Linie verschiebt zu höheren Wellenzahlen. In Abbildung 9.5(b) ist neben der experimentell bestimmten G-Linienposition zusätzlich der theoretische Verlauf aus Abbildung 9.1(a) unter Berücksichtigung adiabatischer Prozesse bei Raumtemperatur gezeigt. Die beobachteten G-Linienpositionen sind in qualitativer Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf. Nur im Bereich der n-Dotierung $> 2.5 \times 10^{12}$ cm^{-2} sind größere Abweichungen zu erkennen. Die 2D-Linie in Abbildung 9.5(c) zeigt mit abnehmender Löcherkonzentration eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Nach dem Passieren des Neutralitätspunkts, ab einer Elektronenkonzentration von $\sim 1 \times 10^{12}$ cm^{-2}, verbleibt die 2D-Linie bei einer weitgehend konstanten Raman-Verschiebung.

Die gemessene Verschiebung der G- beziehungsweise 2D-Linie ist in qualitativer Übereinstimmung mit den von Das *et al.* [33] erzielten Ergebnissen an exfoliiertem Graphen. Ein Vergleich zu anderen experimentellen Arbeiten sowie eine Auswertung bezüglich der Trennung von Ladungs- und Verspannungseffekten ist in der Auftragung der Position der 2D-Linie gegenüber der G-Linienposition möglich (Abb. 9.2). In Abbildung 9.6 ist die Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition der in Abbildung 9.5(b) und (c) gezeigten Daten aufgetragen. Wie zu erkennen ist, lassen sich die

Daten in zwei Bereiche entsprechend der n- beziehungsweise p-Dotierung unterteilen. Die Messdaten zeigen jeweils einen linearen Verlauf mit einer Steigung von $m_{\mathrm{n}} = -0.08 \pm 0.01$ beziehungsweise $m_{\mathrm{p}} = 0.37 \pm 0.01$ für n- beziehungsweise p-Dotierung. Die Auftragung der Position der 2D-Linie gegenüber der G-Linienposition veranschaulicht, dass vor allem im Bereich der p-Dotierung Einflüsse der Ladung auf die Position der 2D-Linie nicht vernachlässigt werden können. Es sei angemerkt, dass bei der gezeigten Messung Effekte der Verspannung keinen Einfluss haben, da die Daten an einer Position auf dem Transistor gemessen wurden. Zudem ist die Auftragung der 2D-Position über der G-Position nicht von der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration abhängig, was die Vergleichbarkeit zu anderen Arbeiten gewährleistet. Wertet man die Daten von Das *et al.* [33, 207] analog zu Abbildung 9.6 im selben Bereich der Ladungsträgerkonzentration aus, werden ähnliche Werte für die Steigung erhalten ($m_{\mathrm{p}} \approx 0.2$, $m_{\mathrm{p}} \approx 0$).[5] Anders verhält es sich mit den gezeigten Daten in der Arbeit von Araujo *et al.* [201]. In dieser wird unabhängig von der Ladungsträgerart eine Steigung von $m_{\mathrm{p/n}} \approx -1$ gemessen. Dieser Trend wird in sonst keiner anderen Arbeit beobachtet [32, 208].

Die Diskrepanzen in den veröffentlichten Arbeiten bezüglich des Verhaltens der G- und 2D-Linienposition auf Ladung zeigen auf, dass eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration mittels Raman-Spektroskopie nur bedingt möglich ist, beziehungsweise das bestimmte Verhalten eines Materialsystems bekannt sein muss. Um eine Trennung der Ladungs- und Verspannungseffekte auf die Positionen der G- und 2D-Linie für QFMLG zu ermöglichen, wird analog zu der Methode von Röhrl *et al.* [153] nach Abbildung 9.2 vorgegangen. Jedoch erfolgt die Auswertung anhand den am QFMLG-FET gemessenen Raman-Daten. In Abbildung 9.6 betragen die Positionen der G- und 2D-Linie am Ladungsneutralitätspunkt, bei der geringsten beobachteten Raman-Verschiebung der G-Linie, $\omega_{\mathrm{G}} \approx 1571$ cm^{-1} und $\omega_{\mathrm{2D}} \approx 2655$ cm^{-1}. Diese Werte sind noch durch Verspannung beeinflusst und, charakteristisch für QFMLG, zu niedrigeren Wellenzahlen

[5] Diese Angaben sind mit Vorsicht zu behandeln, da in der Arbeit von Das *et al.* [33] nur wenige Datenpunkte im Bereich der Ladungsträgerkonzentration $< 5 \times 10^{12}$ cm^{-2} vorliegen und deren Streuung relativ groß ist.

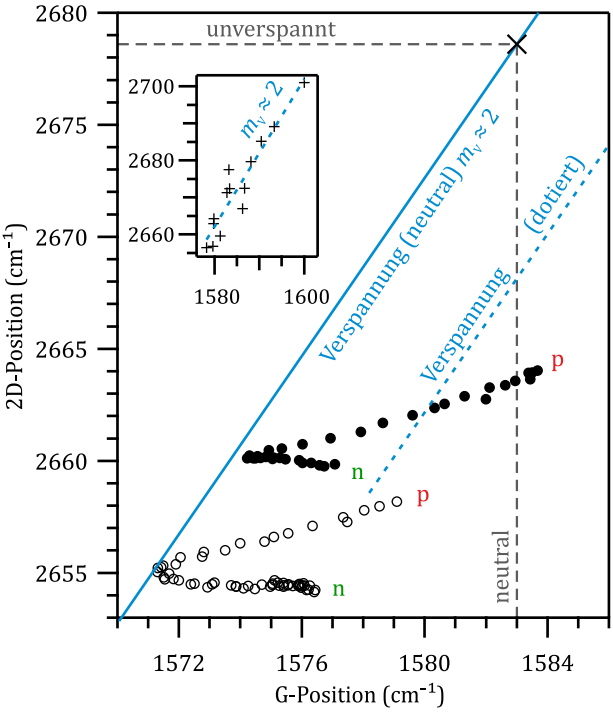

Abbildung 9.7.: Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition von Raman-Messungen unter Variation der *gate*-Spannung an zwei verschiedenen Positionen auf dem QFMLG-FET (Kreise entsprechen den Daten aus Abb. 9.6) und von verschiedenen QFMLG-Proben mit unterschiedlichem Verspannungszustand (Insert – Daten aus Abb. 7.7). Die blauen Geraden mit einer Steigung von $m_V \approx 2$ veranschaulichen die in Abschnitt 7.3 bestimmte Verspannungsabhängigkeit.

verschoben. In Abbildung 9.7 ist als blau gestrichelte Gerade die in Abschnitt 7.3 (siehe Insert) bestimmte Abhängigkeit der G- und 2D-Linie von der Verspannung des QFMLG eingezeichnet. Die Steigung der Geraden $m_{\mathrm{V}} = \Delta\omega_{\mathrm{2D}}/\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ wurde zu ~ 2 bestimmt. Die offenen Kreise entsprechen den Raman-Messungen an dem Graphentransistor aus Abbildung 9.6. Um die Verspannungsabhängigkeit der Raman-Linien von neutralem Graphen zu erhalten, wird die gestrichelt dargestellte Gerade parallel verschoben, sodass diese den obig bestimmten Ladungsneutralitätspunkt schneidet. Ausgehend von einer G-Linienposition von 1583 cm^{-1} für unverspanntes, neutrales Graphen nach Reich und Thomsen [26] (vertikal gestrichelte Linie) erhalten wir die entsprechende 2D-Linienposition von $\sim 2679\ \mathrm{cm}^{-1}$, welche der von Graf *et al.* [124] bestimmten 2D-Position für neutrales und unverspanntes Graphen entspricht. Die gefüllten Kreise in Abbildung 9.7 entsprechen einem zweiten Datensatz, welcher unter Variation der *gate*-Spannung am selben Transistor, jedoch an einer anderen Messposition bestimmt wurde. Wieder fallen die Datenpunkte auf zwei Geraden entsprechend n- und p-dotierten Bereichen. Die aus den beiden Messreihen erhaltenen mittleren Steigungen betragen $m_{\mathrm{p}} = 0.38 \pm 0.02$ und $m_{\mathrm{n}} = -0.11 \pm 0.03$. Der einzige Unterschied in den beiden Messreihen ist, dass die Ladungsneutralitätspunkte bei anderen Werten der Raman-Verschiebung zu finden sind. Diese sind lediglich entlang der durchgezogenen Geraden versetzt, welche den Verlauf der 2D- und G-Position als Funktion der Verspannung kennzeichnet. Ausgehend von den in Abbildung 9.7 präsentierten Ergebnissen ist es nun möglich, die Änderung der Raman-Verschiebung der G- und 2D-Linie, welche durch Ladung und Verspannung verursacht wird, in einem beliebigen Raman-Spektrum von QFMLG zu bestimmen. Die einzige zusätzliche Information welche hierfür benötigt wird ist die vorliegende Dotierung (p- oder n-Dotierung). Ausgehend von einer gemessenen Verschiebung $\Delta\omega_{\mathrm{G}}$ der G-Linie und $\Delta\omega_{\mathrm{2D}}$ der 2D-Linie bezüglich der Raman-Verschiebung von unverspanntem und neutralem Graphen, lassen sich die ladungs- und verspannungsinduzierten Verschiebungen der G-Linie mit

$$\Delta\omega_{\mathrm{G}_{\mathrm{p/n}}} = \frac{\Delta\omega_{\mathrm{2D}} - m_{\mathrm{V}} \cdot \Delta\omega_{\mathrm{G}}}{m_{\mathrm{p/n}} - m_{\mathrm{V}}} \tag{9.3}$$

und

$$\Delta\omega_{\mathrm{G_V}} = \frac{m_{\mathrm{p/n}}\Delta\omega_{\mathrm{G}} - \Delta\omega_{\mathrm{2D}}}{m_{\mathrm{p/n}} - m_{\mathrm{V}}} \tag{9.4}$$

berechnen. Die entsprechenden Verschiebungen der 2D-Linie sind durch $\Delta\omega_{\mathrm{2D_{p/n}}} = m_{\mathrm{p/n}} \cdot \Delta\omega_{\mathrm{G_{p/n}}}$ und $\Delta\omega_{\mathrm{2D_V}} = m_{\mathrm{V}} \cdot \Delta\omega_{\mathrm{G_V}}$ gegeben.

9.3. Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden Raman-Messungen an einem QFMLG-Feldeffekttransistor unter Variation der *gate*-Spannung präsentiert. Zusammen mit den Ergebnissen der Abhängigkeit der G- und 2D-Linie von Verspannungen aus Abschnitt 7.3 ergibt sich ein umfassendes Bild bezüglich der Einflüsse von Ladung und Verspannung auf die Positionen der Phononenmoden im Raman-Spektrum von QFMLG. Mit diesem Wissen ist es zudem möglich die Effekte von Ladung und Verspannung voneinander zu trennen, falls die Ladungsträgerart im Graphen bekannt ist. Diese zusätzliche Information ist zum Beispiel über Photoemissionsmessungen zu erhalten. Bezüglich des Einflusses von Ladung auf das Raman-Spektrum von MLG wird auf den Anhang A.3 verwiesen.

KAPITEL 10

Zusammenfassung

Graphen ist ein Material mit herausragenden physikalischen Eigenschaften, dessen Erforschung, sowie die Entwicklung neuer Anwendungen, in den letzten Jahren immer weiter intensiviert wurde.

Das Wachstum auf Siliziumkarbidoberflächen durch thermische Sublimation von Silizium ist eine wegweisende Methode zur großflächigen Herstellung von Graphen im Hinblick auf Anwendungen in der Mikroelektronik. Auf der Silizium-terminierten Oberfläche des Siliziumkarbids (SiC) wird, vermittelt über die $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$R30°-Oberflächenrekonstruktion, dem sogenannten Buffer-Layer, ein Graphenwachstum mit fester Orientierung zum SiC-Substrat gewährleistet. Mit dem Wachstum in einer Argonatmosphäre bei Normaldruck wurde ein bedeutender Fortschritt bezüglich der Kontrolle über die Graphenlagenzahl und Oberflächenmorphologie erzielt. Ein weiterer Ansatzpunkt zur Gewährleistung optimaler Wachstumsbedingungen ist die Erhöhung des Siliziumpartialdrucks durch Zugabe von Silan.

In der vorliegenden Arbeit wurde, neben der Charakterisierung von epitaktisch gewachsenem Graphen auf 6H-SiC(0001) mittels Raman-Spektroskopie, auf Aspekte des Graphenwachstums eingegangen. Die Untersuchung des Wachstumsprozesses in einer Argonatmosphäre mit Rasterkraftmikroskopie sowie Photoelektronenspektroskopie und der Vergleich zu dem Wachstum in einem Argon-Silan-Gemisch zeigte auf, wie substanziell die Beschaffenheit der Umgebung der SiC-Oberfläche beim Wachstum ist, um eine Kontrolle bezüglich der Oberflächenmorphologie zu erlangen.

Die Raman-Spektroskopie ist eine der vielseitigsten Methoden zur Untersuchung Kohlenstoff-basierter Materialien und hat sich ebenfalls zur Charakterisierung von Graphen etabliert. Ein Großteil der wissenschaftlichen Arbeit befasst sich mit dem „Modellsystem“ des von HOPG[1] exfoliierten Graphens. Die so erhaltenen qualitativ hochwertigen Graphen-„Flocken“ mit Größen im µm^2-Bereich eigenen sich zwar für die Grundlagenforschung, jedoch nicht für Anwendungen, welche Graphen auf Waferskala verlangen. Die Raman-Streuung an epitaktischem Graphen auf SiC unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von der an exfoliiertem Graphen, welches auf ein SiO_2/Si-Substrat deponiert wurde und stand im Fokus dieser Arbeit.

Die Analyse der spektralen Zusammensetzung des Raman-Spektrums von Graphen auf der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$R30°-rekonstruierten Oberfläche (MLG) zeigte, dass neben den charakteristischen Raman-Signalen des Graphens und des Substrats weitere Intensität im Raman-Spektrum vorhanden ist. Diese konnte der intrinsischen Grenzflächenschicht zwischen Graphen und SiC, dem Buffer-Layer, zugeschrieben werden. Das Raman-Spektrum des Buffer-Layers wurde, unterstützt durch Berechnungen der phononischen Struktur, als ein Abbild der phononischen Zustandsdichte interpretiert.

Weiterhin vermittelt das SiC-Substrat mechanische Verspannungen auf das epitaktisch gewachsene Graphen. Hier wurden zwei Systeme Untersucht: Zum einen MLG sowie Graphen, welches durch Ablösen des Buffer-Layers mittels Interkalation und Absättigung der SiC-Grenzfläche mit Wasserstoff erhalten wurde (QFMLG). Das QFMLG steht meist unter Zugspannung. Die Arbeit präsentiert erstmals ein Modell, welches diese Anfängliche Verspannung erklärt. Eine unvollständige, nur partielle Interkalation von Wasserstoff führt zu einem Anheben der Kohlenstoffschicht in Wasserstoff-abgesättigten Bereichen, während in nicht-interkalierten Regionen die Schicht näher an das Substrat gebunden ist. Dieser Unterschied in der Bindungslänge zum SiC erlaubt die beobachtete Zugspannung zu erklären. MLG dagegen ist teilweise sehr stark kompressiv verspannt. Eine Analyse der Raman-Spektren von MLG-Proben bezüglich der Oberflächenmorphologie zeigte, dass die starke Verspannung insbesondere im Bereich

[1] Hochorientierter pyrolytischer Graphit

der Stufenkanten des SiC-Substrats entsteht.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Optimierung der Messgeometrie für eine Erhöhung der gemessenen Raman-Intensität von Graphen. Es wurde gezeigt, dass nur ein Bruchteil des Raman-Streulichts des Graphens für gewöhnlich detektierbar ist, da der Großteil in das SiC-Substrat abgestrahlt wird. Mittels Raman-Spektroskopie durch das SiC-Substrat konnte so eine Steigerung der Detektionseffizienz um über eine Größenordnung erzielt werden. Zudem ermöglicht die Messgeometrie durch das SiC-Substrat Graphen zu untersuchen, selbst wenn dieses durch nicht-transparente Materialien bedeckt ist. Hierzu wurden abschließend Raman-Messungen an einem Graphen-Feldeffekttransistor mit einem Siliziumnitrid *top gate* präsentiert. Bei Variation der Ladungsträgerkonzentration durch den Feldeffekt konnte die Änderung der Raman-Verschiebung der G- und 2D-Linie als Funktion der Dotierung von QFMLG bestimmt werden. Zusammen mit der zuvor bestimmten Änderung der Raman-Verschiebung der G- und 2D-Linie unter mechanischer Verspannung konnte ein umfassendes Bild präsentiert werden, welches erlaubt den Einfluss von Ladung und Verspannung auf die Position der G- und 2D-Linie im Raman-Spektrum von QFMLG zu trennen.

ANHANG A

A.1. Fokussierung durch eine planare Grenzfläche: Reflexionsverluste, Raman-Intensität und Strahlprofil

A.1.1. Transmission durch eine planare Grenzfläche

Für Raman-Messungen durch das Substrat muss das anregende Laserlicht durch das SiC fokussiert werden sowie das Raman-Streulicht in Rückstreugeometrie, ebenfalls durch das Substrat, detektiert werden. Dies verursacht neben Aberrationseffekten und der Verringerung des Raumwinkels in dem Raman-Streulicht eingefangen wird auch Reflexionsverluste.

Im Folgenden wird diesbezüglich die Fokussierung des anregenden Laserlichts sowie die Transmission des abgestrahlten Raman-Streulichts durch die planare SiC-Luft-Grenzfläche behandelt. In Abbildung A.1 trifft Licht

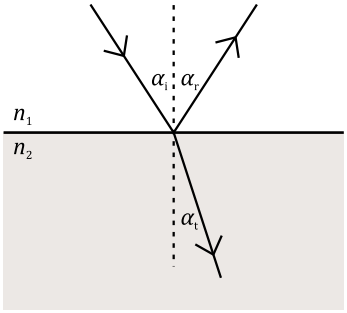

Abbildung A.1: Grenzfläche zweier Medien mit Brechungsindex n_1 und n_2.

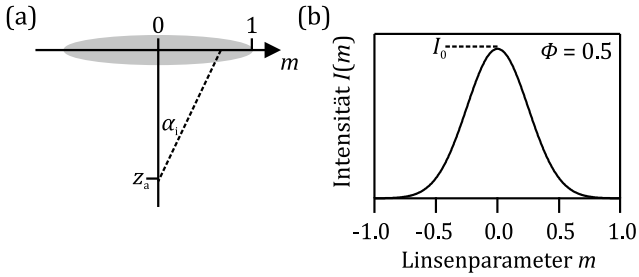

Abbildung A.2.: (a) Definition des Linsenparameters m und des Arbeitsabstands z_a .(b) Intensitätsverteilung auf der Objektivlinse bei $\phi = 0.5$. Der Rand der Linse befindet sich bei $|m| = 1$.

unter dem Winkel α_i auf die Grenzfläche zweier Medien mit Brechungsindex n_1 beziehungsweise n_2. Das Snellius-Brechungsgesetz

$$n_1 \sin(\alpha_i) = n_2 \sin(\alpha_t) \tag{A.1}$$

beschreibt die Beziehung zwischen dem Winkel des einfallenden und transmittierten Lichts zur Oberflächennormalen. Für die Reflexion gilt $\alpha_i = \alpha_r$. Die Abschwächung der Amplitude des Lichts beim Durchgang durch die Grenzfläche wird durch die Fresnel-Koeffizienten

$$r_s = \frac{n_1 \cos(\alpha_i) - n_2 \cos(\alpha_t)}{n_1 \cos(\alpha_i) + n_2 \cos(\alpha_t)} \tag{A.2}$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos(\alpha_i) - n_1 \cos(\alpha_t)}{n_1 \cos(\alpha_t) + n_2 \cos(\alpha_i)} \tag{A.3}$$

bestimmt. Der Index s beziehungsweise p bezeichnet entsprechend die s- und die p-Polarisation. Die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten berechnen sich mit

$$R = r^2 \qquad \text{und} \qquad T = 1 - r^2 \,. \tag{A.4}$$

Folgend wird der Fall betrachtet, dass mit einem Objektiv mit der numerischen Apertur NA Licht durch die ebene Grenzfläche zweier Materialien

mit Brechungsindex n_1 und n_2 fokussiert wird und berechnen hierfür die Transmission. Die Objektivlinse wird mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung beleuchtet und somit ergibt sich eine vom Einfallswinkel α_i abhängige Lichtintensität

$$I(\alpha_\mathrm{i}) = I_0 \cdot e^{-\frac{2(m(\alpha_\mathrm{i}))^2}{\phi^2}}. \tag{A.5}$$

Dabei entspricht $m(\alpha_\mathrm{i}) = z_\mathrm{a} \tan(\alpha_\mathrm{i})$ dem auf eins normierten radialen Linsenparameter, welcher den Abstand zum Zentrum der Linse angibt (Abb. A.2(a)). Folglich ergibt sich der Arbeitsabstand der Objektivlinse zu $z_\mathrm{a} = 1/\tan(\arcsin(\mathrm{NA}))$ und ϕ bestimmt die Ausleuchtung der Linse. Abbildung A.2(b) stellt die Intensität als Funktion von m für $\phi = 0.5$ dar. Die gesamte eingestrahlte Leistung ergibt sich durch Integration in Zylinderkoordinaten

$$\begin{aligned} P_\mathrm{i} &= \int_0^{2\pi} \int_0^1 m \cdot I(m) \cdot dm \; d\varphi \qquad (A.6) \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\alpha_\mathrm{m}} \underbrace{2 I_0 z^2 \frac{\tan(\alpha_\mathrm{i}) e^{\frac{-2(z\tan(\alpha_\mathrm{i}))^2}{\phi^2}}}{\cos(2\alpha_\mathrm{i}) + 1}}_{\chi(\alpha_\mathrm{i})} d\alpha_\mathrm{i} \; d\varphi \, . \end{aligned}$$

$\alpha_\mathrm{m} = \arcsin(NA)$ ist der maximale Einfallswinkel welcher durch die numerische Apertur bestimmt ist. Folglich ergibt sich die durch die Grenzfläche transmittierte Strahlungsleistung zu

$$P_\mathrm{t} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\alpha_\mathrm{m}} \chi(\alpha_\mathrm{i}) T(\alpha_\mathrm{i}, \varphi) \; d\alpha_\mathrm{i} \; d\varphi \, . \tag{A.7}$$

Der Transmissionskoeffizient $T(\alpha_\mathrm{i}, \varphi)$ kann durch die lineare Polarisation des Lasers durch den Mittelwert $(T_\mathrm{s} + T_\mathrm{p})/2$ der Transmissionskoeffizienten für s- und p-Polarisation ausgedrückt werden, wobei $T_\mathrm{s/p} = (1 - r^2_\mathrm{s/p})$ gilt.

Analog wurde für die Berechnung der Transmission des Laserlichts durch die SIL (senkrechter Lichteinfall auf die gewölbte Oberfläche) und Immersionsflüssigkeit in das SiC-Substrat vorgegangen. Für die Transmission des Emittierten Streulicht wurde die Abstrahlcharakteristik aus Abbildung 8.7 zu Grunde gelegt.

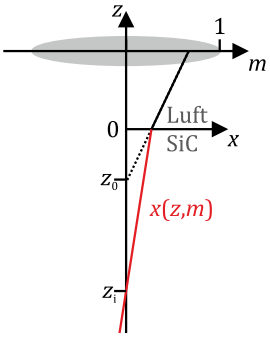

Abbildung A.3: *Ray tracing*-Berechnung des Strahlprofils im SiC durch Berechnung von $x(z, m)$.

A.1.2. Strahlprofil des Lasers

Für die *ray tracing*-Berechnung des Strahlprofils bei Fokussierung durch die planare Luft-SiC-Grenzfläche mit NA = 0.55 und $z_0 = -135$ µm (Abb. 8.5) wurde die Winkelabhängigkeit der Fresnel-Koeffizienten vernachlässigt und eine gaußförmige Intensitätsverteilung auf der Objektivlinse mit $\phi = 0.5$ angenommen (Gl. A.5). Die Berechnung erfolgte auf Grundlage des Snellius-Brechungsgesetz (Gl. A.1). Der Verlauf eines Strahlengangs $x(z, m)$ im SiC ausgehend von Punkt m der Objektivlinse berechnet sich mit

$$x(z,m) = \frac{z_0 m \mathrm{NA}}{\sqrt{1-\mathrm{NA}^2}} \cdot \left(1 - \frac{z}{z_\mathrm{i}(m)}\right), \tag{A.8}$$

wobei für den Schnittpunkt $z_\mathrm{i}(m)$ des Strahlengangs im SiC mit der optischen Achse

$$z_\mathrm{i}(m) = n_\mathrm{SiC} z_0 \cdot \sqrt{1 + m^2 \cdot \frac{1 - 1/n_\mathrm{SiC}^2}{1/\mathrm{NA}^2 - 1}} \tag{A.9}$$

gilt (Abb. A.3). z_0 ist die nominale Fokustiefe, n_SiC der Brechungsindex des SiC und NA die numerische Apertur des Objektivs.

Für z-Werte im Bereich um z_1 und z_2 (Bereich der Fokuspunkte im SiC) wurde für Werte von m im Intervall $[-1, 1]$ die entsprechenden x-Werte nach Gleichung A.8 und jeweils die entsprechende Intensität $I(m)$ berechnet. Die berechneten Intensitäten wurden in eine Matrix geschrieben und für jeden z-Wert auf die gesamte Intensität (Integral über x) normiert.

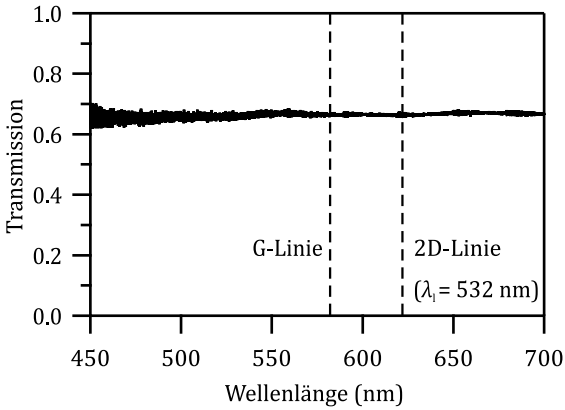

Abbildung A.4.: Transmission durch eine semi-isolierende SiC-Probe mit 370 µm Dicke als Funktion der Wellenlänge. Die Wellenlängen des Raman-Streulichts der G- und 2D-Linie sind für eine Anregungswellenlänge von 532 nm durch vertikal gestrichelte Linien gekennzeichnet.

A.1.3. Transmissionsmessung

Um sicherzustellen, dass in dem semi-isolierenden SiC-Substrat keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich vorliegt, wurde die Transmission von Licht als Funktion der Wellenlänge gemessen. Zwar beträgt die Bandlücke in etwa 3 eV, doch werden in dem semi-isolierenden Material freie Ladungsträger in tiefen Störstellen eingebrachter Vanadiumatome gefangen. Man spricht hier von Vanadium-kompensiertem SiC. Folglich sind auch theoretisch elektronische Übergänge denkbar, welche zu einer Absorption führen könnten. Für Transmissionsmessungen wurde der Versuchsaufbau für die Raman-Spektroskopie verwendet. Eine semi-isolierende 6H-SiC(0001)-Probe wurde mit der Lampe des Mikroskops von unten beleuchtet und das transmittierte Licht mit dem Raman-Spektrometer detektiert.

In Abbildung A.4 ist die Transmission durch eine 370 µm dicke semi-isolierende 6H-SiC(0001)-Probe als Funktion der Wellenlänge gezeigt. Die Transmission ist im Spektralbereich der für die Raman-Spektroskopie von

Bedeutung ist näherungsweise konstant und beträgt ~ 0.67. Mit den Gleichungen A.2 bis A.4 ergibt sich bei senkrechtem Lichteinfall $T \approx 0.67$ ($n_{\mathrm{SiC}} = 2.6$ und Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen im SiC). Damit kann eine Absorption des Raman-gestreuten sowie anregenden Lichts im SiC-Substrat vernachlässigt werden.

A.2. Durchmesser des Laserfokus

Der Durchmesser des Laserfokus $\mathrm{FWHM_l}$ kann mit Raman-Messungen des Graphensignals senkrecht über eine Graphenkante bestimmt werden (8.6). Unter der Annahme eines gaußförmigen Strahlprofils

$$f(x,y) = a \cdot \mathrm{e}^{-\frac{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2}{2\sigma^2}} \tag{A.10}$$

mit der Position des Maximums der Intensitätsverteilung (x_0, y_0) und der Standardabweichung σ ergibt sich die gemessene Intensität als Funktion von der x-Position des Fokus x_0 zu

$$I(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y) \cdot \Theta(x - x_{\mathrm{G}})\, dx\, dy. \tag{A.11}$$

Dabei bezeichnet x_{G} die x-Position der Graphenkante, welche parallel zur y-Richtung ausgerichtet ist. $I(x_0)$ ist daher unabhängig von der Position des Fokus in y-Richtung und daher wird $y_0 = 0$ gesetzt. Es folgt

$$\begin{aligned} I(x_0) &= a\sigma\sqrt{2\pi} \cdot \int_{x_{\mathrm{G}}}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}\, dx && \text{(A.12)} \\ &= 2a\sigma^2\sqrt{\pi} \cdot \int_{\frac{x_{\mathrm{G}}-x_0}{\sigma\sqrt{2}}}^{\infty} \mathrm{e}^{-z^2}\, dz && \text{(A.13)} \\ &= a\pi\sigma^2 \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{x_{\mathrm{G}} - x_0}{\sigma\sqrt{2}}\right). && \text{(A.14)} \end{aligned}$$

Mit der Beziehung zwischen der Standardabweichung σ und der Halbwertsbreite $\mathrm{FWHM_l} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$ können die Raman-Messungen in Abbildung 8.6 mit

$$I(x) = A \cdot \mathrm{erfc}\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}(x_{\mathrm{G}} - x)}{\mathrm{FWHM_l}}\right) + B \tag{A.15}$$

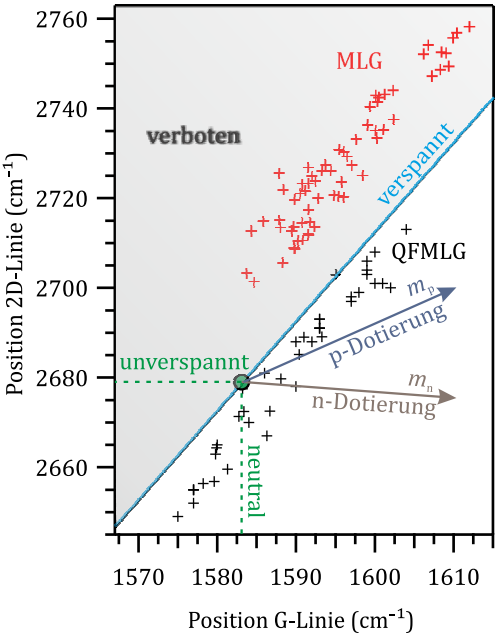

Abbildung A.5: Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition von MLG (rot) und QFMLG (schwarz). Die blaue Gerade repräsentiert die in Kapitel 9 bestimmte Verspannungsabhängigkeit von neutralem QFMLG. Die Verschiebung der G- und 2D-Linie mit der Ladungsträgerkonzentration ist durch die Pfeile ausgehend von unverspanntem und neutralem Graphen eingezeichnet.

angepasst werden.

A.3. Einfluss von Verspannung und Ladung auf das Raman-Spektrum von MLG

In Kapitel 9 wurden die Positionen der G- und 2D-Linien im Raman-Spektrum von QFMLG als Funktion der Ladungsträgerkonzentration im Graphen untersucht. In Kombination mit der Positionsabhängigkeit der Raman-Linien von der Verspannung wurde in Abbildung 9.7 ein umfassendes Bild zur Trennung dieser beiden Effekte präsentiert.

In Abbildung A.5 ist die Position der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition von MLG- und QFMLG-Proben gezeigt. Die blaue Gerade repräsentiert die in Kapitel 9 bestimmte Verspannungsabhängigkeit der 2D- und G-Linie von undotiertem QFMLG. Eine n- oder p-Dotierung bewirkt

eine Verschiebung der 2D-Linie als Funktion der G-Linienposition entlang einer Geraden mit der Steigung $m_{\mathrm{n}} \approx -0.1$ beziehungsweise $m_{\mathrm{p}} \approx 0,4$. Für die Gerade, welche die Änderung der 2D- und G-Linienposition unter Verspannung beschreibt, entspricht dies einer Parallelverschiebung nach rechts. Hieraus folgt, dass im grau dargestellten Bereich links der blauen Geraden keine Datenpunkte liegen dürfen. Daher ist in Abbildung A.5 der Bereich als „verboten“ gekennzeichnet. Die gemessenen 2D- und G-Linienposition der MLG-Proben liegen jedoch deutlich von der blauen Gerade entfernt im verbotenen Bereich, obwohl die Ladungsträgerkonzentration in MLG mit $n \approx 1 \times 10^{13}$ cm^{-2} (Elektronen) relativ hoch ist. Dies deutet auf signifikante Unterschiede in der phononischen Struktur von MLG hin, zum Beispiel eine abgeschwächte Elektron-Phonon-Kopplung [209].

Um einen tieferen Einblick in diesen Sachverhalt zu erlangen wäre es notwendig Raman- beziehungsweise HREELS-Messungen an MLG-Proben unter Variation der Ladungsträgerkonzentration durchzuführen. Der Feldeffekt bewirkt jedoch in MLG aufgrund des Buffer-Layers nur eine abgeschwächte Änderung der Ladungsträgerkonzentration [41, 205, 206] und führt in MLG-FETs vor dem Erreichen des Ladungsneutralitätspunkts zu einem Durchbruch des in dieser Arbeit verwendeten SiN-Dielektrikums, welches bei MLG-Proben zudem die intrinsische Ladungsträgerkonzentration erhöht. Anstelle eines *top gate*-Dielektrikums könnte ein elektrochemisches Vorgehen, wie beispielsweise in der Arbeit von Das *et al.* [33] beziehungsweise im UHV eine Ladungspistole die Änderung der Ladungsträgerkonzentration über den Neutralitätspunkt ermöglichen.

A.4. Halbwertsbreiten der G- und 2D-Linie von Graphen auf SiC

In Abbildung 6.2 werden die Raman-Spektren des Buffer-Layers sowie von MLG und QFMLG miteinander verglichen. Dabei ist zu erkennen, dass die Halbwertsbreiten der Raman-Linien des QFMLG deutlich geringer sind als die des MLG. Bei MLG-Proben liegen die niedrigsten beobachteten Halbwertsbreiten der G- und 2D-Linie bei $\mathrm{FWHM_G} \approx 15$ cm^{-1} bezie-

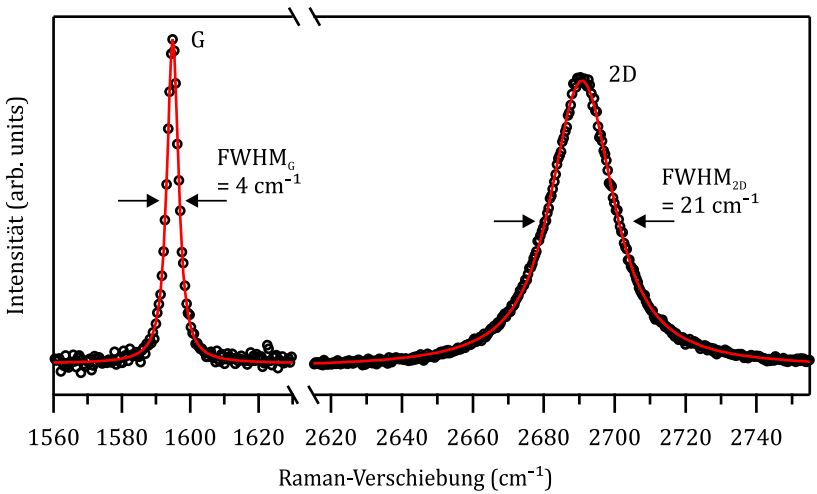

Abbildung A.6.: Raman-Spektrum einer QFMLG-Probe mit außergewöhnlich geringen Halbwertsbreiten der G- und 2D-Linie.

hungsweise $\mathrm{FWHM_{2D}} \approx 32\ \mathrm{cm^{-1}}$ (zB. Abb. 6.1, Abb. 7.4 und Abb. 7.2). In Abbildung A.6 ist ein Raman-Spektrum einer QFMLG-Probe gezeigt, welches außergewöhnlich schmale Raman-Linien aufweist. Mit einer Halbwertsbreite der 2D-Linie von $\mathrm{FWHM_{2D}} = 21\ \mathrm{cm^{-1}}$ ist diese schmaler als bei exfoliiertem Graphen auf SiO_2 beobachtet wird und liegt im Bereich qualitativ hochwertiger Proben exfoliiertem Graphens auf hexagonalem Bornitrid (h-BN) [210]. Charakteristische Werte für die Halbwertsbreite der 2D-Linie von MLG sind $\mathrm{FWHM_{2D}} \approx 35\ \mathrm{cm^{-1}}$ bis $45\ \mathrm{cm^{-1}}$ und für QFMLG $25\ \mathrm{cm^{-1}} - 35\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Die Breiten der Raman-Linien von Graphen sind von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Die Halbwertsbreite der G-Linie ist von der Ladungsträgerkonzentration abhängig: Bei Ladungsneutralität besitzt $\mathrm{FWHM_G}$ ein Maximum und mit steigender Dotierung verringert sich die Breite [31–33, 135]. Dagegen ist die relative Änderung der Halbwertsbreite der 2D-Mode zu vernachlässigen (zumindest im Bereich typischer Ladungsträgerkonzentra-

tionen $< 1 \times 10^{13}$ cm^{-1}) [32, 33]. Die Ladungsträgerkonzentrationen von Graphen auf SiC liegen in einem Bereich (typisch $> 5 \times 10^{12}$ cm^{-1} [23, 82]) in dem die G-Linie die kleinsten Halbwertsbreiten erreicht hat. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringen Halbwertsbreite der G-Linie von $\mathrm{FWHM_G} \approx 4$ cm^{-1} im Raman-Spektrum von QFMLG in Abbildung A.6. Die beobachtete Halbwertsbreite der G-Linie von MLG liegt mit etwa 15 cm^{-1} in einem Bereich welcher charakteristisch für neutrales Graphen ist [31, 32], jedoch ist die Ladungsträgerkonzentration sogar noch höher als bei QFMLG. Folglich müssen andere Effekte die Raman-Linien des MLG verbreitern.

Weiterhin beeinflussen Defekte die Halbwertsbreiten der Raman-Linien von Graphen [101]. Aber diese bewirken erst bei hoher Konzentration eine Verbreiterung und haben daher auf das Raman-Spektrum von epitaktischem Graphen auf SiC keinen Einfluss.[1]

Inhomogenitäten des Graphens führen ebenfalls zu einer Erhöhung der Halbwertsbreiten der Raman-Linien. In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass MLG und QFMLG eine starke Streuung der Verspannungswerte aufweist (Abb. A.5). Hier können Variationen der Verspannung auf einer Längenskala kleiner des Fokusses des Lasers zu einer Verbreiterung der Raman-Linien führen. Bei MLG werden im Vergleich zu QFMLG erhöhte Verspannungswerte festgestellt und so sind auch größere Inhomogenitäten denkbar, welche ebenfalls die höheren Werte für die Halbwertsbreiten erklären könnten. Darüber könnten zum Beispiel Nahfeld-Raman-Messungen durch Annäherung einer metallischen Spitze (TERS)[2] Aufschluss geben.

[1] Zumindest betreffend der in dieser Arbeit verwendeten Proben hoher struktureller Qualität.
[2] engl. ***t**ip **e**nhanced **R**aman **s**pectroscopy*

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, Science **306**, 666 (2004).

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

[4] S. Iijima und T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).

[5] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez und R. Beyers, Nature **363**, 605 (1993).

[6] P. Wallace, Physical Review **71**, 622 (1947).

[7] N. Mermin, Physical Review **176**, 250 (1968).

[8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos und A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).

[9] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer und P. Kim, Nature **438**, 201 (2005).

[10] A. F. Young und P. Kim, Nature Physics **5**, 222 (2009).

[11] N. Stander, B. Huard und D. Goldhaber-Gordon, Physical Review Letters **102**, 026807 (2009).

[12] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. Jaszczak und A. K. Geim, Physical Review Letters **100**, 016602 (2008).

[13] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard und C. R. Dean, Science **342**, 614 (2013).

[14] A. V. Kretinin, Y. Cao, J. S. Tu, G. L. Yu, R. Jalil, K. S. Novoselov, S. J. Haigh, A. Gholinia, A. Mishchenko, M. Lozada, T. Georgiou, C. R. Woods, F. Withers, P. Blake, G. Eda, A. Wirsig, C. Hucho, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim und R. V. Gorbachev, Nano Letters **14**, 3270 (2014).

[15] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar und J. Hone, Science **321**, 385 (2008).

[16] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres und A. K. Geim, Science **320**, 1308 (2008).

[17] E. Moreau, F. J. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey und X. Wallart, Physica Status Solidi (a) **207**, 300 (2010).

[18] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo und R. S. Ruoff, Science **324**, 1312 (2009).

[19] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A. N. Khlobystov und L.-J. Li, ACS Nano **5**, 2332 (2011).

[20] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First und W. A. de Heer, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 19912 (2004).

[21] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First und W. A. de Heer, Science **312**, 1191 (2006).

[22] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. Zakharov und T. Balasubramanian, Physical Review B **78**, 245403 (2008).

[23] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg,

A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber und T. Seyller, Nature Materials **8**, 203 (2009).

[24] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill und P. Avouris, Science **327**, 662 (2010).

[25] J. Kim, H. Park, J. B. Hannon, S. W. Bedell, K. Fogel, D. K. Sadana und C. Dimitrakopoulos, Science **342**, 833 (2013).

[26] S. Reich und C. Thomsen, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences **362**, 2271 (2004).

[27] A. C. Ferrari und J. Robertson, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences **362**, 2477 (2004).

[28] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito und A. Jorio, Physics Reports **409**, 47 (2005).

[29] F. Tuinstra und J. L. Koenig, The Journal of Chemical Physics **53**, 1126 (1970).

[30] 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, Physical Review B **79**, 205433 (2009).

[31] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari und F. Mauri, Nature Materials **6**, 198 (2007).

[32] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim und A. Pinczuk, Physical Review Letters **98** (2007).

[33] 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, Nature Nanotechnology **3**, 210 (2008).

[34] 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, Physical Review Letters **97**, 187401 (2006).

[35] R. Saito, G. Dresselhaus und M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).

[36] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009).

[37] A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn und E. Rotenberg, Solid State Communications **143**, 63 (2007).

[38] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (Cambridge University Press, 2012).

[39] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov und A. K. Geim, Nature Physics **2**, 620 (2006).

[40] A. K. Geim und K. S. Novoselov, Nature Materials **6**, 183 (2007).

[41] D. Waldmann, J. Jobst, F. Speck, T. Seyller, M. Krieger und H. B. Weber, Nature Materials **10**, 357 (2011).

[42] D. Waldmann, J. Jobst, F. Fromm, F. Speck, T. Seyller, M. Krieger und H. B. Weber, Journal of Physics D: Applied Physics **45**, 154006 (2012).

[43] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc und S. K. Banerjee, Applied Physics Letters **94**, 062107 (2009).

[44] W. Zhu, D. Neumayer, V. Perebeinos und P. Avouris, Nano Letters **10**, 3572 (2010).

[45] G. Binnig und C. F. Quate, Physical Review Letters **56**, 930 (1986).

[46] F. J. Giessibl, Reviews of Modern Physics **75**, 949 (2003).

[47] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, The Review of Scientific Instruments **78**, 013705 (2007).

[48] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, 2003).

[49] M. P. Seah und W. A. Dench, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).

[50] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller und L. Ley, Physical Review B **77**, 155303 (2008).

[51] C. D. Wagner, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp., 1979).

[52] K. Siegbahn, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **268**, 33 (1970).

[53] D. Shirley, Physical Review B **5**, 4709 (1972).

[54] K. V. Emtsev, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg (2009).

[55] A. Smekal, Die Naturwissenschaften **11**, 873 (1923).

[56] C. V. Raman, Nature **121**, 501 (1928).

[57] S. Reich, C. Thomsen und J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties* (WILEY-VCH, 2004).

[58] M. Cardona und G. Güntherodt, eds., *Light Scattering in Solids II*, vol. 50 of *Topics in Applied Physics* (Springer, 1982).

[59] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen* (Springer, 2009).

[60] L. S. Ramsdell, American Mineralogist **32**, 64 (1947).

[61] *The Landolt-Börnstein Database* (Springer Materials, 2014).

[62] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab und K. Kim, Nature **490**, 192 (2012).

[63] A. Van Bommel, J. Crombeen und A. Van Tooren, Surface Science **48**, 463 (1975).

[64] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski und G. Martinez, Solid State Communications **143**, 92 (2007).

[65] N. Camara, J.-R. Huntzinger, G. Rius, A. Tiberj, N. Mestres, F. Pérez-Murano, P. Godignon und J. Camassel, Physical Review B **80**, 125410 (2009).

[66] W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Hankinson und E. H. Conrad, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **108**, 16900 (2011).

[67] R. M. Tromp und J. B. Hannon, Physical Review Letters **102**, 106104 (2009).

[68] N. Sieber, B. Mantel, T. Seyller, J. Ristein und L. Ley, Diamond and Related Materials **10**, 1291 (2001).

[69] L. I. Johansson, F. Owman und P. Martensson, Physical Review B **53**, 13793 (1996).

[70] F. Owman und P. Martensson, Surface Science **369**, 126 (1996).

[71] P. Martensson, F. Owman und L. Johansson, Physica Status Solidi (b) **202**, 501 (1997).

[72] U. Starke, J. Schardt und M. Franke, Applied Physics A: Materials Science & Processing **65**, 587 (1997).

[73] I. Forbeaux, J.-M. Themlin und J.-M. Debever, Physical Review B **58**, 16396 (1998).

[74] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S. C. Tan, Y. Feng, K. P. Loh und A. T. S. Wee, Surface Science **596**, 176 (2005).

[75] C. Riedl und U. Starke, Physical Review B **76**, 245406 (2007).

[76] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad und L. Magaud, Physical Review Letters **99**, 126805 (2007).

[77] A. Mattausch und O. Pankratov, Physical Review Letters **99**, 076802 (2007).

[78] K. V. Emtsev, T. Seyller, F. Speck, L. Ley, P. Stojanov, J. Riley und R. Leckey, Materials Science Forum **556-557**, 525 (2007).

[79] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller und L. Ley, Physical Review B **77**, 155426 (2008).

[80] U. Starke und C. Riedl, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 134016 (2009).

[81] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov und U. Starke, Physical Review Letters **103**, 246804 (2009).

[82] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber und T. Seyller, Applied Physics Letters **99**, 122106 (2011).

[83] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram und S. Heun, Carbon **51**, 249 (2013).

[84] J. B. Hannon, M. Copel und R. M. Tromp, Physical Review Letters **107**, 166101 (2011).

[85] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer und J. Yurkas, Physical Review B **82**, 041411 (2010).

[86] I. Gierz, T. Suzuki, R. T. Weitz, D. S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Höchst, J. H. Smet, C. R. Ast und K. Kern, Physical Review B **81** (2010).

[87] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov und L. I. Johansson, Physical Review B **82**, 205402 (2010).

[88] A. L. Walter, K.-J. Jeon, A. Bostwick, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moreschini, Y. S. Kim, Y. J. Chang, K. Horn und E. Rotenberg, Applied Physics Letters **98**, 184102 (2011).

[89] K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti und U. Starke, Physical Review B **84**, 125423 (2011).

[90] C. Xia, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L. I. Johansson und C. Virojanadara, Physical Review B **85**, 045418 (2012).

[91] F. Speck, M. Ostler, J. Röhrl, J. Jobst, D. Waldmann, M. Hundhausen, L. Ley, H. B. Weber und T. Seyller, Materials Science Forum **645-648**, 629 (2010).

[92] M. Ostler, F. Speck, M. Gick und T. Seyller, Physica Status Solidi (b) **247**, 2924 (2010).

[93] N. Sieber, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg (2002).

[94] T. L. Chu und R. B. Campbell, Journal of the Electrochemical Society **112**, 955 (1965).

[95] C. Hallin, F. Owman, P. Martensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina und E. Janzén, Journal of Crystal Growth **181**, 241 (1997).

[96] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa und H. Yonezu, Journal of Applied Physics **97**, 104919 (2005).

[97] S. Nie, C. Lee, R. Feenstra, Y. Ke, R. Devaty, W. Choyke, C. Inoki, T. Kuan und G. Gu, Surface Science **602**, 2936 (2008).

[98] V. Borovikov und A. Zangwill, Physical Review B **79**, 245413 (2009).

[99] T. Filleter, K. V. Emtsev, T. Seyller und R. Bennewitz, Applied Physics Letters **93**, 133117 (2008).

[100] S. Besendörfer, Masterarbeit, FAU Erlangen-Nürnberg (2013).

[101] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala und A. C. Ferrari, Nano Letters **11**, 3190 (2011).

[102] A. C. Ferrari und D. M. Basko, Nature Nanotechnology **8**, 235 (2013).

[103] R. Vidano und D. B. Fischbach, Journal of the American Ceramic Society **61**, 13 (1978).

[104] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz und F. Mauri, Physical Review B **78**, 081406 (2008).

[105] R. Nemanich, G. Lucovsky und S. Solin, Solid State Communications **23**, 117 (1977).

[106] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus und M. Dresselhaus, Physics Reports **473**, 51 (2009).

[107] R. J. Nemanich und S. A. Solin, Physical Review B **20**, 392 (1979).

[108] R. Al-Jishi und G. Dresselhaus, Physical Review B **26**, 4514 (1982).

[109] R. Vidano, D. Fischbach, L. Willis und T. Loehr, Solid State Communications **39**, 341 (1981).

[110] M. Ramsteiner und J. Wagner, Applied Physics Letters **51**, 1355 (1987).

[111] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós und L. Ley, Journal of Non-Crystalline Solids **227**, 1083 (1998).

[112] M. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und M. Endo, Physical Review B **59**, R6585 (1999).

[113] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich und V. I. Petrov, Optics and Spectroscopy **62**, 612 (1987).

[114] C. Thomsen und S. Reich, Physical Review Letters **85**, 5214 (2000).

[115] J. Maultzsch, S. Reich und C. Thomsen, Physical Review B **70**, 155403 (2004).

[116] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari und J. Robertson, Physical Review Letters **93**, 185503 (2004).

[117] D. M. Basko, Physical Review B **78**, 125418 (2008).

[118] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. Ladeira, A. Grüneis, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, Physical Review B **66**, 035415 (2002).

[119] D. M. Basko, S. Piscanec und A. C. Ferrari, Physical Review B **80** (2009).

[120] P. May, M. Lazzeri, P. Venezuela, F. Herziger, G. Callsen, J. Reparaz, A. Hoffmann, F. Mauri und J. Maultzsch, Physical Review B **87**, 075402 (2013).

[121] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und M. A. Pimenta, Physical Review Letters **88**, 027401 (2002).

[122] A. C. Ferrari, Solid State Communications **143**, 47 (2007).

[123] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt und P. Ordejón, Physical Review Letters **92**, 075501 (2004).

[124] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold und L. Wirtz, Nano Letters **7**, 238 (2007).

[125] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz und J. Hone, Nano Letters **10**, 4074 (2010).

[126] D. Yoon, Y.-W. Son und H. Cheong, Nano Letters **11**, 3227 (2011).

[127] P. Venezuela, M. Lazzeri und F. Mauri, Physical Review B **84** (2011).

[128] D. M. Basko, New Journal of Physics **11**, 095011 (2009).

[129] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan und M. S. Dresselhaus, ACS Nano **4**, 6055 (2010).

[130] C.-F. Chen, C.-H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman, S. G. Louie und F. Wang, Nature **471**, 617 (2011).

[131] P. Klar, E. Lidorikis, A. Eckmann, I. A. Verzhbitskiy, A. C. Ferrari und C. Casiraghi, Physical Review B **87**, 205435 (2013).

[132] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. M. Ferreira, C. Vilani, M. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete und A. Jorio, Carbon **48**, 1592 (2010).

[133] J. Liu, Q. Li, Y. Zou, Q. Qian, Y. Jin, G. Li, K. Jiang und S. Fan, Nano Letters **13**, 6170 (2013).

[134] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov und C. Casiraghi, Nano Letters **12**, 3925 (2012).

[135] M. Lazzeri und F. Mauri, Physical Review Letters **97**, 266407 (2006).

[136] J. Burton, L. Sun, F. Long, Z. C. Feng und I. Ferguson, Physical Review B **59**, 7282 (1999).

[137] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng und Z. X. Shen, ACS Nano **2**, 2301 (2008).

[138] J. Röhrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner und L. Ley, Applied Physics Letters **92**, 201918 (2008).

[139] N. Ferralis, R. Maboudian und C. Carraro, Physical Review Letters **101**, 156801 (2008).

[140] Z. H. Ni, W. Chen, X. F. Fan, J. L. Kuo, T. Yu, A. T. S. Wee und Z. X. Shen, Physical Review B **77** (2008).

[141] D. Schmidt, T. Ohta und T. Beechem, Physical Review B **84** (2011).

[142] T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, A. K. Schmid, T. Seyller, K. Horn und E. Rotenberg, New Journal of Physics **10**, 023034 (2008).

[143] A. C. Ferrari und J. Robertson, Physical Review B **63**, 121405 (2001).

[144] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke und A. Hirsch, Nature Chemistry **3**, 279 (2011).

[145] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko und O. Rader, Physical Review Letters **101**, 157601 (2008).

[146] T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K.-i. Tanaka und C. Oshima, Surface Science **237**, 194 (1990).

[147] A. Allard und L. Wirtz, Nano Letters **10**, 4335 (2010).

[148] A. Mattausch und O. Pankratov, Materials Science Forum **556-557**, 693 (2007).

[149] A. Mattausch und O. Pankratov, Physica Status Solidi (b) **245**, 1425 (2008).

[150] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz und T. Seyller, New Journal of Physics **15**, 043031 (2013).

[151] S. Fryska, Masterarbeit, FAU Erlangen-Nürnberg (2012).

[152] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materialsom* (North-Holland, 1986).

[153] J. Röhrl, M. Hundhausen, F. Speck und T. Seyller, Materials Science Forum **645-648**, 603 (2010).

[154] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli und O. G. Schmidt, Nano Letters **10**, 3453 (2010).

[155] W. Jie, Y. Yu Hui, Y. Zhang, S. Ping Lau und J. Hao, Applied Physics Letters **102**, 223112 (2013).

[156] J. Proctor, E. Gregoryanz, K. S. Novoselov, M. Lotya, J. Coleman und M. Halsall, Physical Review B **80** (2009).

[157] J. Nicolle, D. Machon, P. Poncharal, O. Pierre-Louis und A. San-Miguel, Nano Letters **11**, 3564 (2011).

[158] K. Filintoglou, N. Papadopoulos, J. Arvanitidis, D. Christofilos, O. Frank, M. Kalbac, J. Parthenios, G. Kalosakas, C. Galiotis und K. Papagelis, Physical Review B **88**, 045418 (2013).

[159] C. Metzger, S. Rémi, M. Liu, S. V. Kusminskiy, A. H. Castro Neto, A. K. Swan und B. B. Goldberg, Nano Letters **10**, 6 (2010).

[160] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov und C. Casiraghi, Nano Letters **12**, 617 (2012).

[161] T. Georgiou, L. Britnell, P. Blake, R. V. Gorbachev, A. Gholinia, A. K. Geim, C. Casiraghi und K. S. Novoselov, Applied Physics Letters **99**, 093103 (2011).

[162] M. Hanfland, H. Beister und K. Syassen, Physical Review B **39**, 12598 (1989).

[163] C.-C. Chen, W. Bao, J. Theiss, C. Dames, C. N. Lau und S. B. Cronin, Nano Letters **9**, 4172 (2009).

[164] O. Frank, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, L. Kavan und C. Galiotis, ACS Nano **5**, 2231 (2011).

[165] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz und J. Hone, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **106**, 7304 (2009).

[166] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov und C. Galiotis, ACS Nano **4**, 3131 (2010).

[167] D. Yoon, Y.-W. Son und H. Cheong, Physical Review Letters **106** (2011).

[168] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov und C. Galiotis, Small **5**, 2397 (2009).

[169] M. Mohr, K. Papagelis, J. Maultzsch und C. Thomsen, Physical Review B **80**, 205410 (2009).

[170] R. Narula, N. Bonini, N. Marzari und S. Reich, Physical Review B **85** (2012).

[171] T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang und Z. Shen, Journal of Physical Chemistry C **112**, 12602 (2008).

[172] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn und E. Rotenberg, Physical Review Letters **98**, 206802 (2007).

[173] J. A. Robinson, C. P. Puls, N. E. Staley, J. P. Stitt und M. A. Fanton, Nano Letters **9**, 964 (2009).

[174] D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke und J. H. Smet, Nano Letters **8**, 4320 (2008).

[175] A. Tiberj, N. Camara, P. Godignon und J. Camassel, Nanoscale Research Letters **6**, 478 (2011).

[176] B. Butz, C. Dolle, F. Niekiel, K. Weber, D. Waldmann, H. B. Weber, B. Meyer und E. Spiecker, Nature **505**, 533 (2013).

[177] D. Waldmann, B. Butz, S. Bauer, J. M. Englert, J. Jobst, K. Ullmann, F. Fromm, M. Ammon, M. Enzelberger, A. Hirsch, S. Maier, P. Schmuki, T. Seyller, E. Spiecker und H. B. Weber, ACS Nano **7**, 4441 (2013).

[178] G. Nicotra, Q. M. Ramasse, I. Deretzis, A. La Magna, C. Spinella und F. Giannazzo, ACS Nano **7**, 3045 (2013).

[179] I. Deretzis und A. La Magna, Physica Status Solidi (b) **250**, 1478 (2013).

[180] I. Deretzis und A. La Magna, Nanoscale **5**, 671 (2013).

[181] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. Osiecki, A. Zakharov, R. Yakimova, R. Uhrberg und L. Johansson, Surface Science **605**, 1662 (2011).

[182] B. Lee, S. Han und Y.-S. Kim, Physical Review B **81**, 075432 (2010).

[183] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhãaes-Paniago und M. A. Pimenta, Applied Physics Letters **88**, 163106 (2006).

[184] Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. M. Wang und Y. H. Wu, Applied Physics Letters **92**, 043121 (2008).

[185] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim und H. Cheong, Physical Review B **80**, 125422 (2009).

[186] W. Lukosz, Journal of the Optical Society of America **69**, 1495 (1979).

[187] W. Lukosz und R. E. Kunz, Journal of the Optical Society of America **67**, 1607 (1977).

[188] W. Lukosz und R. E. Kunz, Journal of the Optical Society of America **67**, 1615 (1977).

[189] K. Koyama, M. Yoshita, M. Baba, T. Suemoto und H. Akiyama, Applied Physics Letters **75**, 1667 (1999).

[190] T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink und N. F. van Hulst, Nature Photonics **2**, 234 (2008).

[191] K. G. Lee, X. W. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar und S. Götzinger, Nature Photonics **5**, 166 (2011).

[192] A. Ahmed und R. Gordon, Nano Letters **11**, 1800 (2011).

[193] W. Zhu, D. Wang und K. B. Crozier, Nano Letters **12**, 6235 (2012).

[194] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman, M. V. S. Chandrashekhar, J. Park, P. L. McEuen, J. M. Parpia, H. G. Craighead und M. G. Spencer, Nano Letters **9**, 3100 (2009).

[195] S. Shivaraman, J. Jobst, D. Waldmann, H. B. Weber und M. G. Spencer, Physical Review B **87**, 195425 (2013).

[196] J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. LaBella, R. Cavalero, M. J. Hollander, M. Zhu, M. T. Wetherington, M. A. Fanton und D. W. Snyder, Applied Physics Letters **98**, 222109 (2011).

[197] A. Tiberj, J.-R. Huntzinger, N. Camara, P. Godignon und J. Camassel, arxiv 1212.1196v1 (2012).

[198] M. H. Oliveira Jr, T. Schumann, F. Fromm, R. J. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T. Seyller, J. M. J. Lopes und H. Riechert, Carbon **52**, 83 (2013).

[199] Y. Kawashima und G. Katagiri, Phys. Rev. B **52**, 10053 (1995).

[200] P. Wehrfritz und T. Seyller, TU Chemnitz, in Arbeit (2014).

[201] P. T. Araujo, D. L. Mafra, K. Sato, R. Saito, J. Kong und M. S. Dresselhaus, Physical Review Letters **109**, 046801 (2012).

[202] F. Giannazo, C. Bongiorno, S. Di Franco, E. Rimini und V. Raineri, Materials Science Forum **717-720**, 637 (2012).

[203] P. Wehrfritz, F. Fromm, S. Malzer und T. Seyller, Materials Science Forum **740-742**, 149 (2013).

[204] P. Wehrfritz, F. Fromm, S. Malzer und T. Seyller, Journal of Physics D: Applied Physics **47**, 305103 (2014).

[205] J. Ristein, W. Zhang, F. Speck, M. Ostler, L. Ley und T. Seyller, Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 345303 (2010).

[206] K. Takase, S. Tanabe, S. Sasaki, H. Hibino und K. Muraki, Physical Review B **86**, 165435 (2012).

[207] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood und A. C. Ferrari, Physical Review B **79** (2009).

[208] A. Tiberj, M. Rubio-Roy, M. Paillet, J.-R. Huntzinger, P. Landois, M. Mikolasek, S. Contreras, J.-L. Sauvajol, E. Dujardin und A.-A. Zahab, Scientific Reports **3**, 2355 (2013).

[209] F. Forster, A. Molina-Sánchez, S. Engels, A. Epping, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Wirtz und C. Stampfer, Physical Review B **88**, 085419 (2013).

[210] A. Eckmann, J. Park, H. Yang, D. C. Elias, A. S. Mayorov, G. Yu, R. Jalil, K. S. Novoselov, R. V. Gorbachev, M. Lazzeri, A. K. Geim und C. Casiraghi, Nano Letters **13**, 5242 (2013).

Danksagung

Ich möchte mich bei all denen bedanken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben und mich unterstützten. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Thomas Seyller, der diese Arbeit ermöglichte und mir das Vertrauen entgegenbrachte auch eigene wissenschaftliche Ziele verfolgen zu können. Vielen Dank für die schöne Zeit und eine stets angenehme Arbeitsatmosphäre in Erlangen und Chemnitz.

Herrn Prof. Dr. Martin Hundhausen, der mir bei physikalischen Fragestellungen stets kompetent zur Seite stand und mich in seinem Büro in Erlangen aufgenommen hat.

Peter Wehrfritz, der mit seiner Arbeit zur Herstellung und Charakterisierung Graphen-basierter Feldeffekttransistoren einen wesentlichen Teil dieser Arbeit ermöglicht hat.

Dr. Florian Speck, der sich wissenschaftlichen und allen sonstigen Aufgaben verantwortungsbewusst gestellt hat.

Allen Mitarbeitern des ehemaligen Instituts für Technische Physik der FAU Erlangen-Nürnberg und der Professur für Technische Physik der TU Chemnitz. Danke für die tolle Zeit und ich freue mich auf einen weiteren lebhaften Kontakt.

Dr. Michl Kaiser für die Präparation der gedünnten SiC-Proben.

Prof. Dr. Peter Hommelhoff und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Laserphysik für die kollegiale Aufnahme in der Arbeitsgruppe.

Meiner Freundin Michaela für Ihre Geduld, Vertrauen, Liebe und intensive Unterstützung. Dafür gibt es einen Walnussbaum!

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 6. August 2014

Felix Fromm

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Felix Jonathan Fromm
Geburtsdatum	07.01.1983
Geburtsort	Stuttgart

Promotion

03.2013 - 07.2014 **Technische Universität Chemnitz**,
Institut für Physik.
Betreuer: Prof. Dr. Thomas Seyller.

04.2010 - 02.2013 **Universität Erlangen-Nürnberg**,
Lehrstuhl für Technische Physik.
Betreuer: Prof. Dr. Thomas Seyller.

Studium

10.2003 - 02.2010 **Universität Erlangen-Nürnberg**,
Studium der Physik , Abschluss: Diplom.
Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Physik,
Thema: *Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren*.
Betreuer: Prof. Dr. Martin Hundhausen.

Zivildienst

06.2002 - 03.2003 **Arbeiter-Samariter-Bund**, *Gräfenberg*.

Schule

1993 - 2002 **Schlossgymnasium**, *Kirchheim unter Teck*,
Abschluss: Abitur.

1992 - 1993 **Grundschule**, *Ohmden*.

1989 - 1992 **Grundschule**, *Scharnhausen*.

Publikationsliste

2014

P. Wehrfritz, **F. Fromm**, S. Malzer und Th. Seyller: *Quasi-freestanding epitaxial graphene transistor with silicon nitride top gate*, Journal of Physics D: Applied Physics **47**, 305103 (2014).

S. Ulstrup, J. C. Johannsen, F. Cilento, J. A. Miwa, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho, R. Chapman, E. Springate, S. Mammadov, **F. Fromm**, C. Raidel, Th. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni, P. D. C. King und P. Hofmann: *Ultrafast dynamics of massive dirac fermions in bilayer graphene*, Physical Review Letters **112**, 257401 (2014).

M. Ostler, **F. Fromm**, R. J. Koch, P. Wehrfritz, F. Speck, H. Vita, S. Böttcher, K. Horn und Th. Seyller: *Buffer layer free graphene on SiC(0001) via interface oxidation in water vapor*, Carbon **70**, 258 (2014).

F. Fromm, M. Hundhausen, M. Kaiser und Th. Seyller: *Backside monitoring of graphene on silicon carbide by Raman spectroscopy*, Materials Science Forum **778-780**, 1166 (2014).

S. Beljakowa, M. Hauck, M. Bockstedte, **F. Fromm**, M. Hundhausen, H. Nagasawa, H. B. Weber, G. Pensl und M. Krieger: *Persistent Conductivity in n-type 3C-SiC Observed at Low Temperatures*, Materials Science Forum **778-780**, 265 (2014).

2013

T. Schumann, M. Dubslaff, M. H. Oliveira Jr., M. Hanke, **F. Fromm**, Th. Seyller, L. Nemec, P. Rinke, V. Blum, M. Scheffler, J. M. J. Lopes und H. Riechert: *Structural investigation of nanocrystalline graphene grown on* $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30°$*-reconstructed SiC surfaces by molecular beam epitaxy*, New Journal of Physics **15**, 123034 (2013).

F. Fromm, P. Wehrfritz, M. Hundhausen und Th. Seyller: *Looking behind the scenes: Raman spectroscopy of top-gated epitaxial graphene through the substrate*, New Journal of Physics **15**, 113006 (2013).

N. Ubrig, I. Crassee, J. Levallois, I. O. Nedoliuk, **F. Fromm**, M. Kaiser, Th. Seyller und A. B. Kuzmenko: *Fabry-Perot enhanced Faraday rotation in graphene*, Optics Express **21**, 24736 (2013).

J. C. Johannsen, S. Ulstrup, F. Cilento, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho. I. C. E. Turcu, E. Springate, **F. Fromm**, C. Raidel, Th. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni und P. Hofmann: *Direct view of hot carrier dynamics in graphene*. Physical Review Letters **111**, 027403 (2013).

H. Ago, K. Kawahara, Y. Ogawa, S. Tanoue, M. A. Bisset, M. Tsuji, H. Sakaguchi, R. J. Koch, **F. Fromm**, Th. Seyller, K. Komatsu und K. Tsukagoshi: *Epitaxial growth and electronic properties of large hexagonal graphene domains on Cu(111) thin films*, Applied Physics Express **6**, 075101 (2013).

A. Tadich, M. T. Edmonds, L. Ley, **F. Fromm**, Y. Smets, Z. Mazey, J. Riley, C. I. Pakes, Th. Seyller und M. Wanke: *Tuning the charge carriers in epitaxial graphene on SiC(0001) from electron to hole via molecular doping with* $C_{60}F_{48}$, Applied Physics Letters **102**, 241601 (2013).

D. Waldmann, B. Butz, S. Bauer, J. M. Englert, J. Jobst, K. Ullmann, **F. Fromm**, M. Ammon, M. Enzelsberger, A. Hirsch, S. Maier, P. Schmuki, Th. Seyller, E. Spiecker und H. B. Weber: *Robust graphene membranes in a silicon carbide frame*, ACS Nano **7**, 4441 (2013).

M. H. Oliveira Jr., T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, **F. Fromm**, Th. Seyller, M. Ramsteiner, A. Trampert, L. Geelhaar, J. M. J. Lopes und H. Riechert: *Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on* Al_2O_3 (0001) *by molecular beam epitaxy*, Carbon **56**, 339 (2013).

F. Fromm, M. H. Oliveira Jr., A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz und Th. Seyller: *Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001)*, New Journal of Physics **15**, 043031 (2013).

J. C. Johannsen, S. Ulstrup, M. Bianchi, R. Hatch, D. Guan, F. Mazzola, L. Hornekaer, **F. Fromm**, C. Raidel, Th. Seyller und P. Hofmann: *Electron-phonon coupling in quasi-free-standing graphene*, Journal of Physics: Condensed Matter **25**, 94001 (2013).

T. Maassen, J. J. van den Berg, E. H. Huisman, H. Dijkstra, **F. Fromm**, Th. Seyller und B. J. van Wees: *Localized states influence spin transport in epitaxial graphene*, Physical Review Letters **110**, 067209 (2013).

M. H. Oliveira Jr., T. Schumann, **F. Fromm**, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, Th. Seyller, J. M. J. Lopes und H. Riechert: *Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air*, Carbon **52**, 83 (2013).

L. Barreto, E. Perkins, J. Johannsen, S. Ulstrup, **F. Fromm**, C. Raidel, Th. Seyller und P. Hofmann: *Detecting local transport properties and the dimensionality of transport of epitaxial graphene by a multi-point probe approach*, Applied Physics Letters **102**, 033110 (2013).

P. Wehrfritz, **F. Fromm**, S. Malzer und Th. Seyller: *Silicon nitride as top gate dielectric for epitaxial graphene*, Materials Science Forum **740-742**, 149 (2013).

2012

M. Orlita, I. Crassee, C. Faugeras, A. B. Kuzmenko, **F. Fromm**, M. Ostler, Th. Seyller, G. Martinez, M. Polini und M. Potemski: *Classical to quantum crossover of the cyclotron resonance in graphene: a study of the strength of intraband absorption*, New Journal of Physics **14**, 095008 (2012).

H. Fukidome, Y. Kawai, **F. Fromm**, M. Kotsugi, H. Handa, T. Ide, T. Ohkouchi, H. Miyashita, Y. Enta, T. Kinoshita, Th. Seyller und M. Suemitsu: *Precise control of epitaxy of graphene by microfabricating SiC substrate*, Applied Physics Letters **101**, 041605 (2012).

D. Waldmann, J. Jobst, **F. Fromm**, F. Speck, Th. Seyller, M. Krieger und H. B. Weber: *Implanted bottom gate for epitaxial graphene on silicon carbide*, Journal of Physics D: Applied Physics **45**, 154006 (2012).

T. Maassen, J. J. van den Berg, N. IJbema, **F. Fromm**, Th. Seyller, R. Yakimova und B. J. van Wees: *Long spin relaxation times in wafer scale epitaxial graphene on SiC(0001)*, Nano Letters **12**, 1498 (2012).

M. Ostler, R. J. Koch, F. Speck, **F. Fromm**, H. Vita, M. Hundhausen, K. Horn und Th. Seyller: *Decoupling the graphene buffer layer from SiC(0001) via interface oxidation*, Materials Science Forum **717-720**, 649 (2012).

2011

F. Speck, J. Jobst, **F. Fromm**, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber und Th. Seyller: *The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC (0001)*, Applied Physics Letters **99**, 122106 (2011).