

Epitaktisches Graphen

Das Züchten einzelner Graphenlagen auf Siliziumkarbid erfordert fein abgestimmte Bedingungen.

Thomas Seyller

Graphen ist eines der interessantesten Materialien der aktuellen Festkörperphysik. Seine großflächige Herstellung auf dem Halbleiter Siliziumkarbid öffnet Perspektiven für die weitere Erforschung der einzigartigen physikalischen Eigenschaften dieses Materials und seinen technologischen Einsatz.

Unter Graphen versteht man eine zweidimensionale, monoatomar dünne Schicht aus Kohlenstoffatomen in Honigwabenstruktur (Abb. 1). Aus seiner atomaren und elektronischen Struktur ergeben sich außergewöhnliche Eigenschaften der Ladungsträger [1]. Grundlage für die Bindungsgeometrie in Graphen ist die sp^2 -Hybridisierung der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome. Über die drei sp^2 -Hybridorbitale, die in einer Ebene liegen und jeweils miteinander einen Winkel von 120 Grad einschließen, kann ein Kohlenstoffatom mit drei weiteren kovalente σ -Bindungen eingehen, wodurch die Honigwabenstruktur entsteht. Die $2p_z$ -Orbitale, die nicht an der Hybridisierung teilnehmen, bilden die π -Bänder, deren Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ Philip R. Wallace bereits 1947 mithilfe der tight-binding-Methode berechnet hat [2]. Er zeigte, dass sich das bindende π -Band und das anti-bindende π^* -Band genau an den K-Punkten am Rande der hexagonalen Brillouin-Zone berühren (Abb. 2). Da das π -Band komplett gefüllt und das π^* -Band vollkommen leer ist, liegt an diesem Berührungspunkt die Fermi-Energie E_F . Daher bestimmen die Eigenschaften jener Ladungsträger, die in der Nähe des K-Punktes liegen, den Ladungstransport in Graphen. Da die Zustandsdichte an der Fermi-Energie Null ist, kann man Graphen als Halbleiter mit verschwindender Bandlücke oder als Halbmetall bezeichnen.

Eine genauere Analyse der Bandstruktur zeigt, dass sich der Hamilton-Operator in der Nähe der K-Punkte näherungsweise als

$$H = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \quad (1)$$

schreiben lässt, wobei $v_F \cong 10^6$ m/s die Fermi-Geschwindigkeit der Ladungsträger und $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ Pauli-Matrizen sind [1]. Der Operator wirkt auf eine Spinor-Wellenfunktion $\Psi = (\psi_A, \psi_B)$, deren zwei Komponenten die Anteile der Wellenfunktion auf den Untergittern A und B angeben. Dieser Pseudospin darf nicht mit dem Elektronenspin verwechselt werden. Die Energieeigenwerte in der Nähe der K-Punkte sind gegeben durch

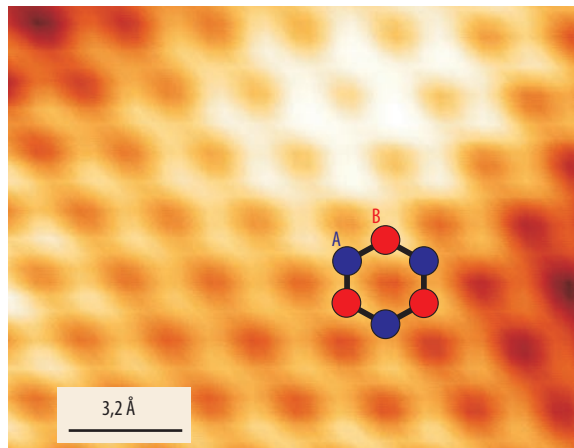


Abb. 1 Dieses Rastertunnelmikroskopbild einer Graphenschicht auf Siliziumkarbid zeigt, dass Kohlenstoffatome Sechseringe bilden, die sich zu einer zweidimensionalen Honigwabenstruktur fügen. Die Einheitszelle enthält zwei Atome A und B im Abstand von 1,4 Å.

die lineare Dispersionsrelation

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, \quad (2)$$

wobei das Vorzeichen „+“ der Lösung für das π^* - bzw. „-“ für das π -Band entspricht. In der Nähe des K-Punktes hat die Bandstruktur die Form eines Doppelkegels (Abb. 2).

Der Hamilton-Operator für die Ladungsträger in der Nähe der K-Punkte (1) entspricht dem Dirac-Weyl-Operator für masselose Neutrinos. Ladungsträger in Graphen verhalten sich also formal wie ruhemasselose, ultrarelativistische Teilchen. Diese Äquivalenz spielt auch bei der Prägung neuer Begriffe eine Rolle: So

KOMPAKT

- Graphen bietet die Möglichkeit, sowohl die Konzentration als auch den Typ der Ladungsträger mithilfe einer Gate-Elektrode zu steuern. Diese und andere Eigenschaften machen es für Anwendungen interessant.
- Im Standardverfahren zur Herstellung spaltet man Graphit mithilfe eines Klebebandes so lange, bis atomar dünne Schichten als Flocken („flakes“) zurückbleiben.
- Für industrielle Anwendungen ist es notwendig, großflächige, homogene Lagen herzustellen. Eine Methode hierfür ist die Synthese auf Siliziumkarbid-Wafern.
- Durch Dotierung lässt sich die Beweglichkeit der Ladungsträger in epitaktischem Graphen auf ähnliche Werte wie bei Flakes erhöhen.

Priv.-Doz. Dr. Thomas Seyller, Lehrstuhl für Technische Physik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Walter-Schottky-Preises 2010 auf der Frühjahrstagung der DPG in Regensburg.

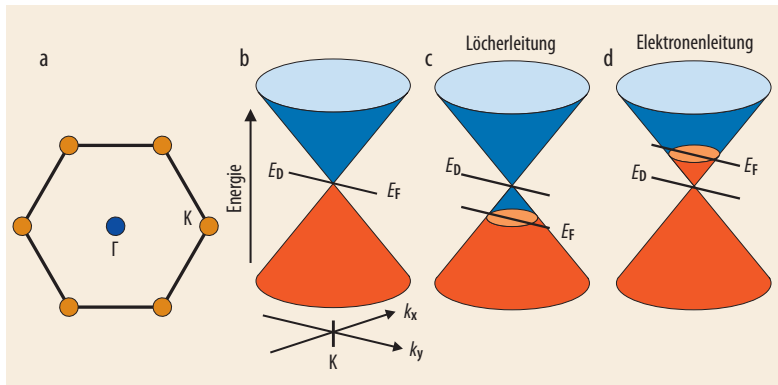


Abb. 2 Die hexagonale Brillouin-Zone von Graphen hat zwei Symmetriepunkte, Γ und K (a). In der Nähe des K -Punktes hat die Bandstruktur die Form eines Doppelkegels (b), wobei E_F im undotierten Fall mit dem Schnittpunkt zusam-

menfällt. Durch ein elektrostatisches Gate oder Dotierung lässt sich die Fermi-Energie E_F bezüglich des Dirac-Punktes E_D nach unten (Löcherleitung, c) bzw. nach oben (Elektronenleitung, d) verschieben.

hat sich die Bezeichnung Dirac-Fermionen für die Ladungsträger in Graphen fest etabliert, und der Berührungspunkt der π - und π^* -Bänder am K -Punkt, der in neutralem Graphen den Ladungsneutralitätspunkt markiert, wird Dirac-Punkt genannt.

Masselose Dirac-Fermionen betreten die Bühne

Lange Zeit blieben die außergewöhnlichen Eigenschaften der Dirac-Fermionen in Graphen weitgehend unbeachtet. Das änderte sich schlagartig, als 2005 zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander den Quanten-Hall-Effekt (QHE) in Graphen untersuchten [3]. In konventionellen zweidimensionalen Elektronengasen nimmt der Hall-Widerstand im Quanten-Hall-Regime feste Werte $R_H = h/i e^2$ an, mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Elementarladung e und der Zahl $i = 1, 2, 3, \dots$ [4]. In Graphen ist das anders: Aufgrund der linearen Dispersionsrelation und der zweikomponentigen Wellenfunktion liegen die Hall-Plateaus bei $R_H = h/4(i + 1/2)e^2$ [3]. Dieser andersartige QHE ist das Markenzeichen von Graphen und belegt, dass sich bei ihm die Ladungsträger durch den Dirac-Weyl-Operator beschreiben lassen.

Graphen steht auch deshalb im Brennpunkt des Interesses, da es weitere Eigenschaften für Anwendungen interessant machen. Dazu gehört z. B. der bipolare Feldeffekt (Abb. 2), d. h. die Möglichkeit, sowohl die Konzentration als auch den Typ der Ladungsträger mithilfe einer Gate-Elektrode zu steuern [3]. Bei Heliumtemperatur sind Ladungsträgerbeweglichkeiten von etwa $40\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Graphen auf einem Substrat [3] und etwa $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ für freistehendes Graphen [5] möglich. Zwar übertreffen GaAs-Heterostrukturen diese Werte ($> 10\,000\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T < 1\text{ K}$ [6]), der wesentliche Unterschied liegt jedoch in der Temperaturabhängigkeit: In GaAs-Heterostrukturen nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur rasch ab (ca. $10\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 300 K [6]), während in freistehendem Graphen die Beweglichkeit hoch bleibt ($120\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 240 K [5]). Diese Merkmale prädestinieren Graphen

z. B. für den Einsatz in Gigahertz-Transistoren [7]. Es ist ein natürliches zweidimensionales Elektronengas, dessen Transporteigenschaften sich mithilfe von Adsorbaten beeinflussen lassen, was für ultrasensitive Gassensoren interessant ist [8]. In Graphen zeigt sich der QHE bei Zimmertemperatur [9], womit neuartige Widerstandsnormale möglich erscheinen. Es verbindet eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit Transparenz für sichtbares Licht, weshalb es ein Ersatz für Indium-Zinn-Oxid in Displays sein könnte [10]. Zu den vielen möglichen Anwendungen von Graphen gehört auch die Spintronik [11].

Von „flakes“ zu „wafers“

Das Standardverfahren zur Herstellung von Graphen für eine Vielzahl von Experimenten ist die „scotch tape“-Methode, bei der mithilfe eines Klebebandes Graphit wiederholt gespalten wird, bis atomar dünne Schichten zurückbleiben [12]. Die Flocken („flakes“) mit einer Ausdehnung von wenigen hundert Mikrometern werden anschließend auf einer Siliziumscheibe deponiert. Für eine Skalierung eignet sich diese Methode naturgemäß nicht.

Um Graphen vom Labor in die Anwendung zu bringen, ist es notwendig, großflächige, möglichst homogene Lagen herzustellen. Eine aussichtsreiche Methode hierfür ist die Synthese auf den Basalebenenflächen des Halbleiters Siliziumkarbid (SiC, Abb. 3a) [13]. SiC hat eine Bandlücke von rund 3 eV , sodass intrinsisches bzw. kompensiertes SiC elektrisch isolierend ist. Als Halbleitermaterial für Leistungselektronik stellt die Industrie Scheiben („wafer“) mit einem Durchmesser von derzeit 4 Zoll (100 Millimeter) her, 6-Zoll-Wafer werden bald auf den Markt kommen.

Die Züchtung von Graphen auf SiC-Substraten ist im Prinzip einfach: Bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C im Vakuum zersetzt sich der SiC-Kristall. Silizium verdampft aufgrund seines hohen Dampfdrucks, während der frei werdende Kohlenstoff stabile C-C-Bindungen bildet und als Graphen bzw. Graphit auf der Oberfläche zurückbleibt. Diese Graphitisierung von SiC ist seit langem bekannt [14]. So bedurfte es nur feiner abgestimmter Züchtungsbedingungen, um einzelne Graphenlagen zu erhalten.

Wie zu erwarten, hängen die Eigenschaften der Lagen von den Details des Züchtungsprozesses ab. Graphen auf der Si-terminierten Oberfläche von SiC zeigt eine feste kristallographische Beziehung zum Substratgitter (Abb. 3b), bei der die Einheitszellen um 30° gegeneinander verdreht sind. Lässt man Doppelagen wachsen, dann zeigen sie eine Stapelfolge wie in Graphit. Die damit einhergehende Brechung der Symmetrie zwischen den beiden Untergittern führt zu einer parabolischen Bandstruktur am K -Punkt. Auf der Kohlenstoff-Seite hingegen werden unterschiedliche Ausrichtungen zum Substrat beobachtet, und die einzelnen Graphenlagen in dickeren Schichten sind gegeneinander verdreht. Dies hat zur Folge, dass

jede einzelne Schicht die elektronische Struktur einer einzelnen Graphenlage aufweist [15]. Die Ursache für die unterschiedliche Kristallographie von Graphen auf den beiden SiC-Oberflächen liegt in der Pufferschicht, die nur auf der Si-Seite auftritt [16]. Außerdem ist das Wachstum dort langsamer und damit leichter zu kontrollieren als auf der C-Seite.

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) erlaubt einen Einblick in die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Pufferschicht [16]: Sie hat ein voll entwickeltes σ -Band, woraus man schließen kann, dass diese Schicht im Grunde genommen bereits eine Graphenlage darstellt. Kovalente Bindungen zum Substrat verhindern die Ausbildung eines π -Bandes, sodass die Pufferschicht keine Zustände an der Fermi-Energie besitzt und elektrisch isolierend ist. Die Pufferschicht verbleibt an der Grenzfläche zwischen dem SiC-Substrat und weiteren Graphenlagen [16, 17]. Da das Wachstum neuer Lagen an der Grenzfläche stattfindet, startet jede von ihnen ihr Dasein auf der Si-Seite als Pufferschicht, was ihre epitaktische Beziehung zum Substrat festlegt. Auf der C-Seite fehlt eine kovalent gebundene Pufferschicht, was die dort beobachtete Verdrehung der Graphenlagen erklärt [16].

Elektronische Bandstruktur am K-Punkt

ARPES-Messungen der π -Bänder nahe des K-Punktes sind in **Abbildung 4** gezeigt. In der Monolage (1 ML) liegt der Dirac-Punkt E_D wegen eines Ladungsübertrages von der Substratoberfläche auf die Graphenschicht ca. 450 meV unterhalb der Fermi-Energie, was einer Flächenladungsträgerdichte von $1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ entspricht [18]. Die gemessene Spektralfunktion zeigt Abweichungen von der linearen Dispersion, welche auf Vielteilcheneffekte zurückzuführen sind. Neben der bekannten Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-

Kopplung zeigt sich, dass die Elektron-Plasmon-Kopplung in Graphen von ebenso großer Bedeutung ist [18].

Die Doppellage (2 ML) weist die erwarteten parabolischen Bänder sowie eine Energielücke E_g am Dirac-Punkt auf [19], welche durch eine asymmetrische Ladungsverteilung verursacht wird: Die Ladung sitzt vorwiegend in der unteren Lage. Die Stärke dieser Asymmetrie und damit die Größe der Bandlücke lässt sich durch Dotierung der oberen Lage [19] oder durch ein senkrecht angelegtes elektrisches Feld steuern [20]. Graphen-Doppellagen sind daher interessant für die Entwicklung von Feldeffekttransistoren.

Auf eine gute Atmosphäre kommt es an

Untersuchungen mit Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM) an im Ultrahochvakuum (UHV) gezüchteten Graphenlagen auf SiC zeigen, dass diese Schichten sehr inhomogen sind (**Abb. 5**). Die SiC-Oberfläche wird bei den Züchtungstemperaturen von 1280 °C im UHV rau, was eine inhomogene Nukleation von Graphen bewirkt. Dieses Problem tritt nicht auf, wenn man es in Argon nahe Atmosphärendruck züchtet [21]. Die Gegenwart des Argons verlangsamt die Sublimation des Siliziums, und die Bildungstemperatur des Graphens steigt auf 1650 °C. Dies wiederum erhöht die Mobilität von Oberflächenatomen, was zu atomar glatten Terrassen mit einer Breite von durchschnittlich 3 μm und einer Länge von bis zu 50 μm führt. Die Terrassen sind homogen mit Graphen bedeckt, welches über die Stufen hinweg wächst. An den Stufenkanten wird die Nukleation von Doppellagen (2 ML) und in manchen Fällen von Dreifachlagen (3 ML) beobachtet. Die Stufen entstehen aufgrund einer unbeabsichtigten Fehlorientierung des SiC-Substrats. Züchtung auf extrem wohlorientierten Substraten verringert die Stufendichte und verbessert die Homogenität weiter [22].

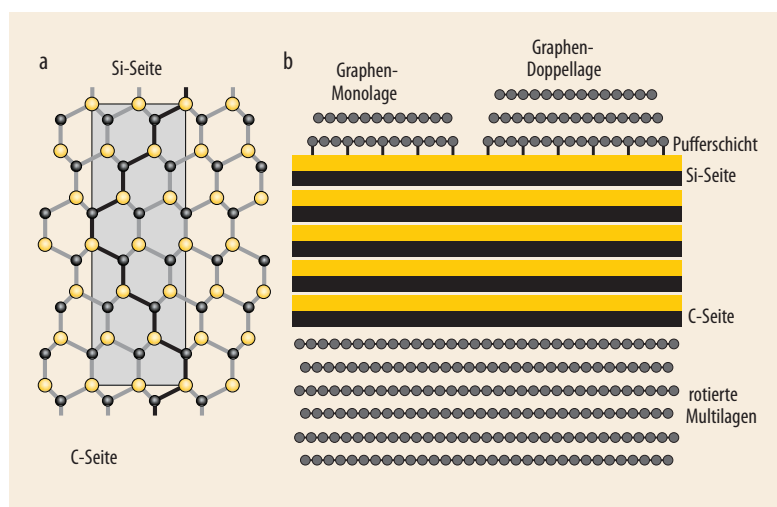


Abb. 3 Hexagonales SiC (genauer 6H-SiC, hier in Seitenansicht) hat eine Si-terminierte und eine C-terminierte Oberfläche, die als Si-Seite bzw. C-Seite bezeichnet werden (a). Bei epitaktischem Graphen auf der Si-Seite sind die Schicht-

ten bezüglich des Substrates ausgerichtet und werden von diesem durch eine Pufferschicht getrennt. Doppellagen zeigen eine Stapelfolge wie in Graphit. Auf der C-Seite erhält man gegeneinander verdrehte Multilagen (b).

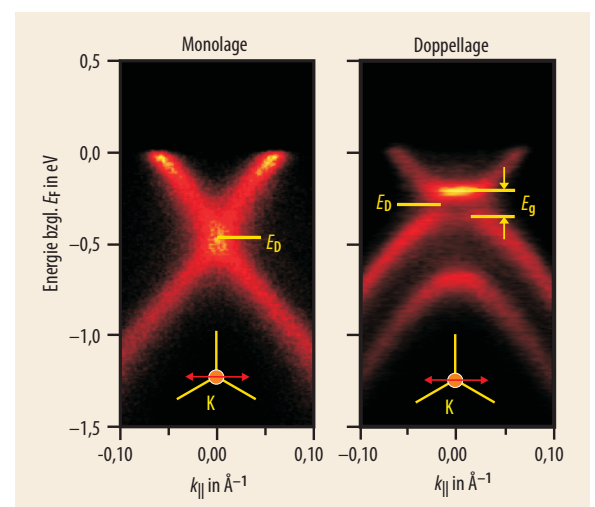


Abb. 4 Mittels ARPES gemessene Spektralfunktion von Graphen am K-Punkt einer Monolage (1 ML) und einer Doppellage (2 ML) auf der Si-Seite von 6H-SiC. Ein Ladungsübertrag aus der Grenzfläche in die Graphenschichten führt zu einer Verschiebung des Dirac-Punktes unter die Fermi-Energie und zum Auftreten einer Bandlücke (E_g) in der Doppellage.

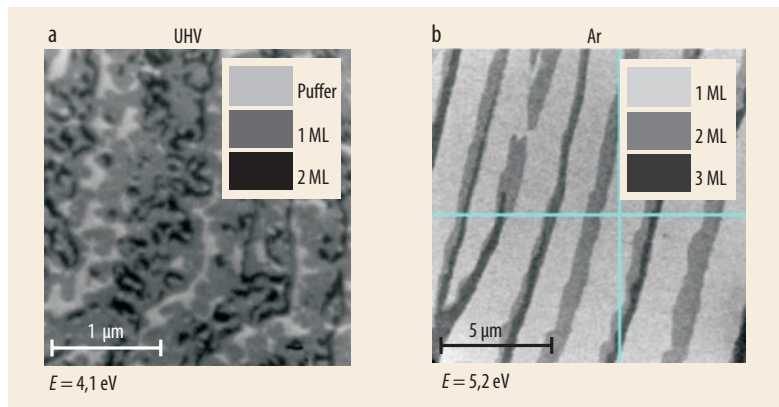


Abb. 5 Eine LEEM-Aufnahme im Hellfeldmodus zeigt deutlich die bessere Oberflächenmorphologie und Schichtdickenhomogenität durch Züchtung in einer

Argon-Atmosphäre (b) im Vergleich zu UHV (a). Der Kontrast wird durch die schichtdickenspezifische Reflektivität bestimmt.

Die beobachtete Verbesserung der Schichtmorphologie geht einher mit einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit, die mithilfe des Hall-Effekts gemessen wird. Dazu wurden Hall- und Van-der-Pauw-Strukturen durch Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Bei Zimmertemperatur liegen die Beweglichkeiten knapp unter $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und bei 27 K um $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerkonzentration von rund 10^{13} cm^{-2} [21]. Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit ist noch nicht vollkommen geklärt und Gegenstand laufender Untersuchungen. Die Beweglichkeitswerte scheinen unabhängig davon zu sein, ob die Strukturen vollständig auf Terrassen liegen oder Stufen enthalten.

Epitaktisches Graphen ist groß im Kommen

Um die erzielten Ladungsträgerbeweglichkeiten mit denen von Flakes zu vergleichen, muss man bedenken, dass die Rekordwerte für die Beweglichkeit in Flocken bei sehr kleiner Ladungsträgerkonzentration gemessen wurden. Im epitaktischen Graphen ist diese wegen des Ladungstransfers aus der Substratoberfläche deutlich höher. Die Beweglichkeit nimmt mit zunehmender Ladungsträgerdichte jedoch ab. Eine Möglichkeit, deren Konzentration in epitaktischem Graphen zu erniedrigen, ist die Dotierung mit F4-TCNQ (Tetrafluorotetracyanoquinodimethan), das auf der Oberfläche deponiert wird. Für eine Ladungsträgerdichte von rund 10^{11} cm^{-2} wird bei 27 K eine Beweglichkeit von $29000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt [23], die sich durchaus mit den Werten von Flocken auf einem SiO_2/Si -Substrat messen kann. Auch hier nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur ab und erreicht bei Zimmertemperatur Werte um $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Mit F4-TCNQ dotierte Proben erlauben außerdem, den für Graphen typischen Quanten-Hall-Effekt nachzuweisen [23] – ein Beleg dafür, dass das Substrat in epitaktischem Graphen keinen störenden Einfluss haben muss, sodass dieselben ungewöhnlichen Eigenschaften der Ladungsträger vorliegen wie bei „scotch tape“-Graphen.

Graphen ist ein spannendes und dynamisches Feld der Forschung. Die weithin bekannten Flakes werden

zweifelsohne von Bedeutung für die Grundlagenforschung bleiben. Trotz prozessbedingter Unterschiede, die es zu verstehen und zu beseitigen gilt, liegt in epitaktischem Graphen prinzipiell die gleiche Physik vor. Gegenüber den Flocken hat es aber den klaren Vorteil, dass es sich großflächig mit den Methoden der Halbleiterindustrie herstellen lässt, was viele Perspektiven für die Anwendung und für die Forschung eröffnet.

*

Bedanken möchte ich mich herzlich bei meinen Mitarbeitern und Kollegen am Lehrstuhl für Technische Physik, insbesondere bei K. V. Emtsev, F. Speck, J. Röhrli, P. Lauffer, M. Ostler, R. Hirner und M. Gick für ihre Beiträge. Die Arbeiten wären aber auch ohne eine Vielzahl von Kooperationen nicht möglich gewesen. Mein Dank gilt K. Horn, J. D. Riley, E. Rotenberg, A. Schmidt, und H. B. Weber sowie deren Arbeitsgruppen. Für finanzielle Unterstützung danke ich der DFG, BaCaTeC und dem BMBF. Last but not least bedanke ich mich bei L. Ley für die Möglichkeit, meine Arbeiten an seinem Lehrstuhl durchführen zu können, sowie für die vielen anregenden Diskussionen.

Literatur

- [1] B. Trauzettel, Physik Journal, Juli 2007, S. 39
- [2] P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947)
- [3] K. S. Novoselov et al., Nature **438**, 197 (2005); Y. B. Zhang et al., Nature **438**, 201 (2005)
- [4] K. v. Klitzing et al., Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980)
- [5] K. I. Bolotin et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 096802 (2008)
- [6] L. Pfeiffer et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 1888 (1989)
- [7] Y. M. Lin et al., Science **327**, 662 (2010)
- [8] F. Schedin et al., Nat. Mater. **6**, 652 (2007)
- [9] K. S. Novoselov et al., Science **315**, 1137201 (2007)
- [10] S. Bae et al., Nat. Nano advance online publication (2010)
- [11] B. Trauzettel et al., Nat. Phys. **3**, 192 (2007)
- [12] K. S. Novoselov et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **102**, 10451 (2005)
- [13] C. Berger et al., J. Phys. Chem. B **108**, 19912 (2004); C. Berger et al., Science **312**, 1191 (2006)
- [14] A. J. Van Bommel et al., Surface Science **48**, 463 (1975)
- [15] J. Hass et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 125504 (2008); S. Shallcross et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 056803 (2008)
- [16] K. V. Emtsev et al., Phys. Rev. B **77**, 155303 (2008)
- [17] P. Lauffer et al., Phys. Rev. B **77**, 155426 (2008)
- [18] A. Bostwick et al., Nat. Phys. **3**, 36 (2007)
- [19] T. Ohta et al., Science **313**, 951 (2006)
- [20] J. B. Oostinga et al., Nat. Mater. **7**, 151 (2008)
- [21] K. V. Emtsev et al., Nat. Mater. **8**, 203 (2009)
- [22] C. Virojanadara et al., Surface Science **604**, L4 (2010)
- [23] J. Jobst et al., Phys. Rev. B **81**, 195434 (2010)

DER AUTOR

Thomas Seyller nahm 1987 in Erlangen sein Physikstudium auf und wurde dort promoviert. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Pennsylvania State University kehrte er an die Universität Erlangen-Nürnberg zurück und habilitierte sich 2006. Er koordiniert das DFG-Schwerpunktprogramm 1459 „Graphen“ und ist Mitglied des Exzellenzclusters „Engineering of Advanced Materials“ (EAM).

