

Herstellung von Graphen für die Metrologie

Klaus Pierz*, Mattias Kruskopf**

Einleitung

Was ist eigentlich Graphen und was hat das mit den Aufgaben der PTB zu tun? Nun, Graphen ist im Prinzip jedem bekannt, denn dabei handelt sich um eine oder wenige Lagen von Graphit, also dem Grundstoff von Bleistiftminen. Für Wissenschaftler aus vielen Disziplinen ist Graphen aber deshalb innerhalb weniger Jahre interessant geworden, weil es wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaften potenzielle Anwendungen in der Elektronik bis hin zur Medizin verspricht. In der Metrologie ist Graphen bereits angekommen, nämlich als Quantennormal für die Einheit des elektrischen Widerstandes, und es soll zukünftig auch helfen, die Reproduzierung dieser Einheit zu vereinfachen.

Wir erinnern uns: Die Einheit des elektrischen Widerstandes, das Ohm, wird mittels des Quanten-Hall-Effekts reproduziert und damit auf die Naturkonstanten h und e , das Planck'sche Wirkungsquantum und die Elementarladung, zurückgeführt. Um der Bedeutung dieses makroskopischen Quanteneffekts gerecht zu werden, wurde eine neue Konstante für den quantisierten Widerstandswert eingeführt, die nach ihrem Entdecker und Nobelpreisträger benannte von-Klitzing-Konstante $R_K \equiv h/e^2$. Nach internationalen Vergleichsmessungen wurde im Jahre 1990 die Konstante auf den Wert $R_{K-90} = 25812,807 \Omega$ festgelegt.

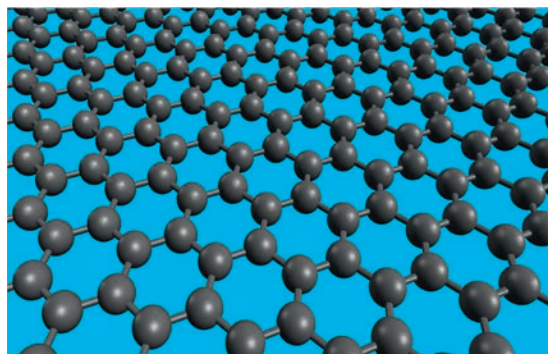
Voraussetzung für die Messung des Quanten-Hall-Effektes ist eine Probe mit einem sogenannten zwei-dimensionalen Elektronengas (2DEG), das in einem dafür geeignetem Materialsystem realisiert werden muss. Ein solches 2DEG ist eine hauchdünne, elektrisch leitende (quasi metallische) Schicht, die so dünn (< 10 nm) sein muss, dass sich die Leitungselektronen nur in der Schichtebene bewegen können. Die heutigen Widerstandsnormale bestehen aus maßgeschneiderten Galliumarsenid- und Aluminiumgalliumarsenid-Mehrschichtstrukturen (GaAs/AlGaAs), die an der Grenzfläche zwischen den beiden Halbleitern ein solches 2DEG ausbilden. Mit solchen Proben lässt sich der quantisierte Widerstandswert in Präzisionsmessungen so exakt reproduzieren, dass die Abweichung vom Sollwert weniger als

10^{-9} beträgt. Allerdings ist dafür ein erheblicher technischer Aufwand erforderlich. Bedingt durch die GaAs-Materialeigenschaften tritt der Quanten-Hall-Effekt nur bei sehr tiefen Temperaturen und sehr hohen Magnetfeldstärken auf. Deshalb werden die Messungen in Kryostaten mit flüssigem Helium und supraleitenden Magnetspulen durchgeführt. Dies erlaubt es, die Widerstandsnormale auf 1 K oder noch tiefere Temperaturen abzukühlen und den Arbeitspunkt bei magnetischen Flussdichten von typischerweise $B = 10$ T einzustellen.

Es gab deshalb schon länger Überlegungen, in ein Materialsystem mit günstigeren Eigenschaften zu wechseln, um den Aufwand für die Quanten-Hall-Messungen zu reduzieren. So war die Entdeckung des Graphens im Jahre 2004 ein Glücksfall für die Widerstands-Metrologie [1]. Schon die ersten Untersuchungen ergaben, dass auch in diesem zweidimensionalen Kohlenstoffkristall der Quanten-Hall-Effekt auftritt – und das sogar noch bei Raumtemperatur [2]. Obwohl dafür sehr hohe Magnetfelder nötig waren, zeigten die Messungen schon eindrucksvoll das Potenzial von Graphen.

Was ist Graphen?

Das einlagige Graphen besteht in der Tat aus nur einer Atomlage Kohlenstoff (C), ist also weniger als 1 nm dünn, und es stellt damit die zweidimensionale Variante unter den zahlreichen Kohlenstoff-Modifikationen dar. In der Ebene sind die C-Atome bienenwabeförmig angeordnet, weshalb man von einem hexagonalen Gitter



* Dr. Klaus Pierz, Arbeitsgruppe 2.53 „Niedrigdimensionale Elektronensysteme“, E-Mail: klaus.pierz@ptb.de

** Mattias Kruskopf, Arbeitsgruppe 2.53 „Niedrigdimensionale Elektronensysteme“, E-Mail: mattias.kruskopf@ptb.de

Bild 1: Die schematische Darstellung einer Monolage Graphen zeigt die hexagonale Struktur des Kristallgitters aus Kohlenstoff-Atomen

spricht, was in Bild 1 schematisch dargestellt ist. Im Graphen sind drei der vier Valenzelektronen eines C-Atoms sp^2 -hybridisiert. Diese bilden die starken Bindungen (4,3 eV) aus, die die hohe mechanische Stabilität des Graphens ermöglichen. Das vierte Elektron ist delokalisiert und die Gesamtheit dieser π -Elektronen begründet die elektrische Leitfähigkeit des Graphens. Zusammen mit dem zugrundeliegenden Kristallgitter ergibt sich eine lineare Bandstruktur im Bereich der K-Punkte, an denen sich Valenz- und Leitungsband berühren. Aus dieser linearen Dispersion folgen viele der außergewöhnlichen Eigenschaften von Graphen, z. B. die sehr hohe, kaum temperaturabhängige Elektronen-Beweglichkeit [3].

Verschiedene Methoden zur Graphenherstellung

Die Bindungsenergie zwischen übereinanderliegenden Graphenschichten ist sehr gering (0,07 eV), was es ermöglicht, wenige Lagen davon aus dem Graphit zu lösen. Genau diesen Weg haben Andre Geim und Konstantin Novoselov beschritten, um die ersten einlagigen Graphenschichten zu erzeugen: Mit üblichem Klebeband zogen sie dünne Graphenschichten von reinem Graphit ab und transferierten sie auf geeignete Substrate, wo sie vermessen werden konnten [1]. Schon in den ersten Arbeiten zeigten sie die außergewöhnlichen Eigenschaften des Materials, was 2010 mit dem Physik-Nobelpreis geehrt wurde.

Diese Exfoliations-Methode wird bis heute noch im Forschungsbereich benutzt, wenn es darum geht, Flocken aus sehr reinem Graphen herzustellen. Die in den Flocken enthaltenen Bereiche mit monolagigem Graphen sind jedoch relativ klein, typischerweise kleiner als 100 μm , und sie müssen erst noch zwischen den mehrlagigen Bereichen detektiert werden. In den Jahren 2009 – 2012 wurden an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) aus diesem Material Hall-Bauelemente gefertigt und untersucht. Die Präzisionsmessungen lieferten sehr präzise Widerstandswerte, die mit konventionellen GaAs-Bauelementen vergleichbar waren, womit gleichzeitig der Nachweis für die Eignung von Graphen für die Quanten-Metrologie erbracht war [4,5]. Denkt man an die Herstellung größerer elektronischer Bauelemente und Schaltungen oder sogar an deren Massenproduktion, ist diese Methode allerdings ungeeignet.

Dafür eignen sich epitaktische Wachstumsmethoden von Graphen auf großflächigen Substraten. Schon 2004 wurde von Claire Berger und Walt de Heer gezeigt, dass dies mit der Sublimationsmethode möglich ist, bei der Silizium aus Siliziumkarbid (SiC)-Substraten sublimiert wird und der verbleibende Kohlenstoff sich zu

Graphen verbindet [6]. Die weitere Verbesserung dieser Wachstumsmethode durch Prozessieren in Argon (Ar)-Atmosphäre lieferte ausreichend gutes Graphen, auf dessen Basis vom *National Physics Laboratory* (NPL) in Großbritannien die ersten präzisen Widerstandsmessungen in 2010 veröffentlicht wurden [7].

Modifikationen dieser Sublimationsmethode werden auch an anderen Nationalen Metrologieinstituten zur Graphenherstellung angewendet. Am *National Institute of Standards and Technology* (NIST) in den USA wird das effektive Ar-Gasvolumen über der SiC -Oberfläche eingeschränkt, indem die Probe kopfüber auf dem Boden eines speziellen Graphitsuszeptors liegt [8]. Die Graphenproben für das französische Metrologieinstitut, das *Laboratoire National de Métrologie et d'Essais* (LNE), werden in einer Atmosphäre aus Argon-, Wasserstoff- und Propangas hergestellt [9]. Auch mit diesen beiden Methoden lassen sich hochwertige Graphen-Monolagen herstellen, die zu sehr präzisen Widerstands-Messungen geführt haben.

Eine weitere Wachstumsmethode ist die chemische Gasabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD), bei der aus einer Gasphase mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Propan) der Kohlenstoff epitaktisch auf einer metallischen Oberfläche, z. B. Cu oder Ni, katalytisch abgeschieden wird. Diese Methode ist kommerziell wichtig, denn sie ermöglicht eine schnelle und großflächige Graphen-Produktion. Nachteilig ist hierbei allerdings, dass das Graphen vom elektrisch leitenden Metallsubstrat abgelöst und ebenfalls transferiert werden muss. Außerdem entstehen aufgrund der polykristallinen Metallstruktur im Graphen Korngrenzen. Für elektronische Bauelemente mit hohen qualitativen Anforderungen an das Graphen ist diese Herstellungsmethode nicht geeignet.

Aus diesen Gründen wird das Graphen für die Widerstands-Metrologie in der PTB seit 2013 durch epitaktisches Wachstum auf SiC -Substraten hergestellt. Beginnend mit der anfänglich benutzten Standard-Sublimationsmethode haben wir das Verfahren modifiziert und in eine Richtung weiterentwickelt, bei der durch ein zusätzliches Kohlenstoffangebot die Graphenqualität entscheidend verbessert werden konnte. Die Herstellungsprozedur und die wesentlichen Fortschritte sind in diesem Artikel beschrieben. Die messtechnischen Ergebnisse werden im nachfolgenden Artikel dieses Hefts dargestellt [5].

Epitaktisches Graphen auf SiC

Beim epitaktischen Wachstum von Graphen auf SiC -Substraten wird der Kohlenstoff durch thermische Zersetzung des SiC -Kristalls zur Verfügung gestellt (Sublimationsmethode). Wird der Kristall

auf über 1000 °C geheizt, sublimiert zunächst das Silizium. Die verbleibenden Kohlenstoffatome diffundieren auf der Oberfläche und verbinden sich schließlich zu einer Lage Graphen. Als Substrat benutzt man einen der hexagonalen Polytypen des Siliziumkarbids, 4H- oder 6H-SiC, die sich nur durch die Höhe der jeweiligen kristallinen Einheitszelle unterscheiden, die aus vier bzw. sechs SiC-Lagen besteht. Die hexagonale Grundfläche der SiC-Einheitszellen bildet die Vorlage für die Graphenstruktur trotz der etwas unterschiedlichen Gitterkonstanten (0,308 nm für SiC und 0,246 nm für Graphit). Der unschlagbare Vorteil der Sublimations-Epitaxie ist, dass die Graphenschicht auf dem semi-isolierenden SiC-Substrat verbleiben und darauf weiter strukturiert werden kann.

Das Bild 2 zeigt die Prozesskammer der Graphenanlage, wie sie im Reinraumzentrum der PTB steht. Die heiße Zone des Ofens besteht aus einem induktiv geheizten Suszeptor aus Graphit. Im Bild 2 sind die wassergekühlten Wicklungen der Spule zu sehen, die sich außerhalb des Quarzglaszylinders befinden. Die eigentliche SiC-Probe (5 mm x 5 mm) liegt in einer Aussparung in der Unterschale des Suszeptors, umgeben von SiC-Dummies, Bild 3. Zum Wachstum von Monolagen-Graphen wird die mit Siliziumatomen terminierte Seite des SiC-Substrates (SiC(0001)) prozessiert, weil nur auf dieser Oberfläche das Graphenwachstum selbstlimitierend ist. An den Stirnflächen des Suszeptors befinden sich Öffnungen, sodass der Probenraum über dem Substrat evakuiert bzw. mit Prozessgasen gefüllt werden kann.

Für die Graphenherstellung werden die Proben auf Temperaturen von 1600 °C bis zu 1900 °C geheizt. Wir wenden dabei die Standard-Methode an, bei der oberhalb von 950 °C der Probenraum mit 1 bar Argongas geflutet wird. Andere Gruppen haben gezeigt, dass sich durch den Ar-Gegendruck sehr glatte Graphenschichten ergeben [10, 11], ganz im Gegensatz zu den ersten Wachstumsversuchen im Vakuum (bei ca. 1300 °C), bei denen sehr viele Defekte im Graphen entstanden sind. Der Gegendruck durch die Gasatmosphäre verringert die Si-Sublimation und verhindert die unkontrollierte Auflösung der SiC-Oberfläche. Dies erlaubt eine höhere Prozesstemperatur, die wiederum die Mobilität der C-Atome auf der Oberfläche vergrößert und dadurch die Qualität des Graphenkristalls erheblich verbessert. Untersuchungen an der PTB haben weiterhin ergeben, dass auch der Argon-Gasfluss einen Einfluss auf die Graphenqualität hat. Deshalb wird in der Regel, wenn überhaupt, ein sehr geringer Gasfluss eingestellt, um das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Gasphase so wenig wie möglich zu stören [12].

Diese Ergebnisse zeigen die wichtige Rolle der SiC-Oberfläche bei der Herstellung von qualita-

tiv hochwertigem Graphen. Deshalb haben wir den Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Grapheneigenschaften genauer untersucht. Stöchiometrisch ideal wäre es, genau drei SiC-Lagen aufzulösen, um genug Kohlenstoff für eine Graphenlage bereitzustellen. Dies kann aber nicht immer gewährleistet werden. Bei den sehr hohen Prozesstemperaturen bleibt es nicht aus, dass sich die SiC-Oberfläche umstrukturiert. Es kommt zur Ausbildung von breiten Terrassen, aber leider auch hohen Stufenkanten. Interessanterweise tritt dieses Phänomen der sogenannten Stufenbündelung (*step-bunching*) besonders bei sehr sauberen Probenoberflächen auf [11, 13, 14]. Reinigt man das Substrat durch leichtes Abätzen der oberen SiC-Schichten

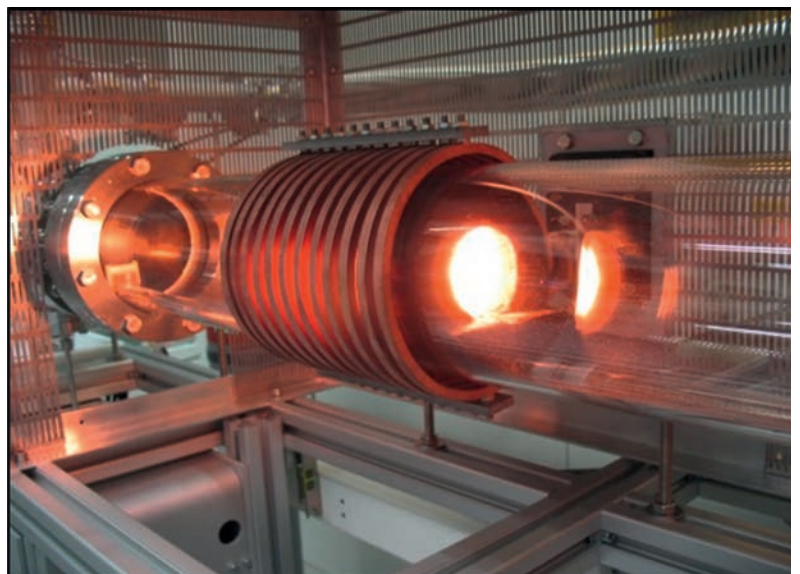


Bild 2: Quarzglas-Rezipient der Graphen-Anlage im Reinraumzentrum der PTB. Das SiC-Substrat befindet sich im Inneren eines Graphit-Suszeptors, der durch die äußere Spule induktiv auf 1900 °C geheizt wird.

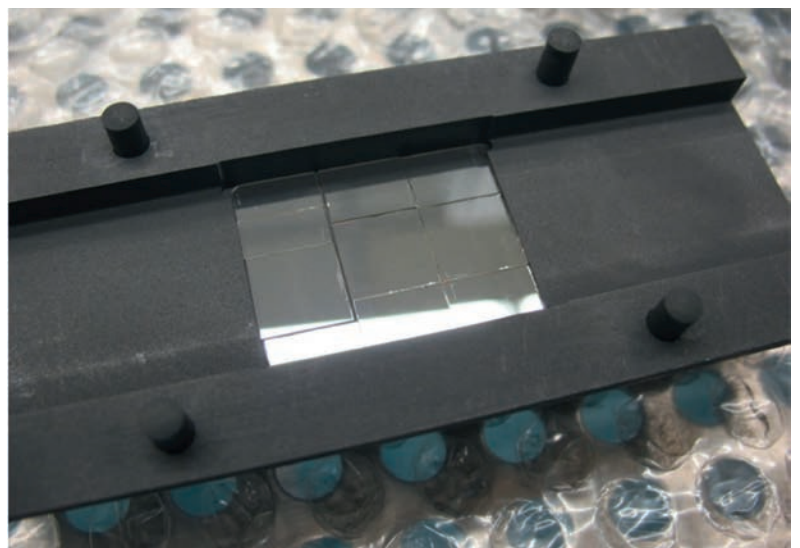


Bild 3: Das SiC-Substrat (5 mm x 5 mm) liegt in der unteren Halbschale des Graphit-Suszeptors, umgeben von SiC-Dummies.

Bild 4:
Graphen-Wachstum bei 1900 °C auf einem durch Wasserstoff-Ätzen gereinigten SiC-Substrat.
a) Die AFM-Aufnahme zeigt die breiten, durch step-bunching entstandenen Terrassen und die bis zu 10 nm hohen Stufenkanten.
b) Im Raman-Mapping (Halbwertsbreite des charakteristischen 2D-Peaks) sieht man, dass an den Terrassenkanten Streifen von Bilagen-Graphen (rot-gelb, FWHM = 45–65 cm^{-1}) entstanden sind. Die Terrassen sind mit Monolagen-Graphen (blau-grün, FWHM = 30–40 cm^{-1}) bedeckt. Raman- und AFM-Messungen sind an unterschiedlichen Stellen auf derselben Probe durchgeführt worden.

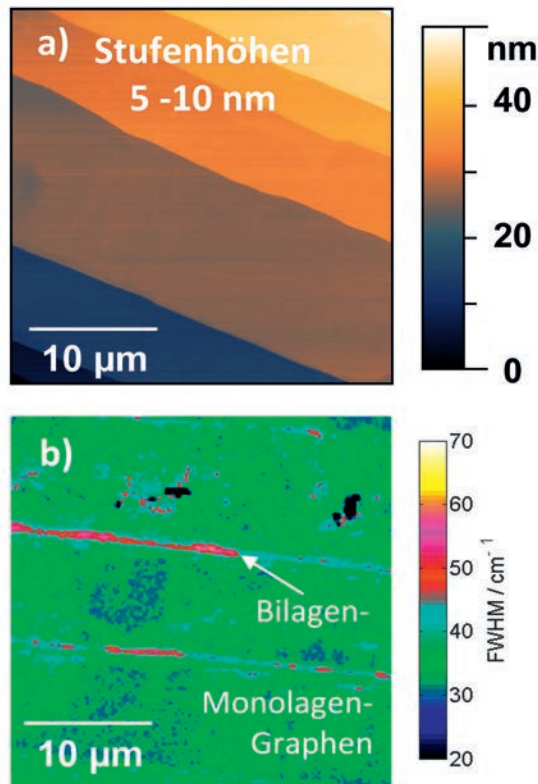
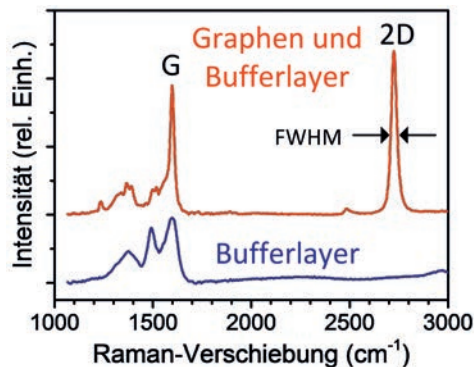


Bild 5:
Raman-Spektrum (blau) einer Probe, die nur mit einem Bufferlayer bedeckt ist. Das Spektrum (rot) der Probe mit einer Monolage Graphen zeigt den charakteristischen 2D-Peak und einen ausgeprägten G-Peak. Auch diese Probe zeigt die charakteristischen Peaks eines darunterliegenden Bufferlayers im Bereich von 1300 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} . In beiden Spektren sind die Schwingungsanteile des Substrats durch Subtraktion von entsprechenden SiC-Referenzspektren entfernt worden.



in 5-prozentiger Wasserstoff-/Argon-Atmosphäre bei 1400 °C, entsteht zunächst eine sehr glatte und homogene Oberfläche. Nach dem Graphenwachstum verschlechtert sich die Oberflächenmorphologie jedoch merklich. Das Bild 4 a zeigt die Aufnahme einer solchen Graphenschicht mit dem Rasterkraft-Mikroskop (AFM), die für 15 min bei 1900 °C in Ar-Atmosphäre hergestellt wurde. Man erkennt gut die bis zu 10 µm breiten Terrassen und die bis zu 10 nm hohen Stufen.

Die Qualität des Graphens auf den Terrassen kann mit Raman-Spektroskopie ermittelt werden. Das Auftreten des charakteristischen G- und 2D-Peaks im Raman-Spektrum in Bild 5 beweist: Es ist tatsächlich Graphen entstanden. Für die hohe Kristallqualität spricht die Tatsache, dass im Wellenzahlen-Bereich um 1350 cm^{-1} kein ausgeprägter D-Peak auftritt, der Kristalldefekten zugeschrieben wird. Schaut man noch genauer

hin, so kann man aus der geringen Halbwertsbreite des 2D-Peaks, *full-width at half-maximum* (FWHM) = 35 cm^{-1} , schließen, dass es sich um Monolagen-Graphen handelt [15]. Rastert man nun einen 30 µm x 30 µm großen Bereich der Probenoberfläche bei einer Mikro-Raman-Messung ab, so ergibt sich nach der Auswertung der ca. 15 000 Einzelmessungen ein Raman-Mapping-Bild der 2D-Peak-Halbwertsbreiten, wie es in Bild 4 b zu sehen ist. Auf den Terrassen erkennt man grün-blau dargestellt das Monolagen-Graphen wieder mit der geringen Halbwertsbreite von 30 cm^{-1} – 40 cm^{-1} . Auffällig ist aber, dass gerade an den Terrassenkanten die Halbwertsbreite des 2D-Peaks zunimmt (rot-gelb dargestellt), was zeigt, dass hier vorzugsweise mehrlagiges Graphen entstanden ist. Das lässt sich dadurch erklären, dass an den Stufenkanten die Sublimation durch seitlichen Austritt der Si-Atome erleichtert ist und somit auch tiefliegende SiC-Lagen zersetzt werden können [11].

Für den elektrischen Transport stellen die hohen Stufen zunächst keine Hürde dar, da man davon ausgehen kann, dass sich eine durchgängige Lage Graphen über die SiC-Terrassenkanten legt. Vielmehr sind die Graphen-Bilagen aufgrund ihrer höheren Ladungsträgerdichte ein Problem: Sie können die Kontakte an mikrometeregroßen, strukturierten Bauelementen einfach kurzschließen und dadurch die Quantisierung des Hall-Effekts beeinträchtigen, was in der Tat bei Messungen beobachtet worden ist [14, 16]. Bild 6 zeigt eine Quanten-Hall-Messung an einer solchen Probe mit einer gravierenden Abweichung des Hall-Widerstandes R_H beim Füllfaktor $\nu = 2$ vom Sollwert $R_K/2$, was sich durch zusätzliche Strompfade und eine damit verminderte effektive Stromstärke erklären lässt. Dieses Graphen ist als Ausgangsmaterial für Widerstandsnormale denkbar ungeeignet. Auch wenn man versucht hätte, die Hall-Struktur auf den Bereich der Terrasse mit Monolagen-Graphen zu begrenzen, wäre man wieder flächenmäßig limitiert gewesen. Das Ziel war also, die Entstehung von Graphen-Bilagen grundsätzlich zu verhindern.

Verbessertes Sublimationswachstum von Graphen

Das gezeigte Ergebnis legte den Schluss nahe, dass man die Entstehung hoher Stufenkanten vermeiden muss, wenn man das Wachstum von Graphen-Bilagen verhindern will. Eine Voraussetzung dafür ist, als Ausgangsmaterial SiC-Substrate zu verwenden, die einen sehr geringen Fehlwinkel von unter 0,1° aufweisen [17]. Liegt die Probenoberfläche nämlich nahezu parallel zur Grundfläche der SiC-Einheitszellen, ist die anfängliche Terrassierung geringer, was sich vor-

teilhaft auch auf den Umbau der Oberfläche bei hohen Temperaturen auswirkt. Doch das allein lieferte noch keine reproduzierbar guten Erfolge. In der PTB wurde deshalb ein neuer Weg eingeschlagen, der sich eine Besonderheit des epitaktischen Graphens auf SiC zunutze macht. Durch die Sublimations-Methode entstehen nämlich eigentlich zwei Lagen Graphen, wie in Bild 7 schematisch dargestellt ist, wobei die nullte Lage, der sogenannte Bufferlayer, noch sp^3 -Bindungen von Kohlenstoff- zu Si-Atomen aus der obersten SiC Lage aufweist. Wegen der somit fehlenden π -Elektronen ist dieser Bufferlayer elektrisch inaktiv und er stört die Quanten-Hall-Messungen nicht [18]. Die starken Bindungen auch zwischen den C-Atomen im Bufferlayer sorgen dafür, dass die SiC-Oberfläche effektiv gepinnt ist. Darüber liegt die eigentliche, für den Anwender interessante, nur schwach durch van-der-Waals-Kräfte gebundene erste Lage Graphen. Beim üblichen Wachstum entstehen beide Lagen zwischen 1400 °C und 1600 °C während des Hochheizens des Substrates in vergleichsweise unkontrollierter Weise. Durch gezieltes Wachstum ist es jedoch gelungen, zunächst den Bufferlayer herzustellen, der die SiC-Oberfläche stabilisiert und den Stufenbündelungsprozess bei höheren Prozesstemperaturen unterdrückt [14]. Dazu reicht schon ein schmaler, zusammenhängender Streifen Bufferlayer auf den Terrassen, wie er sich beispielsweise nach 30-minütigem Heizen bei 1400 °C in Ar-Atmosphäre ergibt – im AFM-Phasenbild, Bild 8 a, an den helleren Streifen gut zu erkennen. Heizt man danach die Probe auf 1900 °C zur Graphenherstellung, bleibt die flache Terrassenstruktur mit Stufenhöhen von 0,75 nm im Wesentlichen erhalten, wie die AFM-Aufnahme in Bild 9 a zeigt. Wie erhofft, treten jetzt keine Graphen-Bilagen mehr an den Terrassenkanten auf und die Probe ist komplett mit einer Lage Graphen bedeckt, wie an der zusammenhängenden grün-blauen Fläche im Raman-Mapping [Bild 9 b] zu erkennen ist. Diese Graphenproben eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterial für Widerstandsnormale, wie Quanten-Hall-Messungen gezeigt haben. Beim Stromfluss parallel zu den Stufenkanten ist eine sehr exakte Reproduktion des quantisierten Widerstandswertes $R_K/2$ gemessen worden [14].

Allerdings kam es vereinzelt zur Bildung von Bilagen-Flecken, wie Bild 9 a und b zeigen, nämlich unter anderem genau dort, wo die Bufferlayer-Streifen nicht geschlossen waren. Für eine weitere Verbesserung war es also notwendig, eine großflächige Bufferlayer-Bedeckung auf den SiC-Terrassen herzustellen. Da bei 1400 °C die Si-Sublimation zu gering ist, um ausreichend Kohlenstoff für das Bufferlayer-Wachstum zur Verfügung zu stellen, musste Kohlenstoff aus einer

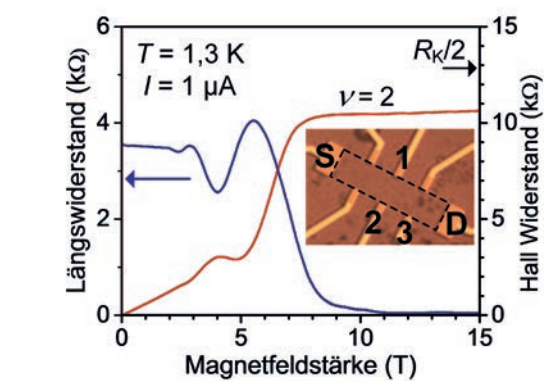


Bild 6: Quanten-Hall-Messung einer Graphenprobe, die durch Wasserstoffätzen des Substrats vorbehandelt wurde. Aufgetragen ist der Hall-Widerstand (rot), gemessen an dem Kontaktpaar (1, 2) und der Längswiderstand (blau), gemessen an dem Kontaktpaar (2, 3). Man erkennt, dass das Quanten-Hall-Plateau mit dem Füllfaktor $\nu = 2$ nicht beim Widerstands-Sollwert $R_K/2$ liegt. Vor dem Abkühlen der Probe wurde die Ladungsträgerdichte im Graphen auf $n = 9,9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ eingestellt. Die Mikroskopie-Aufnahme zeigt die lithografisch hergestellte Hall-Probe mit den Gold-Kontakten. Der Strom wird über die Source-Drain-Kontakte (S,D) eingespeist. Der Rand des Hall-Bars (100 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$) ist als gestrichelte Linie dargestellt, da sowohl Graphen als auch das SiC-Substrat transparent sind.

zusätzlichen Quelle angeboten werden, was durch ein denkbar einfaches Verfahren gelang [19, 20]. Dabei wird die SiC-Oberfläche mit Adsorbaten von Kohlenstoffverbindungen belegt, die letztlich das Bufferlayer-Wachstum bei 1400°C unterstützen. Die AFM-Aufnahme in Bild 8 b zeigt, dass eine nahezu durchgängige Belegung der Terrassen mit Bufferlayer (helle Bereiche) erfolgt ist. Das ist mehr als ausreichend zur Stabilisierung der SiC-Oberfläche, um nach dem anschließenden Graphenwachstum eine sehr flache Morphologie mit Stufenhöhen von allerhöchstens 0,75 nm zu erhalten, wie das AFM-Bild 10 zeigt. Großflächige Mikro-Raman-Messungen bestätigen, dass eine durchgängige Monolage Graphen entstanden ist. Selbst an den sonst kritischen Probenrändern sind keine Bilagen mehr zu beobachten. Man kann also davon ausgehen, dass hiermit ein Verfahren zur Verfügung steht, mit dem reines Monolagen-Graphen ohne Bilagen-Einschlüsse gewachsen werden kann, und zwar auf der gesamten Probenoberfläche. Wie fast schon zu erwarten war, zeigten die Präzisionsmessungen an Hall-Proben aus diesem Graphen für Quantennormale hervorragende Eigenschaften. So konnte bereits bei einer Mess-temperatur von 4,2 K ein exakter Widerstandswert mit einer Unsicherheit von kleiner als 10^{-10} gemessen werden, und das bei einem Stromfluss in der ungünstigeren Geometrie, nämlich senk-

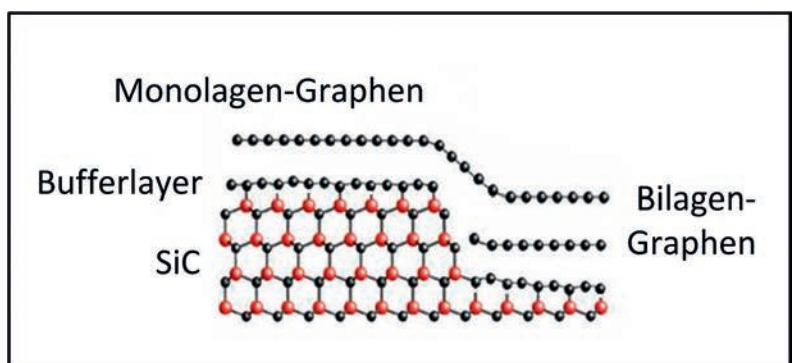
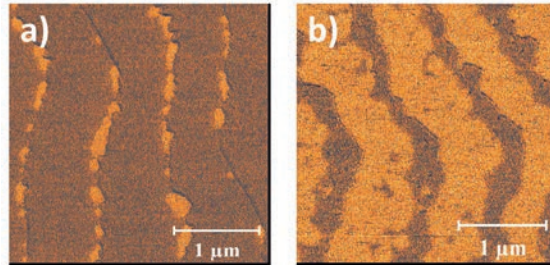


Bild 7: Schematische Darstellung von Monolagen- und Bilagen-Graphen an einer SiC-Stufenkante. Der Bufferlayer ist durch kovalente Bindungen zu Siliziumatomen an das SiC-Substrat gebunden.

Bild 8:
AFM-Phasenbilder unterschiedlich behandelter SiC-Oberflächen, teilweise bedeckt mit Bufferlayer (hell).



a) Die unbehandelte SiC-Oberfläche wurde für 30 min in 1-bar-Ar- mosphäre bei 1400 °C geheizt. Man erkennt die schmalen Bufferlayer-Streifen (hell) an den Stufenkanten.
b) Durch das verbesserte Sublimationsverfahren führt die gleiche Ausheizprozedur zu einer großflächigen Bedeckung mit Bu fferlayer (hell).

Bild 9:
Graphen-Wachstum bei 1900 °C auf einem durch Ausheizen in Ar-Atmosphäre vorbehandelten SiC-Substrat. a) Die AFM-Aufnahme zeigt die schmalen Terrassen und die niedrigen 0,75 nm hohen Stufenkanten. Einzelne mikrometergroße Flecken mit Graphen-Bilagen haben sich auf den Terrassen gebildet. b) Im Raman-Mapping (Halbwertsbreite des charakteristischen 2D-peaks) sieht man, dass eine zusammenhängende Monolage Graphen (blau-grün, FWHM = 30 cm⁻¹– 40 cm⁻¹) entstanden ist, welche nur vereinzelte Einschlüsse von Graphen-Bilagen (rot-gelb, FWHM = 45 cm⁻¹– 65 cm⁻¹) aufweist. Raman- und AFM-Messungen sind an unterschiedlichen Stellen auf derselben Probe durchgeführt worden.

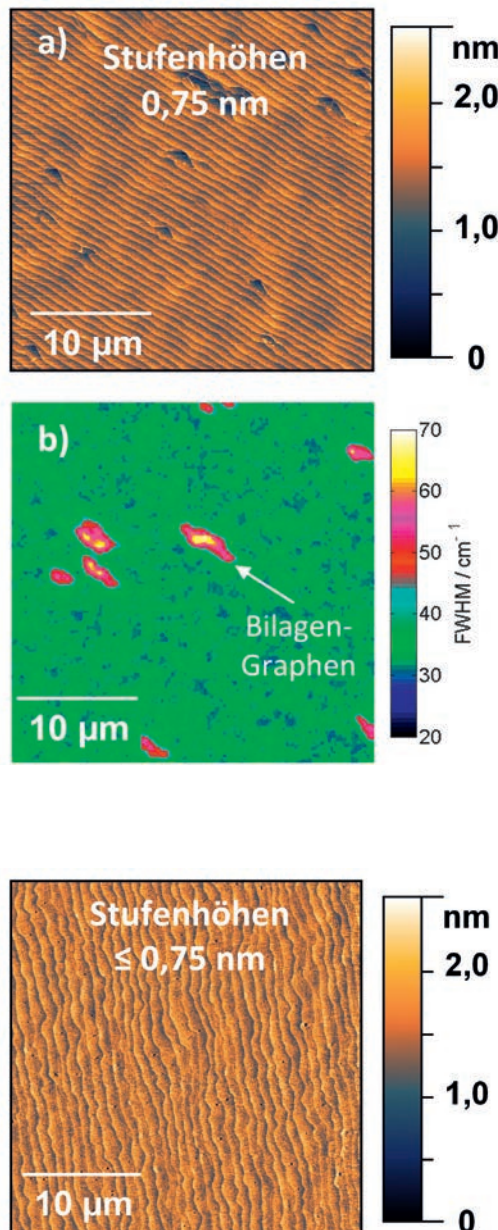


Bild 10:
Oberfläche einer Graphen-Probe, die bei 1750 °C mit dem verbess erten Sublimationsverfahren auf einem SiC-Substrat gewachsen wurde. Die AFM-Aufnahme zeigt die schmalen Terrassen und die niedrigen 0,75-nm-hohen Stufenkanten. Es sind keine Graphen-Bilagen-Flecken mehr zu erkennen.

recht zu den Stufenkanten. Ein weiteres Abkühlen der Quanten-Hall-Probe durch Abpumpen des He-4-Bades oder die Benutzung eines He-3-Kryostaten war nicht mehr nötig.

Elektrische Eigenschaften

Die Verbesserung der Graphenqualität zeigt sich auch in den elektrischen Daten, die aus 4-Punkt-Messungen (quadratische van-der-Pauw-Geometrie) gewonnen wurden. Wurden am Graphen auf den mit Wasserstoff geätzten Substraten noch Elektronen-Beweglichkeiten von $\mu \approx 2700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen (bei Temperaturen von flüssigem Helium, 4,2 K), ergab sich durch die verbesserten Wachstumsbedingungen eine Verdreifachung dieses Wertes. Die gemessenen hohen Beweglichkeitswerte zeigen, dass unser Graphen nur eine geringe Dichte von Streuzentren, sprich Kristalldefekten, enthält. Dies ist umso bemerkenswerter, da die Messungen an großen Proben (5 mm x 5 mm) durchgeführt wurden.

Auch die Elektronendichte ist um ungefähr eine Größenordnung geringer geworden und beträgt jetzt nur noch etwas weniger als 10^{12} cm^{-2} . Dies ist durchaus wichtig, denn ein kleiner Wermutstropfen blieb bislang unerwähnt. Üblicherweise liegt die Elektronendichte in epitaktischem Graphen zwischen 10^{12} cm^{-2} und 10^{13} cm^{-2} und es ist bis jetzt noch kein Weg gefunden worden, den intrinsischen Wert schon während des Wachstums gezielt zu beeinflussen. Für die Widerstandskalibrierung ist es aber unumgänglich, die Elektronendichte im Bereich unter 10^{11} cm^{-2} einzustellen, wenn man einen Arbeitspunkt bei kleinen Magnetfeldern von etwa $B = 2 \text{ T}$ im Quanten-Hall-Plateau realisieren will. Deshalb müssen vor den Quanten-Hall-Messungen die Ladungsträgerdichten in den Graphenproben durch nachträgliche Manipulation reduziert werden. Eine Methode ist das *photochemical gating*, welches auch bei der in Bild 6 gezeigten Quanten-Hall-Messung verwendet wurde. Dabei wird eine auf der Probe aufgetragene fotoempfindliche Lackschicht vor dem Abkühlen beleuchtet und ionisiert, was dann mittels des auftretenden Feldeffekts die Ladungsträgerdichte im Graphen reduziert [21].

Zusammenfassung und Ausblick

Es bleibt also festzuhalten, dass noch weitere spannende Forschungsarbeit am Graphen nötig ist, um die Ladungsträgerdichte zuverlässig und langfristig stabil einzustellen. Gleichwohl kann bereits jetzt festgestellt werden, dass in den zurückliegenden drei Jahren schon ein beachtlicher Fortschritt erzielt worden ist. In der PTB kann jetzt großflächiges homogenes Graphen hergestellt werden, das sehr glatt und frei von Bilagen ist. Insbesondere

belegen Präzisionsmessungen des quantisierten Hall-Widerstandes nicht nur die metrologische Brauchbarkeit des Graphens, sondern auch eine Verbesserung auf dem Weg zu höheren Messtemperaturen. Die Zuverlässigkeit und Einfachheit unserer verbesserten Sublimations-Methode macht das Herstellungsverfahren gröÙenskalierbar mit dem Potenzial zur Massenproduktion qualitativ hochwertiger einlagiger Graphenschichten.

Danksagung

Für die hervorragenden Raman-Messungen und deren Interpretation bedanken wir uns bei Stefan Wundrack und Rainer Stosch aus der Abteilung „Chemische Physik und Explosionsschutz“ der PTB. Die hochauflösenden AFM-Aufnahmen erfolgten in Zusammenarbeit mit Thorsten Dziomba aus der Abteilung „Fertigungsmesstechnik“. Außerdem bedanken sich die Autoren für die wertvolle Unterstützung und gute Zusammenarbeit bei F. J. Ahlers, M. Götz, C.-C. Kalmbach und A. Müller aus der Abteilung „Elektrizität“, ebenfalls PTB Braunschweig. M. Kruskopf bedankt sich für die Unterstützung durch die „Braunschweig International Graduate School of Metrology“ (B-IGSM) und „NanoMet“.

Literatur

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, Heft 5696, 666–669 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Room-temperature quantum Hall effect in graphene*, Science **315**, Heft 5817, 1379 (2007).
- [3] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Mat. **6**, Heft 3, 183–191 (2007).
- [4] M. Woszczyna, M. Friedemann, M. Götz, E. Pesel, K. Pierz, T. Weimann und F. J. Ahlers, *Precision quantization of Hall resistance in transferred graphene*, Appl. Phys. Lett. **100**, Heft 16, 164106 (2012).
- [5] F. J. Ahlers und J. Schurr, *Quanten-Widerstands-normale aus Graphen*, PTB-Mitteilungen **126**, Heft 3, 49–57 (2016).
- [6] C. Berger, Z. Song, T. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First und W. A. de Herr, *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*, J. Phys. Chem. B **108**, 19912–19916 (2004).
- [7] A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syväjärvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. J. B. M. Janssen, V. Fal’ko und S. A. Kubatkin, *Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene*, Nat. Nanotech. **5**, Heft 3, 186–189 (2010).
- [8] M. A. Real, E. A. Lass, F.-H. Liu, T. S., G. R. Jones, J. A. Soons, D. B. Newell, A. V. Davydov und R. E. Elmquist, *Graphene Epitaxial Growth on SiC(0001) for Resistance Standards*, IEEE Trans. Instrum. Meas. **62**, Heft 6, 1454–1460 (2013).
- [9] R. Ribeiro-Palau, F. Lafont, J. Brun-Picard, D. Kazazis, A. Michon, F. Cheynis, O. Couturaud, C. Consejo, B. Jouault, W. Poirier und F. Schopfer, *Quantum Hall resistance standard in graphene devices under relaxed experimental conditions*, Nat. Nanotech. **10**, Heft 11, 965–971 (2015).
- [10] C. Virojanadra, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov und T. Balasubramanian, *Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001)*, Phys. Rev B **78**, Heft 24, 245403–245409 (2008).
- [11] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhr, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber und T. Seyller, *Nat. Mater.* **8**, Heft 3, 203–207 (2009).
- [12] D. Momeni Pakdehi, *Epitaxial graphene on 4H- and 6H- SiC: growth optimization and characterization*, Masterarbeit, Hochschule Bremen (2015).

- [13] M. Kruskopf, Masterarbeit, *Optimization of growth parameters and characterization of epitaxial graphene on 6H-SiC*, Hochschule Bremen (2013).
- [14] M. Kruskopf, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, C.-C. Kalmbach, A. Müller, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, F. J. Ahlers und H. W. Schumacher, *Epitaxial graphene on SiC: modification of structural and electron transport properties by substrate pretreatment*, J. Phys.: Condens. Matter **27**, Heft 18, 185303 (2015).
- [15] D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke und J. H. Smet, *Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂*, Nano Lett. **8**, Heft 12, 4320–4325 (2008).
- [16] T. Yager, A. Lartsev, S. Mahashabde, S. Charpentier, D. Davidovikj, A. Danilov, R. Yakimova, V. Panchal, O. Kazakova, A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila und S. Kubatkin, *Express optical analysis of epitaxial graphene on SiC: impact of morphology on quantum transport*, Nano Lett. **13**, Heft 9, 4217–4223 (2013).
- [17] C. Virojanadara, R. Yakimova, J. R. Osiecki, M. Syväjärvi, R. I. G. Uhrberg, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, *Substrate orientation: A way towards higher quality monolayer graphene growth on 6H-SiC(0 0 0 1)*, Surf. Sci. **603**, Heft 15, L87–L90 (2009).
- [18] C. Riedl, C. Coletti und U. Starke, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(000 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, Heft 37, 374009–374026 (2010).
- [19] M. Kruskopf und K. Pierz, *Verfahren zum Herstellen von Graphen*, European patent EP15172720.3 – 1355 (2015).
- [20] M. Kruskopf, D. Momeni Pakdehi, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, M. Götz, J. Baringhaus, J. Aprojanz, C. Tegenkamp, J. Lidzba, T. Seyller, F. Hohls, F. J. Ahlers und H. W. Schumacher, *Comeback of epitaxial graphene for electronics: large-area growth of bilayer-free graphene on SiC*, 2D Materials **3**, Heft 4, 041002 (2016).
- [21] S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, R. Yakimova, T. Bjørnholm, V. Fal'ko, A. Tzalenchuk und S. Kubatkin, *Non-volatile photochemical gating of an epitaxial graphene/polymer heterostructure*, Adv. Mater. **23**, Heft 7, 878–882 (2011).