

Quanten-Widerstandsnormale aus Graphen

Franz Josef Ahlers*, Jürgen Schurr**

Einleitung

Der elektrische Widerstand R , das Verhältnis von angelegter Spannung und Stromstärke in einem leitfähigen Material, ist eine der wichtigsten physikalischen Messgrößen, und zwar aus fundamentalen wie auch aus praktischer Sicht.

Der *fundamentale* Grund für die Bedeutung der Größe Widerstand liegt in ihrer Rolle bei der Revision des Einheitensystems SI, die 2018 vollzogen werden soll. Wie im Folgenden erläutert, kann man einen Widerstand auf eine Kombination der Fundamentalkonstanten Planck'sches Wirkungsquantum h und Elementarladung e zurückführen. Zusammen mit der Größe der elektrischen Spannung U , die auf eine andere Kombination von h und e zurückgeführt werden kann (siehe weitere Beiträge in diesem Heft [1]), steht dann über die elektrische Leistung $P = U^2/R$ auch eine Methode zur Verfügung, mit der die Einheit der Masse, das Kilogramm, direkt auf den Wert von h zurückgeführt werden kann [2]. Für die Konsistenz des neuen SI ist diese Verbindung zwischen mechanischen und elektrischen Einheiten eine der tragenden Säulen.

Der *praktische* Grund für die Bedeutung der Größe Widerstand liegt an der überragenden Bedeutung, die Elektronik in fast allen Bereichen von Industrie und Technik einnimmt. In elektronischen Schaltungen wird deren Funktion im Wesentlichen vom Verhältnis von Spannung und Stromstärke in den Bauelementen bestimmt, und die Kenntnis des Widerstands von Bauelementen ist unverzichtbar bei der Entwicklung jeglicher Elektronik. Ein weiterer praktischer Grund für die Bedeutung ist die starke Abhängigkeit des Widerstands von vielen Eigenschaften eines Materials und von dessen Temperatur. Widerstandsthermometer sind daher die am weitesten verbreitete Art von Thermometern, und auch die Bestimmung vieler anderer Materialeigenschaften erfolgt oft über die Messung von Widerstandswerten.

Der Quanten-Hall-Effekt und seine Rolle in der Metrologie

Ein Strom der Stärke I durch eine dünne leitfähige Schicht in einem Magnetfeld senkrecht zu dieser Schicht ruft eine elektrische Spannung U_H senkrecht zum Strom hervor. Sie ist durch die Ablenkung bewegter Ladungsträger im Magnetfeld bedingt und sowohl senkrecht zum Strom als auch zum Magnetfeld gerichtet. Bei diesem als Hall-Effekt [3] bekannten Phänomen bezeichnet man den Quotienten aus Hall-Spannung U_H und Stromstärke I als Hall-Widerstand R_H , und seine Größe ist $R_H = B/(-e \cdot n)$, wobei $-e$ der Wert der Ladung eines Elektrons ist, B die magnetische Flussdichte (Magnetfeldstärke) und n die Zahl der Elektronen pro Fläche.

Durch die Fortschritte der Halbleiter- und Nanotechnologie gelang es Ende der 1970er-Jahre, elektrisch leitende Proben quasi „unendlich dünn“ zu machen. „Unendlich dünn“ bedeutet, dass in den nur noch wenige Nanometer dicken Schichten die Elektronen aufgrund der dann dominierenden Gesetze der Quantenmechanik (und bei hinreichend tiefer Temperatur) nur noch in zwei Dimensionen beweglich sind. Solche Schichten werden auch als zweidimensionale Elektronensysteme (2DES) bezeichnet.

An derartigen Proben machte der Physiker Klaus von Klitzing 1980 die zu dem Zeitpunkt völlig überraschende Entdeckung, dass der Hall-Widerstand in bestimmten Magnetfeldbereichen konstant war, während gleichzeitig der normale Spannungsabfall entlang der Probe unmessbar klein wurde [4]. Noch überraschender war aber der Wert von R_H , den von Klitzing beobachtete. Er betrug

$$R_H = \frac{1}{i} \frac{h}{e^2}$$

und hing damit nur noch von zwei Fundamentalkonstanten ab, dem Wert der Elementarladung e und der Planck-Konstanten h . (Die ganze Zahl $i = 1, 2, 3, \dots$ kennzeichnet die verschiedenen Magnetfeldbereiche, in denen der Effekt auftritt.)

* Dr. Franz Josef Ahlers, Fachbereich 2.6 „Elektrische Quantenmetrologie“, E-Mail: franz-josef.ahlers@ptb.de

** Dr. Jürgen Schurr, Arbeitsgruppe 2.62 „Quanten-Hall-Effekt, Widerstand“, E-Mail: juergen.schurr@ptb.de

1985 erhielt von Klitzing für seine Entdeckung des Quanten-Hall-Effekts (QHE) den Nobelpreis für Physik. Wegen der besonderen Bedeutung für die Metrologie wird der Wert h/e^2 ihm zu Ehren als von-Klitzing-Konstante R_K bezeichnet. Die Relevanz für die Metrologie ist aus der obigen Gleichung unmittelbar klar: R_H hängt, anders als „normale“ Widerstandswerte, von keinerlei Materialeigenschaften oder sonstigen Randbedingungen der Messung mehr ab und stellt somit einen idealen Referenzwert dar, auf den sich alle anderen Widerstandswerte beziehen lassen. Mit dem fast ausschließlich genutzten i -Wert von 2 beträgt R_H 12,9 k Ω , ein Wert mitten in dem für die Praxis wichtigsten Dekadenbereich von 1 Ω bis 100 M Ω .

Seit 1990 wird für die Kalibrierung und Weitergabe der Einheit Widerstand in allen Staatsinstituten weltweit der gleiche Wert von 25 812,807 Ω für die von-Klitzing-Konstante benutzt. Er beruht auf den damals genauesten Messungen und wird mit der Abkürzung R_{K-90} bezeichnet, um ihn vom Wert h/e^2 zu unterscheiden, der im bisherigen SI noch mit Unsicherheiten behaftet ist, die zumindest 1990 noch größer waren als die Reproduzierbarkeit des QHE selbst. Mit der Festlegung der numerischen Werte für h und e im Zuge der Revision des SI wird diese Unterscheidung dann überflüssig, und statt der Bezeichnung R_{K-90} wird in den Kalibrierdokumenten nur noch R_K stehen.

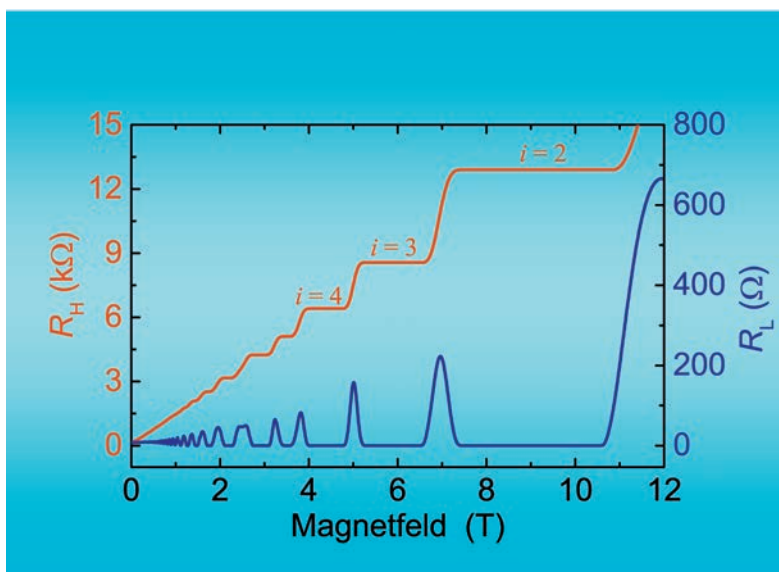


Bild 1: Hall-Widerstand R_H (linke Skala) und Längswiderstand R_L (rechte Skala) einer QHE-Probe aus GaAs im Magnetfeldbereich 0 Tesla bis 12 Tesla bei einer Temperatur von 1,4 K. Gut zu erkennen sind die Bereiche, in denen der Hallwiderstand konstant ist (Plateaus) und der Längswiderstand null. In diesen mit zunehmendem Magnetfeld breiteren Bereichen hat R_H jeweils den Wert h/ie^2 , $i = 1, 2, 3 \dots$ (Das Plateau mit $i = 1$ bei etwa 18 Tesla ist hier nicht sichtbar).

Der Quanten-Hall-Effekt in Galliumarsenid

Die Entdeckung Klaus von Klitzings wurde an der „unendlich dünnen“ Grenzschicht gemacht, die sich zwischen leitendem Silizium und einer Siliziumoxid-elektrode bildet (einem Si-Feldeffekttransistor). Als besser geeignet stellte sich in der Folgezeit ein zweidimensionales Elektronensystem heraus, das sich an der Grenzfläche zwischen einem Halbleiterkristall aus Galliumarsenid (GaAs) und Aluminium-Galliumarsenid (AlGaAs) bildet [5]. Es hat den Vorteil, dass die Dichte n der Elektronen, aus der sich die Mitte B_0 des genutzten Magnetfeldbereichs gemäß $B_0 = n(h/ie)$ ergibt, durch Dotierung mit Silizium beim Wachstum des Kristalls festgelegt wird und keine Elektrode zur Einstellung der Dichte erforderlich ist. Im Bild 1 sind Messkurven des Hallwiderstands und des Widerstands R_L entlang der Probe gezeigt, wie man sie an solchen auf GaAs basierenden QHE-Proben typischerweise erhält.

Für relative Messunsicherheiten von etwa 10^{-9} muss dabei die Temperatur T so niedrig sein, dass die thermische Energie kT sehr viel kleiner ist als die energetische Aufspaltung der Elektronenzustände im Magnetfeld B (die sogenannte Landau-Aufspaltung), die proportional zu B/m ist. Die optimale Wahl von B und T hängt also über die effektive Elektronenmasse m vom Material ab, anders als der Wert des Hallwiderstandes selbst. Je kleiner die effektive Masse m ist, desto kleiner darf das Magnetfeld sein und desto höher die Temperatur.

Da ein weniger aufwendig zu erzeugendes kleineres Magnetfeld eine aufwendiger zu erzeugende tiefere Temperatur erfordert und umgekehrt, muss in der Praxis ein vernünftiger Kompromiss gefunden werden. Für QHE-Proben aus GaAs/AlGaAs (siehe Bild 1) hat sich ein Magnetfeld von etwa 9 T bewährt, wozu die erforderliche Temperatur von 1,4 K durch Druckabsenkung in einem geschlossenen Heliumbad erzeugt werden muss. Diese Bedingungen sind aber immer noch deutlich aufwendiger als z. B. die für den Betrieb von Spannungsnormale aus Josephson-Schaltungen, die ohne Magnetfeld auskommen und bei denen flüssiges Helium mit einer Normaldruck-Temperatur von 4,2 K ausreicht.

Das Ziel, einfachere Quantennormale zu entwickeln, die auch mit weniger Aufwand, etwa in Kalibrierlaboratorien oder sogar in industrieller Umgebung, ihre Stärken als absolut präzise Primärnormale ausspielen können, ist somit für das Quantennormal des elektrischen Widerstands sehr viel schwieriger zu erreichen.

Der Quanten-Hall-Effekt in Graphen

Ein QHE-Material mit deutlich geringerer effektiver Ladungsträgermasse m wäre ein großer Schritt auf dem Weg zu einem leichter nutzbaren Quanten-Widerstandsnormal. Ein solches Mate-

rial gibt es in der Tat: Es handelt sich um Graphen, einen zweidimensionalen Kristall aus Kohlenstoffatomen, die ein hexagonales Gitter bilden. Dass man Graphen isoliert herstellen könnte, galt als extrem schwierig, ja sogar unmöglich, aufgrund der theoretischen Vorhersage, dass ein perfekt zweidimensionaler Kristall aus thermodynamischen Gründen nicht existieren könne [6]. Im Jahre 2004 gelang es dennoch zwei Forschergruppen fast gleichzeitig, durch geschicktes Abschälen (Exfolieren) einzelner Atomlagen von Graphitoberflächen kleine Graphenflocken zu präparieren, umfassend mit elektrischen und optischen Methoden zu charakterisieren und die Ergebnisse, insbesondere zum auch an Graphen beobachteten Quanten-Hall-Effekt, theoretisch zu erklären [7, 8]. Für diese Arbeiten erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov den Physik-Nobelpreis 2010.

Für die Anwendung als Quanten-Widerstandsnormale ist die entscheidende Eigenschaft von Graphen die praktisch verschwindende effektive Masse der Ladungsträger. Sie ist Folge der besonderen Bandstruktur, mit der sich Graphen von GaAs unterscheidet. Im Bild 2 ist dieser Unterschied schematisch dargestellt. Während es sich bei GaAs um einen Halbleiter handelt, bei dem die Energie E von Leitungs- und Valenzband quadratisch vom Impuls k abhängt, ist dieser Zusammenhang bei Graphen linear. Die effektive Masse, die der Krümmung des Leitungsbands entspricht, ist bei Graphen praktisch gleich null und die Ladungsträger verhalten sich wie extrem schnelle relativistische Teilchen. Bei der Berechnung der Landau-Aufspaltung tritt die effektive Masse dann gar nicht mehr auf. Es ergibt sich eine Landau-Aufspaltung, die proportional ist zu \sqrt{B} , mit einem Proportionalitätsfaktor, der nun die Geschwindigkeit der Teilchen enthält und der sehr viel größer ist als bei GaAs.

Um ein Zahlenbeispiel zu nennen: Bei einem QHE-Normale aus GaAs/AlGaAs ist bei 9 Tesla und 1,4 Kelvin die Landau-Aufspaltung 130-mal so groß wie die thermische Energie, während dafür bei Graphen nur 2 Tesla und 4,2 Kelvin erforderlich sind. In Bild 3 ist das dargestellt. Dieser massive Unterschied von Graphen zu GaAs führt dazu, dass die Bildung der QHE-Plateaus in Graphen bereits bei Raumtemperatur sichtbar ist, wenn auch erst in sehr hohen Magnetfeldern von 30 Tesla [9]. Für Präzisionsmessungen ist das zwar nicht brauchbar, aber es zeigt eindrucksvoll, wie sehr sich Graphen von allen bis dahin genutzten QHE-Systemen unterscheidet. Gemäß der Darstellung in Bild 3 kann man also für QHE-Widerstände aus Graphen bereits zwischen 2 Tesla und 8 Tesla bei Temperaturen zwischen 4,2 Kelvin und 10 Kelvin die gleiche Leistungsfähigkeit als Widerstandsnormale erwarten wie für GaAs-basierte QHE-Proben bei 9 Tesla und 1,4 Kelvin.

Der Quanten-Hall-Effekt in Graphen als Widerstandsnormale bei Gleichstrom

Exfolierte Graphenproben sind oft nur recht klein (meist weniger als 10 μm). Dennoch gelang es, bereits mit solchen Proben nachzuweisen, wie präzise der Hall-Widerstand von Graphen quantisiert ist. Dazu war es allerdings nötig, das übliche Trägermaterial SiO_2 , auf das normalerweise die Graphenflocken übertragen werden, durch eine aufwendig hergestellte Multilagenschicht aus

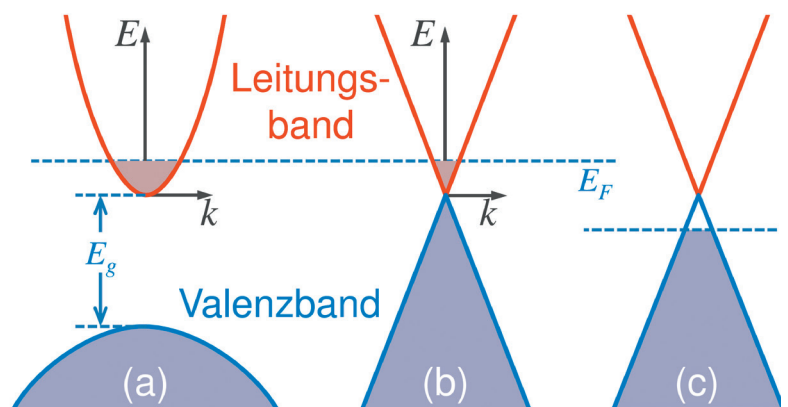


Bild 2: Das parabolische Leitungs- und Valenzband von GaAs (a) im Vergleich mit dem linearen Energieverlauf beider Bänder in Graphen (b). Die Dichte der Ladungsträger hängt vom Wert der sogenannten Fermienergie E_F ab. Ein weiterer, im Text nicht erläuteter Unterschied von Graphen zu GaAs ist die Energielücke E_g zwischen Leitungs- und Valenzband. Graphen ist ein Semimetall mit $E_g = 0$, was dazu führt, dass man schon mit relativ kleinen Änderungen von E_F auch Defektelektronen-Leitfähigkeit im Valenzband erreichen kann (c).

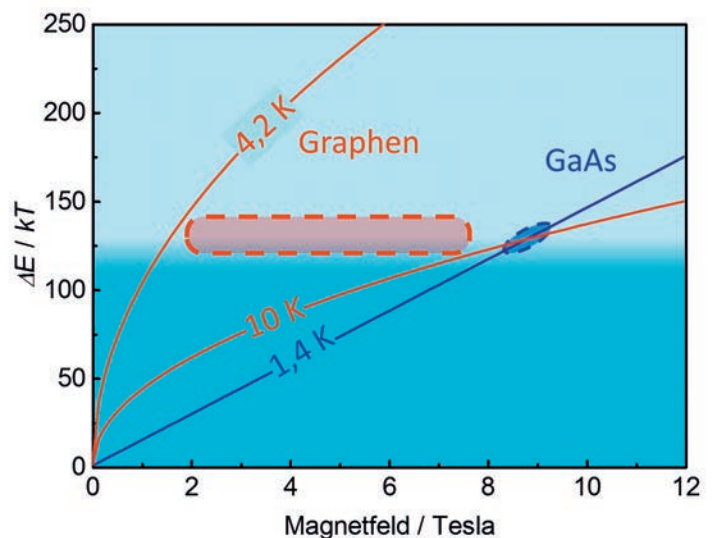


Bild 3: Das Verhältnis zwischen Landau-Energie ΔE und thermischer Energie kT ist für QHE-Proben aus Graphen deutlich günstiger als für GaAs-basierte Proben. Oberhalb des zurzeit üblichen Arbeitspunkts von GaAs bei etwa 9 Tesla ist $\Delta E/kT$ ausreichend hoch. Alles darüber sollte ähnlich kleine Messunsicherheiten erlauben, sodass man mit Graphen im Temperaturbereich 4,2 K bis 10 K bei Feldstärken von 2 Tesla bis 8 Tesla Messungen gleicher Präzision wie bei GaAs-Proben erwarten kann.

einem anderen Halbleitermaterial zu ersetzen [10]. Diese in der PTB durchgeführte und in Bild 4 dargestellte Messung ist bis heute die präziseste, die mit exfoliiertem Graphen durchgeführt wurde.

Wenn es um die QHE-Anwendung für die Metrologie geht, bleibt das Exfolieren einzelner Kohlenstoff-Atomlagen aber letztlich eine Sackgasse. Die Methode kann zwar Graphenkristalle sehr hoher elektronischer Qualität liefern, doch ist die Ausbeute gering. Noch schwerer wiegt die Tatsache, dass die Größe solcher Kristallstücken beschränkt ist. Es gelingt nur extrem selten, Graphen mit Abmessungen von mehr als wenigen 10 μm zu präparieren, meist sind die Kristalle noch wesentlich kleiner.

Für die Erforschung der grundlegenden Eigenschaften von Graphen stellt dies kein Hindernis dar, denn solche Dimensionen sind für die moderne Nanotechnologie immer noch riesig. Beim QHE wird jedoch bei zu schmalen Proben die Hallspannung zwischen gegenüberliegenden Probenkanten so groß, dass es zum elektrischen Durchbruch kommt und die Präzision der Messung nicht mehr gewährleistet ist. Zwar ist Graphen auch hierbei dem bisherigen Standardmaterial überlegen, wie in detaillierten Untersuchungen [11] zum Zusammenbruch des QHE bei hohen Stromstärken gezeigt wurde, doch sind auf jeden Fall größere Proben erforderlich, als sie sich mit der Exfoliation routinemäßig herstellen lassen.

Um die geschilderten Vorteile von Graphen im praktischen Einsatz nutzen zu können, war daher die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren notwendig. Ein Durchbruch wurde mit dem Wachstum von Graphenkristallen hoher Qualität auf Siliziumkarbidsubstraten (SiC) erzielt. Obwohl man schon vor der Entdeckung der Exfoliationsmethode umfangreiche Erfahrung mit der Herstellung kristalliner Kohlenstoffschichten durch

Sublimation von Si aus SiC gesammelt hatte [12], hatten diese Schichten nicht die Eigenschaften von Graphen. Erst nachdem man die für extrem reine Kristalle vermeintlich unverzichtbaren Hochvakuumbedingungen zugunsten einer Argon-Atmosphäre mit Normaldruck aufgegeben hatte [13], gelang es, auf SiC Graphenkristalle mit hinreichend guter kristalliner Struktur zu wachsen.

Allerdings ist die Ladungsträgerdichte solcher SiC-Graphen-Kristalle so hoch, dass das eigentliche Ziel, bei kleinen Magnetfeldern auf einfachere Art zu messen, nicht gleich erreicht wurde. Wichtig war daher auch die Entwicklung von Methoden [14,15], mit der die Ladungsträgerdichte von SiC-Graphen reduziert werden kann. Aus der oben genannten Beziehung $B_0 = n(h/e)$ für die zur Messung benötigte Feldstärke B_0 folgt nämlich, dass n kleiner als ca. $2 \dots 3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ sein sollte, wenn man bei Feldern unterhalb 5 Tesla messen möchte. Die Dichte ist aber unter den üblichen Wachstumsbedingungen bis zu 50-mal höher und muss vor einem Einsatz als Widerstandsnormale auf einen geringeren Wert eingestellt werden.

Mit derartigen QHE-Proben aus SiC-Graphen wurde 2012 ein besonders genauer direkter Vergleich der Übereinstimmung des Quanten-Hall-Widerstands von Graphen und von GaAs durchgeführt [16]. Das britische Metrologieinstitut NPL (*National Physical Laboratory*) und das BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*) fanden zwischen beiden Materialien eine Übereinstimmung mit einer Messunsicherheit von weniger als $9 \cdot 10^{-11}$, eine bis heute unerreichte präzise Bestätigung der Materialunabhängigkeit des QHE.

Zwar wurde dieser Wert nur unter den günstigen Randbedingungen besonders niedriger Temperatur (0,3 K), hoher Magnetfelder (>12 T) und langer Messzeit erzielt, dennoch ist ein solcher Universalitätstest wichtig, das Vertrauen in die Präzision des QHE, für den auch mehr als 35 Jahre nach seiner Entdeckung eine wirklich vollständige, alle Aspekte erklärende Theorie noch nicht vorliegt, zu untermauern.

Um das im Bild 3 illustrierte Ziel eines einfachen, bei etwa 5 T und oberhalb von 4 K betriebenen Quanten-Widerstandsnormals zu erreichen, arbeiten weltweit viele metrologische Institute daran, insbesondere die Einstellung der erwünschten geringen Ladungsträgerdichte zu verbessern [17, 18, 19]. Bei allen Vorteilen, die Graphen zweifellos gegenüber GaAs-basierten QHE-Normalen hat, ist die Anforderung, jeweils vor einer Messung die richtige Ladungsträgerdichte zu überprüfen und gegebenenfalls neu einstellen zu müssen, ein praktischer Nachteil, den es zu vermeiden gilt. Ideal wäre es, schon die Wachstumsverfahren selbst so zu optimieren, dass nicht nur die primär angestrebte hohe Kristallinität und Homogenität des Materials erreicht, sondern auch der intrin-

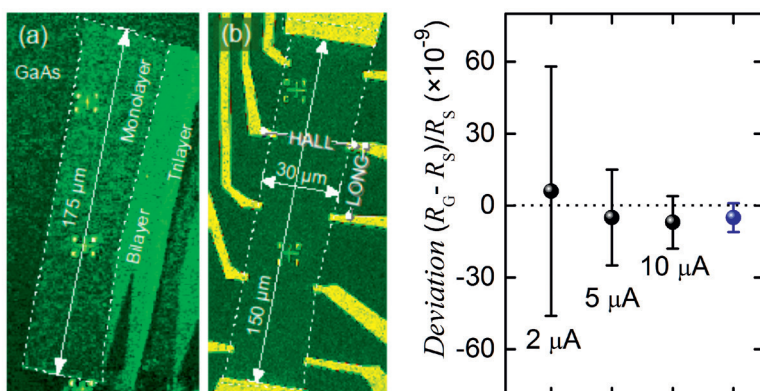


Bild 4: Eine $30 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ große Hall-Probe aus exfoliiertem Graphen auf einem GaAs-Substrat. Aus der unregelmäßig geformten Flocke aus Mono- und Doppellagen-Graphen in Bild a) wurde lithografisch eine Hall-Probe mit zwei großen Stromkontakten und mit seitlich jeweils fünf kleineren Spannungsabgriffen (gelb) hergestellt. Die Grafik rechts zeigt die relative Abweichung von drei mit zunehmender Stromstärke gemessenen Hallwiderstandswerten vom Referenzwert $h/2e^2$ und (in Blau) den gewichteten Mittelwert.

sische Dotiereffekt minimiert wird, der zu den unerwünscht hohen Ladungsträgerdichten führt.

Ein interessanter Ansatz auf diesem Weg wird am französischen CNRS-CRHEA verfolgt. Bei der dort entwickelten Variante der etablierten SiC-Methode bildet sich das Graphen nicht ausschließlich durch Sublimation der Si-Atome aus dem zurückbleibenden Kohlenstoff des SiC-Kristalls, sondern auch das Zuführen von Kohlenstoff in Form von Methan scheint eine Rolle zu spielen. An derartig hergestelltem Graphen wurden bei 5 Tesla und 5 Kelvin präzise QHE-Messungen mit einer Stromstärke von 50 μA durchgeführt [20], ohne vorher die Ladungsträgerdichte gezielt eingestellt zu haben.

Eine weitere sehr wichtige Voraussetzung, SiC-Graphen herzustellen, das für die Metrologie nutzbar ist, liegt darin, das Wachstum so zu steuern, dass dabei keine Graphen-Doppellagen entstehen. Doppellagen können wie ein elektrischer Kurzschluss für die Monolagen wirken und damit die Präzision des QHE zunichtemachen. Sie wachsen vorzugsweise entlang der Stufenkanten auf der niemals perfekt flachen SiC-Oberfläche. Mit der in der PTB entwickelten und im vorhergehenden Artikel dieses Hefts [21] beschriebenen Methode wird das Wachstum von Doppellagen praktisch vollständig vermieden. Das Ergebnis der QHE-Messung an Proben aus solchem Material (Bilder 6, 7) unterstreicht dessen Qualität eindrucksvoll.

Dem Routineeinsatz von Graphen als einfacherem Quantennormal des elektrischen Widerstands bei Gleichstrom steht also nach den Arbeiten an verschiedenen nationalen Metrologieinstituten nur noch wenig im Wege. Lediglich das Problem, die Ladungsträgerdichte vor einem Kalibriereinsatz mindestens überprüfen und meist sogar neu einstellen zu müssen, harret hier noch einer endgültigen Lösung.

Der Quanten-Hall-Effekt in Graphen als Impedanznormal

Neben der Anwendung bei Gleichstrom kann man ein QHE-Normal auch als Referenznormal für eine Impedanz einsetzen, indem man es mit Wechselstrom misst und damit die physikalische Größe Kapazität (mit der Einheit F, Farad) auf Fundamentalkonstanten zurückführt.

Wie die Größe Widerstand ist auch die Kapazität in der täglichen Kalibrierpraxis eminent wichtig. Bei sehr vielen Messungen, auch nicht-elektrischer Größen, werden nämlich kapazitive Messverfahren und Sensoren eingesetzt. Die praktische Relevanz der Rückführung liegt also auf der Hand.

Vielleicht noch wichtiger ist aber die fundamentale Bedeutung der Rückführung der Kapazitätseinheit auf die Fundamentalkonstanten: Im bisherigen SI ist die Kapazität die am präzisesten

realisierbare elektrische Größe, da sie auf rein geometrischen Maßen und der im alten SI maßgebenden elektrischen Konstante ϵ_0 beruht. Der 1990 per Konvention festgelegte Zahlenwert von R_{K-90} beruht auf solchen Messungen, und auch bei der endgültigen Festlegung von R_K (d. h. der Zahlenwerte von h und e) für die Neudefinition 2018 spielt der Beitrag genau solcher Messungen eine große Rolle. Die Verbindung zwischen Kapazität und (QHE-)Widerstand war und ist somit das

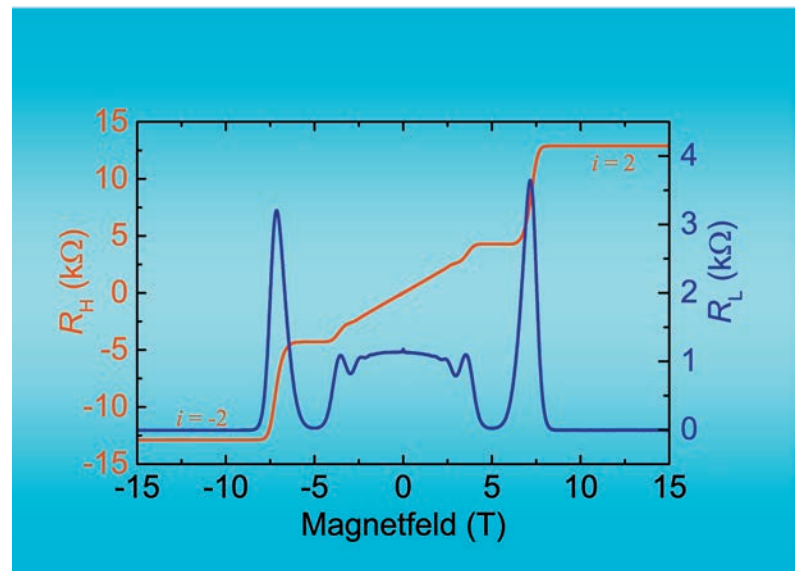


Bild 5: Hall-Widerstand R_H (linke Skala) und Längswiderstand R_L (rechte Skala) einer QHE-Probe aus Graphen im Magnetfeldbereich von -15 Tesla bis $+15$ Tesla. Anders als bei GaAs treten die Plateaus hier bei Werten $i = 2, 6, 10 \dots$ auf. Der bisher präziseste Vergleich zwischen einer Graphen- und einer GaAs-basierten QHE-Probe [16] wurde an einer Probe durchgeführt, die der hier benutzten sehr ähnlich war.

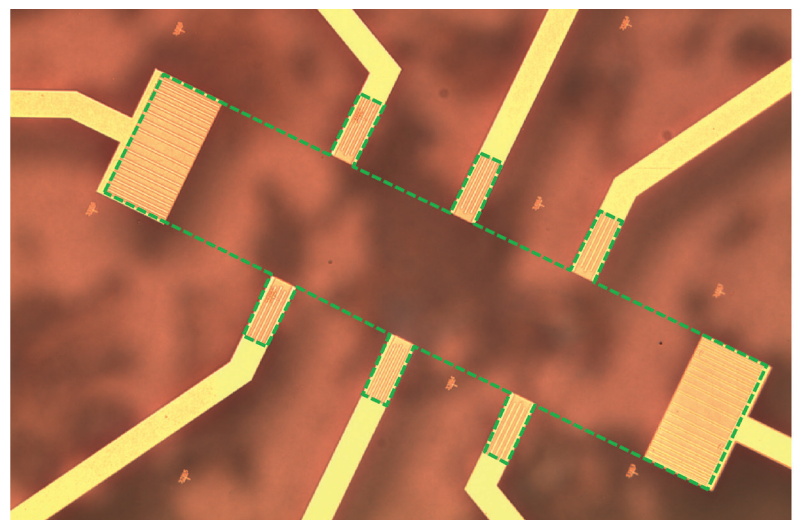


Bild 6: Foto einer $200 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ großen QHE-Probe aus SiC-Graphen. Da sowohl die ultradünne Graphenschicht als auch das SiC-Substrat transparent sind, erkennt man außer der unscharf abgebildeten SiC-Rückseite nur die acht Goldkontakte zur rechteckigen QHE-Probe. Zwei breite Kontakte für den Probenstrom an den Schmalseiten des Rechtecks und jeweils drei schmalere Kontakte für Spannungsmessungen an den Längsseiten sind sichtbar. Die gestrichelte grüne Linie markiert die Ausdehnung des Graphenfilms

entscheidende Bindeglied, die Kontinuität zwischen altem und neuem SI mit höchster Präzision sicherzustellen.

Aufgrund dieser Bedeutung des QHE für die Messgröße Impedanz und der dabei erwünschten möglichst geringen Messunsicherheit sollte die Messkette beim Vergleich eines Gleichstromwiderstands mit einem Kapazitätswert so kurz wie möglich sein. Der kürzeste Weg besteht darin, den QHE-Widerstand R_H in einer koaxialen Wechselstrom-Messbrücke direkt mit einem Kondensator C zu vergleichen. Bild 8 zeigt schematisch

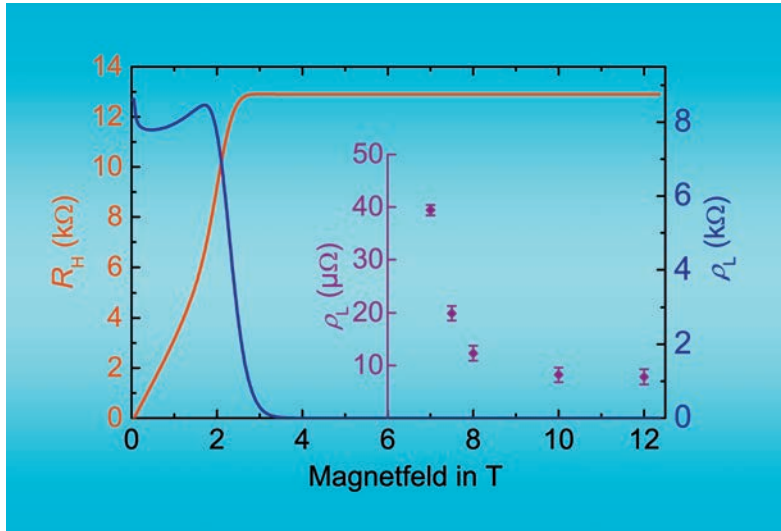


Bild 7: Hall-Widerstand und spezifischer Längswiderstand ρ_L einer Graphenprobe, die mit der an der PTB entwickelten Methode [21] hergestellt wurde. Das Hall-Widerstandsplateau bei 12,9 k Ω ist deutlich breiter als bei einer GaAs-Probe (siehe Bild 2). Der bei einer Präzisionsmessung wichtigste Kennwert Längswiderstand ρ_L (mit vergrößerter Skala im eingeschobenen Diagramm dargestellt) ist bei 4,2 K und 39 μ A Messstrom oberhalb 8,5 T kleiner als 10 $\mu\Omega$. Das ist der kleinste je für Graphen bei derartigen Bedingungen gemessene Wert.

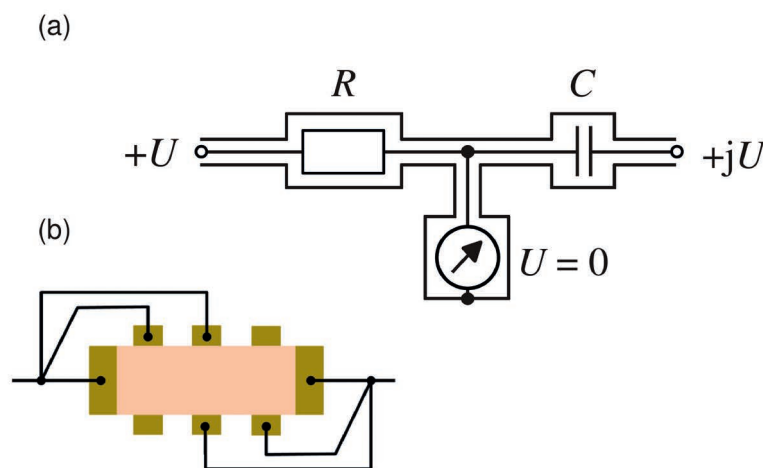


Bild 8: (a) Schema einer koaxialen Quadraturbrücke für den Vergleich eines Widerstands R mit einem Kondensator C . Bei der Messfrequenz ω ist die Brücke abgeglichen ($U = 0$), wenn $\omega RC = 1$ ist. Der normalerweise nur mit einer 4-Punktmessung zugängliche quantisierte Hall-Widerstand kann mit einer besonderen Art der Beschaltung (b) als effektiver 2-Punkt Widerstand eingesetzt werden. Beim vorgegebenen Wert von 12,9 k Ω für R wählt man als typische Werte für ω und C 1233 Hz und 10 nF.

den Aufbau einer solchen als Quadratur-Brücke bezeichneten Messanordnung in ihrer einfachsten Ausführung.

Bei der direkten Rückführung sind relative Messunsicherheiten von deutlich unter 10^{-8} möglich. Dabei muss man vermeiden, dass parasitäre Kapazitäten des QHE-Bauteils und die dazugehörigen dielektrischen Verluste den Wechselstromwert des Quanten-Hall-Widerstandes verfälschen. Dies würde zu einer unerwünschten Abweichung vom quantisierten DC-Wert führen, die in der Regel mit zunehmender Frequenz größer wird.

Mit QHE-Proben aus GaAs/AlGaAs gelang es bereits früher, die parasitären Wechselströme durch eine besondere Schirmung der QHE-Probe so zu führen, dass sie sich nicht mehr auf die Messung auswirkten [22]. Diese direkte Methode wird zurzeit nur von der PTB beherrscht und erfolgreich für die Rückführung der Kapazitätseinheit eingesetzt.

Für Graphen ist nicht von vornherein klar, ob seine vorteilhaften Eigenschaften bei Gleichstrom auch in einer Wechselstromumgebung zum Tragen kommen. Sowohl das Substratmaterial SiC als auch die für die Einstellung der Ladungsträgerdichte [15] erforderlichen UV-sensitiven Lackschichten können das Verhalten parasitärer Kapazitäten einer Hall-Probe beeinflussen. Im Rahmen des EU-Projekts *GraphOhm* wurde dies ausführlich untersucht.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen [23] ist im Bild 9 dargestellt. Es zeigt die relative Abweichung Δr des Hall-Widerstandes von dem exakt quantisierten Wert für verschiedene Frequenzen und über einen großen Magnetfeldbereich sowohl für eine Graphen- als auch für eine GaAs-basierte Probe. In beiden Fällen sind die QHE-Bauelemente noch freiliegend ohne die erwähnte spezielle Schirmung. Da beide Proben unterschiedliche Ladungsträgerdichten n hatten, wurden die Magnetfeldachsen beider Messungen im Teil (c) der Graphik für eine bessere Vergleichbarkeit so umgerechnet, dass der Wert $i = 2$, bei dem eine Präzisionsmessung durchgeführt wird, für beide Kurvenscharen übereinstimmt.

Dieses Ergebnis ist in mehrerer Hinsicht bemerkenswert. Zunächst einmal erkennt man vor allem in der unteren Darstellung, dass der im Vergleich zu GaAs extrem breite Bereich, in dem hohe Präzision möglich ist, auch bei Wechselstrommessungen nutzbar ist. Weiterhin bemerkenswert ist die im Vergleich zur GaAs-QHE Probe deutlich geringere Frequenzabhängigkeit der Graphenprobe. Auch der bei GaAs auftretende nachteilige Effekt, dass außerhalb der Bereichsmittle bei Füllfaktor 2 die Frequenzabhängigkeit nochmals stark zunimmt, tritt bei Graphen nicht auf.

Der wichtigste Unterschied ist aber die Tatsache,

dass bei Graphen die Frequenzabhängigkeit negativ ist. Das Verständnis und die Erklärung dieses Effekts zeigen, dass und warum eine Graphen-QHE-Probe gerade auch für die Wechselstromanwendung als Impedanznormal das vorteilhaftere System ist.

Dazu sind in Bild 10 schematisch die wesentlichen kapazitiven Strompfade angedeutet, die bei einer Wechselstrommessung wie in Bild 8 eine Rolle spielen. Durch den blau dargestellten kapazitiven Strompfad fließt ein Messstrom durch die Hallprobe, ohne zur Hallspannung beigetragen zu haben. Das resultiert in einem negativen (und mit steigender Frequenz zunehmenden) Frequenzgang. Umgekehrt kann ein kapazitiver Strom, der die gelbe Linie zwischen den Kontakten für den Spannungsabgriff passiert und damit zur Hallspannung beigetragen hat, durch den rot dargestellten Strompfad fließen, ohne von der Messung erfasst zu werden, was zu einer positiven Frequenzabhängigkeit führt.

Verkleinert man nun eine Hallprobe bei unverändertem Verhältnis von Länge zu Breite, werden alle „blauen“ Kapazitäten größer und alle „roten“ kleiner. Der Frequenzgang sollte dann irgendwann negativ werden. Genau das ist bei der genutzten Graphenprobe der Fall. Mit Abmessungen von ca. $200\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$ war sie deutlich kleiner als die ca. $0,8\ \text{mm} \times 2,6\ \text{mm}$ große GaAs-Probe. Und genau hierin liegt der entscheidende Vorteil von Graphen: Nur aufgrund seiner Eigenschaft, auch hohe Messstromstärken beim QHE zu tolerieren [11], können die Proben um eine Größenordnung kleiner sein als GaAs-basierte Proben. Das führt zu einem betragsmäßig kleineren Frequenzgang.

Das Hauptaugenmerk liegt momentan darauf, die einzelnen physikalischen Beiträge zu den kapazitiven Verlusten von Graphenproben, die in der stark vereinfachten Darstellung von Bild 8 nicht zum Ausdruck kommen, zu analysieren und zu verstehen und ein Probendesign mit vernachlässigbarem Frequenzgang zu entwickeln. Bereits jetzt wurde an größeren Graphen-Proben gezeigt, dass die bei GaAs so erfolgreiche Schirmungstechnik auch hier die verbliebene Frequenzabhängigkeit vollständig eliminieren kann. Somit kann auch mit Graphen ein Widerstand realisiert werden, der mit Gleich- und Wechselstrom denselben quantisierten Wert besitzt, der aber unter den einfacheren Randbedingungen kleinerer Magnetfelder und höherer Temperatur einsetzbar ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Das zweidimensionale Elektronensystem von Graphen zeichnet sich durch Besonderheiten aus, die es dem bisher in der Widerstandsmetrologie genutzten Material auf Basis von GaAs/AlGaAs überlegen erscheinen lassen. Vor allem ist dies die im Vergleich riesige Energieaufspaltung im Magnetfeld, die es ermöglicht, bereits bei ca. 5 Tesla und

4 Kelvin Messungen mit einer Präzision durchzuführen, für die bei herkömmlichen Proben wesentlich aufwendiger zu erzeugende 9 Tesla und 1,4 Kelvin erforderlich sind. Wenn es gelingt, auch die Methoden zur Einstellung der Ladungsträgerdichte zuverlässiger zu machen oder ganz zu vermeiden, ist zu erwarten, dass bereits in absehbarer Zeit einfachere primäre Widerstandsnormale auf Basis von Fundamentalkonstanten verfügbar werden, die auch außerhalb von Metrologieinstituten genutzt werden können.

Auch die Anwendung mit Wechselstrom als

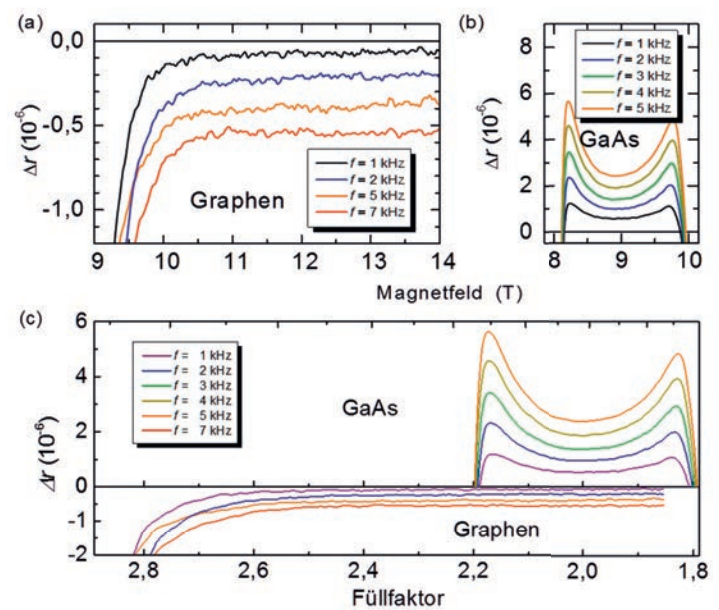


Bild 9: Vergleich des Frequenzgangs von Wechselstrom-QHE-Messungen von Graphen- und GaAs-basierten Proben. Aufgetragen ist im oberen Teil die relative Abweichung vom quantisierten Wert über dem Magnetfeld B für Frequenzen im Bereich 1 kHz bis 7 kHz. Wegen der unterschiedlichen Ladungsträgerdichten n beider Proben sind im unteren Teil die gleichen Kurven als Funktion von $(h/e)(n/B)$ aufgetragen. Diese als Füllfaktor bezeichnete Größe entspricht dem Index i in der Gleichung für die Hallspannung $R_H = h/ie^2$.

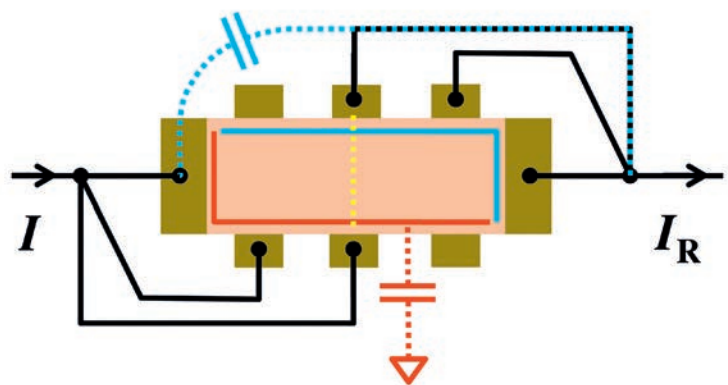


Bild 10: Ströme durch parasitäre verlustbehaftete Kapazitäten führen dazu, dass der gemessene Strom von dem Strom abweicht, der die Hallspannung hervorruft. Der unterschiedliche Beitrag der „blauen“ und der „roten“ Streukapazitäten ist im Text erläutert. Die blauen und roten Linien am Innenrand der Hallprobe kennzeichnen die Probenkanten mit hohem (rot) und niedrigem Potenzial (blau).

Quantennormal der Impedanz wird von den besonderen Eigenschaften von Graphen profitieren. Neben den bereits bei Gleichstrom bestehenden Vorteilen höherer Betriebstemperatur und geringerer Magnetfelder wird die aufgrund der besseren Toleranz gegenüber hohen Messstromstärken mögliche Verringerung der Probengröße das Problem der Frequenzabhängigkeit lösen oder zumindest entspannen.

Das Widerstands- und Impedanznormal der Zukunft könnte dann ein von der Versorgung mit flüssigem Helium unabhängiges System sein, mit dem sich sowohl die Widerstandseinheit Ohm als auch die Kapazitätseinheit Farad auf die Fundamentalkonstanten h und e zurückführen ließen.

Danksagung

Die Autoren danken M. Götz, C.-C. Kalmbach, M. Kruskopf, A. Müller, E. Pesel und K. Pierz aus der Abteilung „Elektrizität“ der PTB Braunschweig für wertvolle Unterstützung und Zusammenarbeit. Teile der hier vorgestellten Arbeit wurden finanziell gefördert im Rahmen des Europäischen Joint Research Project „GraphOhm: Quantum resistance metrology based on graphene (JRP SIB51)“.

Literatur

- [1] J. Kohlmann und O. Kieler, *Fertigungstechnologie für praxistaugliche Josephson-Spannungsnormale*; R. Behr und B. Smandek, *AC-Quantenvoltmeter für die Industrie*; O. Kieler, *Das pulsgetriebene Josephson-Spannungsnormale*, PTB-Mitteilungen **126**(3) (2016).
- [2] B. P. Kibble, I. A. Robinson und J. H. Belliss, *A Realization of the SI Watt by the NPL Moving-coil Balance*, *Metrologia*, **27**, 173–192 (1990).
- [3] E. Hall, *On a New Action of a Magnet on Electric Currents*, *American Journal of Mathematics* **2**, 287–292 (1879).
- [4] K. von Klitzing, G. Dorda und M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494–497 (1980).
- [5] G. Weimann, und W. Schlapp, *Molecular Beam Epitaxy of GaAs and AlGaAs for Optoelectronic Devices and Modulation Doped Heterostructures*, Springer Berlin Heidelberg, S. 88–99 (1984).
- [6] P. C. Hohenberg, *Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions*, *Phys. Rev.* **158**, 383–386 (1967).
- [7] K. S. Novoselov, A. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, und A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, *Nature* **438**, 197–200 (2005).
- [8] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer und P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, *Nature* **438**, 201–204 (2005).
- [9] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim und A. K. Geim, *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, *Science* **315**, 1379 (2007).
- [10] M. Woszczyzna, 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**, 164106 (2012).
- [11] J. A. Alexander-Webber, A. M. R. Baker, T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, R. Yakimova, B. A. Piot, D. K. Maude und R. J. Nicholas, *Phase Space for the Breakdown of the Quantum Hall Effect in Epitaxial Graphene*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 096601 (2013).
- [12] 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. deHeer, *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19912–19916 (2004).

- [13] C. Riedl, C. Coletti und U. Starke, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 374009 (2010).
- [14] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. K. Maude, T. Seyller und H. B. Weber, *Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene*, Phys. Rev. B **81**, 195434 (2010).
- [15] 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*, Advanced Materials **23**, 03993 (2011).
- [16] T. J. B. M. Janssen, J. M. Williams, N. E. Fletcher, R. Goebel, A. Tzalenchuk, R. Yakimova und V. I. Fal'ko, *Precision comparison of the quantum Hall effect in graphene and gallium arsenide*, Metrologia **49**(3), 294–306 (2012).
- [17] A. Lartsev, T. Yager, T. Bergsten, A. Tzalenchuk, T. J. B. M. Janssen, R. Yakimova, S. Lara-Avila und S. Kubatkin, *Tuning carrier density across Dirac point in epitaxial graphene on SiC by corona discharge*, Appl. Phys. Lett. **105**, 063106 (2014).
- [18] Y. Yang, L.-I. Huang, Y. Fukuyama, F.-H. Liu, M. Real, P. Barbara, C.-T. Liang, D. B. Newell und R. E. Elmquist, *Low Carrier Density Epitaxial Graphene Devices On SiC*, Small **11**(1), 90–95 (2015).
- [19] N. Fletcher, P. Gournay, B. Rolland, M. Götz, S. Novikov, N. Lebedeva und A. Satrapinski, *Carrier Concentration Adjustment in Epitaxial Graphene QHR Devices Using Photochemical and Chemical Treatment*, Conference on Precision Electromagnetic Measurements, CPEM 2016
- [20] F. Lafont, R. Ribeiro-Palau, D. Kazazis, A. Michon, O. Couturaud, C. Consejo, T. Chassagne, M. Zielinski, M. Portail, B. Jouault, F. Schopfer und W. Poirier, *Quantum Hall resistance standards from graphene grown by chemical vapour deposition on silicon carbide*, Nature Communications **6**, 6806 (2015).
- [21] K. Pierz und M. Kruskopf, *Herstellung von Graphen für die Metrologie*, PTB-Mitteilungen **126**(3), (2016).
- [22] B. P. Kibble und J. Schurr, *A novel double-shielding technique for ac quantum Hall measurement*, Metrologia **45**, L25–L27 (2008).
- [23] C.-C. Kalmbach, J. Schurr, F. J. Ahlers, A. Müller, S. Novikov, N. Lebedeva und A. Satrapinski, *Towards a graphene-based quantum impedance standard*, Appl. Phys. Lett. **105**, 073511 (2014).