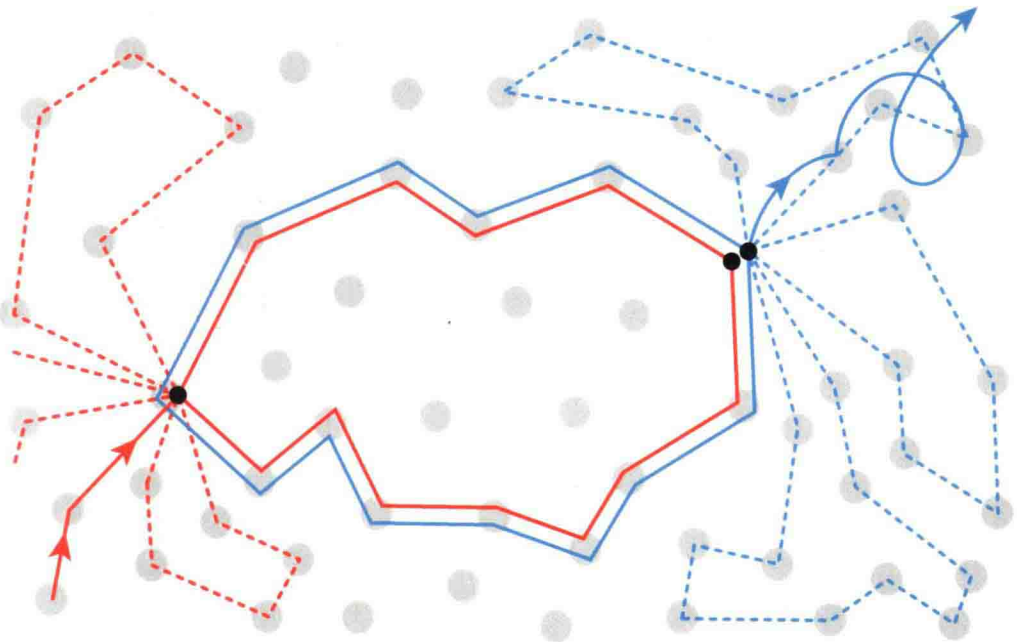


Johannes Jobst

Quantum Transport in Epitaxial Graphene on Silicon Carbide (0001)



Quantum Transport in Epitaxial Graphene on Silicon Carbide (0001)

Quantentransport in Epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (0001)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

vorgelegt von
Johannes Jobst
aus Nürnberg

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2013

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1707-6

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2012

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. Rainer Fink

Erstberichterstatte/in: Prof. Dr. Heiko B. Weber

Zweitberichterstatte/in: Prof. Dr. Thomas Seyller

Drittberichterstatte/in: Prof. Dr. Ulrich Eckern

Berichte aus der Physik

Johannes Jobst

**Quantum Transport in Epitaxial Graphene
on Silicon Carbide (0001)**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2013

As God made the bulk,
the surface was invented by the devil.

Wolfgang Pauli

Zusammenfassung

Graphen – eine zweidimensionale Modifikation des Kohlenstoffs – eröffnet sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen vielfältige Möglichkeiten. Als einzelne Lage von Kohlenstoffatomen, die in Bienenwabenstruktur angeordnet sind, stellt Graphen ein zweidimensionales Elektronengas dar, das frei zugänglich ist und daher direkt untersucht und manipuliert werden kann. Dies steht in Gegensatz zu konventionellen, halbleiterbasierten zweidimensionalen Systemen. Des Weiteren ist Graphen widerstandsfähig gegenüber mechanischer Belastung und weitgehend chemisch inert. Es besitzt eine hervorragende elektrische und thermische Leitfähigkeit und ist dabei nahezu transparent für sichtbares Licht. Durch die lineare Energiedispersion verhalten sich die Ladungsträger in Graphen zusätzlich wie masselose Dirac Fermionen. Aufgrund dieser Fülle an herausragenden Eigenschaften wird Graphen intensiv untersucht seitdem K.S. Novoselov und A.K. Geim 2004 eine Methode zur Herstellung von Graphen hoher Qualität etablierten [Nov04]. Das auf diese Weise gewonnene Graphen kann einfach auf oxidierte Siliziumwafer übertragen und dort untersucht werden. Die theoretisch vorhergesagte, quasi-relativistische Physik konnte an diesem System beobachtet werden [Nov05b, Zha05]. Ihre Methode der mechanischen Abschälung von Graphit liefert jedoch nur zufällig auf dem Substrat verteilte, kleine Flocken von $\sim 10\mu\text{m}$ Durchmesser. Daher ist diese Methode für die industrielle Massenfertigung, die Voraussetzung für technische Anwendungen ist, ungeeignet. Um dieses Problem zu beheben wurden epitaktische Techniken entwickelt, die es erlauben Graphen großflächig zu produzieren.

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist Graphen, das durch thermische Zersetzung von Siliziumkarbid (SiC) hergestellt wurde. Bei diesem Verfahren bildet sich Graphen auf der Oberfläche des SiC -Kristalls wenn die Siliziumatome bei hohen Temperaturen sublimieren. Dieses Herstellungsverfahren bietet zwei Vorteile: Epitaktisches Graphen kann in hoher Qualität auf ganzen Wafern gezüchtet werden. Weiterhin ist ein Transfer auf ein isolierendes Substrat unnötig, da (semi-)isolierendes SiC als Substrat verwendet werden kann, das auch direkt als Ausgangsmaterial für das Wachstum genutzt wird. Wir konzentrieren uns auf die Züchtung auf der (0001) Basalebene ('Silizium-Seite') des 6H- SiC Polytyps, da hier das Wachstum

gut kontrolliert ist und Monolagen-Graphen (MLG) mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden kann. Zusätzlich zu MLG bildet sich eine kohlenstoffreiche Schicht an der Grenzfläche von Graphen und SiC. Diese 'buffer layer' ist teilweise kovalent (sp^3 -hybridisiert) an das SiC gebunden und daher elektrisch isolierend. Sie kann aber durch die Interkalation von Wasserstoff zwischen buffer layer und SiC-Oberfläche in eine Graphen-Monolage umgewandelt werden. Dieser Prozess bricht die sp^3 -Bindungen und sättigt ungesättigte Bindungen ab. Dadurch wird die Kopplung des gebildeten quasi-freistehenden Monolagen-Graphens (QFMLG) an das Substrat reduziert. Die Graphen-Substrat-Wechselwirkung kann durch die Herstellung freistehenden epitaktischen Graphens (FEG) weiter verringert werden. Dabei wird das SiC-Substrat in einer photo-elektrochemischen Reaktion selektiv entfernt, sodass freitragende Graphen-Strukturen zurückbleiben.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit richtet sich auf die Herstellung und elektrische Charakterisierung dieser drei Materialien MLG, QFMLG und FEG. Im Besonderen werden sowohl klassische und quantenmechanische Korrekturen zu Widerstand und Leitfähigkeit, als auch die Wechselwirkung mit dem Substrat, durch Transport- und Magnetotransportmessungen untersucht.

Monolagen-Graphen | Die definierten epitaktischen Bedingungen bei der Züchtung führen zu reproduzierbaren und über große Flächen homogenen morphologischen und elektrischen Eigenschaften. Jedoch hat die buffer layer einen starken Einfluss auf die Graphen-Lage: Sie bewirkt ungesättigte Bindungen und eine hohe Zustandsdichte, die dazu führt, dass das Fermi-Niveau in epitaktischem Graphen bei $E_F \approx 350 \text{ meV}$ fixiert ist und jegliche von unten angelegte elektrische Felder abgeschirmt werden. Daher wird in allen MLG-Proben eine Ladungsträgerdichte von $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ beobachtet. Die Ladungsträgerbeweglichkeit bei Raumtemperatur beträgt $\mu \approx 900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Anhand unserer Messungen können Substratstufen und Adsorbate als maßgebliche Streuzentren ausgeschlossen werden.

Quasi-freistehendes Monolagen-Graphen | Nach der Wasserstoffinterkalation beobachten wir in QFMLG Löcherleitung mit einer Löcherkonzentration von $p \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $\mu \approx 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Jedoch ist entweder die Züchtung der buffer layer oder die Wasserstoffinterkalation weniger reproduzierbar als das Wachstum von MLG, sodass die Schwankung von p und μ zwischen verschiedenen Proben in QFMLG stärker ist als in MLG. Andererseits beträgt

die Schwankung zwischen Strukturen auf der gleichen Probe lediglich $\sim 10\%$, was die Homogenität des erzeugten QFMLG bestätigt.

Graphen-Substrat-Wechselwirkung | Die Ladungsträgerbeweglichkeit in MLG steigt auf $\mu \approx 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wenn die Probe auf $T = 4 \text{ K}$ abgekühlt wird. Wir führen diese starke Temperaturabhängigkeit auf die Streuung mit Phononen der buffer layer zurück. Sowohl der Einfluss polarer Oberflächenphononen als auch von akustischen out-of-plane-Phononen wird untersucht. Unsere Interpretation wird dadurch gestützt, dass in QFMLG, bei dem keine buffer layer vorhanden ist, eine deutlich schwächere Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zu beobachten ist.

Freitragendes epitaktisches Graphen | Für die photo-elektrochemische Ätzreaktion ist leitfähiges SiC notwendig, während für die Transportmessungen ein isolierendes Substrat unumgänglich ist. Wir lösen dieses Problem durch die Verwendung einer Opferschicht, die durch Implantation von Ionen in semi-isolierendes SiC hergestellt wird. Aufgrund der Zerknirschlichkeit der Graphen-Brücken konnten nur zweipolige Strukturen vermessen werden. Daher wird eine Methode vorgestellt um die Werte von n und μ aus dem Widerstand und der Breite der Anomalie im Magnetowiderstand, die durch schwache Lokalisierung hervorgerufen wird, abzuschätzen. Diese liefert für FEG-Strukturen nach elektrischem Heizen Werte von $n \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und $\mu \approx 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Quantenoszillationen und Quanten-Hall-Effekt | In MLG- und QFMLG-Proben untersuchen wir in hohen Feldern Shubnikov-de-Haas-Oszillationen. Die Abfolge der Maxima und Minima ist ein starker Hinweis darauf, dass Ladungsträger in epitaktischem Graphen für Energien von $80 \text{ meV} < E_F < 350 \text{ meV}$ durch quasi-relativistische, chirale Teilchen beschrieben werden. Die Beobachtung des 'half-integer Quanten-Hall-Effekts' in MLG bestätigt dieses Ergebnis. Die pseudo-relativistische Physik, die theoretisch vorhergesagt und in exfoliertem Graphen beobachtet wird, ist daher trotz der Graphen-Substrat-Wechselwirkung auch zur Beschreibung von epitaktischem Graphen geeignet.

Quanteninterferenzeffekte | Die schwache Lokalisierung (WL) in MLG-, QFMLG- und FEG-Proben wird ausführlich untersucht und eine Routine präsentiert, die es erlaubt die elastischen Streuzeiten für Intravalley- und

Intervalley-Streuung zu bestimmen. Letztere ist wohldefiniert und kann mit der Streuung von Ladungsträgern an kurzreichweitigen Potentialen identifiziert werden. Weiterhin bestimmen wir die Phasenkohärenzlänge und finden Elektron-Elektron-Streuung als Hauptursache für Phasenbrechung. In mesoskopischen FEG-Proben werden universelle Leitwertfluktuationen (UCF) sichtbar. Deren Auswertung ergibt Phasenkohärenzlängen, die vergleichbar sind mit denen, die durch WL-Messungen bestimmt wurden.

Elektron-Elektron-Wechselwirkung | Das Vorhandensein von Unordnung (im diffusiven Regime) resultiert in einer Verstärkung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (EEI), die zu einer logarithmischen Korrektur des Widerstands führt [Alt85a]. Weiterhin bewirkt die EEI einen parabolischen Magnetowiderstand für mittlere Felder. Die Krümmung dieser Parabeln zeigt auch eine logarithmische Temperaturabhängigkeit deren Steigung eindeutig auf die EEI zurückzuführen ist. Insbesondere erlaubt es dieses Vorgehen die EEI von anderen Quantenkorrekturen, die zu einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit führen, zu unterscheiden. Wir stellen eine parameterfreie Beschreibung der zugrundeliegenden Physik vor.

Kondo-Effekt | Der Kondo-Effekt – die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit lokalen Spins – führt ebenfalls zu einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit des Widerstands. Daher ist es schwierig den Beitrag des Kondo-Effekts nur aus temperaturabhängigen Messungen des Widerstandes zu ermitteln. Insbesondere kann die EEI leicht als Kondo-Effekt missinterpretiert werden. Wir diskutieren die Ähnlichkeit der beiden Effekte kritisch und geben Kriterien zu deren Unterscheidung an. Messungen an MLG-Proben, die mit Ferrocenium-Ionen, die einen ungepaarten Spin tragen, belegt sind zeigen ein Kondo-artiges Signal im temperaturabhängigen Widerstand, dessen Amplitude mit zunehmender Ferrocenium-Ionen-Konzentration wächst. Wir diskutieren den Ursprung dieser Anomalie.

Summary

Graphene – a two-dimensional allotrope of carbon – offers many opportunities for research in fundamental science, as well as for technological applications. First, for being a single layer of carbon atoms, which are bound in a honeycomb geometry, it represents a two-dimensional electron gas that is accessible for investigation and manipulation directly, in contrast to conventional semiconductor-based, two-dimensional systems. Second, it is chemically and mechanically robust and offers a high electrical and thermal conductivity, while being widely transparent for visible light. And third, charge carriers in graphene mimic massless Dirac fermions as graphene exhibits a linear energy dispersion. Due to this cornucopia of remarkable properties, graphene has been intensively studied since 2004, when K.S. Novoselov and A.K. Geim introduced a simple method to produce graphene of high quality [Nov04]. The obtained graphene is transferable onto an oxidized silicon wafer and the quasi-relativistic physics which has theoretically been predicted for monolayer graphene was observed [Nov05b, Zha05]. Their method of mechanical exfoliation, however, yields graphene flakes of only $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ in diameter, which are randomly distributed on the substrate. Therefore, it is not suited for large scale production of graphene, which is necessary for technological applications. In order to overcome this disadvantage, epitaxial techniques to produce large-area graphene have been developed.

In the present thesis, epitaxial graphene that is grown by one of these techniques, namely the thermal decomposition of silicon carbide (SiC), is investigated. Here, graphene is formed on top of a SiC chip when its silicon atoms sublime at high temperatures. There are two key advantages of this production method. Epitaxial graphene can be grown on the wafer scale in high quality [Lin11] and a transfer to an insulating substrate is not necessary because (semi-)insulating SiC can readily be used as substrate, which is the source material for the graphene growth. We focus on growth on the (0001) basal plane ('silicon face') of the 6H-SiC polytype, where growth is well controlled and monolayer graphene (MLG) with reproducible properties can be obtained. In addition to MLG, a carbon-rich interface layer is formed between graphene and the SiC surface. This 'buffer layer' is partially sp^3 -bound to the substrate and thus electrically insulating. However,

it can be converted to a graphene monolayer by intercalation of hydrogen between buffer layer and SiC surface. This treatment breaks the sp^3 -bonds and saturates the dangling bonds, thus reducing the coupling between the formed quasi-free-standing monolayer graphene (QFMLG) and the underlying substrate. The graphene-substrate interaction can be further reduced when free-standing epitaxial graphene (FEG) is patterned. With this method, the SiC substrate is selectively etched away with a photo-electrochemical reaction, while suspended graphene devices remain.

The main topics of the present thesis are the fabrication and the electrical characterization of these three materials MLG, QFMLG and FEG. In particular, classical and quantum corrections to resistivity and conductivity, as well as the interaction with the substrate are investigated with transport and magnetotransport measurements.

Monolayer graphene | The well defined epitaxy leads to morphological and electrical properties that are reproducible and homogeneous over large areas. However, the buffer layer has a strong impact on the graphene layer on top: it provides dangling bonds and a high density of states, which cause a Fermi-level pinning ($E_F \approx 350$ meV) in the graphene plane and screen any electric field from below. Hence, a charge carrier density of $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ is found in MLG samples. The charge carrier mobility at room temperature is $\mu \approx 900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Our measurements exclude substrate steps, as well as adsorbates as important scattering centers.

Quasi-free-standing monolayer graphene | After hydrogen intercalation, we observe hole conduction with a hole concentration $p \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and $\mu \approx 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in the QFMLG material. However, either the growth of the buffer layer or the intercalation procedure is less reproducible than the growth of MLG. Therefore, the sample-to-sample deviation of p and μ is larger than for MLG samples. On the other hand, we find a structure-to-structure deviation within one sample of only $\sim 10\%$. This indicates the homogeneity of the produced QFMLG.

Graphene-substrate interactions | The mobility in MLG increases to $\mu \approx 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ when the sample is cooled down to $T = 4 \text{ K}$. We attribute this strong temperature dependence to scattering with phonons from the buffer layer (either polar surface phonons or acoustic out-of-plane phonons). This

interpretation is confirmed as in QFMLG, where no buffer layer is present, a much weaker temperature dependence of the mobility is observed.

Free-standing epitaxial graphene | Conductive SiC is necessary for the photo-electrochemical etch, while an insulating substrate is mandatory for transport measurements. We overcome this problem by creating a conductive sacrificial layer by ion implantation into semi-insulating SiC. Due to the fragility of the suspended membranes, we were able to measure only two-point devices. We therefore propose a method to estimate the values of n and μ from the resistivity and the width of the weak-localization peak in small magnetic fields. It yields $n \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ and $\mu \approx 5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ for FEG devices after current annealing.

Quantum oscillations and quantum Hall effect | We observe Shubnikov-de Haas oscillations in strong fields for MLG and QFMLG samples. The sequence of maxima and minima is a strong indication that charge carriers in epitaxial graphene behave as quasi-relativistic, chiral particles in the range of $80 \text{ meV} < E_F < 350 \text{ meV}$. The observation of the half-integer quantum Hall effect in MLG confirms this finding. Consequently, the pseudo-relativistic physics, which is theoretically expected and is visible in exfoliated graphene, is also present in epitaxial graphene despite the graphene-substrate interaction.

Quantum interference corrections | We extensively study weak localization (WL) for MLG, QFMLG and FEG samples, and present a routine which allows to extract the elastic scattering times for intravalley and intervalley scattering. The latter is well-defined and can be identified with the scattering of charge carriers on short-range potentials. Furthermore, we extract the dephasing time and identify electron-electron scattering as main dephasing mechanism. Universal conductance fluctuations, whose evaluation yields similar dephasing times as calculated from the WL correction, are observed in the mesoscopic FEG samples.

Electron-electron interaction | In the presence of disorder (in the diffusive regime), electron-electron interaction (EEI) is enhanced and results in a resistivity correction that is logarithmic in temperature [Alt85a]. Moreover, EEI causes a parabolic magnetoresistivity in intermediate fields. The curvature of these parabolas also exhibit a logarithmic temperature dependence. We

show that the slope of this temperature dependence can unambiguously be identified with the EEI correction. In particular, it allows to separate the contribution of EEI from other quantum corrections that cause a logarithmic temperature dependence. We present a parameter-free description of the underlying physics.

Kondo effect | The Kondo effect – the interaction of the conduction electrons with local spin moments – also causes a logarithmic temperature dependence of the resistivity. Consequently, the contribution of the Kondo effect is difficult to identify from temperature-dependent resistivity measurements and EEI can easily be misinterpreted as Kondo effect. We discuss the similarity of the Kondo and EEI correction critically and present measurements of MLG samples that are decorated with ferrocenium ions, which carry an unpaired spin. In the latter, we observe a Kondo-like signal in the temperature-dependent resistivity whose amplitude increases with increasing ferrocenium concentration. Its origin is critically discussed.

List of Publications

Peer-reviewed journals

1. K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, **J. Jobst**, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber & Th. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials* **8**, 203 (2009).

included on pages 29–45

2. **J. Jobst**, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D.K. Maude, Th. Seyller & H.B. Weber, Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene. *Physical Review B* **81**, 195434 (2010).

included on pages 85–96

3. S. Hertel, F. Kisslinger **J. Jobst**, D. Waldmann, M. Krieger & H.B. Weber, Current annealing and electrical breakdown of epitaxial graphene. *Applied Physics Letters* **98**, 212109 (2011).

4. D. Waldmann, **J. Jobst**, F. Speck, Th. Seyller, M. Krieger & H.B. Weber, Bottom-gated epitaxial graphene. *Nature Materials* **10**, 357 (2011).

included on pages 97–106

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

included on pages 57–65

6. F. Krach, S. Hertel, D. Waldmann, **J. Jobst**, M. Krieger, S. Reshanov, A. Schöner & H.B. Weber, A switch for epitaxial graphene electronics: Utilizing the silicon carbide substrate as transistor channel. *Applied Physics Letters* **100**, 122102 (2012).
-

7. D. Waldmann, **J. Jobst**, F. Fromm, F. Speck, Th. Seyller, M. Krieger & H.B. Weber, Implanted bottom gate for epitaxial graphene on silicon carbide. *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 154006 (2012).
-

8. **J. Jobst**, D. Waldmann, I.V. Gornyi, A.D. Mirlin & H.B. Weber, Electron-Electron Interaction in the Magnetoresistance of Graphene. *Physical Review Letters* **108**, 106601 (2012).
-

included on pages 85–96

9. **J. Jobst** & H.B. Weber, Origin of logarithmic resistance correction in graphene. *Nature Physics* **8**, 352 (2012).
-

included on pages 157–159

10. S. Hertel, D. Waldmann, **J. Jobst**, S. Reshanov, A. Schöner, M. Krieger & H.B. Weber, Tailoring the graphene/silicon carbide interface for monolithic wafer-scale electronics. *Nature Communications* **3**, 957 (2012).

Conference proceedings

1. **J. Jobst**, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D.K. Maude, Th. Seyller & H.B. Weber, Transport properties of single-layer epitaxial graphene on 6H-SiC(0001). *Materials Science Forum* **645–648**, 637 (2010).
-
2. F. Speck, M. Ostler, J. Röhl, **J. Jobst**, D. Waldmann, M. Hundhausen, L. Ley, H.B. Weber & Th. Seyller, Quasi-freestanding Graphene on SiC (0001). *Materials Science Forum* **645–648**, 629 (2010).