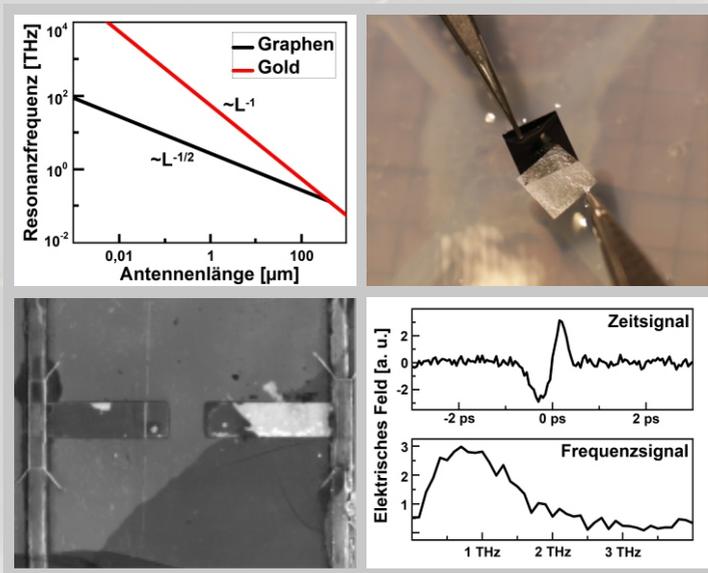


# Realisierung einer Graphen-basierten plasmonischen Antenne zur Kommunikation im THz-Bereich

Christoph Süßmeier





# Realisierung einer Graphen-basierten plasmonischen Antenne zur Kommunikation im THz-Bereich

Von der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
**Universität Siegen**

zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
(Dr.-Ing.)

genehmigte  
DISSERTATION  
vorgelegt von

**M.Sc. Christoph Dieter Süßmeier**  
aus Würzburg

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
  2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme
- Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Carsten Busse

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2020

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
  2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme
- Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Carsten Busse

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2020

Band 9 aus der Schriftenreihe  
*Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik*  
Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar  
Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät  
Universität Siegen  
57068 Siegen

urn:nbn:de:hbz:467-17550

Gedruckt auf alterungsbeständigem holz- und säurefreiem Papier.

*Gewidmet an Nina und meine Familie*



## Veröffentlichungen

Verschiedene Teile dieser Arbeit wurden bereits im Rahmen von begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriften und Konferenzbeiträgen veröffentlicht bzw. vorgestellt.

- SUESSMEIER, C., SCHAEFFER, S., ABADAL, S., ALARCÓN, E., WIGGER, A.K., STOCK, D., JAMSHIDIFAR, M., WAGNER, S., HOSSEININEJAD, S. E., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M.C., HARING BOLÍVAR, P., *Experimental Evidence for THz Emission from a Graphene Antenna*, Unter Korrektur nach Review
- SUESSMEIER, C., ABADAL, S., BANSZERUS, L., ALARCÓN, E., WIGGER, A.K., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M.C., HARING BOLÍVAR, P., *Analysis of a plasmonic Graphene antenna for microelectronic applications*, Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Nagoya (Japan), 2018
- HOSSEININEJAD, S. E., ABADAL, S., NESHAT, M., FARAJI-DANA, R., LEMME, M.C., SUESSMEIER, C., HARING BOLÍVAR, P., ALARCÓN, E., CABELLOS-APARICIO, *MAC-Oriented Programmable Terahertz PHY via Graphene-based Yagi-Uda Antennas*, Proceedings of the IEEE WCNC, Barcelona (Spanien), 2018
- SUESSMEIER, C., ABADAL, S., STOCK, D., SCHAEFFER, S., ALARCÓN, E., WIGGER, A.K., HOSSEININEJAD, S. E., WAGNER, S., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M.C., HARING BOLÍVAR, P., *Material-Dependencies of the THz emission from plasmonic graphene-based photoconductive antenna structures*, Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Cancún (Mexiko), 2017
- SUESSMEIER, C., SCHAEFFER, S., ABADAL, S., ALARCÓN, E., HOSSEININEJAD, S. E., STOCK, D., WAGNER, S., WIGGER, A.K., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M.C., HARING BOLÍVAR, P., *A graphene based plasmonic antenna design for communication in the THz regime*, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San José (USA), 2017

---

Weitere veröffentlichte Beiträge, die außerhalb des Rahmens dieser Arbeit entstanden sind.

- PFENNING, A., HARTMANN, F., REBELLO SOUSA DIAS, M., KLEBER CASTELANO, L., SUESSMEIER, C., LANGER, F., HÖFLING, S., KAMP, M., MARQUES, G.E., WORSCHCH, L., LOPEZ-RICHARD, V., *Nanothermometer Based on Resonant Tunneling Diodes: From Cryogenic to Room Temperatures*, ACS Nano 9(6) pp. 6271-6277, 2015
- BAUTZE, T., SUESSMEIER, C., TAKADA, S., GROTH, C., MEUNIER, T., YAMAMOTO, M., TARUCHA, S., WAIN TAL, X., BÄUERLE, C., *Theoretical, numerical, and experimental study of a flying qubit electronic interferometer*, Phys. Rev. B. 89, 125432, 2014

# Zusammenfassung

Die heutige Digitalisierung wird maßgeblich durch die Vernetzung digitaler Komponenten und die Erhöhung der Rechenleistung ermöglicht. Dadurch entstanden in den letzten Jahrzehnten Anwendungen und Forschungen, die zuvor aufgrund der fehlenden Rechenleistung nicht möglich waren. Hierzu zählen unter anderem autonomes Fahren, Deep Learning und künstliche Intelligenz. Der stetige technische Fortschritt, der durch das Mooresche Gesetz beschrieben wird, lässt sich dabei maßgeblich auf die Miniaturisierung der Bauteile, wie z.B. Transistoren zurückführen. Dadurch steigt die Transistordichte auf einem Prozessorkern und damit auch dessen Rechenleistung. Die weitere Einhaltung des Mooreschen Gesetzes und damit der digitale Fortschritt, kann allerdings in Zukunft nicht mehr alleine durch Verkleinerung der Bauelemente geschehen. Schon heute stößt man an fundamentale physikalische Grenzen, wie zum Beispiel die Wärmeabfuhr, die eine weitere Miniaturisierung stark erschweren. Daher werden Alternativen benötigt um die Rechenleistung auch in Zukunft weiter zu erhöhen. Eine Möglichkeit ist die massive Parallelisierung. Hierbei werden hunderte bis tausende Kerne parallel geschaltet um die Rechenleistung zu erhöhen. Allerdings sind bei der Kommunikation zwischen den Kernen klassische On-Chip Kommunikationsverfahren, wie BUS Systeme, ungeeignet, da diese nur begrenzt skalierbar ist. Eine Alternative dazu ist die kabellose Kommunikation als Schlüsseltechnologie für komplexe Architekturen. Neben der Skalierbarkeit besitzt diese Kommunikationstechnik auch die Möglichkeit der Rekonfiguration und Adaption an die aktuellen Anforderungen und eignet sich damit perfekt für agile Netzwerkarchitekturen. Dazu benötigt jeder Kern eine Antenne um Signale zu senden und die Signale anderer Kerne zu empfangen.

Die Größe der Antenne spielt dabei eine entscheidende Rolle, denn durch die Miniaturisierung ist der Platz auf einem Kern sehr kostbar geworden. Klassische Metallantennen, die bei einem THz emittieren, besitzen dabei eine Länge, die in etwa 7000 mal so groß ist wie ein Transistorkanal und sind daher entschieden zu groß. Bei Graphen hingegen besteht auf Grund der einzigartigen Materialeigenschaften ein grundlegend veränderter Zusammenhang zwischen Antennenlänge und Resonanzfrequenz. Dadurch können Antennen aus Graphen, bei gleicher Resonanzfrequenz, um bis zu zwei Größenordnungen kleiner sein als metallische Antennen. Die Integration von Graphen-Antennen in integrierte Schaltkreise eignet sich damit hervorragend um die On-Chip Kommunikation zu realisieren und damit die Rechenleistung zu steigern. Die Erforschung, Beschreibung, Realisierung und Untersuchung dieser Antennen ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Nach der Einleitung folgen die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung dieser Antennen. Hier werden zunächst einige wichtige Antennengrundlagen erklärt und

---

danach die fundamentalen Beschreibungen von Plasmonen dargelegt. Anschließend folgt eine Beschreibung von Graphen. Das Kapitel schließt mit der theoretischen Behandlung von plasmonischen Graphen-Antennen.

Nach der Betrachtung des aktuellen Standes der Forschung werden die Mess- und Herstellungsmethoden erläutert. Zunächst wird dabei auf die Lithografie eingegangen, die zur Herstellung der Antennenstruktur verwendet wird. Als nächster Punkt folgt die Beschreibung des TDS-Messaufbaus, mit dem die Antennen vermessen wurden.

Als Nächstes folgen theoretische Betrachtung und Berechnungen zu den Materialanforderungen von Graphen. Die Länge der Antenne ist von entscheidender Bedeutung. Hierbei wird gezeigt, dass für eine funktionsfähige Graphen-Antenne eine gute Abstimmung zwischen Antennengeometrie und Materialqualität erfolgen muss.

Bei der technologischen Realisierung konnte nach einigen Herausforderungen ein stabiler Herstellungsprozess etabliert werden. Zur Charakterisierung von Graphen werden verschiedene Methoden betrachtet. Hierzu eignen sich elektrische Messungen mittels Wolframnadeln am REM, TDS-Transmissionsmessungen und Raman-Spektroskopie.

Nach der Herstellung und Charakterisierung von Graphen werden die Dipol-Antennen im TDS-Messaufbau vermessen. Bei den ersten Messungen wird gezeigt, dass neben dem Antenneneffekt auch Ladungsträger, die durch eine elektrische Vorspannung beschleunigt werden, zur THz-Emission beitragen.

Zur Minimierung des Einflusses dieses Effektes wurden Antennen in einer alternativen Geometrie (H-Struktur) hergestellt und vermessen. Hierbei konnte ein deutlicher Einfluss von Graphen auf die Amplitude der emittierten THz-Strahlung festgestellt werden. Der Ursprung dieses Signals ist die Konzentration des elektrischen Feldes, das durch die Vorspannung entsteht, zwischen den Antennenarmen. Diese Messungen zeigen die erste THz-Emission einer Graphen-Antennenstruktur.

Um die Materialqualität zu erhöhen wurden Proben hergestellt, bei denen entweder eine oder beide Seiten der Graphen-Antenne mit hBN bedeckt sind. Messungen an diesen Antennen zeigen eine deutlich verstärkte THz-Emission durch die Konzentration des elektrischen Feldes zwischen den beiden Antennenarmen.

Abschließend werden diverse Möglichkeiten dargestellt um die Emission der Graphen-antenne zu steigern. Hierbei gibt es sowohl Möglichkeiten den Probenaufbau und die Geometrie, als auch externe Einflüsse, wie Dotierung und Temperatur zu verändern.

Im abschließenden Fazit folgt eine kritische Diskussion der theoretischen und praktischen Ergebnisse dieser Arbeit und eine Einordnung in mögliche Forschungs- und Anwendungsfelder. Diese Arbeit zeigt die erste THz Emission einer Graphen-Antennenstruktur und bietet ausführliche theoretische, technologische und experimentelle Ergebnisse, die zur Realisierung einer funktionsfähigen Graphen-Antenne benötigt werden.

# Abstract

Today's digitalization is largely made possible by connecting digital components and increasing computing power. This has led to applications and research in the last decades that were previously not possible due to the lack of computing power. These include autonomous driving, deep learning and artificial intelligence. The constant technical progress described by Moore's Law can be traced back to the miniaturization of components such as transistors. This increases the density of transistors on a processor core and thus its computing power.

However, further compliance with Moore's Law and thus digital progress cannot be achieved in the future by reducing the size of the components alone. Already today, fundamental physical limits are being reached, such as heat dissipation, which make further miniaturization very difficult. Therefore, alternatives are needed to further increase computing power in the future. One possibility is massive parallelization. Here hundreds to thousands of cores are connected in parallel to increase the computing power. However, classical on-chip communication methods such as BUS systems are unsuitable for communication between the cores, as they are only scalable to a limited extent. An alternative is wireless communication, as a key technology for complex architectures. In addition to scalability, this communication technology also has the possibility of reconfiguration and adaptation to current requirements and is therefore perfectly suited for agile network architectures. For this purpose, each core requires an antenna to send signals and receive signals from other cores.

The size of the antenna plays a decisive role here, because miniaturization has made the space on a core very precious. Classical metal antennas emitting at one THz have a length of approximately 7000 transistor channels and are therefore far too large. With graphene, on the other hand, there is a fundamentally altered relationship between antenna length and resonance frequency due to the unique material properties. This means that graphene antennas can be up to two orders of magnitude smaller than metallic antennas at the same resonant frequency. The integration of graphene antennas into integrated circuits is therefore ideally suited to realize on-chip communication and thus increase computing power. The research, description, realization and investigation of these antennas is the content of this thesis.

The introduction is followed by the theoretical principles for the description of these antennas. Here, first some important antenna fundamentals are explained and then the fundamental descriptions of plasmons are presented. This is followed by a description of graphene. The chapter concludes with the theoretical treatment of plasmonic graphene antennas.

After considering the current state of research, the measuring and manufacturing methods are explained. First of all, lithography, which is used to manufacture the

---

antenna structure, is discussed. The next point is the description of the TDS measurement setup used to measure the antennas.

Next, theoretical considerations and calculations on the material requirements of graphene follow. The length of the antenna is of crucial importance. Here it is shown that for a functional graphene antenna a good match between antenna geometry and material quality is required.

During the technological realization, after some challenges, a stable manufacturing process could be established. For the characterization of graphene different methods are considered. For this purpose needle measurements on the SEM, TDS transmission measurements and Raman spectroscopy are suitable.

After the production and characterization of graphene, the dipole antennas are measured in the TDS test setup. The first measurements show that, in addition to the antenna effect, charge carriers accelerated by an electrical bias voltage also contribute to the THz emission.

To minimize the influence of this effect, antennas were manufactured and measured in an alternative geometry (H-structure). A clear influence of graphene on the amplitude of the emitted THz radiation was found. The origin of this signal is the concentration of the electric field created by the bias voltage between the antenna arms. These measurements show the first THz emission of a graphene antenna structure.

In order to increase the material quality, samples were produced where either one or both sides of the graphene antenna are covered with hBN. Measurements on these antennas show a significantly increased THz emission due to the concentration of the electric field between the two antenna arms.

Finally, various possibilities to increase the emission of the graphene antenna are presented. There are possibilities to change the sample setup and geometry as well as external influences like doping and temperature

The final conclusion is followed by a critical discussion of the theoretical and practical results of this work and a classification into possible fields of research and application. This work shows the first THz emission of a graphene antenna structure and provides detailed theoretical, technological and experimental results, which are needed to realize a functional graphene antenna.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Photoleitende THz-Antennen . . . . .	5
2.1.1	Aufbau und Strahlungsmechanismen . . . . .	6
2.1.2	Resonanzbedingung und Antennenparameter . . . . .	8
2.2	Oberflächenplasmonen - Grundlagen . . . . .	10
2.2.1	Elektromagnetische Felder an Grenzflächen . . . . .	10
2.2.2	Helmholtzgleichung . . . . .	11
2.2.3	Oberflächenplasmonen an einer Dielektrikum-Metall Grenzfläche	12
2.2.3.1	Transversal elektrische (TE Moden . . . . .	14
2.2.3.2	Transversal magnetische (TM) Moden . . . . .	14
2.2.4	Oberflächenplasmonen bei idealen Metallen . . . . .	16
2.2.5	Gekoppelte Oberflächenplasmonen an einer Dielektrikum-Metall- Dielektrikum Struktur . . . . .	19
2.3	Graphen - Grundlagen . . . . .	21
2.3.1	Einführung . . . . .	21
2.3.2	Gitterstruktur . . . . .	23
2.3.3	Bandstruktur und Dispersionsrelation . . . . .	24
2.3.4	Leitfähigkeit und optische Eigenschaften . . . . .	26
2.3.5	Wachstum und Transfer . . . . .	30
2.3.6	Dotierung und Umwelteinflüsse . . . . .	36
2.4	Graphen-Plasmonik . . . . .	38
2.4.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	39
2.4.2	Besonderheiten gegenüber Metall-Dielektrikum SPP . . . . .	41
2.4.3	Verlustmechanismen . . . . .	42
2.4.3.1	Erzeugung von Elektron-Loch Paaren . . . . .	42
2.4.3.2	Streuung an Störstellen . . . . .	44
2.4.3.3	Streuung an Phononen . . . . .	45
2.4.3.4	Elektron-Elektron Wechselwirkung . . . . .	45
2.4.4	Anregung und Detektion von Graphen Plasmonen . . . . .	46
2.5	Plasmonische Graphen-Antennen . . . . .	48
2.5.1	Eigenschaften von Graphen-Antennen . . . . .	48
2.5.2	Anwendungen . . . . .	51
2.5.3	Stand der Forschung . . . . .	52

<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>55</b>
3.1	Technologie und Lift-Off . . . . .	55
3.2	Graphen - Wachstum und Transfer . . . . .	59
3.3	Messaufbau . . . . .	62
3.3.1	TDS-System . . . . .	63
3.3.2	Detektor . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Theoretische Betrachtungen zur Antennenfunktionalität</b>	<b>67</b>
4.1	Berechnung des Frequenzverhaltens . . . . .	67
4.2	Anforderungen an die Beweglichkeit . . . . .	69
4.3	Simulation an Graphen-Antennen . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Technologische Realisierung von Graphen-Antennen</b>	<b>75</b>
5.1	Entwicklung eines stabilen Technologieprozesses . . . . .	75
5.1.1	Probenaufbau . . . . .	76
5.1.2	Vermeidung der Nutzung des Ionenstrahls . . . . .	78
5.1.3	Prozessoptimierung und stabiler Prozess . . . . .	81
5.2	hBN Exfoliation . . . . .	83
5.3	Graphen Charakterisierung . . . . .	84
5.3.1	Raman-Spektroskopie . . . . .	85
5.3.2	Transmissionsmessungen . . . . .	89
5.3.3	Spitzenmessung unter dem Elektronenstrahlmikroskop . . . . .	90
<b>6</b>	<b>TDS-Messungen und THz-Emission von Graphen-Antennen</b>	<b>95</b>
6.1	Typisches Antennensignal . . . . .	96
6.2	Abhängigkeiten der Antennenamplitude . . . . .	97
6.2.1	Variation der Amplitude der angelegten Biasspannung . . . . .	97
6.2.2	Variation der Lichtleistung . . . . .	99
6.3	T-Antennen . . . . .	100
6.4	Erste THz-Emission einer (H-)Graphen-Antenne . . . . .	104
6.4.1	Gold-Antenne und Spiegeleffekt . . . . .	104
6.4.2	Graphen H-Antennen und THz-Emission . . . . .	105
6.5	Eingebettete Graphen-Antenne . . . . .	109
6.5.1	T-Antenne . . . . .	111
6.5.2	H-Antennen . . . . .	113
6.6	Graphen/hBN auf GaAs . . . . .	117
6.7	Transmissionsmessungen an Dipolen . . . . .	122
6.8	Kapazitive Kopplung . . . . .	125
<b>7</b>	<b>Perspektivische Betrachtungen</b>	<b>129</b>
7.1	Geometrie und Struktur . . . . .	129
7.2	Äußere Einflüsse . . . . .	131
<b>8</b>	<b>Fazit</b>	<b>137</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>165</b>
<b>A Technologie-Rezepte</b>	<b>167</b>
<b>B Laser-Daten</b>	<b>175</b>
<b>C Berechnung der Fermi-Energie in Abhängigkeit der Anregungsleistung</b>	<b>177</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist die Menge der Informationen stetig gestiegen. Einen wesentlichen Anteil daran haben die Entwicklungen in der Computerleistung, die die Art und Weise der Datensammlung und -verarbeitung grundlegend geändert haben. Dieser Anstieg wird sich in Zukunft noch weiter beschleunigen, getrieben durch Anwendungsgebiete wie das Internet der Dinge, 5G oder Smart Home [1, 2].

Die Entwicklung der Rechenleistung konnte in der Vergangenheit sehr gut, durch das Mooresche Gesetz abgebildet werden [3] und wurde zu großen Teilen durch Miniaturisierung der Schaltelemente und Schaltkreise erreicht. Da allerdings bald fundamentale physikalische Grenzen erreicht werden, müssen in Zukunft weitere Möglichkeiten gefunden werden um dieses Gesetz zu überwinden [4, 5]. Eine Möglichkeit ist dabei die massive Parallelisierung mit hunderten bis tausenden von Prozessoren [6]. Bei dieser Art der Datenverarbeitung stößt man allerdings auf eine weitere Herausforderung: die Kommunikationsarchitektur. Konventionelle Systeme (BUS) sind nicht beliebig skalierbar und sind bei einer derartigen Parallelisierung nicht mehr geeignet [7]. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen ist eine breitbandige drahtlose Inter-Kern Kommunikation (WNoC; engl: Wireless Network on Chip) [8]. Dabei besitzt jeder Kern eine Antenne, die zur Kommunikation mit anderen Kernen dient.

Auf einem Kern befinden sich mittlerweile mehrere Milliarden Transistoren auf einer Größe von ca.  $200 \text{ nm}^2$  [9]. Demnach ist der Platz auf einem Kern für eine Antenne sehr kostbar. Allerdings hängt die Resonanzfrequenz metallischer Antennen direkt von der Größe der Antenne ab. Da kommende Kommunikationsbänder im Bereich der Millimeterwellen erwartet werden [10], werden klassische Antennen demnach verhältnismäßig groß sein [11]. Selbst im THz-Bereich, welcher für kurzreichweitige Kommunikation geeignet ist [12], ist die Größe metallischer Antennen groß im Vergleich zu den restlichen Schaltelementen. So besitzt eine klassische Antenne, die bei einem THz emittiert, in etwa die 7000-fache Länge eines Transistorkanals.

Graphen dahingegen unterstützt bereits Oberflächenplasmonen im THz-Bereich [13–16] und bietet damit eine hervorragende Möglichkeit im relevanten Frequenzbereich zu kommunizieren. Durch die einzigartige Dispersionsrelation ändert sich die Kopplung zwischen Antennenlänge und Resonanzfrequenz und kann demnach bis zu zwei Größenordnungen geringer sein als klassische Metallantennen bei gleicher Frequenz [17]. Die Anwendung von Graphenantennen im WNoC ist nur eine Möglichkeit, die Vorteile von plasmonischen Graphen-Antennen zu nutzen. Weitere Anwendungsgebiete sind zum Beispiel Nanosensor-Netzwerke in der Medizin oder Militär [12]. Unter Ver-

wendung weiterer Besonderheiten von Graphen können außerdem nahezu transparente [18] oder mechanisch flexible Antennen realisiert werden [19]. Die Realisierung einer solchen Antenne ist, nach den zur Verfügung stehenden Informationen, noch nicht experimentell bestätigt worden und ist das Thema der vorliegenden Arbeit.

Die Realisierung von plasmonischen Graphen-Antennen ist eine Verschmelzung dreier unterschiedlicher Themenbereiche. Das älteste dieser Forschungsgebiete, ist das der Antennen. Die Geschichte der Antennen geht in das Jahr 1886 zurück. Damals gelang es Heinrich Hertz zum ersten Mal Informationen zwischen zwei Hertzschen Dipolen zu übertragen [20]. Seitdem geht die Entwicklung von Antennen immer weiter voran und ein Ende ist nicht in Sicht. Heutzutage sind in den meisten drahtlosen Geräten, wie zum Beispiel in Handys und Laptops, Antennen integriert. Weitere Forschungsgebiete neben plasmonischen Antennen sind Antennen in „wearables“ (meist sehr kleine, am Körper getragene Geräte) oder in mobilen Kommunikationssystemen wie 5G [1].

Das zweite Gebiet ist das der Plasmonik. Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf Oberflächenplasmonen (SPP). Neben den SPP gibt es noch Partikelplasmonen [21] und Volumenplasmonen [22] die hier allerdings nicht betrachtet werden. SPP entstehen an Grenzflächen zwischen einem Material mit einem positiven Realteil der Permittivität (z.B. Dielektrikum) und einem Material mit negativem Realteil der Permittivität (z.B. Metalle unterhalb der Plasmafrequenz). Diese sind an die Oberfläche gebunden und folgen nicht dem Zusammenhang  $c = \lambda \cdot f$ , wie zum Beispiel Photonen. Dieses Verhalten ist die Grundlage für eine Vielzahl der Anwendungen von Plasmonen. Mögliche Anwendungen sind die optische Biodetektion [23, 24], Krebstherapie [25] oder verbesserte Photovoltaik Elemente [26]. Weitere Gebiete, die vorwiegend noch in der Grundlagenforschung sind, sind optische Nanoantennen [27] und die Prozessierung von Quanteninformationen [28].

Die Erforschung von Graphen ist der dritte Bereich, der zur Beschreibung von plasmonischen Graphen-Antennen benötigt wird. Für dieses Material wurden die theoretischen Grundlagen bereits 1947 gelegt [29] und 2004 konnte es experimentell realisiert werden [30]. Graphen ist ein zweidimensionales Material, das aus Kohlenstoffatomen besteht, die in einem Honigwabengitter angeordnet sind. Es besitzt herausragende elektrische, mechanische und optische Eigenschaften, wie eine sehr hohe Beweglichkeit, Biegsamkeit und im Verhältnis zur Dicke eine hohe optische Absorption von 2,3% [31]. Diese Besonderheiten und Kombinationen aus ihnen können genutzt werden um eine Fülle an Anwendungen zu realisieren. Hierzu zählen unter anderem Solarzellen [32], optische Detektion [33] und Metamaterialien [34].

Im Anschluss an diese Einleitung folgt in Kapitel 2 die theoretische Beschreibung der einzelnen Teilgebiete. Diese startet mit einem kurzen Abriss über die wichtigsten Eigenschaften von photoleitenden Dipolantennen, die für diese Arbeit relevant sind. Daraufhin folgt die Beschreibung von SPPs. Hierzu werden über die Maxwellgleichungen und Randbedingungen an Grenzflächen die Eigenschaften und Dispersionsrelation hergeleitet. Anhand idealer Metalle werden die fundamentalen Eigenschaften näher erläutert. Im Anschluss werden die Eigenschaften von Graphen dargelegt. Dieses besitzt eine besondere Dispersionsrelation, die zu einer Fülle von elektrischen

---

und optischen Eigenschaften führt. Eine entscheidende Rolle für die Materialqualität spielt das Wachstum von Graphen und der Transfer, sowie die Dotierung und die Umgebungseinflüsse.

Daraufhin werden Graphenplasmonen an großflächigem Graphen betrachtet. Hierbei liegt der Fokus auf den Besonderheiten gegenüber Metall-Dielektrikum SPPs, den Verlustmechanismen und der Anregung und Detektion. Zum Abschluss des theoretischen Teils werden die Eigenschaften von plasmonischen Graphen-Antennen betrachtet, sowie Anwendungen und der Stand der Forschung dargelegt.

In Kapitel 3 folgt anschließend die Beschreibung der Methoden. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Technologie gezeigt, die benötigt wird um die grundlegende Metallstruktur, sowie Gold-Antennen zu realisieren. Daraufhin folgt eine Darlegung des verwendeten Graphenwachstums als auch des -transfers. Dieses Kapitel schließt mit einer Beschreibung des TDS-Messaufbaus, mit dem das emittierte elektrische Feld der Antennen gemessen wurde.

Anschließend folgen theoretische Betrachtung zur Antennenfunktionalität in Kapitel 4. Hier wird gezeigt, dass kleine Antennen sowohl einen größeren Kompressionsfaktor, als auch eine verringerte benötigte Beweglichkeit zur Folge haben. Eine niedrige Fermi-Energie zeigt ebenfalls einen hohen Kompressionsfaktor, allerdings ist dann die Anforderung an die Beweglichkeit sehr hoch. Daraufhin folgen Simulationen, die die Veränderbarkeit der Resonanzfrequenz durch die Fermi-Energie und den Einfluss der Relaxationszeit zeigen.

In Kapitel 5 folgt die Erläuterung des Herstellungsprozesses. Das Kapitel endet mit dem Vergleich verschiedener Charakterisierungsmethoden von Graphen.

Die Messung des emittierten THz-Signals wird in Kapitel 6 gezeigt. Zunächst wird das THz-Signal und die darin enthaltenen Reflexionen im Allgemeinen erklärt, sowie die Abhängigkeiten von der Lichtleistung und der Amplitude der angelegten Biasspannung. Daraufhin werden Antennen in der T-Struktur und H-Struktur vermessen und der Spiegeleffekt erläutert.

Anschließend folgen Messungen ab Graphen, das in hBN eingebettet wurde. Die TDS-Messungen schließen mit Messungen bei denen Graphen mit hBN bedeckt ist und direkt auf GaAs liegt.

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten für Graphenantennen werden in Kapitel 7 gezeigt. Diese beinhalten geometrische und strukturelle Veränderungen, sowie Veränderungen der äußeren Einflüsse. Die Arbeit schließt mit einem Fazit in Kapitel 8 in dem die Ergebnisse kritisch diskutiert und eine Einschätzung der Möglichkeiten gegeben wird.



# Kapitel 2

## Grundlagen

Die Realisierung plasmonischer Graphen-Antennen bedeutet die Zusammenführung von drei verschiedenen Wissenschaftsbereichen.

In Kapitel 2.1 werden zunächst kurz die wesentlichen Eigenschaften von photoleitenden Terahertz-Antennen betrachtet. Dieser, seit den 1980er Jahren bekannte, Mechanismus erlaubt es mittels Mikrometer-großen Antennenstrukturen und eines stark fokussierten Femtosekundenlasers Terahertzstrahlung zu erzeugen.

Daraufhin wird in Kapitel 2.2 die grundlegende Theorie von Oberflächenplasmonen dargelegt. Die Erzeugung von Oberflächenplasmonen kann nur an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum erfolgen. Nahe der Oberflächenplasmon-Resonanzfrequenz haben diese Wellen eine signifikant kleinere Wellenlänge als Photonen bei gleicher Frequenz.

Im Kapitel 2.3 werden die fundamentalen Eigenschaften von Graphen beschrieben. Dieses, erst 2004 experimentell realisierte, zweidimensionale Material, besteht aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen und ist nur eine Atomlage dick. Es zeichnet sich durch eine Vielzahl herausragender Eigenschaften aus, wie zum Beispiel die hohe Leitfähigkeit, hohe Absorption (bezogen auf die Dicke) und die lineare Dispersionsrelation.

Zum Abschluss der Grundlagen werden in Kapitel 2.5 die Eigenschaften dieser drei Felder kombiniert um plasmonische Graphen-Antennen zu beschreiben. Eine der wichtigsten Eigenschaften dieser Antennen ist die Größenreduktion. Bei gleicher Resonanzfrequenz können diese Antennen bis zu 2 Größenordnungen kleiner sein als klassische Metall-Antennen.

### 2.1 Photoleitende THz-Antennen

Photoleitende THz-Antennen bilden einen der Grundpfeiler auf denen diese Arbeit basiert. Zur theoretischen Betrachtung dieser Antennen erfolgt in Kapitel 2.1.1 zunächst eine Beschreibung des Aufbaus der Antennen, deren Anregung und mögliche Abstrahlungsmechanismen.

Daraufhin werden in Kapitel 2.1.2 wichtige Antennenkenngrößen eingeführt. Vor allem wird dabei die Resonanzbedingung beschrieben, die den Zusammenhang zwischen Antennenlänge und Wellenvektor herstellt.

### 2.1.1 Aufbau und Strahlungsmechanismen

Eine photoleitende Terahertz (THz) Antenne besteht aus zwei Leiterbahnen, die auf einem direkten Halbleiter angebracht sind. Pionierarbeiten in dieser Art der THz-Erzeugung wurden in den späten 1980er Jahren von Auston [35] und Grischkowsky [36] gemacht. In Abbildungen 2.1 sind einige verschiedene Geometrien von photoleitenden Antennen dargestellt. Bei der H-Antenne mit der Länge  $L$  und Breite

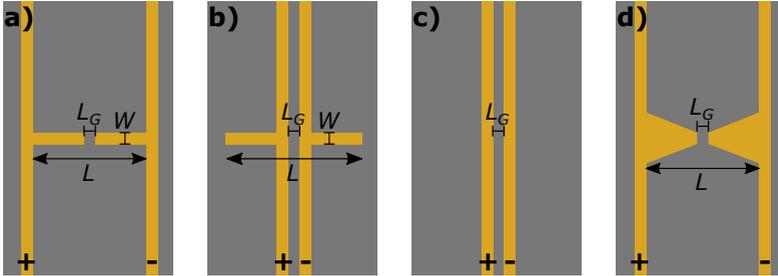


Abb. 2.1: Verschiedene Arten von Photoleitenden Emittlern. Die, in dieser Arbeit, beschriebenen Strukturen waren aus Gold und das photoaktive Material war Gallium-Arsenid (GaAs, grau). a) Zuleitungen befinden sich außen an der Dipolantenne (H-Antenne), b) Zuleitungen befinden sich innen an der Dipolantenne (T-Antenne), c) nur Zuleitungen, b) Zuleitungen befinden sich außen an der Bow-Tie Antenne (Bowtie-Antenne) Parameter:  $L$ : Antennenlänge,  $W$ : Antennenbreite,  $L_G$ : Länge der Lücke

$W$  (Abb. 2.1 a)) befinden sich die Zuleitungen an den Außenseiten und bei der T-Antenne (Abb. 2.1 b)) an den Innenseiten. Weiterhin ist auch eine Form ganz ohne resonante Antennenstruktur (Abb. 2.1 c)) möglich. Die Bow-Tie Antenne (Abb. 2.1 d)) ist eine weitere Möglichkeit, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Die verwendeten Antennen hatten eine Länge von  $L = 30 - 50 \mu\text{m}$ , eine Breite von  $W = 5 \mu\text{m}$  und eine Lückenlänge von  $L_G = 5 \mu\text{m}$ .

Die Lücke der Antennen mit dem Metall an beiden Seiten bildet einen Auston-Schalter [37]. Die Schaltung und damit die Anregung der Antenne erfolgt mit Hilfe eines Femtosekunden(fs)-Lasers. Dieser sendet Pulse mit einer Dauer von einigen Femtosekunden aus und wird auf die Lücke zwischen den beiden Antennenarmen fokussiert. Die Bandlücke des direkten Halbleiters, das als Substrat dient, ist dabei kleiner, als die Energie eines Photons des Lasers.

Treffen die Photonen auf das Substrat, so werden Elektron-Loch Paare erzeugt. Die dadurch entstehende zeitliche Änderung der Ladungsträgerdichte  $n$  ist gegeben durch [38]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{\alpha_A}{E_{\text{Ph}}} I_{\text{Laser}} - \frac{n(t)}{\tau_C} \quad (2.1)$$

mit der Absorptionskonstante  $\alpha_A$  des Substrats, der Energie eines Photons  $E_{\text{Ph}}$ , der Intensität des Lasers  $I_{\text{Laser}}$  und der Lebensdauer der Ladungsträger  $\tau_C$ . Der erste Term beschreibt die Erzeugung der Ladungsträger durch die optische Anregung und der zweite Term beschreibt die Vernichtung von Ladungsträgern durch Rekombination.

Die, so erzeugten, Ladungsträger werden durch eine externe Spannung in Richtung der Antennenarme (H-Antenne, Bow-Tie-Antenne) oder Zuleitung (T-Antenne, nur Zuleitung) beschleunigt.

Die emittierte Strahlung kann auf drei verschiedene Arten entstehen [39]. Zum einen emittieren Ladungsträger bei ihrer Beschleunigung Strahlung. Dieser Mechanismus findet immer bei allen Geometrien statt. Die Strahlung, die durch diesen Effekt erzeugt wird, ist zunächst direkt proportional zur eingestrahlichten Anregungsleistung des Lasers, aber sättigt für hohe Lichtleistungen [40].

Durch höhere Anregungsleistungen werden auch mehr Ladungsträger erzeugt (Gl. 2.1) und damit steigt auch die Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{OF}}$ . Steigt diese weit genug an ( $\sigma_{\text{OF}} \leq (1 + \sqrt{\epsilon_r})/\eta_0$ )<sup>1</sup> ist das maximale emittierte elektrische Feld vergleichbar mit dem Feld der extern angelegten Spannung [41].

Das Feld der emittierten Strahlung ist auch bei niedrigen externen Spannungen proportional zu diesen. Bei sehr hohen elektrischen Feldern wird allerdings die Beweglichkeit abhängig vom elektrischen Feld und das Feld der emittierten Strahlung steigt weniger stark an [40].

Eine zweite Möglichkeit zur Erzeugung von Strahlung basiert, darauf, dass die Lücke zwischen den Antennenarmen vor der Anregung, einer geladenen Kapazität entspricht [39]. Durch Belichtung werden Ladungsträger erzeugt, die innerhalb von weniger als 150 fs das externe Feld abschirmen [42] und der Widerstand nimmt stark ab. Das wiederum resultiert in einer Antwort der angelegten Spannung in den Antennenarmen, die eine THz-Strahlung erzeugt [39]. Dieser Effekt fällt in den hier verwendeten Proben sehr schwach aus, da aufgrund der geringen Dicke der Leiter und Antennenarme nur sehr wenig Energie in der Kapazität gespeichert ist ( $C_{\text{Gap}} \approx 1 \text{ aF}$ ).

Der dritte Effekt entsteht durch direkte Injektion von Ladungsträgern in die Antennenarme. Nach der Anregung werden die Ladungsträger, die an ausreichender Nähe zu den Antennenarmen sind, durch die externe Spannung, in der Antenne eingesammelt. Diese Ladungen dienen als Anregungsstrom für die Antenne, welche THz-Strahlung emittiert [39]. Dies ist, bei den gemessenen metallischen Antennen, der maßgebliche Mechanismus der zur Strahlungsemission beiträgt.

Die Frequenzabhängigkeit und Charakteristik einer Dipolantenne wird im folgenden Kapitel erläutert.

---

<sup>1</sup> $\epsilon_r$ : relative Permittivität,  $\eta_0$ : Wellenwiderstand im Vakuum  $\approx 377\Omega$

### 2.1.2 Resonanzbedingung und Antennenparameter

Eine Dipolantenne (Abb. 2.1 a,b,d) ist eine Antenne, die durch eine Lücke in zwei Antennenarme aufgeteilt ist. Ist diese eine wie in Kapitel 2.1.1 beschriebene photoleitende Antenne, so kann die maximale emittierte Leistung  $P_{\text{THz}}(t)$  berechnet werden durch [38]:

$$P_{\text{THz}}(t) = \frac{V_{\text{rad}}^2(t)}{Z_A} \quad (2.2)$$

mit der Spannung  $V_{\text{rad}}$ , die über der Antenne anliegt und der Impedanz der Antenne  $Z_A$ . Die Spannung, die über der Antenne anliegt, kann berechnet werden durch [38]

$$V_{\text{rad}}(t) = Z_a e n(t) \mu V_c(t) S / L_G \quad (2.3)$$

mit der Elementarladung  $e$ , der Ladungsträgerdichte  $n(t)$  aus Gl. 2.1, der Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$  und der effektiven Antennenfläche  $S$ . Die Spannung  $V_c(t)$  ist eine Rechengröße in der alle Kapazitäten, Widerstände und Spannungen verknüpft werden. Im Wesentlichen ist dazu zu bemerken, dass sie mit steigender externer Spannung auch ansteigt. Die emittierte Leistung kann demnach durch verschiedene Mechanismen gesteigert werden. Hierzu zählen erhöhtes  $n(t)$  durch erhöhte Anregungsleistung, erhöhte Antennenimpedanz  $Z_a$ , erhöhte externe Spannung und geringer Abstand zwischen den Antennenarmen  $L_G$ .

Die Bandbreite einer photoleitenden Antenne ist in einem THz-System, im Gegensatz zu Antennen im Radiofrequenzbereich, meist definiert als der Frequenzbereich, in dem das Signal noch über dem Rauschlevel liegt [39]. Die Bandbreite einer photoleitenden Antenne ist hauptsächlich durch die Frequenzantwort der Antenne, als auch durch die Lebensdauer der Ladungsträger  $\tau_C$  gegeben [43]. Eine längere Lebensdauer bewirkt, dass die Ladungsträger noch zur Emission von THz-Strahlung beitragen, auch wenn der Anregungspuls vollständig absorbiert wurde. Das bewirkt eine Verbreiterung des Pulses, und demnach eine Emission bei niedrigeren Frequenzen. Demnach ist die Bandbreite bei hoher Lebensdauer reduziert [39]. Durch die Verwendung verschiedener Geometrien, wie zum Beispiel Spiralantennen oder Bowtie-Antennen (Abb. 2.1 d) können höhere Bandbreiten erreicht werden. Allerdings strahlen diese weniger effizient ab als simple Dipol-Antennen (Abb. 2.1 a) [44, 45].

Die Resonanzen eines Halbwellendipols sind gegeben durch [46].

$$L_{\text{eff}} = m \frac{\lambda}{2} = m \frac{\pi}{\left| \text{Re}(\vec{k}) \right|} \quad (2.4)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , einer positiven ganzen Zahl  $m$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$ . Der Realteil von  $\vec{k}$  bestimmt die Wellenlänge und der Imaginärteil beschreibt die Verluste im Material [47]. Im weiteren Verlauf wird immer von der fundamentalen Resonanz  $m = 1$  ausgegangen, es sei denn es wird explizit erwähnt. Bei Frequenzen weit unterhalb der Plasmaresonanz, bei der plasmonische Effekte vernachlässigt werden können, gilt weiterhin  $c = \lambda \cdot f$ . Demnach lässt sich die Resonanzfrequenz direkt aus der Antennengeometrie bestimmen.

Für die Antennenresonanz ist nicht die reale Antennenlänge  $L_{\text{real}}$  entscheidend, sondern die effektive Antennenlänge  $L_{\text{eff}}$ . Diese ist größer als die reale Länge, da das elektrische Feld am Ende der Antennenarme abfällt und daher auf beiden Seiten der Antennenarme noch um  $\Delta L$  weiter wirkt. Demnach gilt folgender Zusammenhang [48]:

$$L_{\text{eff}} = L_{\text{real}} + 2\Delta L \quad (2.5)$$

In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass  $\Delta L$  einen geringen Einfluss hat und daher gilt:  $L = L_{\text{real}} = L_{\text{eff}}$ . Anhand von Messungen an metallischen Antennen wird dies in Kapitel 6 bestätigt.

Die Richtcharakteristik einer Antenne gibt die Strahlungsdichte des elektrischen (magnetischen) Feldes als Funktion des Winkels an. Eine typische Richtcharakteristik für einen Dipol auf Glas ist in Abb. 2.2 gezeigt [49]. Die gezeigte Richtcharakteristik ent-

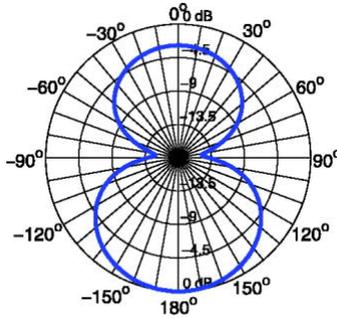


Abb. 2.2: Richtcharakteristik einer Dipolantenne auf einem Glas Substrat. In der unteren Halbebene befindet sich Glas, in der oberen Halbebene Luft. Es gibt zwei Hauptabstrahlrichtungen, wobei die Amplitude des elektrischen Feldes größer ist in einem Medium mit höherem  $\epsilon_r$  [49]. ©AIP Publishing, 2012

spricht einem Querschnitt entlang der Antennenachse. Die Antenne befindet sich also auf der  $-90^\circ - 90^\circ$  Ebene. In blau ist das elektrische Feld angegeben. Auf der oberen Halbebene befindet sich Luft und auf der unteren Halbebene Glas. Sowohl auf der Luft- als auch auf der Glas-Seite gibt es eine Hauptabstrahlrichtung. Diese liegt senkrecht auf dem Substrat und damit senkrecht zur Antenne. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass das elektrische Feld deutlich stärker in Glas ist, als in Luft. Im Allgemeinen ist das abgestrahlte elektrische Feld in einem Medium mit höherer Permittivität  $\epsilon_r$  größer [49].

Der Richtfaktor  $D$  gibt an wie gut die Richtwirkung einer Antenne ist. Er ist definiert als [50]

$$D = \frac{\text{maximale Strahlungsdichte}}{\text{mittlere Strahlungsdichte}} \quad (2.6)$$

Bei verlustfreien Antennen ist der Richtfaktor gleich dem Antennengewinn  $G$ , ansonsten gilt  $G < D$  und allgemeiner [50]:

$$G = \eta D \quad (2.7)$$

hierbei ist  $\eta$  der Antennenwirkungsgrad. Der Antennengewinn  $g$  wird meist in logarithmischer Darstellung in dBi angegeben. Dieser berechnet sich aus  $g = 10 \log_{10} G$  [dBi].

## 2.2 Oberflächenplasmonen - Grundlagen

Oberflächenplasmonen (engl. Surface plasmon polariton, SPP) sind kollektive Ladungsträgeroszillationen, die an Oberflächen oder Zwischenflächen gebunden sind. Diese können auftreten, wenn sich das Vorzeichen des Realteils der Permittivität beim Übergang zwischen den Materialien ändert. Dies ist zum Beispiel der Fall beim Übergang von einem Dielektrikum (z.B. Luft) zu einem Metall (bei Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz) [51]. In diesem Kapitel werden zunächst die Bedingungen für elektrische und magnetische Felder beim Übergang zwischen zwei Materialien dargelegt. Danach wird über die Maxwell-Gleichungen die Helmholtzgleichung hergeleitet, woraus die fundamentalen Gleichungen für Oberflächenplasmonen dargestellt werden. Anhand eines perfekten Elektronengases werden danach die fundamentalen Eigenschaften von Plasmonen im Vergleich zu elektromagnetischen Wellen im Volumenmaterial verdeutlicht. Daraufhin werden die Eigenschaften von gekoppelten SPP erklärt, welche bei dünnen Metallfilmen auftreten.

### 2.2.1 Elektromagnetische Felder an Grenzflächen

Oberflächenplasmonen bilden sich an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien aus. Demnach ist es essentiell sich damit vertraut zu machen, wie sich die elektromagnetischen Felder beim Übergang von einem Material (z.B. Luft) in ein anderes Material (z.B. Gold) verhalten. Die Herleitung dieser Randbedingungen erfolgt über die Maxwellgleichungen, das Theorem von Stokes und das Divergenz-Theorem von Gauß [52]. Daraus ergeben sich die Randbedingung der dielektrischen Verschiebung zu:

$$\left( \vec{D}_2 - \vec{D}_1 \right) \cdot \vec{n} = \sigma_{\text{OF}} \quad \sigma_{\text{OF}} = 0 \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $\vec{n}$  der Normalenvektor und  $\sigma_{\text{OF}}$  die Oberflächenladung. Demnach springt die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  um den Wert der Oberflächenladung. Im Folgenden wird angenommen, dass keine Ladung an der Oberfläche konzentriert ist. Demnach ist die Normalkomponente des  $\vec{D}$ -Feldes an der Grenzfläche konstant. Die Berechnung der Grenzbedingung für die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  in einem quellenfreien Feld folgt analog:

$$\left( \vec{B}_2 - \vec{B}_1 \right) \cdot \vec{n} = 0 \quad (2.9)$$

Die Normalkomponente des  $\vec{B}$ -Feldes an der Grenzfläche ist demnach auch konstant. Für die Betrachtung des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  und der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  ergibt sich unter Vernachlässigung eines Oberflächenstromes:

$$\vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = 0 \quad (2.10)$$

$$\vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (2.11)$$

Die Tangentialkomponenten des  $\vec{H}$ - und  $\vec{E}$ -Feldes sind also an der Grenzfläche konstant.

### 2.2.2 Helmholtzgleichung

Die mathematische Formulierung der speziellen Eigenschaften von Oberflächenplasmonen basiert auf der Helmholtzgleichung. Zur Herleitung dieser wird im Wesentlichen der Theorie von [53] gefolgt.

Ausgangspunkt sind hierbei die Maxwellgleichungen, die fundamentalen Gleichungen elektromagnetischer Felder. Diese vier Gleichungen bilden ein System gekoppelter Differentialgleichungen und sind in makroskopischer und differentieller Form gegeben durch [54]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.12)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.13)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $\rho$  die Ladungsträgerdichte und  $\vec{J}_{\text{ext}}$  der Verschiebungsstrom. In linearen und isotropen Medien gelten außerdem folgende Materialbeziehungen: [55]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.16)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (2.17)$$

Mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,854 \dots \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$  und der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$ .  $\epsilon_r$  und  $\mu_r$  beschreiben die relative Permittivität und relative Permeabilität des Materials. Sofern nicht explizit erwähnt, wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass  $\mu_r = 1$ . Aus den Maxwellgleichungen 2.14 und 2.15 und mit Hilfe der Materialgleichungen 2.16 und 2.17 lässt sich die Wellengleichung herleiten:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.18)$$

Hierbei ist  $c_0 = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $t$  die Zeit. Diese Gleichung ist auch gültig für  $\vec{H}$  anstatt  $\vec{E}$ . Bei der Herleitung wurden dabei mehrere Annahmen gemacht. Zum einen wird  $\epsilon_r$  als räumlich konstant betrachtet in der Größenordnung der Wellenlänge. Der Raum wird als ladungsfrei angenommen ( $\rho = 0$ ). Weiterhin wird davon ausgegangen, dass kein externer Stromfluss vorhanden ist ( $\vec{J}_{\text{ext}} = 0$ ).

Die Wellengleichung ist eine fundamentale Gleichung, die die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium beschreibt. Für eine komfortablere Darstellung der Wellengleichung zur Beschreibung von Plasmonen wird davon ausgegangen, dass die Felder eine harmonische Zeitabhängigkeit besitzen:  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t}$ , mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und der imaginären Einheit  $i$ . Mit Hilfe von Gleichung 2.18 ergibt sich daraus:

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \epsilon_r \vec{E} = 0 \quad (2.19)$$

Hierbei ist  $k_0 = \frac{\omega}{c_0}$  der Wellenvektor der sich ausbreitenden Welle im Vakuum. Gleichung 2.19 ist auch bekannt als Helmholtzgleichung und bildet die Grundlage der mathematischen Herleitung der Eigenschaften von Oberflächenplasmonen.

### 2.2.3 Oberflächenplasmonen an einer Dielektrikum-Metal Grenzfläche

Zur Beschreibung von Plasmonen wird eine Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum betrachtet. Die Herleitung der fundamentalen Eigenschaften von Plasmonen erfolgt anhand von Abb. 2.3

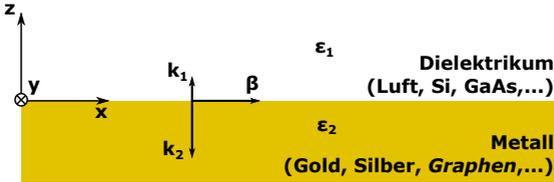


Abb. 2.3: Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und einem Metall mit den Permittivitäten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ .  $\beta$  ist der Wellenvektor des entstehenden Plasmons an der Grenzfläche und  $k_1$  und  $k_2$  sind die Wellenvektoren der evaneszenten Felder im Dielektrikum und Metall.

Das Metall besitzt die komplexe Permittivität  $\epsilon_2$  mit  $\text{Re}(\epsilon_2) < 0$  und das Dielektrikum hat die Permittivität  $\epsilon_1$  mit  $\text{Re}(\epsilon_1) > 0$ . Das Plasmon breitet sich dabei in x-Richtung mit der Ausbreitungskonstanten  $\beta$  aus und die evaneszenten Felder klingen in z (-z) Richtung mit dem Wellenvektor  $k_1$  ( $k_2$ ) im Dielektrikum (Metall) ab. In y-Richtung zeigt die Welle keine örtliche Variation ( $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ ). Demnach kann

die örtliche Änderung der Welle beschrieben werden durch  $\vec{E}(r) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}$ .<sup>2</sup> Die Helmholtzgleichung (Gl. 2.19) wird dann zu:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon_r - \beta) \vec{E}(z) = 0 \quad (2.20)$$

Diese Gleichung muss für jede räumliche Komponente des  $\vec{E}$ -Feldes als auch des  $\vec{H}$ -Feldes erfüllt sein. Eine Welle, die sich in positive x-Richtung bewegt hat demnach für jede Komponente eine Lösung der Form:

$$E_{x,y,z} = C \cdot e^{i\beta x} e^{(-)k_1(2)z} \quad (2.21)$$

Das  $H_{x,y,z}$ -Feld hat dabei eine äquivalente Form. Mit der Feldamplitude  $C$ . Im Dielektrikum ist der Wellenvektor  $k_1$  und im Metall  $-k_2$ . Zur Bestimmung der Variablen  $C$  für die Komponenten der Felder werden die Maxwellgleichungen 2.14 und 2.15 herangezogen. Mit den zuvor genannten Randbedingungen ( $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ ;  $\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$ ) ergeben sich daraus folgende Gleichungen:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -i\beta \\ 0 & i\beta & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = i\omega\mu_0 \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -i\beta \\ 0 & i\beta & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} = i\omega\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Hieraus ergeben sich zwei unabhängige Gleichungssysteme. Das eine Gleichungssystem beschreibt die transversal magnetischen (TM) Moden, bei der das Magnetfeld in Ausbreitungsrichtung verschwindet ( $H_x = 0$ ). Außerdem verschwinden die Komponenten der Felder die nach Gl. 2.22 und Gl. 2.23 mit  $H_x$  verknüpft sind ( $E_y = 0$ ;  $H_z = 0$ ). Bei den transversal elektrischen (TE) Moden verschwindet das elektrische Feld in Ausbreitungsrichtung ( $E_x = 0$ ). Auch hier verschwinden die Komponenten der Felder die nach Gl. 2.22 und Gl. 2.23 mit  $E_x$  verknüpft sind ( $H_y = 0$ ;  $E_z = 0$ ).

<sup>2</sup>Diese Notation wurde gewählt um konsistent mit der Beschreibung in [53] zu bleiben. Geht man von einer ausgedehnten Fläche aus, inmitten der das Plasmone angeregt wird, ist es zweckmäßiger in Zylinderkoordinaten zu wechseln. Dann ist die Ausbreitung kreisförmig an der Oberfläche in radialer Richtung ( $x \leftrightarrow r, \frac{\partial}{\partial x} \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial r}$ ) und die Welle zeigt keine örtliche Änderung in Winkelrichtung ( $y \leftrightarrow \varphi, 0 = \frac{\partial}{\partial y} \leftrightarrow r \frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$ )

### 2.2.3.1 Transversal elektrische (TE Moden)

Aus der Helmholtzgleichung an Grenzflächen (2.20) folgt für die  $y$ -Komponente des elektrischen Feldes  $E_y$ :

$$E_y = \begin{cases} A_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} & \text{für } z > 0 \\ A_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.24)$$

$A_1$  und  $A_2$  sind die Amplituden der Felder. Da  $E_y$  nach Gl. 2.11 bei  $z=0$  in beiden Materialien gleich groß sein muss folgt direkt:

$$A_1 = A_2 \quad (2.25)$$

Durch Gl. 2.22 ist  $H_x$  direkt mit  $E_y$  verknüpft:

$$H_x = \begin{cases} iA_1 \frac{1}{\omega\mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} & \text{für } z > 0 \\ -iA_2 \frac{1}{\omega\mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

Nach Gl. 2.10 ist auch  $H_x$  an der Grenzfläche in beiden Materialien gleich. Zusammen mit Gl. 2.25 ergibt sich die Bedingung zur Existenz von Plasmonen:

$$A_1 (k_1 + k_2) = 0 \quad (2.27)$$

Diese Gleichung besitzt zwei Lösungen,  $k_1 = -k_2$  und  $A_1 = 0$ .

Die beiden Wellenvektoren  $k_1$  und  $k_2$  sind so definiert, dass sie reell und positiv sind. Dies ist unter anderem ersichtlich aus Gl. 2.24. Würde einer der beiden Wellenvektoren negativ sein, so würde das evaneszente elektrische Feld in dieser Halbebene exponentiell mit dem Abstand ansteigen und gegen unendlich gehen. Demnach kann  $k_1 = -k_2$  keine Lösung von Gl. 2.27 sein.

Die andere Lösung  $A_1 = 0$  beschreibt, dass alle Komponenten der elektromagnetischen Felder von TE-Moden eine Amplitude von 0 haben. Das heißt wiederum, dass keine Welle existiert.

Es können also keine TE-Moden an Grenzflächen zwischen Metallen und Dielektrika entstehen.

### 2.2.3.2 Transversal magnetische (TM) Moden

Im Gegensatz zu TE-Moden können TM-Moden an Metall-Dielektrikum Grenzflächen existieren. Die elektromagnetischen Felder der TM-Mode können anhand der Helmholtzgleichung (Gl. 2.20) und den Maxwell-Gleichungen an einer Grenzfläche (Gl. 2.22 und Gl. 2.23) berechnet werden und ergeben sich zu :

$$H_y = \begin{cases} A_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} & \text{für } z > 0 \\ A_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.28)$$

$$E_x = \begin{cases} iA_1 \frac{1}{\omega\mu_0\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} & \text{für } z > 0 \\ -iA_2 \frac{1}{\omega\mu_0\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

$$E_z = \begin{cases} A_1 \frac{\beta}{\omega\mu_0\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} & \text{für } z > 0 \\ -A_2 \frac{\beta}{\omega\mu_0\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_2 z} & \text{für } z < 0 \end{cases} \quad (2.30)$$

Nach Gl. 2.10 müssen die Tangentialkomponenten des  $\vec{H}$ -Feldes ( $H_y$ ) an der Grenzfläche gleich sein. Daraus folgt:

$$A_1 = A_2 \quad (2.31)$$

Die Tangentialkomponenten des  $\vec{E}$ -Feldes ( $E_x$ ) müssen an der Grenzfläche ( $z=0$ ) gleich sein. Daraus ergibt sich eine fundamentale Bedingung zur Existenz von Oberflächenplasmonen:

$$\frac{k_1}{k_2} = - \frac{\operatorname{Re}[\varepsilon_1]}{\operatorname{Re}[\varepsilon_2]} \quad (2.32)$$

Sowohl  $k_1$  als auch  $k_2$  sind positiv und reell. Deshalb müssen die Realteile Permittivitäten der beiden Materialien entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die Permittivität  $\varepsilon_1$  ist im THz-Bereich immer positiv, die Permittivität von Metallen  $\varepsilon_2$  ist hingegen negativ für Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz  $\omega_P$ .

Die Plasmafrequenz ist definiert als

$$\omega_P \equiv \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{(\text{eff})}}} \quad (2.33)$$

mit der Ladungsträgerdichte  $n$ , der Elementarladung  $e$  und der (effektiven) Masse  $m_{(\text{eff})}$ . Der Zusammenhang zwischen der Permittivität  $\varepsilon_r$  und  $\omega_P$  wird in Kapitel 2.2.4 erläutert. Zu diesem Zeitpunkt genügt es zu wissen, dass  $\varepsilon_r < 0$  für  $\omega < \omega_P$ .  $\omega_P$  ist maßgeblich durch die Ladungsträgerdichte  $n$  bestimmt. Typische Werte für verschiedene Arten von Materialien sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Material	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\omega_P$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$E = \hbar\omega_P$ [eV]	$\nu_P = \frac{\omega_P}{2\pi}$ [Hz]	spektral
Isolator	$< 10^{12}$	$5,6 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^9$	SHF
HL n-dot.	$\approx 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	THz
HL $n^{++}$ -dot.	$\approx 10^{21}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{14}$	NIR
Metall	$\approx 10^{23}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	8,2	$2,8 \cdot 10^{15}$	UV

Tab. 2.1: Vergleich der Plasmafrequenz für verschiedene Arten von Materialien

Es ist zu erkennen, dass je nach Art des Materials die Resonanzfrequenz von einigen GHz bis hin zu einigen Petahertz (UV) reicht. Im Vergleich zu Metallen ist die Plasmafrequenz bei Isolatoren so niedrig, dass sie als  $\omega_p = 0$  angenommen werden kann. Die Frequenzen, bei denen im Zuge dieser Arbeit gearbeitet wurde, liegen im Bereich von einigen Terahertz (1 THz =  $10^{12}$  Hz). Deshalb werden die Permittivitäten von Dielektrika und Isolatoren immer als positiv und die Permittivitäten von Metallen als negativ angenommen.

Durch Einsetzen einer der Gleichungen (2.28, 2.29, 2.30) in die Helmholtzgleichung (2.20) ergeben sich die Beziehungen zwischen den Wellenvektoren  $k_1$  und  $k_2$  der evaneszenten Felder und dem Wellenvektor  $\beta$  des Oberflächenplasmons:

$$\begin{aligned} k_1^2 + k_0^2 \varepsilon_1 - \beta^2 &= 0 & \text{für } z > 0 \\ k_2^2 + k_0^2 \varepsilon_2 - \beta^2 &= 0 & \text{für } z < 0 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die Dispersionsrelation für SPPs ergibt sich durch Einsetzen der Gl. 2.34 in Gl. 2.32:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.35)$$

Die Abhängigkeit des SPP-Wellenvektors  $\beta$  von der Frequenz  $f = 2\pi/\omega$  entsteht durch zwei Faktoren. Einerseits gilt  $k_0 = \frac{\omega}{c_0}$  und andererseits ist die Permittivität im Metall  $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\omega)$  eine Funktion der Frequenz.

Die Resonanzfrequenz ist die Frequenz, bei der  $\varepsilon_2(\omega) = -\varepsilon_1$ . In diesem Fall divergiert der Wellenvektor  $\beta$  der SPP. Daraus folgt wiederum, dass die Wellenlänge der Plasmonen  $\lambda_{SP} = \frac{1}{\beta}$  sehr viel kleiner als die korrespondierende Wellenlänge an Luft  $\lambda_0$  ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die Konzentration von Plasmonen an der Grenzfläche. In diesem Fall ist nach Gl. 2.34  $\beta \approx k_1 \approx k_2$ , da  $k_0^2 \varepsilon_i$  konstant ist. Die typische Abklinglänge der evaneszenten Felder  $\Lambda_1(\Lambda_2)$  im Dielektrikum (Metall) ist durch die Wellenvektoren gegeben  $\Lambda_1(\Lambda_2) = \frac{1}{k_2} \left( \frac{1}{k_1} \right)$ . Da  $\beta$  nahe der Resonanzfrequenz sehr groß wird, und damit auch  $k_1$  und  $k_2$  sehr groß werden, werden die Abklinglängen der evaneszenten Felder sehr klein. Demnach ist in diesem Falle die elektromagnetische Welle der SPP sehr stark an der Oberfläche konzentriert.

## 2.2.4 Oberflächenplasmonen bei idealen Metallen

Die fundamentalen Eigenschaften von Plasmonen können anhand idealer Metalle erklärt werden. Dieser Spezialfall vernachlässigt die Dämpfung der Plasmonen. Das Modell zur Herleitung der Plasmonfrequenz basiert auf der Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators. Dieser Ansatz wird auf das Kollektiv an Elektronen (bzw. die Elektronendichte  $n$ ) verallgemeinert.

$$nm \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} - n \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} \frac{m}{\tau} = -ne\vec{E} \quad (2.36)$$

Hierbei ist  $x$  die Position des Ladungsschwerpunktes des Ladungskollektivs und  $E$  das elektrische Feld in  $x$ -Richtung. Im weiteren Verlauf wird eine zeitlich harmonische Oszillation angenommen. Daraus ergibt sich für die Position  $\vec{x} = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$ , mit der Grundposition  $\vec{x}_0$ . Die Bewegungsgleichung 2.36 basiert im Wesentlichen auf dem Impuls  $\vec{p} = m \frac{\partial \vec{x}}{\partial t}$ . Demnach ist  $\tau$  auch die Impuls-Relaxationszeit, das heißt die typische Zeit, bis der Impuls abgeklungen ist. Daneben gibt es noch andere Relaxationszeiten, wie zum Beispiel die Energie-Relaxationszeit. Im Rahmen dieser Arbeit spielt die Impulsrelaxationszeit eine tragende Rolle und wird deshalb mit Relaxationszeit abgekürzt. Falls von einer anderen Relaxationszeit die Rede ist wird dies ausdrücklich erwähnt. Zur Vereinfachung wird ein eindimensionaler harmonischer Oszillator betrachtet, wodurch die Vektoren in der mathematischen Behandlung wegfallen. Das hier erklärte Prinzip ist problemlos auf mehrdimensionale Fälle erweiterbar. Für eine harmonische Oszillation ergibt sich aus Gl 2.36:

$$nx = \frac{neE}{m(\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau})} \quad (2.37)$$

Über die Polarisation  $\vec{P}$  kann ein Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität  $\chi = \epsilon_r - 1$  und der Kreisfrequenz in Gl. 2.37 hergestellt werden. Zum einen ist die Polarisation das Dipolmoment des Ladungsträgerkollektivs und zum anderen ist sie über das elektrische Feld definiert:

$$P = -nex = \epsilon_0 \chi E \rightarrow \chi = \frac{-enx}{\epsilon_0 E} \quad (2.38)$$

Einsetzen von Gl. 2.37 liefert:

$$\epsilon_r = 1 + \chi = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad \text{mit} \quad \omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.39)$$

Diese Gleichung beschreibt allgemein die Abhängigkeit der Permittivität  $\epsilon_r$  von  $\omega$  unter ausschließlicher Berücksichtigung von freien Elektronen. Im Falle idealer Metalle wird die Dämpfung vernachlässigt ( $\tau \rightarrow \infty$ ). In diesem Fall ist die Plasmafrequenz die Frequenz, unterhalb derer  $\epsilon_r$  negativ ist. Dies hat unter anderem zur Folge, dass der Brechungsindex  $n = \sqrt{\epsilon_r}$  rein imaginär ist und damit auch jegliche Welle in diesem Frequenzbereich total reflektiert wird.

Interessant bei Oberflächenplasmonen ist die Frequenz-Abhängigkeit des Wellenvektors  $\beta$  im Vergleich zu frei propagierenden Wellen mit Wellenvektor  $k_0$ . Mit Hilfe von Gl. 2.39 und Gl. 2.35 ergibt sich:

$$\frac{\beta}{k_0} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \left(1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}\right)}{\epsilon_1 + \left(1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}\right)}} \quad (2.40)$$

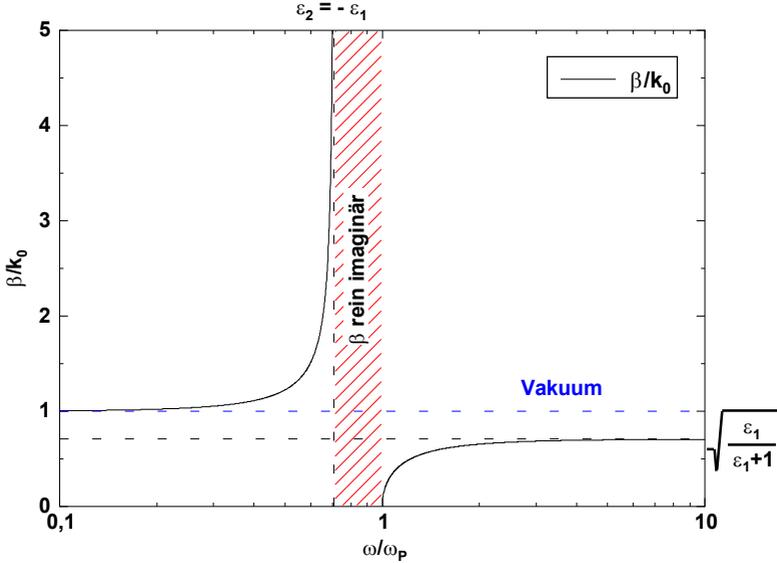


Abb. 2.4: SPP-Dispersion. Annahme: Dielektrikum ist Luft ( $\epsilon_1 = 1$ ). Bei Frequenzen nahe unterhalb der Bedingung  $\epsilon_2 = -\epsilon_1$  steigt der Wellenvektor stark an. Bei Frequenzen darüber bis zur Plasmafrequenz  $\omega_P$  ist  $\beta$  rein imaginär. Das heißt es ist keine Wellenausbreitung möglich. Ist die Frequenz oberhalb der Plasmafrequenz, steigt  $\beta$  an und konvergiert gegen  $\beta = \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_1+1}}\right) k_0$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung von  $\beta$  im Vergleich zum Wellenvektor einer Welle die sich im Vakuum ausbreitet ( $k_0$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz. Abb 2.4 zeigt den Verlauf dieser Veränderung als Funktion der relativen Größe  $\frac{\omega}{\omega_P}$ .

Bei sehr kleinen Frequenzen ( $\omega \ll \omega_P$ ) ist  $\beta \approx k_0$ . Steigt die Frequenz, wird  $\beta$  signifikant größer als  $k_0$  bis zur Divergenz bei  $\epsilon_2 = -\epsilon_1$ . Die dazugehörige Frequenz ist die charakteristische Oberflächenplasmon-Frequenz  $\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\epsilon_1+1}}$ . In diesem Fall wird der Nenner in der Dispersionsrelation (Gl. 2.35) 0 und  $\beta$  geht gegen  $\infty$  und die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial\beta}$  geht gegen 0. Die Mode hat demnach elektrostatischen Charakter. Im Rahmen dieser Arbeit ist dieser Frequenzbereich der Arbeitsbereich, da eine Erhöhung des Wellenvektors direkt mit einer Verkleinerung von Antennen gekoppelt ist.

Bei weiter steigenden Frequenzen können an Grenzflächen keine elektromagnetischen

Felder existieren, da  $\beta$  rein imaginär wird. Das bedeutet, dass die elektromagnetischen Felder der SPP keinen Schwingungsanteil haben, sondern nur einen Dämpfungsanteil. An der Plasmafrequenz  $\omega_P$  können wieder Wellen an der Grenzfläche existieren.  $\beta$  ist allerdings deutlich kleiner als  $k_0$  und konvergiert gegen  $\beta = \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_1+1}}\right) k_0$ .<sup>3</sup>

Bei realen Leitern besitzt die Permittivität  $\epsilon_2$  einen imaginären (Dämpfungs-)anteil. Dies führt dazu, dass  $\beta$  auch bei  $\omega = \omega_{SP}$  einen endlichen Wert annimmt. Weiterhin existieren auch Leckwellen im Bereich zwischen  $\omega_{SP}$  und  $\omega_P$ . Das heißt dort besitzt  $\beta$  auch einen Realteil.

Die Propagationslänge von SPP ist gegeben durch  $L_P = \frac{1}{2\text{Im}[\beta]}$ , sie steigt demnach mit größerem Imaginärteil des SPP-Wellenvektors. Nahe  $\omega_{SP}$  gilt allerdings auch  $k_{1,2} \approx \beta$ . Dort nimmt die Konzentration der Felder an der Oberfläche ab. Das heißt, je besser die Welle an der Oberfläche konzentriert ist, desto niedriger ist die Propagationslänge. Dieser Kompromiss ist charakteristisch für Problemstellungen im Feld der Plasmonik.

### 2.2.5 Gekoppelte Oberflächenplasmonen an einer Dielektrikum-Metall-Dielektrikum Struktur

Bisher wurde von einer Metall-Dielektrikum Grenzfläche ausgegangen. Da in dieser Arbeit dünne (Gold-)Schichten verwendet werden, muss die Kopplung zweier SPP an dünnen Schichten betrachtet werden. Dazu wird ein Mehrschichtensystem, wie in Abb. 2.5 betrachtet. Die Herleitung der Dispersionsrelation folgt analog zur Beschrei-

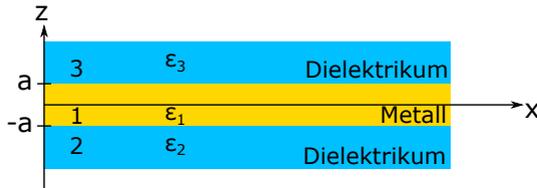


Abb. 2.5: Dielektrikum-Metall-Dielektrikum Struktur. An beiden Grenzflächen zu den Dielektrika bilden sich SPP aus. Bei dünnen Metallschichten koppeln diese Plasmonen und bilden gerade und ungerade gekoppelte Moden aus.

bung der SPP an einer Grenzfläche. Auch hier können nur TM Moden existieren. Aus der Helmholtzgleichung 2.20 folgt für die Wellenvektoren  $k_i$  mit  $i = 1,2,3$  für die

<sup>3</sup>Ideale Leiter werden oberhalb der Plasmafrequenz transparent, da die Ladungsträger den Änderungen im elektromagnetischen Feld nicht mehr folgen können. Bei Alkalimetallen trifft dieses Modell hervorragend zu. Bei Edelmetallen (Gold, Silber,..) setzt schon weit unterhalb der Plasmafrequenz eine starke Absorption ein, da dort Interbandübergänge von den tief liegenden d-Valenzbändern in das Leitungsband möglich werden. Diese Übergänge sind verantwortlich für die charakteristische Farbe der Edelmetalle. [56]

verschiedenen Schichten:

$$k_i^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_i \quad (2.41)$$

Für die Dispersionsrelation erhält man

$$e^{-4k_1 a} = \frac{k_1/\varepsilon_1 + k_2/\varepsilon_2}{k_1/\varepsilon_1 - k_2/\varepsilon_2} \frac{k_1/\varepsilon_1 + k_3/\varepsilon_3}{k_1/\varepsilon_1 - k_3/\varepsilon_3} \quad (2.42)$$

Für große Abstände  $a$  geht die Exponentialfunktion auf der linken Seite der Gleichung gegen 0, demnach sind die beiden möglichen Lösungen dieser Gleichung nicht gekoppelte Plasmonen an jeweils einer Grenzfläche.

Zur Veranschaulichung der Kopplung, wird hier der Spezialfall zweier gleicher Dielektrika betrachtet ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$ ). In diesem Fall besitzt Gl. 2.42 zwei Lösungen:

$$\begin{aligned} \tanh(k_1 a) &= -\frac{k_2 \varepsilon_1}{k_1 \varepsilon_2} && \text{ungerade} \\ \tanh(k_1 a) &= -\frac{k_1 \varepsilon_2}{k_2 \varepsilon_1} && \text{gerade} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Bei den ungeraden Moden besitzt  $E_x(z)$  eine gerade Parität im Bezug auf die  $z$ -Achse, bei den ungeraden Moden eine ungerade Parität [57]. Die Dispersionsrelation der beiden Moden ist in Abb. 2.6 dargestellt

Zum Vergleich ist die Dispersionsrelation von SPP an nur einer Grenzfläche darge-

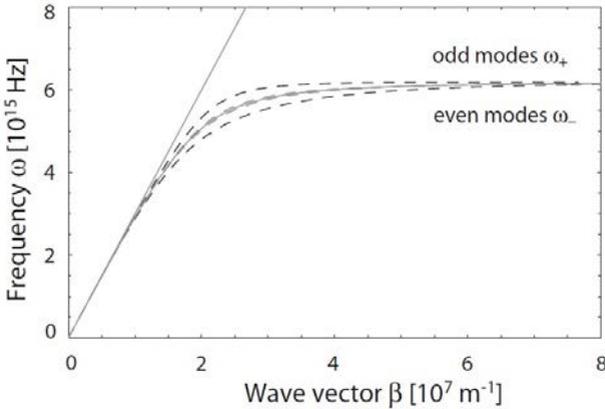


Abb. 2.6: Gekoppelte Plasmonen teilen sich in ungerade (odd) und gerade (even) Moden auf. Die ungeraden Moden liegen bei leicht höheren Frequenzen und die geraden Moden bei leicht niedrigeren Frequenzen als SPPs an einer einzigen Grenzfläche [53]

stellt. Die ungeraden Moden liegen bei leicht höheren Frequenzen und die geraden Moden bei leicht niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu einer einzigen Grenzfläche. Diese Abweichung nimmt zu, mit abnehmender Metalldicke  $a$ . Eine weitere interessante Eigenschaft ist, dass bei den ungeraden Moden die Konzentration der elektromagnetischen Felder an der Grenzfläche abnimmt. Dies hat zur Folge, dass die Propagationslänge deutlich zunimmt und dadurch Wellen mit sehr langer Reichweite entstehen können. [58].

Bei unterschiedlichen Dielektrika weicht die Dispersionsrelation teilweise stark vom symmetrischen Fall mit zwei gleichen Dielektrika ab [59–61]. Allerdings weicht der Wellenvektor auch in dem Falle erst bei Frequenzen  $\omega \geq 0,1 \cdot \omega_P$  von der Lichtlinie ab und muss dann mit der plasmonischen Antennentheorie beschrieben werden. Die Arbeitsfrequenzen im Rahmen dieser Arbeit liegen im Bereich von  $f \approx 1 \text{ THz} \leq 0,001 \cdot \omega_P$ . Demnach können die behandelten Antennen mit einer rein klassischen, nicht-plasmonischen Theorie behandelt werden. Im Falle von Graphen kann dieser Ansatz verwendet werden. Eine Alternative dazu ist die Annahme einer Grenzfläche von zwei Dielektrika (Luft/GaAs). Das Graphen wird dann als Oberflächenladungsträgerdichte an der Grenzfläche betrachtet.

Die in diesem Kapitel behandelten Themen bilden die Grundlage der Beschreibung von den Antennen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und charakterisiert wurden. Im folgenden Kapitel wird Graphen, ein außergewöhnliches, neuartiges Material, behandelt und die Grundlagen erklärt.

## 2.3 Graphen - Grundlagen

Graphen ist ein zweidimensionales Material aus Kohlenstoffatomen, die in einer hexagonalen Bienenwabenstruktur angeordnet sind. Dieses Material besitzt außergewöhnliche elektrische, optische und mechanische Eigenschaften.

In Kapitel 2.3.1 wird ein kurzer Einblick über die Geschichte von Graphen und die fundamentale Bedeutung in der Forschung gegeben. Danach wird in Kapitel 2.3.2 die Gitterstruktur behandelt, inklusive chemischer Bindung und einer ersten Erklärung einiger herausragender Eigenschaften von Graphen. Die Bandstruktur und die einzigartige Dispersionsrelation, auf der viele der Eigenschaften basieren, werden in Kapitel 2.3.3 eingeführt. In Kapitel 2.3.4 wird die Leitfähigkeit von Graphen und ihre Grenzen erklärt, sowie einige fundamentale optische Eigenschaften. Die experimentelle Realisierung einzelner Graphenschichten und der Transfer auf ein beliebiges Substrat ist Thema des Kapitels 2.3.5. Abschließend wird erklärt welchen Einfluss das Substrat und die Umwelt auf die elektrischen Eigenschaften von Graphen haben, insbesondere auf die Lage der Fermi-Energie (Kapitel 2.3.6).

### 2.3.1 Einführung

Graphen ist ein zweidimensionales Material, bestehend aus Kohlenstoffatomen (Abb. 2.7 c). Mehrere übereinander liegende Schichten Graphen bilden Graphit (Abb. 2.7 d),

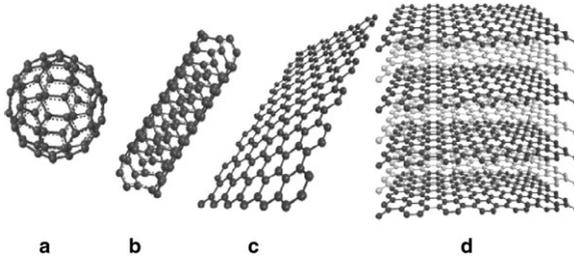


Abb. 2.7: a) Fulleren basierend auf Graphen, b) Kohlenstoffnanoröhrchen, c) Graphen. Eine einzelne Schicht aus Kohlenstoffatomen, die in einem Honigwabennmuster angeordnet sind. d) Graphit besteht aus mehreren übereinander liegenden Schichten Graphen. Die Bindung zwischen den Schichten ist nur sehr schwach im Verhältnis zur Bindung innerhalb einer Schicht [62]

ein Material das schon lange Verwendung findet, zum Beispiel in Bleistiftminen [63]. Die Bindung zwischen zwei Lagen Graphen sind verhältnismäßig schwache Van-der-Waals-Bindungen. Bei einem Bleistiftstrich werden diese Bindungen zum Beispiel gebrochen und einzelne Schichten des Graphits abgetrennt. Dahingegen sind die Bindungen innerhalb einer Lage starke  $\sigma$ -Bindungen (Abb. 2.8) [64].

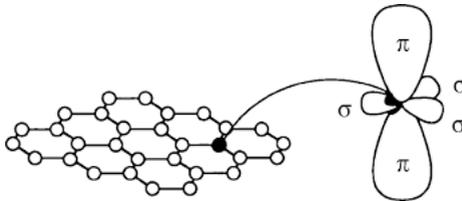


Abb. 2.8: Bindungen von Graphen. Jedes Kohlenstoffatom besitzt drei  $\sigma$ -Bindung zu jeweils einem benachbartem Kohlenstoffatom. Außerdem bilden sich noch  $\pi$ -Bindungen aus. Diese sind delokalisiert und sind maßgeblich für die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger in Graphen [65]. ©Springer Nature, 2007

Weiterhin bildet sich noch ein  $\pi$ -Bindungssystem, mit delokalisierten Elektronen, aus. Dieses ist hauptsächlich für die außergewöhnlichen Eigenschaften von Graphen verantwortlich (Kapitel 2.3.2).

Die ersten Graphen-basierten Allotrope, waren Fullereene (Abb. 2.7 a) und Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. carbon nanotubes, CNT) (Abb. 2.7 b) [66, 67] Die kugelförmigen Fullereene entstehen, indem zwischen den sechseckigen Benzolringen von Graphen immer wieder fünfeckige Strukturen liegen, die das Material zum Einroll-

len bringen. CNTs können als aufgerolltes Graphen betrachtet werden.

Die theoretische Behandlung von Graphen erfolgte bereits 1947 durch Wallace [29], der die besonderen Eigenschaften von Graphen berechnete. So bewegen sich freie Elektronen in Graphen wie relativistische Teilchen, zum Beispiel Photonen. Weiterhin besitzt Graphen eine lineare Dispersionsrelation an den K-Punkten der Brillouinzone (vgl. Kapitel 2.3.3). Dort berühren sich Leitungs- und Valenzband und Graphen besitzt demnach keine Bandlücke. Aus dieser linearen Dispersionsrelation folgt direkt, dass Elektronen in Graphen nahezu keine Masse und Elektronen und Löcher die selbe Beweglichkeit haben. Häufig wird Graphen wegen den genannten Eigenschaften auch Halbmetall genannt. [30]

Nach der theoretischen Beschreibung dauerte es fast 60 Jahre bis Graphen durch Novoselov und Geim experimentell entdeckt wurde [68].

Graphen wurde bereits vorher erzeugt, zum Beispiel bei Bleistiftstrichen. Allerdings war dieses Graphen, auch unter einem optischen Mikroskop, nicht sichtbar. Befindet sich Graphen allerdings auf Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) mit einer Dicke von 85 nm wird es selbst unter dem Mikroskop sichtbar. [69–71]

Ladungsträger mit halbzahligen Spin, die eine lineare Dispersionsrelation (Dirac-Kegel) besitzen, wie die Ladungsträger in Graphen, werden auch Dirac-Fermionen genannt. Diese besitzen Eigenschaften und Effekte, die sich stark von Ladungsträgern in Halbleitern unterscheiden, wie das Tunneln durch unendlich dicke Barrieren [72] und den anomalen ganzzahligen Quanten-Hall-Effekt [73], welche sogar bei Raumtemperatur messbar sind [74].

Einige erste Anwendungen von Graphen sind zum Beispiel Graphen-Transistoren [75] oder transparente, leitfähige und biegsame Schichten für Touchscreens [76].

### 2.3.2 Gitterstruktur

Die Gitterstruktur von Graphen ist in Abb 2.9 dargestellt. Graphen besitzt ein zweiatomiges, zweidimensionales, hexagonales Gitter. Demnach besitzt Graphen zwei Untergitter. Je eines wird gebildet von einer Sorte von Atomen (rot und blau in Abb. 2.9). Die Gittervektoren, die diese Untergitter (und Graphen) beschreiben sind gegeben durch  $a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3})$  und  $a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$ .  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  ist hierbei der Abstand zwischen zwei Atomen [64]. Drei der vier Atomorbitale von Kohlenstoff ( $2s$ ,  $2p_x$  und  $2p_y$ ) bilden 3 hybridisierte  $sp^2$  Orbitale. Jedes dieser Orbitale formt eine kovalente  $\sigma$ -Bindung (vgl. Abb 2.8) mit jeweils einem Atom des anderen Untergitters. Die Elektronen, die an diesen Bindungen beteiligt sind, sind an die beiden Atome gebunden. Das vierte Atomorbital  $p_z$  ist senkrecht zu den  $sp^2$  Orbitalen. Das dazugehörige Elektron geht eine kovalente  $\pi$ -Bindung mit allen drei Nachbarn ein [64]. Demnach sind die hier beteiligten Elektronen delokalisiert zwischen den beteiligten Atomen. Das heißt sie können nicht eindeutig einem Atom zugeordnet werden (angedeutet durch die gestrichelte Linie). Da jedoch auch die Elektronen der Nachbaratome und deren Nachbaratome usw. delokalisiert sind, sind die Elektronen, die eine  $\pi$ -Bindung eingehen über die komplette Graphenschicht delokalisiert. Es entsteht also ein Elektronensee aus delokalisierten, sehr beweglichen  $\pi$ -Elektronen. Diese Elektronen sind

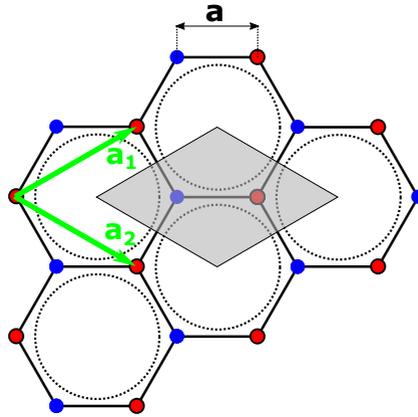


Abb. 2.9: Graphen Gitterstruktur. Graphen besitzt ein zweidimensionales hexagonales Gitter. Die primitive Einheitszelle (grau) enthält demnach 2 Atome.  $a_1$  und  $a_2$  sind die Gittervektoren und  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  ist der Abstand zwischen zwei Atomen

die Leitungselektronen in Graphen und sind verantwortlich für die hohe Beweglichkeit [64].

### 2.3.3 Bandstruktur und Dispersionsrelation

Durch Fouriertransformation können die Basisvektoren des Graphengitters und das Gitter selbst in den reziproken Raum ( $k$ -Raum, Impulsraum) überführt werden. Diese Darstellung ist nützlich, da durch das Bloch-Theorem, die Lösungen der Schrödingergleichung gitterperiodisch sein müssen. Demnach sind die Eigenschaften von Elektronen und Phononen im Gitter auch periodisch und es genügt die Eigenschaften in einem Bereich zu untersuchen, der sich periodisch im Festkörper wiederholt. Dieser Bereich ist die erste Brillouinzone (Abb. 2.10 b). Das reziproke Gitter von Graphen, ist ein hexagonales Gitter und die erste Brillouinzone ist ein regelmäßiges Sechseck [29], in der es genau zwei Atome und zwei Elektronen gibt. Die Gittervektoren sind  $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3})$  und  $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$ .

Die Dispersionsrelation eines Körpers beschreibt den Zusammenhang zwischen der Energie  $E = \hbar\omega$  und dem Impuls ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ) bzw. zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $k$  von Elektronen. Dieser Zusammenhang ist fundamental für die

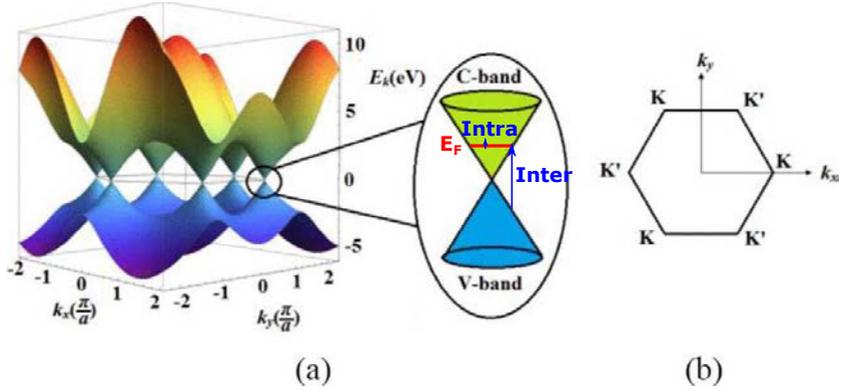


Abb. 2.10: Dispersionsrelation von Graphen. Bei den K(K')-Punkten berühren sich Valenz- und Leitungsband. An diesen Punkten kann die Dispersion linear genähert werden (Dirac-Kegel). [77] ©2014, IEEE

Beschreibung elektronischer Eigenschaften in einem Material.<sup>4</sup> Die Dispersion kann unter anderem durch das Modell nächster Nachbarn (Nearest Neighbor Model, Tight-Binding-Model) berechnet werden. Hierbei geht man davon aus, dass Elektronen immer nur von einem Atom zum nächsten Nachbaratom springen können. Bei jedem Atom besitzt das Elektron eine Bindungsenergie (On-Site Energy). Bei jedem Sprung zum nächsten Atom wird eine bestimmte Menge an Sprungenergie benötigt, die durch die Sprungkonstante (hopping parameter)  $t$  gegeben ist.

Bei Graphen ergibt sich dadurch die Dispersionsrelation:

$$E = \pm t_{\text{TB}} \sqrt{1 + 4 \cos^2(\pi k_y a) + \cos(\pi k_y a) \cdot \cos(\pi k_x \sqrt{3}a)} \quad (2.44)$$

Die Sprungkonstante ist  $t_{\text{TB}} \approx 2,8$  eV. Das Pluszeichen steht für Sprünge innerhalb des Leitungsbandes und das Minuszeichen für Sprünge innerhalb des Valenzbandes. Die Dispersionsrelation ist in Abb. 2.10 dargestellt. An den K und K' Punkten berühren sich Leitungs- und Valenzband. Die Dispersionsrelation kann an diesen Punkten linear genähert werden durch [78, 79]

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (2.45)$$

<sup>4</sup>In den meisten Materialien kann in erster Näherung von einer parabolischen Dispersion ausgegangen werden. Interessant sind das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes. Differenzierbare Extrema jeder Art können in erster Näherung parabolisch angenähert werden  $E = E_{V(L)} \pm Ck^2$ . Der Unterschied zwischen dem globalen Minimum des Leitungsbandes  $E_L$  und dem globalen Maximum des Valenzbandes  $E_V$  ist die Bandlücke  $E_G = E_L - E_V$  des Materials.

Hierbei ist  $v_F = \frac{3at}{2\hbar} \approx \frac{c_0}{300} = 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  die Fermigeschwindigkeit. Diese lineare Dispersion ist eine Besonderheit von Graphen, denn andere Materialien haben normalerweise eine parabolische Dispersion (siehe Fußnote 4). Eine lineare Dispersion ist charakteristisch für relativistische, masselose Teilchen, wie zum Beispiel Photonen. Elektronen in Graphen besitzen dabei eine Geschwindigkeit von  $v_F$ .

Unter Berücksichtigung der drei nächsten Nachbarn ergibt sich eine leicht verzerrte, aber immer noch annähernd lineare Dispersionsrelation [80]. Das Leitungs- und Valenzband berühren sich aber auch in dieser genaueren Beschreibung. Für die Betrachtungen in dieser Arbeit sind die typischen Energien niedrig genug, so dass die Näherung der linearen Dispersionsrelation genügt (Gl. 2.45).

Die K- und K'-Punkte in Graphen sind formal unabhängig voneinander. Deshalb besitzt Graphen zwei Arten von Fermionen. In der mathematischen Betrachtung führt das dazu, dass man Graphen als Material mit zwei unterschiedlichen Tälern (Minima des Leitungsbandes) oder auch als Material mit einem Pseudospin (Spin up und Spin down für jeweils ein Untergitter) betrachtet [81].

Diese Eigenschaften von Graphen führen zu interessanten neuen Effekten, wie das Tunneln durch beliebig hohe Energiebarrieren (Klein Tunneln) [82], was auch experimentell gezeigt wurde [72].

### 2.3.4 Leitfähigkeit und optische Eigenschaften

Aus der Dispersionsrelation (Gl. 2.44) können fundamentale elektrische und optische Eigenschaften bestimmt werden.

Die Leitfähigkeit von Graphen kann allgemein durch einen Intra- und einen Interbandanteil ausgedrückt werden (Abb. 2.10).

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{Intra}} + \sigma_{\text{Inter}} \quad (2.46)$$

Bei den Intra- und Interbandübergängen werden Elektronen eines Bandes in höhere freie Energiezustände des selben Bandes angeregt. Im Vergleich zu Interbandübergängen sind die dazugehörigen Energien typischerweise niedrig. Interbandübergänge beschreiben Anregungen von einem Band in einen energetisch höheren freien Zustand eines anderen Bandes. Typischerweise erfolgt diese Anregung vom Valenzband in das Leitungsband. Interbandübergänge müssen immer senkrecht erfolgen, das heißt der  $\vec{k}$ -Vektor des Elektrons bleibt erhalten.<sup>5</sup> Da außerdem nur Zustände oberhalb der Fermi-Energie  $E_F$  nicht besetzt sind, können Interbandübergänge nur bei Energien von  $E = \hbar\omega > 2|E_F|$  erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Fermi-Energie hinreichend groß ist, so dass im Bereich um 1 THz nur Intra- und Interbandübergänge auftreten. Das heißt  $E_F \gg 4 \text{ meV}$ .

---

<sup>5</sup>Da sowohl Impuls- als auch Energieerhaltung gelten, kann der Übergang nicht durch Erhaltung des  $\vec{k}$ -Vektors der Elektronen erfolgen. Allerdings ist die Änderung des Elektronenimpulses (und damit auch des  $\vec{k}$ -Vektors) viel kleiner als die Größenordnung in der Brillouinzone. Dadurch können in den Ausmaßen der Brillouinzone Bandübergänge näherungsweise als senkrecht betrachtet werden.

Die Herleitung der Leitfähigkeit kann in erster Näherung durch den Kubo Formalismus erfolgen und ergibt eine Gleichung im Analogie zum Drude-Modell [83,84]

$$\sigma_{\text{Intra}} = \frac{e^2 k_B T}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}} \cdot \left[ \frac{E_F}{k_B T} + 2 \ln \left( e^{-E_F/(k_B T)} + 1 \right) \right] \quad (2.47)$$

$$\sigma_{\text{Inter}} = \frac{ie^2}{4\pi\hbar} \ln \left( \frac{2|E_F| - (\omega + i\tau^{-1})\hbar}{2|E_F| + (\omega + i\tau^{-1})\hbar} \right) \quad (2.48)$$

Gleichung 2.47 beschreibt die Intradandleitfähigkeit und Gleichung 2.48 die Interbandleitfähigkeit mit der Annahme  $k_B T \ll |E_F|$  [85]. Unter dieser Annahme ist die Interbandleitfähigkeit vernachlässigbar und die, in dieser Arbeit relevante Intradandleitfähigkeit vereinfacht sich zu [86]

$$\sigma_{\text{Intra}} = \frac{e^2 E_F}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i\tau^{-1}} = \sigma \quad (2.49)$$

Im Rahmen dieser Arbeit genügt dieser Ausdruck für die Leitfähigkeit von Graphen und deshalb gilt hier  $\sigma = \sigma_{\text{Intra}}$ , außer es wird explizit erwähnt.

Eine genauere Berechnung der Leitfähigkeit von Graphen basiert auf der „random phase approximation“ (RPA). Diese basiert auf dem Hartree-Fock Modell, das die Elektron-Elektron Wechselwirkung in Materialien beschreibt. Allerdings ist die resultierende Gleichung im Allgemeinen nicht lösbar, wodurch Vereinfachungen und Annahmen nötig werden. Eine Möglichkeit ist der Lindhardsche Ansatz, der auch RPA genannt wird [87]. In diesem Fall wird angenommen, dass die induzierte Ladung  $\rho^{\text{ind}}$  in einem Material maximal linear abhängig vom Gesamtpotential der positiven Ladung der Atomrümpfe und der negativen Ladung der Elektronengaswolke  $\phi(\vec{k})$  in einem Material ist. Das heißt:  $\rho^{\text{ind}}(\vec{k}) = \chi(\vec{k}) \cdot \phi(\vec{k})$  Demnach wird in diesem Ansatz die Suszeptibilität  $\chi(\vec{k})$  berechnet. Über die Schrödingergleichung lässt sich dann ein Zusammenhang zwischen  $\rho^{\text{ind}}$  und  $\phi(\vec{k})$  berechnen, der  $\chi(\vec{k})$  entspricht. [88]

In dem, in dieser Arbeit betrachteten Frequenzbereich, kann das vereinfachte Modell auf Basis des Kubo-Formalismus (Gl. 2.49) verwendet werden, da die Unterschiede vernachlässigbar sind [86].

Die Zyklotronmasse  $m_Z$  von Graphen lässt sich durch folgende Gleichung berechnen [73, 89]:

$$m_Z = \frac{|\vec{p}|}{v_g} \stackrel{v_g=v_F}{=} \frac{\hbar k}{v_F} = \frac{\hbar k v_F}{v_F^2} \stackrel{\text{Gl. 2.45}}{=} \frac{E_F}{v_F^2} \quad (2.50)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lassen sich weitere elektronische Größen analytisch ausdrücken. Demnach ist die Beweglichkeit  $\mu$  in Graphen [90]

$$\mu = \frac{e\tau}{m_Z} = \frac{ev_F^2\tau}{E_F} \quad (2.51)$$

Die Beweglichkeit von Elektronen in Graphen ist außergewöhnlich hoch und die höchste bisher gemessene Beweglichkeit in einem Material. Die Beweglichkeit liegt selbst bei Raumtemperatur in der Größenordnung von  $\mu = 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [91, 92], was drei Größenordnungen über der Beweglichkeit von Metallen liegt. Auch Halbleiter mit einer hohen Beweglichkeit besitzen eine Beweglichkeit, die eine Größenordnung unter der von Graphen liegt. Durch Verringerung der Temperatur auf  $T < 2\text{K}$  ist es möglich, die Beweglichkeit noch weiter zu erhöhen. In [93] wurde eine Beweglichkeit von  $\mu = 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ein ballistischer Transport über  $28 \mu\text{m}$ , bei  $T = 1.8\text{K}$  berichtet. Neben der hohen Beweglichkeit zeichnet sich Graphen dadurch aus, Stromdichten von bis zu  $10^9 \text{ A/cm}^2$  zu führen [94]

Die bisher betrachteten Gleichungen und Relationen können auch durch die Ladungsträgerdichte  $n$  dargestellt werden. Der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte  $n$  und dem Betrag des Wellenvektors  $k$  lautet [95]

$$k = \sqrt{\pi n} \quad (2.52)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich auch die spezifische Leitfähigkeit (Gl. 2.49) durch die Ladungsträgerdichte  $n$  ausdrücken

$$\sigma = \frac{ie^2 v_F \sqrt{n}}{\sqrt{\pi} \left( \omega + \frac{i}{\tau} \right)} \quad (2.53)$$

Interessanterweise besitzt Graphen eine minimale spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{\min}$  auch wenn  $E_F = 0$  und damit  $n = 0$ . Es sind nach klassischer Ansicht also keine Ladungsträger vorhanden, die zum Ladungstransport beitragen können. Mit der relativistischen Betrachtung, ergibt sich allerdings eine minimale spezifische Leitfähigkeit von  $\sigma_{\min} = \frac{4e^2}{h}$  für Elektronen und Löcher [96]. Theoretische Betrachtungen zeigten, dass die minimale spezifische Leitfähigkeit von Graphen  $\sigma_{\min} = \frac{4e^2}{\pi h}$  [97] ist. Der Widerspruch von Theorie und Experiment wurde auch das „Mysterium des fehlenden Pi“ genannt. In [98] wurde gezeigt, dass die beiden minimalen spezifischen Leitfähigkeiten zwei unterschiedlichen Transportregimen zuzuordnen sind. Der experimentell bestimmte Wert entspricht dabei diffusem Transport wohingegen der theoretische Wert ballistischem Transport entspricht. Dabei ist bei ballistischem Transport die spezifische Leitfähigkeit abhängig von der Geometrie des Graphens.

In idealem Graphen lässt sich zeigen, dass folgende Beziehung gilt [99]:

$$\frac{\hbar}{\tau} \propto n_i \frac{1}{E_F} \int_0^{2\pi} d\varphi' \underbrace{\cos^2 \left( \frac{\varphi'}{2} \right) (1 - \cos \varphi')}_{\text{Streugewicht}} \quad (2.54)$$

Hierbei ist  $n_i$  die Störstellendichte in Graphen und  $\varphi'$  der Streuwinkel des Elektrons. Hierbei ist zu beachten, dass die Relaxationszeit  $\tau$  direkt proportional zur Fermi-Energie  $E_F$  ist. Daraus folgt mit Gl. 2.51, dass die Beweglichkeit  $\mu$  in Graphen

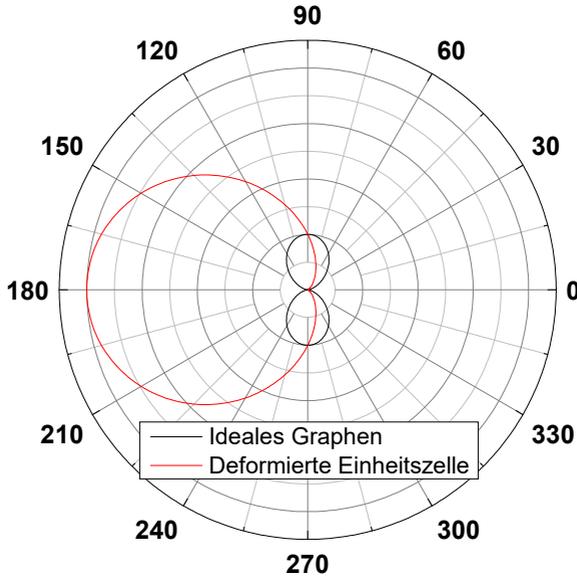


Abb. 2.11: Streugewicht. schwarz: ideales Graphen mit hexagonaler Einheitszelle. Die Rückstreuung von Elektronen in Graphen ist verboten. Dies resultiert in einer sehr hohen Beweglichkeit. Durch Störstellen oder Verunreinigungen kann die Einheitszelle deformiert werden (rot). Dies ermöglicht Streuung innerhalb eines  $K(K')$ -Punktes und Rückstreuung wird möglich. Dieser Streuprozess dominiert die anderen Streuprozesse. [99]

konstant ist. Ein weiterer interessanter Aspekt ist das Streugewicht. Die Rückstreuung von Elektronen ist auf Grund der besonderen Bandstruktur und der Entartung der beiden Untergitter unterdrückt (Abb. 2.11, schwarz). Die Unterdrückung der Rückstreuung resultiert in einer sehr hohen Beweglichkeit von Ladungsträgern in Graphen, selbst bei Raumtemperatur. Diese ist im Bereich von  $T=5-500$  K limitiert durch longitudinal akustische (LA)-Phononen. Andere Streumechanismen sind im Verhältnis dazu zu schwach, oder liegen bei charakteristischen Energien, die im Vergleich zur Temperatur viel höher sind [100]. Bei idealem Graphen ist die Intravalley-Streuung (Streuung innerhalb eines Dirac-Kegels) verboten. Es kann nur von einem Untergitter in das andere Untergitter gestreut werden. Durch atomare Defekte oder Unebenheiten des Substrats kann allerdings die Einheitszelle verzerrt werden. Bei einer verzerrten Einheitszelle, ist die Intravalley Streuung nicht mehr verboten und do-

miniert alle anderen Streuprozesse [101]. Formell wird im Streugewicht (Gl. 2.54) der  $\cos^2$ -Term durch einen  $\sin^2$ -Term ersetzt. Es ergibt sich die rote Kurve in Abb. 2.11. Demnach ist die Rückstreuung erlaubt und die Beweglichkeit von Graphen wird deutlich verschlechtert. In diesem Fall werden die elektrischen Eigenschaften von Graphen dominiert durch Streuung an geladenen Störstellen [102].

Da die elektrischen Eigenschaften von Graphen sehr sensitiv gegenüber Verzerrungen auf der Nanometerskala sind, ist es wichtig Graphen möglichst flach zu halten. Demnach ist es auch von sehr hoher Bedeutung, auf welchem Substrat Graphen platziert wird [103, 104]

Die Leitfähigkeit hängt direkt mit den optischen Eigenschaften von Graphen zusammen. Interessanterweise ist im infraroten bis sichtbaren Wellenlängenbereich die Absorption nicht frequenzabhängig und lässt sich nur durch Naturkonstanten ausdrücken [31]. Die Absorption erfolgt in diesem Bereich durch Interbandübergänge. Im Gegensatz zu Graphen ergibt sich bei Halbleitern, wie GaAs, eine Absorption, die mit steigender Frequenz zunimmt [105]. Die konstante Absorption von Graphen lässt sich phänomenologisch durch die lineare Dispersionsrelation beschreiben. Da bei allen Absorptionsenergien bei Interbandübergängen sowohl im Leitungsband, als auch im Valenzband die selbe Zustandsdichte herrscht, ist die Absorption unabhängig von  $E_F$  und damit frequenzunabhängig.

Bei der mathematischen Betrachtungen wird angenommen, dass die Fermi-Energie bei  $E_F = 0$  eV liegt. Diese Näherung ist gültig, da nur Interbandübergänge betrachtet werden. Demnach muss die Fermi-Energie im Bereich von  $|E_F| < \frac{\hbar\omega}{2}$  liegen, da sonst entweder keine freien Zustände oder keine Ladungsträger für die Absorption zur Verfügung ständen. Weiterhin ist deshalb auch  $E_F \ll \hbar\omega$ , weshalb die Näherung  $E_F \approx 0$  eV zulässig ist. In diesem Bereich erhält man für die Leitfähigkeit einen konstanten Wert:  $\sigma_0 = \frac{e^2}{4\hbar}$ . [106] Nach den Fresnel-Formeln mit der Näherung für dünne Schichten ist die Transmission  $T'$  gegeben durch: [31, 106].

$$T' = \left| 1 + \frac{Z_0 \sigma_0}{2} \right|^{-2} \approx 1 - Z_0 \sigma_0 = 1 - \pi\alpha \approx 97,7\% \quad (2.55)$$

Hierbei ist  $Z_0$  der Wellenwiderstand des Vakuums mit der Feinstrukturkonstante  $\alpha \approx \frac{1}{137}$ . Erstmals gemessen wurde diese Eigenschaften von Nair et al [18]. Für die Transmission bei niedrigeren Frequenzen, wie zum Beispiel im THz-Bereich, muss in Formel 2.55  $\sigma_0$  durch die Intradbandleitfähigkeit (Gl. 2.49) ersetzt werden und kann in diesem Bereich auch deutlich geringer als 97,7% sein. [107]. Demnach ist die Absorption bei Interbandübergängen konstant bei 2,3%, kann aber deutlich ansteigen, sobald Intradbandübergänge zur Absorption beitragen.

### 2.3.5 Wachstum und Transfer

Die Entdeckung von Graphen von Novoselov und Geim [30] erfolgte durch ein Stück Graphit unter Zuhilfenahme eines Klebestreifens. Das Graphit befand sich auf einem Klebestreifen und ein zweiter Streifen wurde darauf geklebt und wieder abgezogen.

Dabei wurden mehrere Schichten Graphen vom Graphit abgezogen. Dieser Prozess wurde mehrmals wiederholt, bis einlagiges Graphen detektiert werden konnte. Da dieser Prozess nicht industriell skalierbar, nicht automatisierbar ist und sich dadurch keine großflächigen Schichten herstellen lassen, wurde nach alternativen Herstellungsmöglichkeiten. Eine Übersicht über Graphen-Herstellungsmethoden ist zum Beispiel in [108] gegeben.

Im Folgenden wird eine Übersicht über relevante Wachstumsprozesse gegeben.

Zum ersten Mal wurde Graphen mittels mechanischer Exfoliation hergestellt [30]. Hierbei werden, wie zuvor beschrieben, Graphenschichten von Graphit (HOPG; engl: highly-oriented pyrolytic graphite) mittels Klebestreifen abgeschält. Alternativ kann auch HOPG an die Oberfläche eines Photolackes (Polymethylmethacrylat; PMMA) eingebackten werden. Daraufhin werden mittels eines Klebestreifens Graphenschichten abgeschält, bis einige Flocken einlagiges Graphen übrig bleiben [30]. Graphen, das mit mechanischer Exfoliation hergestellt wurde besitzt grundsätzlich exzellente elektrische und strukturelle Eigenschaften. Allerdings können dabei nur geringe Mengen Graphen hergestellt werden [108]. Außerdem ist dieser Prozess nicht industriell skalierbar und der Transfer muss mittels Nasschemie erfolgen, was die Graphenqualität verschlechtert [109].

Eine sehr interessante Möglichkeit für die Halbleiterindustrie Graphen herzustellen, ist die thermische Dekomposition von Siliziumcarbid (SiC). Da dieser Prozess bereits auf Kohlenstoff basiert ist kein Graphentransfer nötig, um Strukturen oder Bauteile herzustellen [110]. Durch Erhitzung desorbieren die Siliziumatome und die verbleibenden Kohlenstoffatome ordnen sich zu einer Graphenschicht [111–113]. Da die  $p_z$ -Orbitale der Graphenschicht Bindungen mit den darunterliegenden Siliziumatomen eingehen, entsteht zunächst eine isolierende Schicht [114]. Danach entstehen darüber n-dotierte Graphenschichten [115]. Die isolierende Graphenschicht kann allerdings durch Erhitzung in nicht-isolierendes Graphen überführt werden [116]. Bei diesen Verfahren können große Flächen hochorientiertes Graphen entstehen, da die Struktur von Graphen stark von der Oberfläche des sehr teuren SiC abhängig ist [111, 112]. Allerdings wurden bei diesem Verfahren keine Beweglichkeiten gemessen, die mit exfolierten oder CVD gewachsenem Graphen vergleichbar waren. Gemessene Werte der Beweglichkeit liegen bei  $\mu = 5000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei Ladungsträgerdichten von  $n = 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [117]

Weiterhin kann Graphen auch durch das Abrollen von Nanoröhrchen (CNTs) hergestellt werden [118]. Hierbei ist die Größe des Graphens allerdings begrenzt durch den Umfang der CNTs.

Das Graphen, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wurde mittels CVD hergestellt. Mit dieser Methode kann hochqualitatives, großflächiges und einlagiges Graphen hergestellt werden [110].

Um Graphen mittels CVD zu wachsen, werden ein kohlenstoffhaltiger Reaktant und ein geeignetes Substrat benötigt [119]. Ein exzellentes Substrat zur Herstellung von Monolagen-Graphen ist Kupfer [120]. Durch Zuführung durch Energie, zum Beispiel durch Licht oder Hitze, wird eine Reaktion entweder direkt im Reaktanten oder an der Oberfläche des Substrats hervorgerufen. Das Substrat dient hierbei auch als Ka-

talysator für die Reaktion. Findet der Wachstumsprozess an der Oberfläche statt, so wird vorzugsweise einlagiges Graphen gewachsen. Im Vergleich zu anderen Substraten, wie Nickel, ist Kohlenstoff nur sehr schlecht in Kupfer löslich (0,001 atom% bei 1000°C im Vergleich zu 1,3 atom% bei 1000°C in Nickel) [115]. Deshalb findet der Wachstumsprozess nur an der Oberfläche von Kupfer statt.

Der Vorgang des CVD-Graphenwachstums auf Kupfer mit Hilfe von Methan, das im Zuge dieser Arbeit als Reaktant verwendet wurde, ist ein sechsstufiger Prozess [121].

- 1) Kupfer wird Methan und Wasserstoff ausgesetzt.
- 2) Methan bildet Kohlenwasserstoff-Moleküle ( $C_xH_y$ ) auf der Oberfläche.
- 3) Basierend auf den Prozessparametern, ist die Kupferoberfläche entweder untersättigt, gesättigt oder übersättigt mit  $C_xH_y$  Molekülen.
- 4) Es bilden sich  $C_xH_y$ -Cluster als Folge von Übersättigung.
- 5) Die Cluster wachsen und formen Grapheninseln.
- 6) Bei geeigneten Prozessparametern wird das komplette Kupfer mit Graphen benetzt.

Bei untersättigter Kupferoberfläche bildet sich kein Graphen. Ist die Oberfläche gesättigt, bilden sich Grapheninseln, bis der verfügbare Kohlenstoff aufgebraucht ist. Die komplette Oberfläche wird bei Übersättigung der Kupferoberfläche mit Graphen benetzt. In diesem Fall wachsen die Inseln so lange, bis sich benachbarte Inseln berühren.

Nachdem die Oberfläche mit einlagigem Graphen benetzt ist, stoppt der Prozess. Dies ist bekannt als „selbstlimitierender“ Effekt und wurde zum Beispiel bei Kupfer [119] und Ir(111) [122] festgestellt. Im Gegensatz dazu kann die Reaktion bei Nickel noch weitergeführt werden, da die Kohlenstoffatome, die in das Substrat eingedrungen sind, beim Abkühlen an die Oberfläche dringen. So entsteht meist mehrlagiges Graphen. Als Reaktant können sowohl feste (Campher [123], PMMA [124]), flüssige (Benzol [125, 126], Methanol [127], Ethanol [128]) als auch gasförmige (Methan [129], Acetylene [130]) Stoffe verwendet. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Methan als Reaktant verwendet.

Bei der Herstellung von Graphen auf diesem Weg, wird kein homogenes Graphen hergestellt, das in der selben Orientierung über das Substrat verteilt ist. Anstatt dessen entstehen verschiedene Bereiche (Domänen) in denen die Kohlenstoffatome geordnet sind, die allerdings verdreht sind zu anderen Domänen [131, 132]. Diese Domänen entstehen durch das polykristalline Kupfer. Verschiedene Domänen treffen sich an den Domänengrenzen, wo bevorzugt Strukturen aus Pentagonen und Heptagonen gebildet werden um die Nichtübereinstimmung der Orientierung der Kohlenstoffatome auszugleichen [131]. Diese Grenzen beeinflussen die mechanischen Eigenschaften von Graphen [131]. Nach Huang et al. [131] sind diese allerdings keine Widerstände für den elektrischen Transport, trotzdem verbessern aber größere Domänen die Beweglichkeit merklich [121]. Durch CVD bei niedrigen Drücken konnten mittlerweile Graphendomänen mit einer Größe von bis zu 0,5 mm hergestellt werden [133].

Nach dem Wachstum auf Kupfer muss das Graphen noch auf das gewünschte Sub-

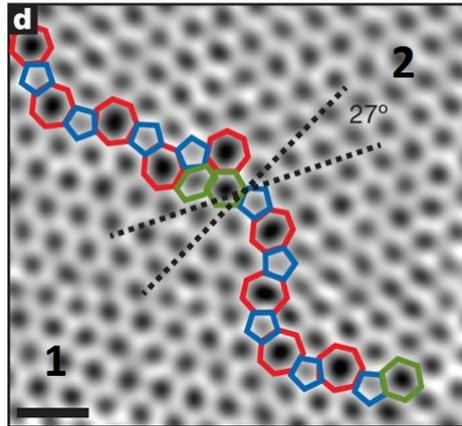


Abb. 2.12: Domänengrenze. Zwei Graphendomänen (1 und 2), die um  $27^\circ$  gegeneinander verdreht sind, bilden an der Grenzfläche eine Domänengrenze. An dieser Grenze bilden sich bevorzugt Pentagone (blau) und Heptagone (rot) [131]. ©Springer Nature 2011

strat transferiert werden. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Eine Möglichkeit, die auch in dieser Arbeit angewandt wurde, ist das Ätzen des Kupfersubstrats. Dafür wird zunächst eine Schutzschicht (PMMA) auf das Graphen aufgetragen. Diese Schutzschicht dient als Stabilisator, damit sich das Graphen nicht aufrüllt nachdem das Kupfersubstrat geätzt wurde. Daraufhin wird das Kupfer geätzt, so dass das Graphen und PMMA in der Ätzlösung schwimmt. Mögliche Ätzlösungen sind  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  [108] oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [76]. Ist das Kupfer weggeätzt schwimmt das Graphen auf PMMA in der Lösung und kann mit dem Substrat herausgefischt werden. Danach wird das PMMA durch Aceton entfernt, wodurch Graphen immer n-dotiert wird [108]. Außerdem bleiben bei diesem Prozess immer PMMA Rückstände [134–136] und auch Cu-Rückstände [137] auf Graphen, welche die elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen [103]. Wird anstatt Aceton Essigsäure verwendet, so ist es möglich, dass keine PMMA Rückstände auf Graphen bleiben [138].

Ein weiterer Prozess bei dem kein PMMA benötigt wird, wurde von Bae et al. beschrieben. [76]. In dieser Veröffentlichung wurde Graphen auf eine rechteckige Folie mit einer Diagonalen von 30 Zoll transferiert. Im Prinzip ist dieser Prozess beliebig skalierbar. Der Transfer erfolgt hierbei in mehreren Schritten. Zunächst wird eine thermische Klebefolie auf die Kupferfolie geklebt. Danach wird das Kupfer weggeätzt und das Graphen bleibt auf der Klebefolie zurück. Diese kann dann auf ein beliebiges Substrat geklebt werden. Durch Erhitzen ist es dann möglich die Klebefolie zu entfernen und es bleibt nur noch das Substrat mit Graphen übrig. Allerdings sind

die typischen Beweglichkeiten bei  $\mu = 5100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und damit weit unter denen von exfolierten Graphen ( $\mu \approx 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ) bei Raumtemperatur. Eine weitere Möglichkeit Graphen zu transferieren ist die elektrochemische Delamination (Abb. 2.13). Hierbei wird das Kupfer mit Graphen und PMMA in eine wässrige

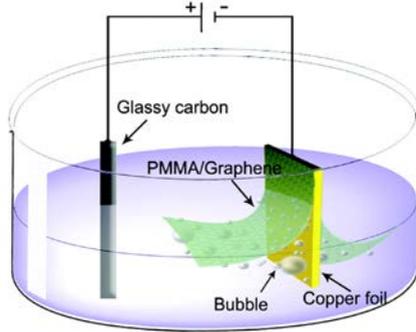


Abb. 2.13: Elektrochemische Delamination. Kupfer/Graphene/PMMA wird in eine Lösung aus NaOH gegeben und eine Spannung angelegt. Die Kathode ist dabei das Kupfer mit Graphen und PMMA und die Kohlenstoff Anode befindet sich in der Lösung. Beim chemischen Prozess entstehen  $\text{H}_2$  Bläschen an der Kupferoberfläche, die das Graphen langsam ablösen [139]. ©2011 American Chemical Society

Lösung aus zum Beispiel  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gegeben [139]. Daraufhin wird eine Spannung angelegt, wobei die Kupferfolie als Kathode dient. Die Anode ist aus Kohlenstoff und befindet sich in der Lösung. Bei der, durch die Spannung ausgelöste, chemische Reaktion entstehen Bläschen aus Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), die das Graphen von der Außenseite des Substrats zur Mitte vom Kupfer abheben. Weiterhin wird das Kupfer an der Oberfläche oxidiert, was die Bindung zwischen Graphen und Kupfer reduziert [103]. Nach der Ablösung der Graphen/PMMA Schicht kann das Graphen mit dem gewünschten Substrat herausgefischt und das PMMA mit Aceton entfernt werden. Allerdings sind auch bei diesem Verfahren die typischen Beweglichkeiten ( $\mu \approx 4000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ) nicht im Bereich von exfoliertem Graphen [139]. Bei Verwendung von Pt als Substrat und NaOH als Lösung kann die Beweglichkeit auf  $\mu \approx 7100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  erhöht werden [140]. Ähnlich dem Rolle-zu-Rolle Prozess aus [76] kann ein solcher Prozess auch durch elektrochemische Delamination durchgeführt werden [141]. Allerdings sind auch hier die elektrischen Eigenschaften schlechter als bei exfoliertem Graphen. Wie in [109] gezeigt wurde, trägt jede Anwendung von Nasschemie an freiliegendem Graphen dazu bei, dass die elektrischen Eigenschaften verschlechtert werden. Eine Alternative dazu ist der Trockentransfer mit Hilfe von hexagonalen Bor-Nitrid

(hBN) [109] (Abb. 2.14). Bei diesem Prozess wird Graphen verwendet, das mittels

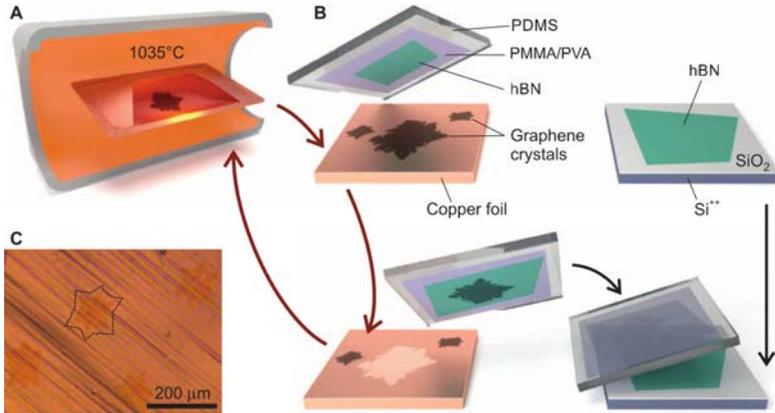


Abb. 2.14: Trockentransfer mit hBN. A) Graphen wird mittels CVD Verfahren auf Kupfer gewachsen. B) Ein Stempel aus PDMS/PMMA/PVA und hBN werden auf eine Graphenflöcke gedrückt. Nach Anwendung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur kann der Stempel wieder abgezogen werden und das Graphen haftet am hBN. Daraufhin kann der Graphen/hBN Stapel auf ein beliebiges Substrat platziert werden. Das Graphen ist jetzt geschützt und das PMMA und PVA kann nasschemisch durch Aceton und Wasser entfernt werden. c) Graphenflöcken auf Kupfer [109] ©Science 2015

CVD auf Kupfer gewachsen wurde (2.14 a). Zum Transfer wird eine Flöcke aus hBN benötigt. Diese wurde mittels mechanischer Exfoliation auf eine Dicke von  $\leq 100$  nm reduziert. Als Substrat zur Exfoliation wurde ein Stapel aus Polyvinylalkohol (PVA) und PMMA verwendet [109]. Unter dem optischen Mikroskop wird dann eine geeignete Flöcke hBN ausgewählt. Hierbei sollte diese eine möglichst glatte Oberfläche besitzen, was unter dem optischen Mikroskop sehr gut an der Änderung des (bläulichen) Farbverlaufs zu erkennen ist. Das Stück mit der geeigneten hBN Flöcke wird daraufhin ausgeschnitten und auf ein Polydimethylsiloxan-(PDMS) Stempel platziert. Insgesamt entsteht so eine mehrlagige Struktur aus PDMS/PVA/PMMA/hBN. Dieser Stapel wird dann in mechanischen Kontakt mit dem Graphen auf Kupfer gebracht (Abb. 2.14 B). Die van-der -Waals Bindung von Graphen zu Kupfer ist sehr schwach (33 meV pro Kohlenstoffatom [142]), vergleichbar mit den Bindungen zwischen zwei Graphenschichten in Graphit (25 meV zwischen zwei Graphenschichten [143]). Weiterhin wird das Kupfer vorher längere Zeit in einer sauerstoffreiche Atmosphäre gelagert, wodurch das Kupfer unter dem Graphen oxidiert [144]. Dies verringert die Bindung zum Kupfersubstrat weiter.

Der Stempel mit hBN wird nun auf das Substrat gepresst und erhitzt. Dank der van-der-Waals Wechselwirkung zwischen hBN und Graphen kann der Stempel mit hBN und Graphen darunter einfach abgezogen werden und auf ein beliebiges Substrat transferiert werden (zum Beispiel eine weitere hBN Flocke). Daraufhin kann der PDMS Stempel abgezogen und das PVA/PMMA können in Wasser und Aceton gelöst werden. Da diese nasschemischen Schritte erst angewandt werden, wenn das Graphen abgeschirmt ist, ist das Graphen vor der nasschemischen Anwendung von Aceton geschützt. Mit diesem Prozess konnten auch bei Raumtemperaturen Beweglichkeiten von  $\mu > 7 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [103, 109] gemessen werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Transfer einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Graphen hat. Durch Verwendung von hBN und Vermeidung von Nasschemie können die elektrischen Eigenschaften von Graphen stark verbessert werden.

### 2.3.6 Dotierung und Umwelteinflüsse

Die elektrischen Eigenschaften von Graphen werden maßgeblich durch die Qualität des Materials bestimmt. Wie bereits im vorherigen Kapitel 2.3.5 beschrieben, haben der Wachstumsprozess und vor allem die Vermeidung nasschemischer Prozesse einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität. Als Parameter zur Quantifizierung der Graphenqualität wird im Rahmen dieser Arbeit meist die Beweglichkeit  $\mu$  gewählt.<sup>6</sup> Um Graphen Ladungsträger hinzuzufügen gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das elektrostatische Gaten.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit werden oftmals Hallmessungen an sogenannten Hallbar-Strukturen durchgeführt [30] (Abb. 2.15 a)). Hierbei wird ein Magnetfeld von typischerweise mehreren Tesla (bei kryogenen Temperaturen) angelegt. Das Graphen befindet sich hierbei auf einem dielektrischen Substrat ( $\text{SiO}_2$ ). Darunter befindet sich eine Elektrode (aus Metall oder einem dotierten Halbleiter) an dem eine Spannung angelegt wird. Durch diese Spannung verschiebt sich die Fermi-Energie und die Ladungsträgeranzahl ändert sich - das Graphen wird elektrostatisch dotiert (Abb. 2.15 a)). Ist die Fermi-Energie über dem Diracpunkt erfolgt die Stromleitung durch Elektronen, unter dem Diracpunkt durch Löcher. Neben einen Rückseitenkontakt kann Graphen auch durch eine Elektrode an der Oberseite, die durch einen Isolator von Graphen getrennt ist, elektrostatisch dotiert werden. Das ist die typische Schaltung von Graphen Feldeffekttransistoren (GFET) [75].

Eine weitere Möglichkeit Graphen zu dotieren ist die chemische Dotierung. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen kann Graphen dotiert werden, in dem einzelne Kohlenstoffatome durch andere Atome (z.B. Bor oder Stickstoff) ersetzt werden. Werden Kohlenstoffatome durch Bor ersetzt, so stehen weniger Elektronen zur Verfügung, die Fermi-Energie wird zu niedrigeren Energien verschoben. Ist die Fermi-Energie unterhalb des Diracpunktes (negativ), erfolgt die Stromleitung durch Löcher

---

<sup>6</sup>Je nach Anwendungsfall und Betrachtung ist die Beweglichkeit ein mehr oder weniger guter Parameter. Zum Beispiel leitet Graphen mit sehr hoher Beweglichkeit nahezu keinen Strom, wenn sich die Fermi-Energie nahe dem Diracpunkt befindet

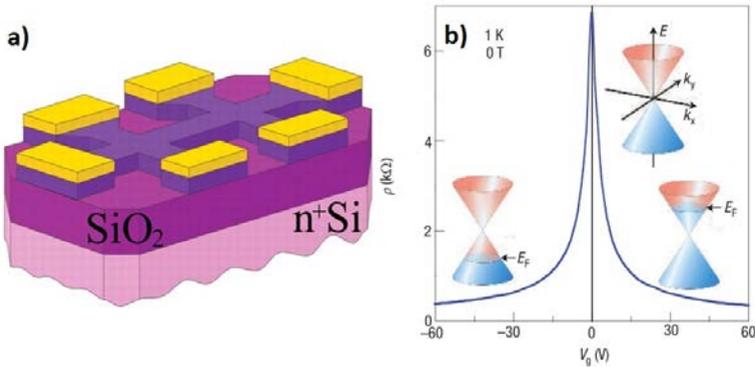


Abb. 2.15: a) Typische Hallbarstruktur. Hierbei kann sowohl der Hallwiderstand, als auch der Längswiderstand in einer 4-Punkt-Struktur gemessen werden. Über das n+ dotierte Rückseitengate wird eine Spannung angelegt, die das Graphen (dunkel-lila) dotiert. b) Längswiderstand als Funktion der Rückseitenspannung. Der Diracpunkt befindet sich bei  $V_G \approx 0V$ . Hier gibt es nur sehr wenige Ladungsträger und der Widerstand ist demnach sehr hoch. Bei höheren Spannung wird Graphen immer leitfähiger, da Elektronen die Stromleitung übernehmen. Bei niedrigeren Spannungen übernehmen dies die Löcher. a) [30] ©Science 2004 b) [96] ©Springer Nature 2007

- das Graphen ist p-dotiert [145]. Durch Dotierung mit Stickstoff stehen mehr Elektronen zur Verfügung, die Fermi-Energie wird zu höheren Energien verschoben und die Stromleitung erfolgt durch Elektronen - das Graphen ist n-dotiert [146]. Bor und Stickstoff bieten sich als Dotierstoffe an, da diese Elemente im Periodensystem direkt neben Kohlenstoff liegen und demnach deren Atomradius sehr ähnlich ist [145,146]. Es ist aber auch die Dotierung von Graphen mit anderen Materialien möglich (Schwefel, Phosphor, Selen, Sauerstoff, Silizium, Iod und einige Metalle) [145].

Eine zweite Möglichkeit Graphen zu dotieren ist die Wahl des Materials das sich unter (Substrat) und über (Superstrat) von Graphen befindet. Wie bereits im vorherigen Kapitel 2.3.5 gezeigt, wird Graphen durch eine PMMA-Schicht immer n-dotiert [108]. Die Feuchtigkeit in der Luft dagegen sorgt für eine signifikante p-Dotierung [147]. Auch durch Metallkontakte kann Graphen dotiert werden. Diese sind unweigerlich nötig um die herausragenden elektrischen Eigenschaften von Graphen zu nutzen. Je nach Art des Metalls kann Graphen entweder n-dotiert oder p-dotiert werden. [142] Dieser Einfluss ist so stark, dass sogar die Dotierung durch einzelne Moleküle detektiert werden kann [148].

Insgesamt werden die elektrischen Eigenschaften und die Beweglichkeit von Graphen sehr stark durch die Wahl des Substrats beeinflusst [149]. Bei den meisten Substraten

werden diese Eigenschaften deutlich verschlechtert [150]. Ein Material, das allerdings die elektrischen Eigenschaften sogar verbessert ist hBN. Dieses Material ist ein Isomorph von Graphen mit einer Bandlücke von 6 eV und damit ein Isolator [115]. Da sowohl Bor als auch Stickstoff ähnliche Atomradien haben wie Kohlenstoff ist die Verspannung an der Grenzfläche sehr gering. Graphen, eingebettet in hBN als Substrat und Superstrat, zeigt eine erhöhte Beweglichkeit und reduzierte Dotierung [151]. Das führt allerdings dazu, dass die Leitfähigkeit von einer hBN/Graphen/hBN Heterostruktur prinzipiell sehr gering ist, da die Fermi-Energie nahe dem Diracpunkt ist und deshalb nahezu keine Ladungsträger zur Verfügung stehen. Zum Abschluss dieses Abschnitts soll der Einfluss des Substrats noch einmal verdeutlicht werden, indem die maximale Beweglichkeit von Graphen auf verschiedenen Substraten dargestellt wird. Superstrat war immer hBN und gemessen wurde bei Raumtemperatur. Die Daten basieren auf den Messungen von Banszerus et al. [103] und der Relation zwischen maximaler Beweglichkeit und Breite des 2D Peaks im Raman Spektrum  $\Gamma_{2D}$  von Couto et al. [101].<sup>7</sup> Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Beweglichkeit durch die Wahl des Substrates um mehrere Größenordnungen verändert. hBN ist dabei das Substrat, auf dem Graphen die beste Beweglichkeit hat. Bei SU-8 (oder allgemein Fotolacken, wie PMMA) als Substrat ist diese am geringsten.

Material	$\Gamma_{2D}$ [cm <sup>-1</sup> ]	max. Beweglichkeit $\mu$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$
hBN	18,2	$> 10^5$
SiO <sub>2</sub>	23,7	15900
Luft	24.5	13000
Silizium	26.9	8450
SU-8	33.6	4270

Tab. 2.2: Vergleich der maximalen Beweglichkeiten von Graphen auf verschiedenen Substraten mit hBN als Superstrat

## 2.4 Graphen-Plasmonik

Neben Metallen unterstützt auch Graphen, das sich zwischen zwei Dielektrika befindet, die Propagation von Plasmonen. Dies bietet eine besondere Möglichkeit zwei interessante Felder zu kombinieren und die daraus entstehenden, neuartigen Eigenschaften zu erkunden und zu messen. Im folgenden Kapitel (Kap. 2.4.1) werden

---

<sup>7</sup>Die verwendete, abgelesene Formel aus Graph 5a) in [101] lautet:

$$\mu^{-1} = 1,73 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Vs}}{\text{cm}} \cdot \Gamma_{2D} - 3,47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Vs}}{\text{cm}^2}$$

zunächst allgemein Plasmonen an einer ausgedehnten (unendlich großen) Graphenschicht untersucht. Danach werden die Besonderheiten von Graphenplasmonen gegenüber Plasmonen an einer Metall-Dielektrikum Grenzfläche dargelegt (Kap. 2.4.2). Die unterschiedlichen Streumechanismen werden daraufhin in Kapitel 2.4.3 beschrieben. Im Allgemeinen lassen sich Plasmonen an ausgedehnten Flächen nicht durch direkte Lichteinstrahlung anregen. Dennoch gibt es Mechanismen zur Anregung, von denen einige Möglichkeiten in Kapitel 2.4.4 gezeigt werden.

### 2.4.1 Allgemeine Grundlagen

Für Anwendungen im Terahertz- und mittleren Infrarotbereich sind Metall-Dielektrikum Strukturen ungeeignet, da die Verluste steigen und die Konzentration der Felder an der Grenzfläche abnimmt [152]. Im Gegensatz dazu liegen die intrinsischen Plasmonen von Graphen bereits im Terahertz-Bereich [86].

Die theoretische Beschreibung von Graphen-Plasmonen erfolgt ebenfalls durch die Maxwell-Gleichungen (Gl. 2.12, 2.13, 2.14, 2.15) und den Randbedingungen an Grenzflächen (Gl. 2.8, 2.9, 2.10, 2.11). Allerdings wird hierbei Graphen als Oberflächenladung ( $\sigma_{\text{OF}} = \sigma$ ) in Gl. 2.8, zwischen zwei Dielektrika dargestellt [86]. Die resultierende Dispersionsrelation ist gegeben durch:

$$\frac{\varepsilon_{r1}}{\sqrt{\beta^2 - \frac{\varepsilon_{r1}\omega^2}{c_0^2}}} + \frac{\varepsilon_{r2}}{\sqrt{\beta^2 - \frac{\varepsilon_{r2}\omega^2}{c_0^2}}} = -\frac{\sigma(\omega, \beta)i}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.56)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_{r1}$  und  $\varepsilon_{r2}$  die relativen Dielektrizitätskonstanten im Dielektrikum 1 und 2 (vgl. 2.16).

Die Abhängigkeit des Wellenvektors  $\beta$  von der Frequenz ergibt sich sowohl durch die Frequenzabhängigkeit aller Nenner in Gl. 2.56, als auch über die Leitfähigkeit  $\sigma$ . Diese ist gegeben durch Gl. 2.49 (bzw. Gl. 2.53) und ist demnach abhängig von der Fermi-Energie (bzw. Ladungsträgerdichte). Die Fermi-Energie kann, wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben durch elektrostatisches Gating verändert werden. Da dadurch auch  $\sigma$  und damit die Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{SP}}$  verändert wird, ist es möglich, die Resonanzfrequenz von Graphen-Plasmonen elektrostatisch zu variieren [153]. Traditionelle Plasmonen an Metall-Dielektrikum Oberflächen können nur über die Geometrie [154] oder die Injektion extremer Ladungsträgerdichten verändert werden [155].

In der Nähe der Plasmafrequenz wird  $\beta$  sehr groß im Verhältnis zum Wellenvektor im Vakuum  $k_0 = \frac{\omega}{c_0}$ . In diesem Fall kann Gl. 2.56 genähert werden zu:

$$\beta = \frac{i\omega\varepsilon_0(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{r2})}{\sigma(\omega, \beta)} \quad (2.57)$$

Mit Hilfe von Gl. 2.49 ergibt sich schließlich ein Ausdruck für die Dispersionsrelation von Graphen-Plasmonen [86]:

$$\beta = \frac{\pi\hbar^2\varepsilon_0(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{r2})}{e^2E_F} \left(1 + \frac{i}{\tau\omega}\right) \omega^2 \quad (2.58)$$

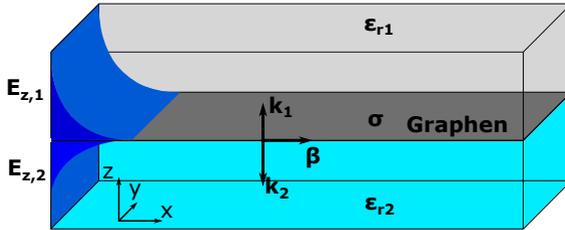


Abb. 2.16: Schematische Darstellung der Graphen-Plasmon Struktur. Graphen, mit der Oberflächenladung  $\sigma$ , befindet sich zwischen zwei Dielektrika mit Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{r1}$  und  $\epsilon_{r2}$ . Das Oberflächenplasmon mit Wellenvektor  $\beta$  propagiert in x-Richtung und die dazu senkrechten elektrischen Felder  $E_{z,1}$  und  $E_{z,2}$  fallen exponentiell ab.

Anhand dieser Gleichung lassen sich wichtige Parameter zur Charakterisierung von Plasmonen darstellen. Zum einen lässt sich die Propagationslänge definieren als:

$$L_{P,\lambda_{SP}} = \frac{\text{Re}(\beta)}{\text{Im}(\beta)} = \omega\tau \quad (2.59)$$

Diese beschreibt, wie viele Wellenlängen ein Graphenplasmon zurücklegen kann, bis es die meiste Energie verloren hat [86]. Hierbei ist es wichtig, die absolute Propagationslänge  $L_P$  (in Metern) von der, auf die Plasmonwellenlänge bezogene, Propagationslänge  $L_{P,\lambda_{SP}}$  (dimensionslos) zu unterscheiden.  $L_{P,\lambda_{SP}}$  kann Werte annehmen, die weit über 100 und damit weit über den Werten von Plasmonen bei Metall-Dielektrikum-Oberflächen liegen.

Für die Quantifizierung der absoluten Propagationslänge  $L_P$  ist es nötig die Plasmainwellenlänge  $\lambda_{SP} = \frac{2\pi}{|\beta|}$  zu kennen. Diese ist im Allgemeinen deutlich kleiner als die Wellenlänge im Vakuum. Der Kompressionsfaktor  $KF$  beschreibt den Faktor um den  $\lambda_{SP}$  kleiner als  $\lambda_0$  ist und ist gegeben durch:

$$KF = \frac{\lambda_0}{\lambda_{SP}} = \frac{|\beta|}{|k_0|} \quad (2.60)$$

$KF$  steigt dabei mit steigender Frequenz  $\omega$  an. Hierbei können Werte von über 100 erreicht werden [17]. Das heißt, dass Plasmon-Wellen um einen Faktor 100 kleiner sein können, als eine Welle im Vakuum. Dieser Fakt ist die Grundlage dafür, dass Graphen-Antennen weitaus weniger Platz einnehmen, als Gold-Antennen bei gleicher

Resonanzfrequenz (vgl. Kap. 4.1).

Graphen-Plasmonen haben demnach gleichzeitig eine starke Lokalisierung ( $KF$ ) und eine große relative Propagationslänge ( $L_{P,\lambda_{SP}}$ ), so dass sich das Plasmon über mehrere Perioden ausbreiten kann [86]. Allerdings sind im Hinblick auf die absolute Propagationslänge  $L_P$  die beiden Größen gegenläufig:

$$L_P = L_{P,\lambda_{SP}} \frac{\lambda_0}{KF} \quad (2.61)$$

Bei typischen Relaxationszeiten  $\tau \approx 10^{-13}$  s und Frequenzen von  $f = 2\pi/\omega \geq 10^{11}$  Hz sind sowohl  $L_{P,\lambda_{SP}}$  als auch  $KF$  näherungsweise proportional zur Frequenz  $\omega$ . Demnach ist die absolute Propagationslänge eine Konstante, die maßgeblich durch  $\tau$ ,  $E_F$  und die umliegenden Dielektrika bestimmt wird. Bei typischen Werten von Graphen liegt  $L_P$  über den Werten von  $\lambda_0$  [86], so dass  $\lambda_0$  als untere Grenze der Propagationslänge betrachtet werden kann.

Weiterhin sind nach Gl. 2.41 die Wellenvektoren senkrecht zur Oberfläche  $k_1$  und  $k_2$  in der Größenordnung von  $\beta$ . Demnach klingt auch das Feld in z-Richtung in den beiden Dielektrika schnell ab und das SPP ist stark an der Graphenschicht lokalisiert.

## 2.4.2 Besonderheiten gegenüber Metall-Dielektrikum SPP

Die Existenz von SPPs wurde auch in ultradünnen und einlagigen Metallen gezeigt [156,157]. Diese besitzen gegenüber Graphen den Vorteil, dass bereits intrinsisch eine hohe Ladungsträgerdichte in der Größenordnung von  $n = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  vorhanden ist [158]. Diese trägt wesentlich dazu dass die absolute Propagationslänge  $L_P$  größer wird im Vergleich zu Graphen. Um Ladungsträgerdichten dieser Größenordnung in Graphen zu erreichen, benötigt man nach Gl. 2.45 und Gl. 2.52 eine Fermi-Energie von  $E_F = 4,5$  eV. Solch hohe Energien sind einerseits durch elektrostatisches Gating und Dotierung sehr schwer zu erreichen und andererseits befindet man sich bereits außerhalb der Näherung einer linearen Dispersionsrelation für Graphen. Weiterhin besitzen SPPs an dünnen Metallschichten eine sehr hohe Grenzfrequenz im Vergleich zu Graphen von ca. 1 PHz.

Allerdings sind die Relaxationszeiten in Metallen gering ( $\tau \approx 30$  fs) [158] im Vergleich zu Graphen. Demnach ist auch die Propagationslänge  $L_{P,\lambda_{SP}}$  in Graphen wesentlich höher. Auch der Kompressionsfaktor  $KF$  ist in Graphen höher als in dünnen Metallschichten. Das heißt in Graphen breiten sich im Vergleich SPPs mit einer niedrigeren Wellenlänge (höheren Frequenz) und über mehr Plasmonwellenlängen aus.

Eine weitere Besonderheit von Plasmonen in Graphen ist die Existenz von TE-Moden [159], welche an Metall-Dielektrikum Grenzflächen verboten sind (vgl. Kap. 2.2.3.1). Diese Mode hat als Voraussetzung, dass der Imaginärteil der Leitfähigkeit  $\text{Im}[\sigma_{\text{tot}}]$  negativ wird. Das ist nur möglich in einem Bereich in dem sowohl Intrabands als auch Interbandübergänge relevant sind. Weiterhin muss die Energie des Plasmons

aber unterhalb von  $2E_F$  liegen. Demnach existieren TE-Moden nur in einem schmalen Frequenzbereich knapp unter  $2E_F$  [158] und sie liegen sehr nahe an der Lichtlinie [160].

Im Gegensatz zu ihren metallischen Gegenstücken besitzen Graphen-SPPs eine Einzigartigkeit: Die Frequenz des SPP ist veränderbar. Legt man ein elektrostatisches Potential an eine Metallfläche an, so verschieben sich die bereits vorhandenen Ladungsträger an einer Oberfläche des Metalls und die Zustände der Elektronen werden verschoben [161]. Dieser Vorgang ändert allerdings weder die Fermi-Energie  $E_F$  in Metallen noch die Ladungsträgerdichte  $n$ . Das heißt es werden weder Ladungsträger erzeugt noch vernichtet. In Graphen werden hingegen Ladungsträger durch elektrostatisches Gating erzeugt. Demnach ändert sich  $n$  und auch  $E_F$ . Da die Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{SP}}$  der Plasmonen von  $E_F$  abhängig ist (Gl. 2.57) verschiebt sich  $\omega_{\text{SP}}$  je nach Dotierung und angelegtem Potential. Das heißt die optische Antwort des Systems kann durch Anlegen eines externen Potentials in einem gewissen Frequenzbereich beliebig verändert werden. Diese Eigenschaft ist einzigartig für Graphen und ist in anderen plasmonischen Systemen nicht vorhanden.

### 2.4.3 Verlustmechanismen

SPPs in Graphen können durch verschiedene Verlustmechanismen gedämpft werden. Diese werden durch die Relaxationszeiten der jeweiligen Verlustkanäle dargestellt und können zusammengefasst werden zu [158]:

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{\tau_{e-h}(\omega)} + \frac{1}{\tau_{\text{imp}}(\omega)} + \frac{1}{\tau_{\text{Aph}}(\omega)} + \frac{1}{\tau_{\text{Oph}}(\omega)} + \frac{1}{\tau_{e-p}(\omega)} \quad (2.62)$$

$\tau_{e-h}(\omega)$  beschreibt den Anteil der Dämpfung durch Erzeugung von Elektron Loch-Paaren und  $\tau_{\text{imp}}(\omega)$  den Anteil der durch Streuung an Störstellen und Defekten entsteht. Weiterhin können SPPs durch akustische Phononen ( $\tau_{\text{Aph}}(\omega)$ ), optische Phononen ( $\tau_{\text{Oph}}(\omega)$ ) und durch die Interaktion von Elektronen mit SPPs ( $\tau_{e-p}$ ) gedämpft werden.

#### 2.4.3.1 Erzeugung von Elektron-Loch Paaren

Zunächst wird die Dämpfung durch Erzeugung von Elektron-Loch Paaren beschrieben. Für diesen Mechanismus gibt es zwei Schwellwerte ab denen dieser Verlustkanal aktiv ist. Wenn er aktiv ist, wird das SPP sehr stark gedämpft. Deshalb ist es absolut notwendig, dass man sich in einem Frequenz-(Wellenvektor-)Bereich befindet in dem die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren verboten ist.

Die beiden Schwellwerten entstehen durch Energie- und Impulserhaltung (grüner und roter Bereich in Abb. 2.17). Die erste Grenze gilt rein für Intradbandübergänge (grüner Bereich in Abb. 2.17). Aus der Impulserhaltung folgt, dass die Elektronen den

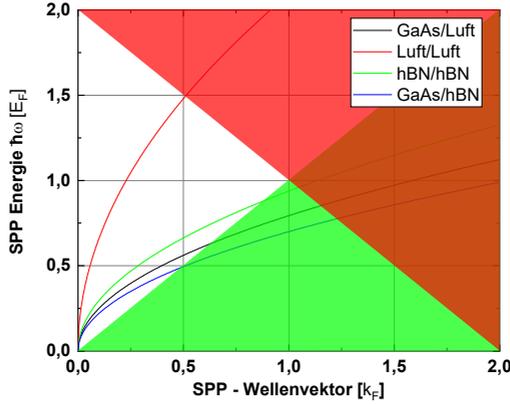


Abb. 2.17: Dispersion von Graphen Plasmonen. Im grünen und roten Bereich wird das SPP stark gedämpft durch Erzeugung von Elektron-Loch Paaren in einem Band (grün: Intraband) oder im Valenz- und Leitungsband (rot: Interband). Im weißen Bereich können Plasmonen mit weit weniger Dämpfung existieren. Die Dispersion wird stark durch die umgebenden Materialien, bzw. der Summe der Dielektrizitätskonstanten bestimmt ( $\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2}$ ).

Impuls des SPP aufnehmen. Die daraus resultierende Energie kann dazu verwendet werden um Elektron-Loch Paare in einem Band (Intraband) zu erzeugen, die das SPP absorbieren würden. Demnach muss die Energie des Plasmons  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  größer sein, als die Energie, die die Elektronen maximal aufnehmen können  $E_{\text{nach,max}} - E_{\text{vor}}$ . Durch Einsetzen der Dispersionsrelation von Graphen (Gl. 2.45) ergibt sich schließlich eine Bedingung zur Existenz von Plasmonen:

$$\hbar\omega_{\text{SP}} \geq \hbar v_f \left( \left| k_F + \beta \right|_{\text{max}} - \left| k_F \right| \right) = \hbar v_f \left( \left| k_F \right| + |\beta| - \left| k_F \right| \right) = \hbar v_f |\beta| \quad (2.63)$$

Hierbei wurde der Impuls  $k_F$  an der Fermi-Energie  $E_F$  verwendet, denn Intrabandübergänge finden an der Bandkante statt. Demnach muss die Plasmonfrequenz  $\omega_{\text{SP}}$  größer als  $v_F|\beta|$  sein. Diese Bedingung hängt im Wesentlichen von den Dielektrizitätskonstanten in der SPP-Dispersion (Gl. 2.58) ab. Die zweite Bedingung ergibt sich aus den Interbandübergängen (roter Bereich in Abb. 2.17). Sobald die Energie des SPP hoch genug wird um durch Interbandübergänge Elektron-Loch Paare zu erzeugen

wird das SPP stark gedämpft. Als Bedingung erhält man:

$$\hbar\omega_{\text{SP}} \leq \hbar v_f \left( |k_F + \beta|_{\text{min}} + |k_F| \right) = \hbar v_f \left( |k_F| - |\beta| + |k_F| \right) = 2E_F - \hbar v_f |\beta| \quad (2.64)$$

Hierbei wurde wieder der Impuls an der Fermi-Energie angenommen, da Gl. 2.64 eine untere Grenze darstellt und Interbandübergänge erst ab der doppelten Fermi-Energie möglich werden. Weiterhin ändert sich das Vorzeichen vor dem zweiten  $|k_F|$ , da hier das Valenzband beschrieben wird und demnach die Dispersionsrelation (Gl. 2.45) ein negatives Vorzeichen hat. Überschreitet die Plasmon-Energie  $2E_F - \hbar v_f |\beta|$  dämpfen Interbandübergänge die Ausbreitung stark.

Um starke Absorption des Graphen-Plasmons zu vermeiden muss man sich demnach zwischen diesen beiden Grenzen befinden (weißer Bereich in Abb. 2.17). Nur in diesem Bereich können Plasmonen in Graphen über längere Zeit existieren. Im, in dieser Arbeit betrachteten, THz-Bereich befindet man sich in Abb. 2.17) nahe des Ursprungs. Demnach treten hier weder Interband- noch Intrabanddämpfung auf.

### 2.4.3.2 Streuung an Störstellen

Ein weiterer Verlustmechanismus der stark zur Dämpfung von Graphen SPPs beiträgt ist die Streuung an Defekten und Störstellen. Diese wird durch die charakteristische Streuzeit ( $\tau_{\text{imp}}(\omega)$ ) ausgedrückt, welche sich ausdrücken lässt durch [162]

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}}(E_F)} = \frac{e^2 v_F^2}{2} \frac{\text{DOS}(E_F)}{\text{Re}[\sigma(\beta \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0)]} \quad (2.65)$$

mit der Zustandsdichte  $\text{DOS}(e) \propto E$ , die in Graphen linear zum Betrag der Energie  $E$  ist. Bei idealem Graphen ohne Störstellen ist  $\sigma$  ebenfalls proportional zu  $E_F$  (Gl. 2.49) und die Streuzeit  $\tau_{\text{imp}}(\omega)$  ist konstant. Dieser Zusammenhang ändert sich allerdings, bei der Existenz von Störstellen und es ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit von  $\sigma$  von  $E_F$ , der energetischen Tiefe der Störstellen  $V_{\text{imp}}$  und der Störstellendichte  $n_i$  [163].  $n_i$  beschreibt dabei die Anzahl der Störstellen pro Einheitszelle.

Neben der Verringerung der Relaxationszeit spielt noch ein weiterer Effekt eine Rolle, der zur Dämpfung durch Störstellen beiträgt. In Abhängigkeit von  $n_i$  und  $V_{\text{imp}}$  bildet sich ein energetisches Sub-Band in Graphen aus [158]. Dieses bewirkt eine Dämpfung durch Erzeugung von Elektron-Loch Paaren und ist umso stärker, je größer  $|V_{\text{imp}}|$ . Ist  $|V_{\text{imp}}| > 60 \text{ eV}$  und  $n_i > 5 \cdot 10^{-5}$  ist die Absorption so groß, dass die Propagationslänge  $L_{\text{P}, \lambda_{\text{SP}}} < 1$  ist. Das heißt das SPP ist schon sehr stark gedämpft, bevor das SPP sich um eine Wellenlänge ausgebreitet hat [163].

Weiterhin werden durch Störstellen und Substrateinflüsse die Einheitszellen von Graphen verzerrt, was die vorher verbotenen Intravalleyübergänge erlaubt und die Relaxationszeit stark reduziert (vgl. Kap. 2.3.4).

Zur Existenz von Plasmonen über mehrere  $\lambda_{\text{SP}}$  muss also die Anzahl der Störstellen minimiert werden und  $|V_{\text{imp}}|$  von den vorhandenen Störstellen sollte möglichst groß sein.

### 2.4.3.3 Streuung an Phononen

Die Streuung an Phononen lässt sich aufteilen in die Streuung an akustischen Phononen ( $\tau_{\text{Aph}}(\omega)$ ) und die Streuung an optischen Phononen ( $\tau_{\text{OPh}}(\omega)$ ). Bei SPPs in Graphen bei niedrigen Frequenzen (THz) haben optische Phononen einen vernachlässigbaren Einfluss, bei höheren Frequenzen (IR) sind akustische Phononen vernachlässigbar [158].

Die charakteristischen Energien von akustischen Phononen in Graphen sind geringer als die thermische Energie ( $E_{\text{AP}} < 25 \text{ meV}$ ) und sind daher vor allem im THz-Bereich interessant. Bei idealen Graphen sind akustische Phononen die vorherrschende Streuquelle.  $\tau_{\text{Aph}}(\omega)$  ist temperaturabhängig und die Beweglichkeit ändert sich von  $\mu \approx 5 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  zu  $\mu > 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei  $T < 50 \text{ K}$  bei ausschließlicher Betrachtung von akustischen Phononen als Streumechanismus und  $n = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Bei der Betrachtung von SPPs in Graphen liegen aber die charakteristischen Energien weit unterhalb von  $E_F$ . In diesem Bereich ist  $\tau_{\text{Aph}}(\omega)$  im Bereich von mehreren Pikosekunden und damit weit größer als andere Streumechanismen [100]. Deshalb kann die Streuung an akustischen Phononen vernachlässigt werden.

Neben akustischen Phononen besitzt Graphen auch optische Phononen, die bei  $E_{\text{OP}} \approx 0,2 \text{ eV}$  liegen [158]. Diese beeinflussen merklich die Relaxationszeit, wenn die Frequenz über der Grenzfrequenz  $f_{\text{OP}} \approx 50 \text{ THz}$  liegt. Da die behandelten Antennen eine Resonanzfrequenz im Bereich von  $f \approx 0,3 - 1 \text{ THz}$  haben, ist auch die Streuung an optischen Phononen vernachlässigbar.

### 2.4.3.4 Elektron-Elektron Wechselwirkung

Ein weiterer Faktor der zur Dämpfung des SPP beiträgt ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Dieser Mehrteilcheneffekt wird oftmals in der Theorie vernachlässigt [164]. Allerdings werden dadurch einige Effekte beschrieben, die vorher nicht erklärt werden konnten [164, 165]. In der wechselwirkungsfreien Theorie sinkt  $\sigma$  mit zunehmender Energie (Frequenz), da die Intrabandleitfähigkeit geringer wird. Ab der Energie  $E = 2|E_F|$  steigt die Leitfähigkeit abrupt an, da Interbandübergänge möglich sind, und nähert sich einem konstanten Wert von  $\sigma_\infty = \frac{\pi e^2}{2h}$ .

Durch Betrachtung der Elektron-Elektron Wechselwirkung ergeben sich diverse Abweichungen [164, 165]. Die Leitfähigkeit zwischen Intraband- und Interbandschwelle geht nicht gegen 0, sondern nimmt einen Wert von ca.  $0,3 \cdot \sigma_\infty$  an. Weiterhin ist das Einsetzen der Interbandleitfähigkeit abgeflacht, die Leitfähigkeit nimmt kurz nach dieser Schwelle einen Wert  $\sigma > \sigma_\infty$  an und fällt bei höheren Energien unter  $\sigma_\infty$ . Diese Effekte spielen allerdings bei den hier betrachteten Plasmonen keine Rolle, da sie nur weit oberhalb der Intrabandgrenze auftreten. Die hier betrachteten SPPs befinden sich allerdings nahe der Intrabandschwelle.

Die Auswirkungen von Elektron-Elektron Wechselwirkung auf SPPs in Graphen wurden noch nicht vollständig beschrieben. Tassin et al. [166] legen aber nahe, dass diese

einen maßgeblichen Einfluss auf die Propagationslänge von SPPs in Graphen haben könnten. So breiten sich nach diesen Berechnungen SPPs in idealem Graphen nur bis zu maximal  $3 \lambda_{\text{SP}}$  aus. Für genauere Angaben bedarf es aber weitreichenderen Analysen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Verluste in Graphen maßgeblich durch die Materialqualität bestimmt werden. Bei den hier gemessenen SPPs spielt die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren keine Rolle, da die SPPs sich zwischen der Intra- und Interbandgrenze befinden. Der Einfluss von Elektron-Elektron Wechselwirkungen ist möglicherweise signifikant, aber ist noch nicht ausreichend wissenschaftlich erforscht. In realem Graphen befinden sich immer Defekte, so dass im Vergleich zu der Streuung an Störstellen, die Dämpfung durch Phononen vernachlässigt werden kann. Demnach ist die Streuung an Störstellen und die Verzerrung der Einheitszelle durch Verzerrungen in Graphen der maßgebliche Faktor der zur Dämpfung von Plasmonen beiträgt.

### 2.4.4 Anregung und Detektion von Graphen Plasmonen

Aus Gl. 2.41 ergibt sich die Bedingung  $|\beta| > |k_0|$ . Demnach sind SPPs im Allgemeinen nicht durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen anregbar, da sich die Wellenvektoren bei gleicher Frequenz immer unterscheiden. Eine Möglichkeit SPPs anzuregen ist die Prisma-Kopplung (Abb. 2.18)

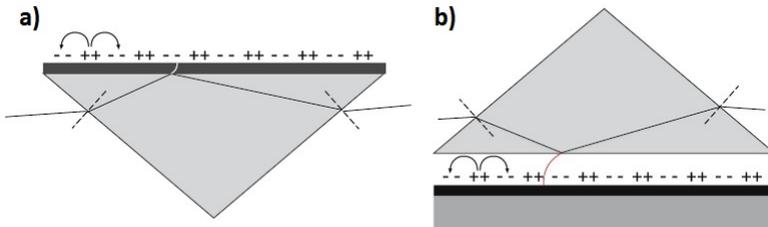


Abb. 2.18: Kopplung von Licht mit SPPs durch Kretschmann- (a) und Otto-Konfiguration (b). In beiden Fällen wird ausgenutzt, dass der Wellenvektor  $k$  bei gleicher Frequenz im Prisma größer ist als  $k_0$ . Die evaneszente Welle die bei der Reflexion an der Kante des Prismas entsteht koppelt mit dem SPP und regt es an [53]. ©Springer Nature 2007

In Abb. 2.18 ist die Anregung eines Plasmons an einer Grenzfläche zwischen Metall (schwarz) und Luft (weiß) beschrieben. Äquivalent funktioniert dieses Verfahren aber auch für Graphen-SPPs. In beiden Anordnungen wird Licht durch ein Prisma geleitet, an der Kante des Prismas reflektiert und wieder ausgekoppelt. Die Frequenz des Anregungsstrahls entspricht der SPP-Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{SP}}$ . Im Prisma ändert

sich der Wellenvektor des Anregungsstrahls zu  $k_0 \rightarrow \epsilon_P k_0$ . Wobei  $\epsilon_P$  die Dielektrizitätskonstante des Prismas ist. Zur Anregung von SPPs ist die Komponente des Wellenvektors relevant, die parallel zur Grenzfläche ist ( $k_A$ ). Diese ist gegeben durch  $k_A = \epsilon_P k_0 \cos(\Theta)$ , wobei  $\Theta$  dem Winkel zwischen der Prismakante und dem einfallenden Licht entspricht [53].

Bei der Anregung in Kretschmann-Konfiguration (Abb. 2.18 a)) kann die evaneszente Welle, die bei der Reflexion an der Kante entsteht, durch eine dünne Metallschicht koppeln. Bei der Otto-Konfiguration (Abb. 2.18 b)) koppelt sie über Luft. Durch die Variation des Einfallswinkels in das Prisma und damit von  $\Theta$  kann  $k_A$  variiert werden. Entspricht  $k_A$  dem Wellenvektor des SPP  $k_{\text{SPP}}$  wird das SPP angeregt. Dies kann detektiert werden, in dem die Intensität des reflektierten Anregungsstrahl bei dieser Energie deutlich abnimmt [53].

Alternativ können SPPs in Graphen auch durch optische Rasternahfeldmikroskopie ([s-] SNOM; engl: [scattering] scanning near-field optical microscope) angeregt werden [16, 167]. Hierbei wird die Spitze eines Rasterkraftmikroskops und gleichzeitig auch die darunter liegende Probe mit Licht angeregt [167]. Durch Messung des elektrischen Feldes zwischen der AFM Spitze und der Probe [16] können Eigenschaften, wie Ladungsträgerdichten oder Plasmonen [167] detektiert werden. Die örtliche Auflösung liegt dabei im Bereich des Spitzenradius ( $a_T \approx 25 \text{ nm}$ ) und ist damit deutlich kleiner als das Beugungslimit [16]. Bei Anregung wird von der Spitze ein SPP mit Wellenvektor  $q_a = 1/a_T$  angeregt. An den Rändern von Graphen wird dieses SPP reflektiert. Durch Veränderung der Position der Spitze kann dann das SPP detektiert werden. [16].

Eine weitere Möglichkeit SPPs in Graphen anzuregen ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl: electron energy loss spectroscopy; EELS). Mit Hilfe dieser Methode wurden auch das erste Mal SPPs in Graphen angeregt und detektiert [168, 169]. Hierbei wird ein Strahl möglichst monoenergetischer Elektronen auf die Probe geleitet. Danach kann, bei dünnen Schichten, die Intensität des Elektronenstrahls nach Transmission, in Abhängigkeit der Energie, durch das Material bestimmt werden [170]. Alternativ kann auch die Restenergie der reflektierten Elektronen bestimmt werden [171]. Durch Änderung des Einfallswinkels kann die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche verändert werden. Bei Übereinstimmung von Energie und Wellenvektor von eintreffenden Elektronen und SPP werden SPPs angeregt und die Energie des Elektronenstrahl nimmt deutlich ab. Somit können SPPs detektiert werden.

Um SPPs anzuregen muss der Elektronenstrahl nicht zwingend auf das Graphen treffen, sondern kann auch parallel dazu geleitet werden. Ist der Abstand des Elektronenstrahls zum Graphen gering genug, können die evaneszenten Wellen des Elektronenstrahls SPPs an der Grenzfläche anregen [172].

Zur Vollständigkeit sei an dieser Stelle erwähnt, dass es neben den erwähnten Anregungsmechanismen noch weitere Methoden zur Anregung von Graphen-Plasmonen gibt (periodisch strukturierte Substrate in Streifen [173], Scheiben [174] oder Ringen [175], Magnetoplasmonen [176], und weitere).

Die Methode, die in dieser Arbeit zur Anregung der SPPs verwendet wurde erfolgt mittels eines Auston-Switches [37], wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Ein Laser-

strahl wird im Substrat (direkter Halbleiter; GaAs) absorbiert und erzeugt Elektron-Loch Paare. Diese werden beschleunigt und regen SPPs an.

## 2.5 Plasmonische Graphen-Antennen

Durch Strukturierung von Graphen in die Form eines Dipols können plasmonische Graphen-Antennen realisiert werden. Diese bieten eine Vielzahl interessanter Eigenschaften, die sich von klassischen, metallischen Antennen unterscheiden. Zunächst werden in Kapitel 2.5.1 einige dieser Eigenschaften erläutert.

Auch wenn noch keine funktionierenden Graphen-Antennen realisiert werden konnte, gibt es dennoch eine Vielzahl an potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Einen Überblick über diese wird in Kapitel 2.5.2 gegeben.

### 2.5.1 Eigenschaften von Graphen-Antennen

Im Vergleich zu klassischen Antennen bieten plasmonische Graphen-Antennen eine Vielzahl an Möglichkeiten. Die wesentlichen Vorteile gegenüber Metall-Antennen sind: Miniaturisierung, Veränderbarkeit der Resonanzfrequenz [177] (vgl. Kapitel 2.4.2) und mechanische Flexibilität [178]. Die ersten theoretischen Untersuchungen zu Graphen-Antennen basieren auf Graphen-Rechtecken [179,180]. In [180] wurde die in Abb. 2.19 a) dargestellte Geometrie betrachtet.

In diesen Simulationen wurde nicht direkt die Detektion oder Anregung für einen Antennenbetrieb im Sender- oder Empfängermodus simuliert. Anstatt dessen wurde als Parameter zur Charakterisierung der Extinktionskoeffizient  $\sigma_{\text{ext}}$  verwendet. Dieser ist die Summe aus Absorption und Streuung von einfallender Strahlung [181]. Die Streuung ist in diesem Falle aber vernachlässigbar. Demnach beschreibt  $\sigma_{\text{ext}}$  in diesem Falle im Wesentlichen wie viel Leistung der einfallenden Strahlung absorbiert wird. In Abb. 2.19 c) ist dabei deutlich erkennbar, dass  $\sigma_{\text{ext}}$  im Frequenzspektrum ein Maximum aufweist. Dieses liegt bei der Resonanzfrequenz des Rechtecks (der Antenne).

In Abb. 2.19 b) ist die Resonanzfrequenz der Antenne als Funktion der Geometrie dargestellt. Die Resonanzfrequenz nimmt dabei mit steigender Länge des Rechtecks ab. Die Analyse im vorherigen Kapitel umfasst allerdings nicht die Breite  $W$  der Antenne. Wie aber zu erkennen ist, hat auch die Breite der Antenne einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz. So nimmt die Resonanzfrequenz mit sinkender Breite ab. Bei den im Rahmen dieser Arbeit, verwendeten Antennen ist dieser Effekt nahezu vernachlässigbar. Die Antennen haben eine Breite von  $W = 5 \mu\text{m}$ . Betrachtet man in Abb. 2.19 b) die grüne Linie als nahezu unendlich ausgedehntes Graphen, dann ist auch die schwarze Kurve mit  $W = 5 \mu\text{m}$  nahe am unendlich ausgedehnten Graphen. Die zuvor beschriebene Theorie behält demnach ihre Gültigkeit, auch unter Vernachlässigung der Breite der Antenne. Bei kleineren Antennenbreiten ( $W < 1 \mu\text{m}$ ) muss dieser Effekt aber berücksichtigt werden [179,180]. Vor allem bei Breiten weniger Nanometer spielen noch zwei weitere Effekte eine tragende Rolle. Zum Einen

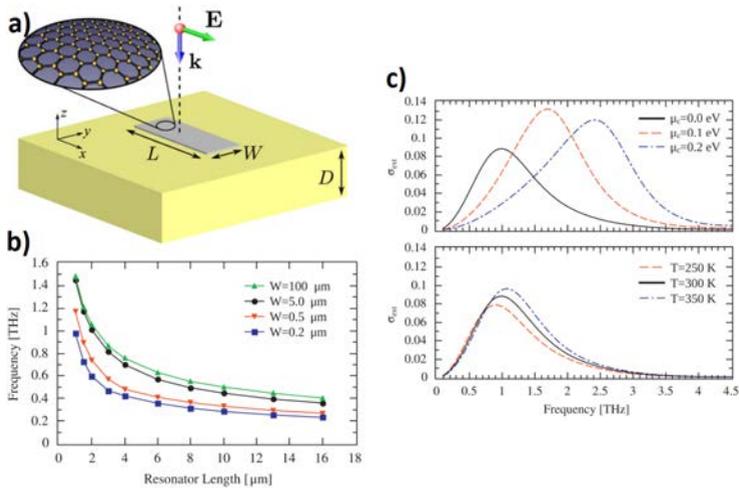


Abb. 2.19: a) Geometrie der Struktur in den numerischen Simulationen von [Graphene-based nano-patch antenna for terahertz radiation] b) Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Länge  $L$  und der Breite  $W$  der Antenne. c) Extinktionskoeffizient für eine Antenne der Länge  $L = 1\ \mu\text{m}$  und der Breite  $W = 0.5\ \mu\text{m}$  für unterschiedliche Fermi-Energien (oben) und unterschiedliche Temperatur (unten) [180]. ©Elsevier 2012

entstehen quantisierte Zustände, durch die sich eine Bandlücke  $E_G$  ergibt und demnach kann Graphen nicht mehr mit einer linearen Dispersion beschrieben werden.  $E_G$  ist dabei in der Größenordnung von  $E_G = 200\ \text{meV}$  ( $20\ \text{meV}$ ) für eine Breite von  $W = 15\ \text{nm}$  ( $25\ \text{nm}$ ) [182]. Zum Anderen gibt es in Graphen zwei Arten von SPPs. Flächenplasmonen und Randplasmonen die entlang der Ränder des Graphenrechtecks propagieren [183]. Letztere haben eine niedrigere Frequenz, als die hier beschriebenen Flächenplasmonen [183]. Allerdings spielen die Randplasmonen nur eine Rolle bei Breiten von  $W < 100\ \text{nm}$  [182].

Abb. 2.19 c) zeigt zwei große Vorteile von Graphen-Antennen gegenüber ihrem metallischen Pendant - Veränderbarkeit der Resonanzfrequenz und Temperaturstabilität. In der oberen Graphik wird  $\sigma_{\text{ext}}$  im Frequenzbereich für verschiedene Fermi-Energien (hier chemisches Potential:  $\mu_C$ ) gezeigt. Die Antenne befindet sich dabei auf einem Siliziumsubstrat ( $\epsilon_r = 11,9$ ). Bei einer Änderung von  $\mu_C$  um  $0,2\ \text{eV}$ , durch zum Beispiel elektrostatisches Gating, kann die Resonanzfrequenz von  $f_R = 1\ \text{THz}$  auf  $f_R = 2,5\ \text{THz}$  verschoben werden (in Übereinstimmung mit Abb. 4.1). Vor allem in der Nähe des Diracpunktes ( $\mu_C = 0$ ) ist die Resonanzfrequenz sehr sensitiv gegenüber Veränderungen der Fermi-Energie. In Abb. 2.19 c) (unten) ist  $f_R$  für verschiedene Tem-

peraturen dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von Graphen ergibt sich aus der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände. Diese hängt von der Fermiverteilung ab, die bei höherer Temperatur immer unschärfer wird. Das wiederum bewirkt, dass bei höherer Temperatur mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen. Demnach verschiebt sich  $f_R$  zu höheren Frequenzen bei steigender Temperatur, wie in Abb 2.19 c) (unten) zu erkennen ist. Allerdings bewirkt eine Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 100$  K nur eine Verschiebung von  $\Delta f_R = 0,15$  THz. Deshalb kann eine Graphen-Antenne auch als relativ temperaturstabil bezeichnet werden.

In der Arbeit von [49] wurden zwei Graphen-Rechtecke mit einer Einspeisung dazwischen betrachtet (2.20 a). Das Substrat bei diesen Berechnungen ist Glas ( $\epsilon_r = 3,8$ ),

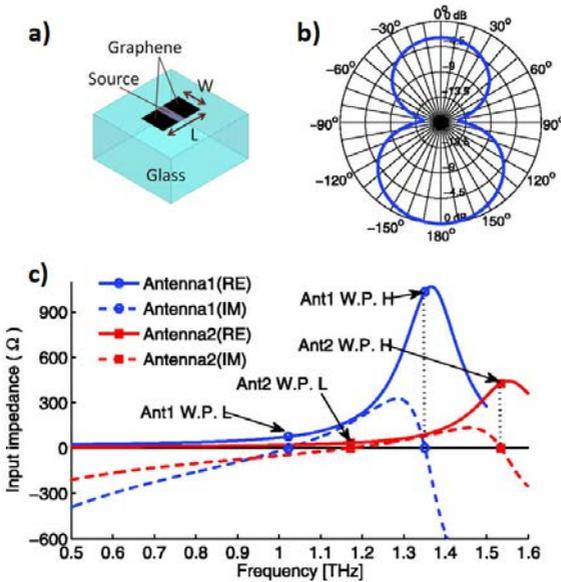


Abb. 2.20: a) Aufbau der verwendeten Struktur in den Simulationen von [49]. Zwei Graphen-Rechtecke auf einem Glas-Substrat werden von einer Quelle gespeist. b) Richtcharakteristik des elektrischen Feldes. c) Simulation der Eingangsimpedanz zwei verschiedener Antennen (siehe Text). Beide Antennen haben zwei Resonanzfrequenzen (Imaginärteil ist Null) [49]. ©AIP Publishing 2012

anstatt GaAs, wie in den vorherigen Simulationen. Deshalb liegt  $f_R$  in diesen Simulationen um einen Faktor von ca. 1,7 höher als in den vorherigen Simulationen. In dieser Arbeit wurden zwei Antennen betrachtet. Die erste Antenne 2.20 b) und c)

(blau) hat eine Länge von  $L = 17 \mu\text{m}$  und eine Breite von  $W = 10 \mu\text{m}$ . Das chemische Potential von Graphen  $\mu_C$  liegt bei  $0,13 \text{ eV}$ . Die zweite Antenne 2.20 c) (rot) hat eine Länge von  $L = 23 \mu\text{m}$  und eine Breite von  $W = 20 \mu\text{m}$ . Das chemische Potential von Graphen  $\mu_C$  liegt bei  $0,25 \text{ eV}$  [49].

2.20 b) zeigt die Richtcharakteristik des elektrischen Feldes dieser Antenne entlang der Antennenlänge. Sowohl bei  $0^\circ$  als auch bei  $180^\circ$  ist das elektrische Feld maximal. Dies ist auch das typische Verhalten einer photoleitenden Dipol-Antenne (vgl. Kapitel 2.1.1). Das elektrische Feld einer solchen Dipol-Antenne ist dabei größer in dem Material mit größerem  $\epsilon_r$ , dem Substrat. Demnach ist es vorteilhaft, die emittierte Strahlung auf der Rückseite des Substrats zu detektieren, wenn das Substrat möglichst transparent für Strahlung im THz-Bereich ist (z.B. GaAs) [49].

In Abb. 2.20 c) ist die Eingangsimpedanz der beiden Antennen als Funktion der Frequenz gezeigt. Eine Antennenresonanz tritt immer dann auf wenn der Imaginärteil der Eingangsimpedanz und damit auch der Blindwiderstand verschwindet [184]. Es gibt demnach im gegebenen Frequenzbereich für jede Antenne jeweils zwei Resonanzfrequenzen in Abb. 2.20 c). Die Verluste einer Antenne werden minimiert, je genauer der Quellenwiderstand dem Eingangswiderstand der Antenne entspricht. Bei kontinuierlicher Anregung der Antenne ist demnach vor allem die zweite Resonanz relevant, denn dort liegt die Quellimpedanz  $Z_Q$  bei mehreren  $100 \Omega$  [37, 185]. Bei einem gepulsten System, wie es im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde, liegt allerdings die Quellimpedanz bei GaAs bei  $Z_Q = 27 \Omega$  und nimmt mit steigender Permittivität ab [185]. Demnach ist hier die erste Resonanz, bei niedriger Eingangsimpedanz relevant. Diese Resonanzfrequenz in Abb. 2.20 c) entspricht auch der fundamentalen Resonanzfrequenz eines  $\lambda/2$ -Dipols, wie sie in der bisherigen Arbeit betrachtet wurde.

## 2.5.2 Anwendungen

Die Realisierung einer Graphen-Antenne eröffnet eine Fülle an Möglichkeiten. Hierbei spielen vor allem die Miniaturisierung von Antennen und die Veränderung der Resonanzfrequenz eine tragende Rolle.

Ein Anwendungsgebiet, das vor allem für die Grundlagenforschung nahe liegt, ist das Studium von THz-Plasmonen. Die effiziente Anregung und Detektion ebendieser ist immer noch eine Herausforderung [177].

Ebenfalls naheliegend ist die Integration einer Graphen-Antenne in eine Schaltung aus Graphen-basierten Bauteilen und Schaltungen. Da die Entwicklung und Forschung an Graphen unaufhörlich voranschreitet, ist eine Integration von Graphen-basierten Bauteilen eine Frage der Zeit. Daher ist wichtig, die übrigen Bauteile möglichst kompatibel zu gestalten um unnötige Schnittstellen zwischen der Siliziumtechnologie und Graphen zu vermeiden [177].

Graphen-Antennen könnten außerdem ein wichtiger Baustein sein um die THz-Lücke zu schließen. In diesem Frequenzbereich verlieren sowohl elektronische, als auch optische Anregungsquellen ihre Effizienz [177]. Das würde einen großen Fortschritt in der Biosensorik nach sich ziehen, denn viele große Proteine und DNA haben Rotations-

und Vibrationsmoden im THz-Bereich [186,187]. Denn leistungsstärkere THz-Quellen ziehen konsequenterweise eine höhere Detektivität in diesem Bereich nach sich. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind kabellose Nanosensor-Netzwerke [178,188]. Durch die Verkleinerung von Antennen, die durch Graphen ermöglicht wird, können nahezu alle denkbaren Gegenstände mit Antennen ausgestattet werden. So können sogar Antennen an verschiedenen Stellen im Körper platziert werden und diesen überwachen. Die Daten können dann zu einem digitalen Anzeigegerät nach außerhalb geschickt und betrachtet werden [188,189]. Ein weiteres denkbare Anwendungsgebiet ist das voll-vernetzte Büro. Jeder einzelne Gegenstand, der sich normalerweise in einem Büro befinden, wie Stifte, Notizbücher und weitere können mit einem Sensor ausgestattet werden, welcher jeder Zeit seinen Status und Standort meldet [188]. In beiden genannten Fällen kann die benötigte Energie im Idealfall aus der Umwelt gewonnen werden durch Vibrationen, mechanische oder Strahlungsenergie [190]. Neben den bisher genannten Bereichen sind kabellose Netzwerke auf Computerchips [WNoC, engl: Wireless Networks-On-Chip] ein vielversprechendes Anwendungsgebiet. Im Zuge der immer weiter wachsenden Parallelisierung in Computerarchitekturen geht der Trend zu Massiven Multikern Architekturen, welche aus hunderten bis tausenden Computerkernen bestehen [6]. Jeder dieser Kerne sollte zu jeder Zeit mit jedem anderen Kern kommunizieren können. Durch gewöhnliche BUS-Verbindungen kann dies allerdings nicht gewährleistet werden [191]. Eine mögliche Lösung für dieses Problem sind WNoCs. Hierbei hat jeder Kern eine Antenne, die sowohl die Daten an alle anderen Kerne senden, als auch von ihnen empfangen kann [8]. Dafür müssen die Antennen aber in der Größenordnung weniger Mikrometer liegen, denn Platz auf einem Kern ist teuer. Klassische Metallantennen erfüllen diese Anforderungen nicht, da sie bei den geforderten Frequenzen zu groß sind [11]. Graphen-Antennen hingegen sind ideale Kandidaten um dieses Problem zu lösen. Sie kombinieren geringe Größe, Resonanzfrequenzen im Terahertz-Bereich und bringen sogar noch eine mögliche externe Veränderung der Resonanzfrequenz mit. Aus Gründen der Vollständigkeit sei an dieser Stelle gesagt, dass die Zusammenstellung der genannten Anwendungsmöglichkeiten nur eine Auswahl an möglichen Anwendungen darstellt und nur auf der expliziten Verwendung von Graphen als Antenne basiert. Für weitere Anwendungsmöglichkeiten verweise ich daher auf weitere Übersichtsartikel: [19, 177, 178, 192].

### 2.5.3 Stand der Forschung

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit gab es nach den zur Verfügung stehenden Informationen noch keine erfolgreichen Versuche eine plasmonische Antenne herzustellen, bei der das resonante Element reines Graphen ist. Von der theoretischen Seite gab es allerdings viele Versuche, diese Antennen und ihre Eigenschaften zu beschreiben. Weiterhin konnten Antennen realisiert werden, bei denen eine Hybridstruktur verwendet wurde. Dabei ist Graphen ein Bestandteil der Heterostruktur und trägt zu den Eigenschaften der Emission bei. Zu diesem Thema gibt es sehr aktuelle Übersichtsartikel. Die folgende Übersicht basiert daher auf den Artikeln von [177,178,192]

Theoretische Betrachtungen zu Kohlenstoff-basierten Emittlern werden bereits seit 2005 durchgeführt. Hierbei wurden Antennen aus Nanoröhrchen betrachtet und der Fokus der theoretischen Betrachtung liegt auf den Eigenschaften als Übertragungsleitung [193] oder auf der Abstrahlcharakteristik [194]. Eine analytische Berechnung der theoretischen Anforderung und dem Verhalten von Graphen-Antennen wurde von Jornet et al. durchgeführt [47, 179], dessen wesentliche Erkenntnisse bereits in Kapitel 2.4 dargelegt sind. Eine Erkenntnis ist, dass die Resonanzfrequenz Mikrometer großer Antennen im THz-Bereich liegt. Weiterhin kann aus diesen Ergebnissen abgeleitet werden, dass Graphen-Antennen mit  $L^{-1/2}$  skalieren im Vergleich zu  $L^{-1}$ , wie metallische Antennen (vgl. Kap. 4.1).

Analog zu den Antennen, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, ist es nötig Graphenstrukturen mit einer endlichen Größe, im Mikrometerbereich, zu verwenden. Hierbei kann es eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen geben, wie zum Beispiel Rechtecke [195, 196] oder Dipole, die in der Mitte zwischen den Antennenarmen gespeist werden [49, 197]. Diese Art von Resonanzstruktur wurde auch in dieser Arbeit verwendet.

Ein großes Problem bei Graphen ist die niedrige Abstrahleffizienz der Strukturen, die durch die hohe Dämpfung der Plasmonen, bzw die geringe Relaxationszeit von Graphen zu Stande kommt (vgl. Kap. 4.2). Theoretische Betrachtungen hierzu schlagen vor mehrlagiges Graphen [198] oder Hybridstrukturen aus Heterostrukturen von Materialien mit niedrigem  $\varepsilon$  und hohem  $\varepsilon$  zu verwenden, mit Graphen darüber oder dazwischen [199]. Eine weitere Möglichkeit ist die Miniaturisierung von Graphen auszunutzen um große Anordnungen mit vielen resonanten Graphenelementen herzustellen [200, 201]

Auch wenn noch keine Antennen aus reinem Graphen realisiert wurden, so wurde das Potential von Graphen bereits in verschiedenen Hybridstrukturen experimentell gezeigt. Eine kleine Auswahl von zwei Messungen ist hier gezeigt. Die betrachtete Struktur von Yao et al. [202] ist eine Gold-Dipol Antenne, wie sie auch in dieser Arbeit hier verwendet wird. Das Graphen dient hier als leitfähige Schicht in der Lücke zwischen den Antennenarmen auf einer isolierenden Schicht. Abhängig von der Ladungsträgerdichte kann die Resonanzfrequenz dieser Antennen im Bereich von 37,5 THz bis 42 THz verändert werden.

Auch Jadidi et al. [203] zeigten, dass sich die Eigenschaften einer Struktur durch die Eigenschaften von Graphen beeinflussen lassen. Die Struktur besteht hierbei aus  $7\ \mu\text{m}$  breiten Goldstreifen mit einer Lücke von 350 nm dazwischen, die sich komplett auf Graphen befindet. Bei Frequenzen von bis zu 6 THz kann die Transmission dieser Strukturen von 7% auf 17% geändert werden, je nach Ladungsträgerdichte.

Diese beiden Beispiele zeigen, dass bereits emittierende Strukturen produziert wurden, deren Frequenzverhalten mit einer externen Spannung veränderbar ist. Allerdings ist bei diesen Messungen nicht das reine Graphen das emittierende Element, sondern es dient als Kopplung zwischen mehreren Elementen.

Erste experimentelle Belege, dass Antennen aus reinem Graphen einen Einfluss auf die THz-Emission in einer Antennenstruktur haben, wurden im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht. So wurde gezeigt, dass die Emission durch beschleunigte Ladungs-

träger bei einer H-Antenne, stark erhöht ist, wenn die Anregung in der Lücke zwischen den Antennenarmen erfolgt im Vergleich zur Anregung zwischen den Zuleitungen [204, 205] (Kap. 6.4.2). Simulationen dazu legten nahe, dass auch eine Antennenresonanz vorhanden ist, die aber unterhalb des Detektionslimits des Messaufbaus liegt [204, 206]. Weiterhin wurde eine Kennzahl aus Fermi-Energie und Relaxationszeit ermittelt. Nur Graphen-Antennen, deren Kennzahlen über der minimalen Grenze liegen, können Strahlung emittieren [207] (Kap. 4.1).

# Kapitel 3

## Methoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten experimentellen Methoden erklärt. Zunächst wird die Technologie zur Herstellung der Zuleitungs- und Metallstruktur erklärt (Kap. 3.1). Als nächstes Kapitel folgt das Wachstum und Transfer von Graphen (Kap. 3.2). Abschließend folgt eine Erklärung des Messaufbaus, mit dem die Antennen vermessen wurden (Kap. 3.3)

### 3.1 Technologie und Lift-Off

Lithografie beschreibt im Allgemeinen ein Verfahren zur Vervielfältigung von Vorlagen/Vordrucken. Im Wesentlichen sind in dieser Arbeit zwei Techniken von Bedeutung [208]: Die Fotolithographie, bei der die Beleuchtung mittels einer Quecksilber (Hg)-Dampfampe stattfindet und die Elektronen-/Ionenstrahlolithografie. Diese Techniken werden benutzt um Mikrostrukturen von einer Vorlage (Maske oder digitale Vorlage) auf ein Substrat zu übertragen. Der gesamte Prozess lässt sich in fünf verschiedene Arbeitsschritte aufteilen, die in den folgenden Kapiteln näher beschrieben werden (Abb. 3.1)

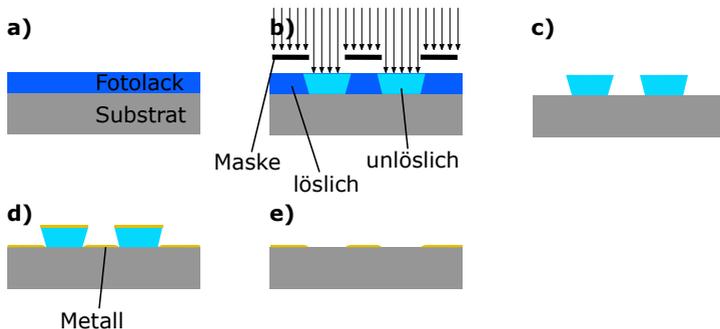


Abb. 3.1: Schritte der Fotolithografie anhand eines Negativlackes a) Aufbringen des Fotolackes, b) Belichtung, c) Entwicklung, d) Metallisierung, e) Lift-Off

- a) Aufbringen des Fotolackes. Hierbei wird eine lichtaktive Schicht auf das gewünschte Substrat aufgebracht. Diese Schicht zeigt später, je nach verwendeten Lack, entweder ein Positiv- oder Negativbild der gewünschten Struktur.
- b) Belichtung. Der Fotolack wird durch eine Maske (Fotolithografie) oder durch einen fokussierten Ladungsstrahl (Elektronen-/Ionenstrahlolithografie) belichtet. Dieser reagiert mit den einfallenden Teilchen/Licht und es entstehen lösliche und unlösliche Bereiche.
- c) Entwicklung des Fotolackes. Bei diesem Schritt werden alle löslichen Bereiche des Fotolackes entfernt.
- d) Metallisierung. Hierbei wird die komplette Probe mit einer Metallschicht überzogen. Das Metall lagert sich sowohl auf dem Substrat, als auch auf dem Fotolack ab.
- e) Entfernen des Fotolackes. Im letzten Schritt wird der Lack, inklusive dem darauf liegendem Metall entfernt.

Eine ausführliche Behandlung der einzelnen Prozesse findet man zum Beispiel in [208] und [209]. Die folgende Beschreibung basiert auf den beiden genannten Quellen.

### **Fotolacke**

Der Fotolack ist eine lichtaktive, zunächst flüssige Substanz. Prinzipiell wird zwischen Positiv- und Negativlacken unterschieden. Positivlacke sind ohne Belichtung unlöslich im Entwickler und werden durch Bestrahlung bei der richtigen Wellenlänge löslich. Bei Negativlacken (Abb. 3.1 b)) ist dieses Verhalten genau umgekehrt. Weiterhin gibt es Umkehrlacke. Diese sind zunächst Positivlacke, aber verhalten sich nach einer speziellen Prozessierung nach der Belichtung wie Negativlacke. Dabei besteht der Lack aus einem fotoaktiven Reagenz, der in einem Lösungsmittel gelöst ist.

Das Aufbringen des Lackes erfolgte durch Rotation des Substrats (Spin Coating), kann aber auch durch Aufsprühen (Spray Coating) oder Eintauchen in den Lack (Dip Coating) erfolgen. Beim Spin Coating wird der Lack mit einer Pipette auf das Substrat aufgebracht und das Substrat wird dann bei Umdrehungszahl  $\omega_U$  von ca. 4000 Umdrehungen pro Minute rotiert. Dadurch verteilt sich der Lack gleichmäßig auf der Probe. Für die Lackdicke  $d_L$  gilt dabei:  $d_L \propto \omega_U^{-1/2}$ .

Nachdem der Lack auf die Probe gebracht wurde, wird diese auf einer Heizplatte erhitzt (engl: Softbake). Bei diesem Prozess geht es hauptsächlich darum, die Restlösemittelkonzentration im Lack zu verringern. Die richtige Softbaketemperatur und -zeit führt zu einer guten Lackhaftung am Substrat, zu einer geringen Bläschenbildung im Lack bei der darauffolgenden Belichtung und zu einem verringerten Dunkelabtrag. Dieser Backschritt muss auf das Substrat und den Lack abgestimmt werden und hat großen Einfluss auf die spätere Qualität der Struktur.

Verwendet man einen Negativlack, so entsteht nach der Belichtung ein Unterschnitt (vgl. Abb. 3.1 d)). Es ist zu erkennen, dass dieser Unterschnitt verhindert, dass die komplette Lackoberfläche mit dem Metall bedeckt ist. Somit ergeben sich an diesem Unterschnitt Angriffspunkte für den Lackentferner beim späteren Lift-Off. Aus diesem Grund werden Negativlacke meist bei Fotolithografieprozessen verwendet, wie auch in dieser Arbeit.

Positivlacke dahingegen bilden anstatt einem Unterschnitt eine Rampe und sind daher eher ungeeignet für die Fotolithografie. Allerdings kann mit Positivlacken tendenziell eine bessere Strukturgenauigkeit erzielt werden.

### **Belichtung**

Nachdem der Lack aufgetragen und geheizt wurde, folgt die Belichtung (Abb. 3.1 b)). Bei der Fotolithografie erfolgte die Belichtung mittels einer Hg-Dampflampe. Diese hat drei charakteristische Resonanzlinien, die im ultravioletten bis sichtbaren Bereich liegen:  $\lambda_{\text{Hg,i}} = 365,01 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Hg,h}} = 404,66 \text{ nm}$  und  $407,78 \text{ nm}$  (Doppellinie),  $\lambda_{\text{Hg,g}} = 435,83 \text{ nm}$ . Da die Proben bei der Prozessierung nicht versehentlich belichtet werden sollen, wird Licht mit einer Wellenlänge kleiner als  $\lambda_{\text{Hg,Grenz}} \approx 500 \text{ nm}$  aus der Umgebungsbeleuchtung gefiltert.

Das kollimierte Licht der Hg-Dampflampe wird auf die Probe gestrahlt, über der sich eine Maske aus Kalk-Natron-Glas befindet. Auf dieser Maske befindet sich ein Abbild der gewünschten Struktur aus Chrom. Verwendet man Positivlacke befindet sich ein Positivbild der Struktur auf der Maske, ansonsten ein Negativbild. Trifft das Licht auf den Lack, so ändert sich dort die Löslichkeit des Lackes im Entwickler. Bei Positiv- und Umkehrlacken wird der zunächst lösliche Lack an diesen Stellen unlöslich, bei Negativlacken ist es genau umgekehrt. Dadurch, dass durch die Maske nur Teile der Probe belichtet wurden, während die anderen verschattet wurden, entstehen durch diesen Prozess genau definiert lösliche und unlösliche Bereiche. Es entsteht ein Abbild der Maske auf der Probe.

Verwendet man Positivlacke, dann folgt als nächster Schritt die Entwicklung. Bei den meisten Negativlacken wurde der Prozess, der den löslichen Lack in unlöslichen Lack umwandelt, allerdings nur initiiert. Als weiterer Schritt folgt ein weiterer Heizschritt (PEB, engl: Post Exposure Bake). Dieser bewirkt, dass sich die belichteten Bereiche quervernetzen und damit unlöslich werden. Bei Umkehrlacken werden durch diesen Heizschritt nicht nur die belichteten Bereiche unlöslich sondern sind auch nicht mehr fotoaktiv. Bei einer darauffolgenden Belichtung der ganzen Probe ohne Maske (Flutbelichtung) reagieren nur die vorher unbelichteten Bereiche mit dem eintreffenden Licht und werden löslich. Insgesamt verhält sich der Umkehrlack nach dem PEB und der Flutbelichtung wie ein Negativlack.

Bei der Elektronen- und Ionenstrahlolithografie wird auf eine Maske verzichtet. Ein fokussierter Strahl aus Elektronen oder Ionen wird auf der Probe nur an die Stellen gefahren, die beleuchtet werden sollen. Dadurch können digitale Vorlagen direkt auf die Probe übertragen werden.

### **Entwicklung**

Als nächster Schritt werden die Proben in eine Entwicklerlösung gelegt. Diese bewirkt, dass die nun löslichen Gebiete des Lacks von der Probe entfernt werden und nur die unlöslichen Gebiete zurückbleiben (Abb. 3.1 c)). Hierbei ist die genaue Dauer des Entwickelns von großer Bedeutung, da nach zu langer Zeit auch eigentlich unlös-

liche Gebiete entfernt werden. Um eine exakte Entwicklungsdauer zu gewährleisten wird die Probe nach der gewünschten Zeit in eine Lösung gegeben die den Entwicklungsprozess stoppt (Stopper). Nach weiterer Reinigung mit Aceton, Isopropylalkohol (IPA) und anschließendem Trockenblasen mit Stickstoff ist die Probe bereit zur Metallisierung.

Zur weiteren Reinigung kann weiterhin auch reaktives Ionenätzen (RIE, engl: reactive ion etching) verwendet werden. Bei der Prozessierung kann es sein, dass Reste des Lackes mit einer Dicke einiger Nanometer, in den Bereichen zurückbleiben, in denen eigentlich der Lack entfernt wurde. Durch Ätzen des Substrates mit einem Sauerstoffplasma entstehen dort, wo der Lack noch vorhanden ist, flüchtige Verbindungen, wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Da der unlösliche Teil des Lackes viel dicker ist, als die parasitären Reste, kann davon ausgegangen werden, dass nur die ungewünschten Reste des Fotolackes entfernt werden. (Veraschung)

### Metallisierung

Nach der Entwicklung bildet der Lack ein Negativbild der gewünschten Struktur ab. Als nächster Schritt folgt nun die Metallisierung (Abb. 3.1 d)). Dabei wurden zwei unterschiedliche Prozesse verwendet: Zerstäuben (Abb. 3.2 a)) und Aufdampfen (Abb. 3.2 b)).

Sowohl das Sputtern, als auch das Aufdampfen erfolgt im Vakuum. Beim Sputtern

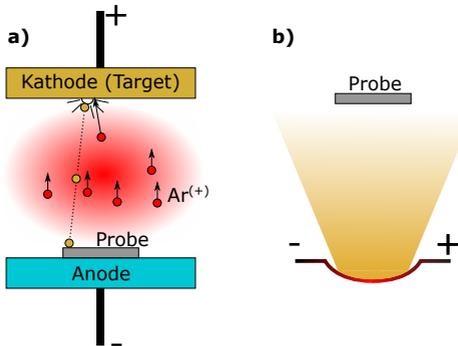


Abb. 3.2: Metallisierung. a) Zerstäuben: Durch ein externes Feld werden Argon-Ionen auf eine Kathode beschleunigt. Diese schlagen das gewünschte Material heraus, welches sich im ganzen Raum und unter anderem auf der Probe ablagert. b) Aufdampfen. Das gewünschte Material befindet sich in einem metallischen (Wolfram-)Schiffchen. Durch Strom wird dieses so lange erhitzt bis die Zielatome verdampfen und sich auf der Probe ablagern.

liegt die Probe auf einer Anode und das Material, das metallisiert werden soll (Target-

material) befindet sich auf der Kathode oder bildet selbst die Kathode (Abb. 3.2 a)). Im Raum dazwischen befindet sich Argon-Gas. Dem Gleichstrom-Feld ist ein Wechselfeld überlagert. Dieses Feld bewirkt, dass, zufällige entstandene  $\text{Ar}^+$  Ionen und Elektronen, beschleunigt werden. Die Elektronen wechselwirken mit den neutralen Argon-Atomen und ionisieren diese. Dadurch entstehen weitere  $\text{Ar}^+$  Ionen und Elektronen. Durch den entstehenden Lawineneffekt entsteht ein Argon-Plasma. Die positiv geladenen  $\text{Ar}^+$ -Ionen werden durch das Gleichfeld in Richtung Kathode beschleunigt und entfernen beim Auftreffen Atome des Targets. Da diese nicht geladen sind, verteilen sie sich im ganzen Raum und werden nicht durch die anliegenden Felder beeinflusst. Unter anderem lagern sie sich auch auf der Probe ab, wodurch man das gewünschte Material auf der Probe erhält.

Eine weitere Methode zur Metallisierung ist das Aufdampfen (Abb. 3.2 b)). In einem metallischen Boot (meist aus Wolfram) befindet sich das Zielmaterial. Durch einen hohen Stromfluss durch das Schiffchen erhitzt sich das Zielmaterial und verdampft. In diesem Prozess verteilen sich die Atome nicht im ganzen Raum, sondern nur dort wo eine Sichtlinie zum Zielmaterial besteht.

Bei den Strukturen, die im Zuge dieser Arbeit erstellt wurden, wurde zunächst eine dünne Schicht Chrom ( $\approx 10$  nm) aufgebracht. Diese Schicht wird benötigt, da Gold im Allgemeinen eine schlechte Haftung beim Sputtern und Aufdampfen hat. Durch Aufbringen einer dünnen Schicht Chrom wird die Haftung von Gold stark verbessert. Die Dicke der Goldschicht lag im Bereich von 60 nm bis 90 nm.

### Lift-Off

Als letzter Schritt in der Lithografie folgt der Lift-Off. Nach der Metallisierung erhält man eine Struktur bei der sowohl die Lackstruktur, als auch das Substrat an den freien Stellen, mit Metall überzogen ist (Abb. 3.1 d)). Gibt man diese Probe nun in eine Lösung, die den Lack entfernt (engl: Remover), so löst sich der Lack, inklusive der Metallschicht, die sich auf dem Lack befindet. Als Resultat bleibt nur das Metall, das sich direkt auf dem Substrat befindet zurück (Abb. 3.1 e)). Insgesamt hat man durch die Kombination aller genannten Prozesse ein metallisches Bild der Maske auf der Probe erhalten.

## 3.2 Graphen - Wachstum und Transfer

Das Graphen, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wurde durch das CVD-Verfahren hergestellt (vgl. Kap. 2.3.5). Das Graphen für die Proben, bei denen kein hBN verwendet wird, wurde an der Universität Siegen gewachsen und transferiert. Bei den anderen Proben erfolgte das Wachstum und der Transfer an der RWTH Aachen. Im folgenden wird der CVD-Prozess beschrieben, der an der Universität Siegen verwendet wurde. An der RWTH Aachen wurde ein ähnlicher Prozess verwendet, wenn auch mit leicht unterschiedlichen Parametern. Alle verwendeten Rezepte befinden sich im Anhang A.

### Wachstum

Zum Wachstum wird eine Kupferfolie auf einen metallischen Probenhalter gelegt, welcher sich in einer Vakuumkammer befindet. Daraufhin wird die Kammer abgepumpt, mit Argon und Wasserstoff gespült und auf eine Temperatur von  $T = 950\text{ °C}$  geheizt. Diese Temperatur wird später zum Graphen-Wachstum benötigt. Durch die Spülung mit Argon wird eine möglichst inerte, nicht reaktive Umgebung gewährleistet. Die Wasserstoffatmosphäre wird für das Wachstum benötigt (Kap. 2.3.5). Als nächster Schritt wird der Druck auf  $p = 10\text{ Torr} \approx 1,3\text{ mbar}$  erhöht. Dieser Druck ist auch der Druck bei dem das Graphenwachstum erfolgt.

Nachdem sich die Bedingungen stabilisiert haben wird das Graphenwachstum begonnen. Dieses erfolgt bei einer Temperatur von  $T = 950\text{ °C}$  und einem Druck von  $p = 10\text{ Torr}$ . Die Umgebung besteht zu 80% aus Argon, zu 15% aus Wasserstoff und zu 5% aus Methan, als Kohlenstofflieferant. Unter diesen Bedingungen entsteht in 30 Minuten eine Schicht aus einlagigem Graphen auf der Kupferfolie. Der mehrstufige Prozess, der dabei abläuft ist in Kap. 2.3.5 beschrieben.

Nach dem Wachstumsvorgang wird zunächst das Methan abgestellt, so dass der Wachstumsprozess noch bei stabiler Umgebungstemperatur und Atmosphäre beendet werden kann. Zum Schluss werden die Gase abgedreht und die Temperatur und der Druck passen sich wieder an die Außentemperatur/-druck an.

### Transfer an der Universität Siegen - Nasstransfer

An der Universität Siegen werden prinzipiell zwei verschiedene Transfermethoden benutzt: elektrochemische Delamination und nasschemisches Ätzen. Die Prinzipien dieser beiden Verfahren sind bereits in Kap. 2.3.5 erklärt. Für beide Verfahren wird zunächst die Kupferfolie mit dem Graphen präpariert (Anhang A.1.2).

Danach wird die Kupferfolie in die gewünschte Größe geschnitten. In den meisten Fällen entspricht dies der Substratgröße (Antennenproben:  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ). Daraufhin wird ein Fotolack aufgeschleudert. Das darin enthaltene PMMA dient für den weiteren Prozess als Trägermaterial. Die Kupferfolie mit Graphen und PMMA wird daraufhin auf eine Heizplatte gelegt, damit das Lösungsmittel des Fotolacks verdampft. Weitere optionale Schritte bei der Präparation sind das Abschneiden der Ecken und Kanten der Kupferfolie, da sich dort mehr PMMA ansammelt und das Ätzen des PMMA, das sich auf der Rückseite der Kupferfolie befindet. Als nächster Schritt folgt der eigentliche Transferprozess, der in Abb. 3.3 dargestellt ist.

Für die elektrochemische Delamination wird eine negative Elektrode (blau) an der (leitenden) Pinzette angebracht, die die Kupferfolie hält. Diese wird danach in eine Natriumhydroxid (NaOH)-Lösung getaucht, in der sich die korrespondierende positive Elektrode (rot) befindet. Dadurch bilden sich Bläschen zwischen dem Kupfer und dem Graphen und das Graphen inklusive dem darauf liegenden PMMA wird abgelöst (Abb. 3.3 a)). Dieses schwimmt dann in der NaOH-Lösung, wird mit einem Glassubstrat herausgefischt und in destilliertes Wasser gegeben um die restlichen NaOH-Reste zu entfernen. Danach fischt man mit dem gewünschten Substrat das Graphen aus dem destillierten Wasser (Abb. 3.3 b)). Dadurch befindet sich das Gra-

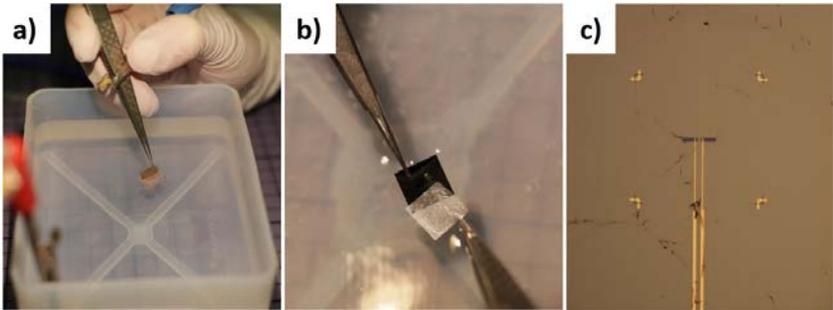


Abb. 3.3: Elektrochemische Delamination a) An der Kupferfolie mit Graphen darüber befindet sich eine Elektrode. Der Gegenpol ist in der NaOH-Lösung. Eine Spannung von 2,6V wird angelegt. Das bewirkt, dass das Graphen mit PMMA darüber von der Kupferfolie abgelöst wird. b) Mit einem Substrat wird das Graphen herausgefischt. c) Probe nach Graphentransfer, vor  $O_2$ -Plasma. Das Graphen ist transparent, außer dort wo sich das Graphen wellt und faltet (schwarze Bereiche)

phen mit dem PMMA auf dem gewünschten Substrat. Um das restliche Wasser zu entfernen folgen weitere Heizprozesse und die Probe wird in einen Stickstoff-Strom gegeben. Um das PMMA zu entfernen wird die Probe in Aceton gegeben. Nach einem weiteren Reinigungsprozess in Isopropylalkohol (IPA) und Trockenblasen durch eine Stickstoffpistole ist der Transfer beendet.

Beim nasschemischen Ätzen wird die Kupferfolie mit der Seite ohne Graphen/PMMA auf Natriumpersulfat gelegt. Dieses ätzt das Kupfer. Nach ca. einer Stunde ist das komplette Kupfer weggeätzt. Alle weiteren Prozessschritte, wie das Herausfischen des Graphens mit einem Glassubstrat, erfolgen analog zur elektrochemischen Delamination

Nach dem Transfer wird ein weiterer Lack auf das Graphen aufgebracht, mit dem die Elektronenstrahl-Lithografie durchgeführt werden kann (vgl. Kap. 3.1). Mit diesem Lack wird die Antenne strukturiert. In Abb. 3.3 c) ist eine Probe zu sehen, bei der die Graphen-Antenne strukturiert wurde, das restliche Graphen aber noch nicht entfernt wurde. Die Antenne ist mit Fotolack bedeckt und dadurch geschützt. Das Graphen auf dem Rest der Probe ist an den meisten Stellen nicht sichtbar. Es sind aber Stellen zu erkennen, an denen sich das Graphen rollt oder mehrere Lagen Graphen übereinander liegen. Diese Stellen sind schwarz und zum Beispiel auf der Zuleitung unterhalb der Antenne vorhanden.

Als abschließender Schritt wird die komplette Probe einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt. Dadurch wird das Graphen auf der ganzen Probe entfernt. Das Graphen an der Antenne ist durch den Fotolack geschützt und bleibt deshalb erhalten. Insgesamt ist nur noch Graphen an der Antennenstruktur vorhanden und die fertige Antenne ist

strukturiert.

### Transfer an der RWTH Aachen - Trockentransfer

Die Proben, die an der RWTH Aachen hergestellt wurden basieren auf den Anziehungskräften zwischen hBN und Graphen. Das Prinzip dieses Prozesses ist in Abb. 2.14 dargestellt. Zunächst wird ein Heterostruktur (Stempel) aus PDMS, PMMA und PVA erstellt. Dabei ist PMMA löslich in Aceton und PVA ist wasserlöslich. Alle Materialien sind durchsichtig, was später eine genaue Positionierung ermöglicht. Durch Pressen des Stempels auf eine Struktur mit hBN Flocken, kleben die Flocken am Stempel. Dieser Stempel wird auf die Kupferfolie mit Graphen gepresst. Die Folie wurde vorher einige Tage an Raumtemperatur gelassen. Das führt dazu, dass das Kupfer unter dem Graphen oxidiert und die Anziehungskräfte zum Graphen reduziert werden. Durch den Druck des Stempels und einer Temperaturerhöhung haftet das Graphen am hBN, da die Van-der-Waals-Kräfte zwischen hBN und Graphen größer sind als diese zwischen Graphen und Kupfer. Diesen Stempel kann man nun auf ein Substrat legen und den Stempel mit Aceton und Wasser entfernen. Dadurch bleibt nur noch das hBN mit dem Graphen auf dem Substrat zurück.

Um eine Heterostruktur aus hBN/Graphen/hBN zu erhalten, wird dieser Prozess wiederholt, nur dass erstmal kein Graphen aufgenommen wird. So erhält man zunächst nur eine hBN Schicht auf der Probe. Auf diese kann dann durch den transparenten Stempel ein Graphen/hBN Stapel positioniert werden. Insgesamt wird bei diesem Prozess erst Nasschemie verwendet, wenn das Graphen bereits geschützt ist von hBN. Die Vermeidung von Nasschemie verbessert deutlich die resultierende Qualität des Graphens [109].

### Strukturierung

Die Strukturierung des Graphens zu einer Antenne erfolgt mittels Elektronenstrahlolithografie (Kap. 3.1). Daraus entsteht nur an der Antennenstruktur eine PMMA-Schicht über dem Graphen. Durch Ätzen mit Sauerstoffplasma wird das Graphen überall dort entfernt, wo es nicht von PMMA geschützt ist. Insgesamt ergibt sich eine Graphenstruktur in der gewünschten Antennenstruktur, über der PMMA liegt. Die Kontaktierung von Graphen, das in hBN eingebettet ist, erfolgt ebenfalls mittels Elektronenstrahlolithografie. Hierzu wird dort wo das Graphen auf den Zuleitungen liegt eine Schicht aus Chrom und Gold aufgebracht, was den Kontakt zu den Zuleitungen herstellt. Der Kontakt zum Graphen erfolgt anhand der eindimensionalen Grenzfläche von Graphen am Rand der Heterostruktur [210].

## 3.3 Messaufbau

Zur Vermessung der Antennen wurde ein THz-Zeitbereichs Spektroskopie Aufbau (TDS, engl. Time-Domain Spectroscopy) verwendet. Die prinzipielle Funktionsweise

dieses Systems wird in Kap. 3.3.1 erklärt. Ein wichtiger Bestandteil dieses Systems ist der Detektor. Dieser misst einen Strom, der proportional zum elektrischen Feld des emittierten THz-Pulses ist. Dieser wird in Kap. 3.3.2 beschrieben.

### 3.3.1 TDS-System

Das verwendete TDS-System ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

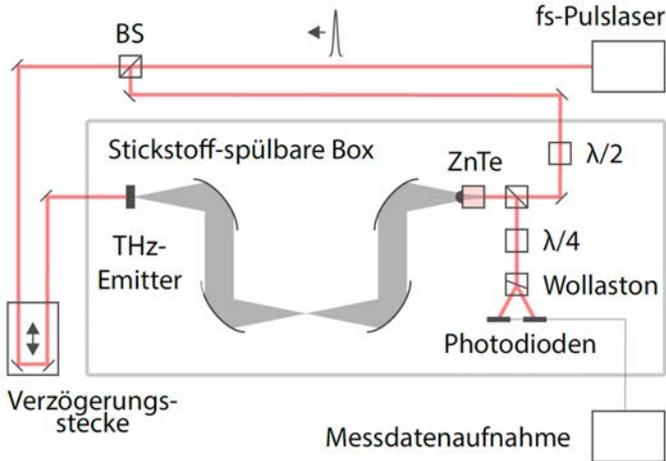


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau des TDS-Systems. Der Puls eines fs-Lasers wird in einen Pumpstrahl und einen Detektionsstrahl aufgeteilt. Der Pumpstrahl regt den THz-Emitter an, welcher THz-Strahlung emittiert. Diese wird dann durch Korrelationsanalyse mit dem Detektionsstrahl detektiert (vgl. Abb. 3.5) [211]

Ein fs-Puls laser (genaue Daten in Anhang B) trifft auf einen Strahlteiler (BS, engl. Beam-Splitter), welcher den Strahl in einen Pump- und einen Detektionsstrahl aufteilt.

Der Detektionsstrahl wird durch ein  $\lambda/2$ -Plättchen geführt und trifft im Detektor auf die THz-Strahlung, die von der Antenne emittiert wird. Durch das  $\lambda/2$ -Plättchen kann die Polarisation des Detektionspfades so verändert werden, dass das Licht im richtigen Winkel auf das  $\lambda/4$ -Plättchen trifft (vgl. Kap. 3.3.2).

Der Pumpstrahl wird über eine Verzögerungsstrecke geleitet und anschließend auf die Antenne fokussiert. Die Antenne wird angeregt und emittiert THz-Strahlung. Diese wird über Gold-Parabolspiegel in den Detektor geführt (vgl. Kap. 3.3.2), wo sie mit dem Detektionsstrahl zusammentrifft. Die Länge des Pumppfades, und damit

der Zeitpunkt des Zusammentreffens mit dem Detektionspfad, kann über die Verzögerungsstrecke verändert werden. Die Dauer des Detektionspulses ( $\approx 120$  fs) ist viel kürzer als die des THz-Pulses ( $\approx 1$  ps). Dadurch kann mit dem Detektionspfad der THz-Pfad abgetastet werden. Auf diese Weise kann durch Veränderung der Verzögerungsstrecke der gesamte THz-Puls abgetastet werden.

Der komplette THz-Pfad verläuft in einer Box, die mit Stickstoff gespült werden kann, wodurch die Luftfeuchtigkeit in der Box reduziert wird. Da THz-Strahlung eine hohe Absorption durch Wassermoleküle in der Umgebungsluft erfährt, wird durch diese Maßnahme das elektrische Feld des THz-Signals am Detektor erhöht.

### 3.3.2 Detektor

Der THz-Puls der Antenne wird mittels eines elektrooptischen (EO)-Detektors gemessen. Am Zinktellurid (ZnTe)-Kristall in Abb. 3.4 befindet sich eine Siliziumlinse, die einerseits die THz-Strahlung aus dem Pumpfad durchlässt und andererseits den Puls aus dem Detektionspfad reflektiert. Ab dieser Linse ko-propagieren der THz-Puls und der Detektionspuls durch den EO-Detektor.

Das Prinzip dieses Detektors ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt.

Im ZnTe-Kristall tritt der sogenannte Pockels-Effekt auf. Dieser beschreibt das Auftreten von Doppelbrechung als Funktion eines extern angelegten Feldes [212]. Propagiert der optische Puls ohne THz-Puls durch den Kristall, dann ändert sich die Polarisation des Pulses nicht. Die Situation ändert sich, wenn ein THz-Puls zusammen mit dem optischen Puls durch den ZnTe-Kristall propagiert. Das elektrische Feld der THz-Strahlung kann im Vergleich zum optischen Puls als stellenweise konstantes externes Feld betrachtet werden. Dieses Feld ändert durch den Pockels-Effekt den Brechungsindex des Kristalls und dieser wird doppelbrechend. Der optische Puls spürt demnach das THz-Feld über den elektro-optischen Kristall [213]. Das führt bei geeigneter Wahl der Strahlgeometrie und Polarisationsrichtung dazu, dass eine der Polarisationskomponenten des optischen Pulses langsamer propagiert als die andere. Insgesamt wird der zuvor linear polarisierte optische Puls durch den ZnTe-Kristall elliptisch polarisiert. Die resultierende Phasenverschiebung  $\Gamma_P$  zwischen den beiden Polarisationsrichtungen im EO-Kristall ist dabei proportional zum THz-Feld (Gl. 3.1) [214].

$$\Gamma_P \propto E_{\text{THz}} \quad (3.1)$$

Der optische Puls trifft anschließend auf eine  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte. Diese besteht aus einem optisch anisotropen Material mit einer ordentlichen und einer außerordentlichen Achse. Der Brechungsindex entlang der ordentlichen Achse ( $n_{\text{schnell}}$ ) ist dabei niedriger, als der entlang der außerordentlichen Achse ( $n_{\text{langsam}}$ ). Einfallendes Licht, das entlang der ordentlichen Achse polarisiert ist, besitzt also eine höhere Ausbreitungsgeschwindigkeit, als Licht, das entlang der außerordentlichen Achse polarisiert

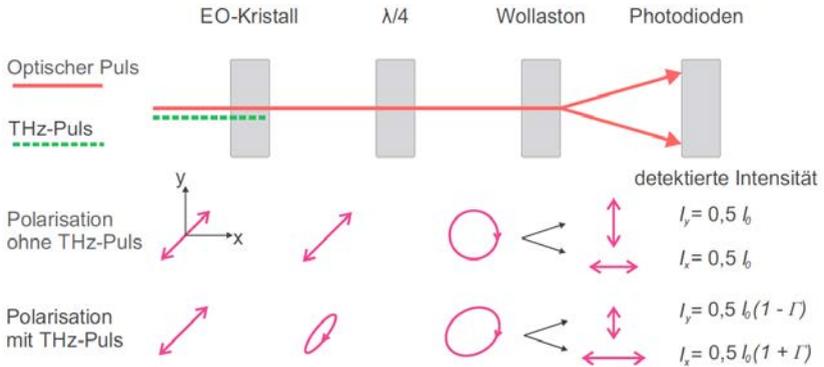


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Detektors. Der elektro-optische Kristall (EO-Kristall) wird gegenüber der Polarisation des einfallenden optischen Pulses so ausgerichtet, dass die Polarisation nach der Propagation durch den Kristall die selbe ist. Durch das  $\lambda/4$ -Plättchen wird aus der linearen Polarisation eine zirkulare. Durch das Wollaston-Prisma wird der zirkular polarisierte optische Puls aufgespalten in zwei Komponenten mit je linearer Polarisation, die mit je einer Photodiode detektiert werden. Durch ein überlagertes THz-Feld wird aus dem zirkular polarisiertem Puls ein elliptisch polarisierter Puls. Dies resultiert in unterschiedlichen Lichtintensitäten, die auf die einzelnen Photodioden treffen. Der daraus entstehende Differenzstrom wird gemessen [211]

ist. Die relative Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  zwischen diesen beiden Polarisationsrichtungen beträgt dabei [215]:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} d (n_{\text{langsam}} - n_{\text{schnell}}) \quad (3.2)$$

Die Dicke  $d$  der Verzögerungsplatte ist so gewählt, dass  $d (n_{\text{langsam}} - n_{\text{schnell}}) = \lambda_0/4$  und damit  $\Delta\varphi = \pi/2$ . Trifft nun linear polarisiertes Licht im Winkel von  $45^\circ$  zwischen die beiden Polarisationsachsen, so ist das austretende Licht zirkular polarisiert. Dies ist der Fall, wenn der optische Puls vorher ohne Einfluss eines externen elektrischen Feldes (THz-Feld) durch den ZnTe-Kristall propagiert ist. Andernfalls ist das Licht bereits elliptisch polarisiert bevor es auf die Verzögerungsplatte trifft. Nach Propagation durch die  $\lambda/4$ -Platte ist das Licht dann nicht zirkular, sondern elliptisch polarisiert [215].

Das Wollaston Prisma spaltet die beiden Polarisierungen des eintreffenden zirkular polarisierten Pulses auf und lenkt diese in unterschiedliche Richtungen. Auch hier

wird die Doppelbrechung des Kristalls ausgenutzt. Das Wollaston Prisma besteht eigentlich aus zwei Prismen. Diese sind so aneinander geklebt, dass die Grenzfläche in Abb. 3.5 diagonal verläuft. Weiterhin sind die ordentliche und außerordentliche Achse im zweiten Prisma genau entgegengesetzt zum ersten Prisma. Da unterschiedliche Polarisationen im ersten Prisma unterschiedliche Brechungsindizes haben, werden diese auch unterschiedlich an der Grenzfläche gebrochen. Das bewirkt eine Aufspaltung des Pulses in zwei Strahlen unterschiedlicher Polarisation [211].

Die beiden Strahlen treffen jeweils auf eine Photodiode. Das System wurde so justiert, dass bei Abwesenheit des THz-Pulses jeweils die gleiche Intensität auf die beiden Photodioden trifft. Liegt nach dem ZnTe-Kristall eine Phasenverschiebung  $\Gamma_P$  vor (durch das THz-Feld), so treffen unterschiedliche Lichtintensitäten auf die beiden Dioden. Die Differenz zwischen den beiden Intensitäten ist dabei proportional zu  $\Gamma_P$  (Gl. 3.3):

$$I_D = I_x - I_y = I_0 \Gamma_P \quad (3.3)$$

Diese Differenzintensität wird durch die Photodioden in einen Differenzstrom umgewandelt und dieser wird gemessen. Der Differenzstrom ist dabei proportional zur Lichtintensität. Insgesamt ist also der gemessene Strom proportional zum elektrischen Feld des THz-Pulses.

Bei der Aufnahme der Messdaten kommt die Lock-In-Messtechnik zum Einsatz. Dabei wird die Spannung an der Antenne und damit der THz-Puls mit einer Referenzfrequenz moduliert. Diese liegt im Bereich einiger kHz, also deutlich niedriger als die Pulsrate des Lasers. Der gemessene Differenzstrom wird dann mit dem Referenzsignal verglichen. Nur das Signal, das bei dieser Frequenz moduliert ist, wird aufgenommen und das Rauschen bei allen anderen Frequenzen wird abgewiesen. Dadurch ist eine Steigerung der Sensitivität um mehrere Größenordnungen möglich [216].

# Kapitel 4

## Theoretische Betrachtungen zur Antennenfunktionalität

Aus den theoretischen Erkenntnissen im Kapitel 2 lassen sich Bedingungen für funktionsfähige Graphen-Antennen ableiten. Diese werden in den folgenden Kapiteln hergeleitet und durch Simulationen gestützt. Zunächst wird in Kapitel 4.1 das Frequenzverhalten der Antennen in Abhängigkeit der Antennenlänge und der Fermi-Energie untersucht. Durch die Verknüpfung einer Frequenz mit der Fermi-Energie und der Antennenlänge, ergeben sich daraufhin Anforderungen an die Beweglichkeit und die Relaxationszeit, die für eine funktionsfähige Graphen-Antenne benötigt werden (4.2). Zum Abschluss dieses Kapitels werden Simulationen für verschiedene Fermi-Energien und Relaxationszeiten durchgeführt und die Veränderung der Resonanzfrequenz durch Änderung der Fermi-Energie gezeigt (Kap. 4.3).

### 4.1 Berechnung des Frequenzverhaltens

Durch die Miniaturisierung von Geräten und Sensoren muss sich notwendigerweise auch die Größe der einzelnen Komponenten verringern. Außerdem müssen frequenzabhängige Komponenten, wie zum Beispiel Antennen, eine Abstrahlfrequenz haben, die auch elektronisch noch erreicht werden kann. Nach Gl. 2.4 hängt die Abstrahlfrequenz einer Dipolantenne direkt mit der Länge der Antenne zusammen. Unter Einbezug des Sub- und Superstrats, mit den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{r1}$  und  $\epsilon_{r2}$ , ist die Resonanzbedingung für klassische Metall-Dipolantennen [217]

$$f_R = \frac{c_0}{2L\sqrt{\frac{\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2}}{2}}} \quad (4.1)$$

Demnach ist die Resonanzfrequenz indirekt proportional zur Antennenlänge. Bei sehr kleinen Antennen führt dies zu sehr hohen Frequenzen, die elektronisch nicht mehr erreichbar sind. Deshalb erfordern metallische Antennen bei Frequenzen im THz-Bereich einen hohen Platzbedarf und sind daher teuer bei der Integration in Geräte. Verwendet man Graphen anstatt einem Metall zeigt sich eine andere Abhängigkeit der

Resonanzfrequenz von der Länge. Diese kann berechnet werden indem man Gl. 2.58 in Gl. 2.4 einsetzt. Man erhält:

$$f_R = \sqrt{\frac{e^2 E_F}{4\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0 (\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2})}} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} \quad (4.2)$$

Die Resonanzfrequenz von Graphen-Antennen ist demnach umgekehrt proportional zur Wurzel der Antennenlänge [17]. Daraus ergibt sich die in Abb 4.1 dargestellte Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Antennenlänge. Das Substrat bei diesen

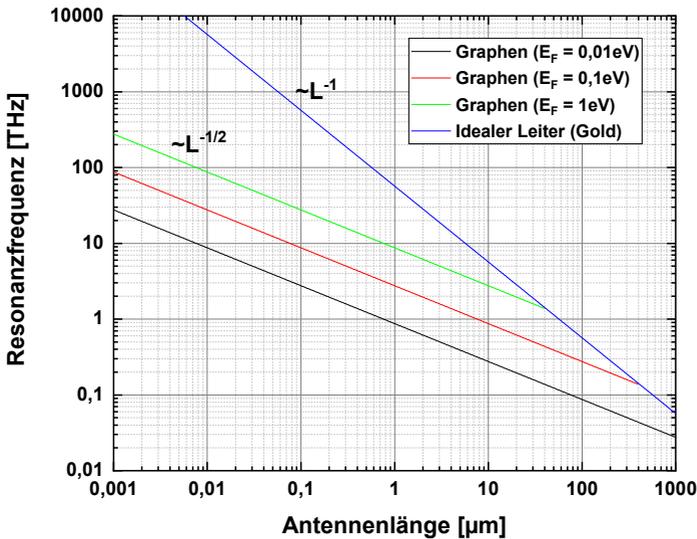


Abb. 4.1: Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Antennenlänge für verschiedene Fermi-Energien. Graphen Antennen sind proportional zu  $1/\sqrt{L}$ , im Gegensatz zu klassischen Antennen, die proportional zu  $1/L$  sind. Demnach können durch Verwendung von GraphenAntennen realisiert werden, die einerseits deutlich kleiner sind als klassische Antennen und andererseits veränderbar in der Resonanzfrequenz sind.

Berechnungen ist GaAs ( $\epsilon_r = 12,9$ ) und das Superstrat ist Luft ( $\epsilon_r = 1$ ). Die blaue Linie beschreibt die Resonanzfrequenz eines idealen Leiters in Abhängigkeit der Antennenlänge. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Verkleinerung der Antenne

die Resonanzfrequenzen sehr groß werden und elektronisch nicht mehr realisierbar sind. Im Gegensatz dazu liegt  $f_R$  von Graphen-Antennen bei kleinen Antennen deutlich niedriger. Zum Beispiel ist die Resonanzfrequenz einer Graphen-Antenne mit einer Länge von  $1 \mu\text{m}$  und einer Fermi-Energie von  $E_F = 0,01 \text{ eV}$  bei  $f_R \approx 0,9 \text{ THz}$ , während eine klassische Antenne eine Resonanzfrequenz von  $f_R \approx 60 \text{ THz}$  hat. Andererseits heißt das, dass bei einer gewünschten Resonanzfrequenz Graphen-Antennen mehrere Größenordnungen kleiner sind als ihr metallischer Gegenpart. Das reduziert wiederum deutlich die Kosten, die zur Integration einer Antenne in Miniaturgeräten benötigt werden. Wie in Gl. 4.2 beschrieben ist  $f_R \propto \sqrt{E_F}$  und steigt demnach für höhere Fermi-Energien.

Für längere Antennen schneiden sich die Linien der Graphen-Antennen in Abb. 4.1 mit der Linie für ideale Leiter. An diesem Punkt geht die plasmonische Antennentheorie in die klassische Antennentheorie über und  $f_R$  wird durch die blaue Kurve bestimmt. Die Linien in Abb. 4.1 sind die Ergebnisse von Gl. 4.1 und Gl. 4.2 und verlieren bei idealen Leitern nahe  $\omega_{\text{SP}}$  ihre Gültigkeit. Bei einem idealen Leiter auf GaAs ist  $\omega_{\text{SP}} \approx 5000 \text{ THz}$ . Da dieser Wert von der blauen Kurve nicht überschritten wird, ändert sich der Verlauf der Kurve unterhalb von  $L \approx 0,1 \mu\text{m}$ . Die Kurve flacht ab und nähert sich für kleinere Antennenlängen  $\omega_{\text{SP}}$  an.

Die Fermi-Energie von Graphen kann auch nach der Fertigung der Antenne durch Dotierung (elektrostatisches Gating, vgl Kapitel 2.3.6) verändert werden. Das bedeutet, dass die Resonanzfrequenz von Graphenantennen veränderbar und abhängig von der angelegten Spannung ist. Mit Hilfe von s-SNOM wurde die veränderte Resonanzfrequenz bereits an ausgedehnten Graphenlagen gezeigt [16]. Außerdem wurde die Veränderbarkeit der Resonanzfrequenz auch an periodischen Strukturen mit Ringen von  $50 \text{ nm}$  Durchmesser [218] und für eine Anordnung von Graphenstreifen mit einer Größe von  $4 \mu\text{m}$  [173] gezeigt.

## 4.2 Anforderungen an die Beweglichkeit

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Graphen-Antennen ist die Propagationslänge. In der folgenden Betrachtung wird diese als Funktion von  $\lambda_{\text{SP}}$  verwendet und ist durch Gl. 2.59 gegeben. In Kombination mit Gl. 4.2 ergibt sich daraus:

$$L_{\text{P},\lambda_{\text{SP}}} = 2\pi f_R \tau = \sqrt{\frac{e^2 E_F}{\hbar^2 \epsilon_0 (\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2})}} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} \cdot \tau \quad (4.3)$$

Mit der Bedingung, dass sich ein SPP um mindestens eine Wellenlänge  $\lambda_{\text{SP}}$  ausbreiten muss, folgt aus Gl. 4.3 eine Bedingung für die minimal benötigte Relaxationszeit  $\tau_{\text{min}}$ .

$$\tau[\text{ps}] > 1,82 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{\frac{L[\mu\text{m}]}{E_F[\text{eV}]}} \quad (4.4)$$

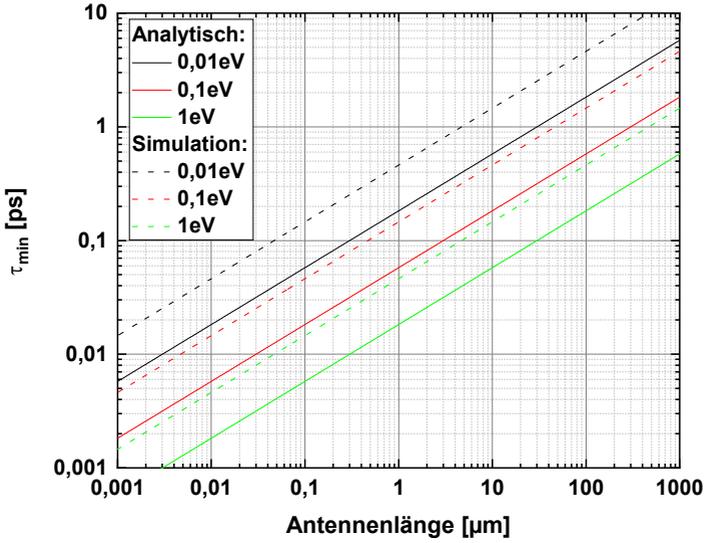


Abb. 4.2: Minimal benötigte Relaxationszeit für eine funktionierende Antenne. Die durchgezogenen Linien zeigen den analytisch berechneten Verlauf nach Gl. 4.4. Simulationen an einer Antenne mit  $L = 47 \mu\text{m}$  ergeben eine strengere Bedingung an  $\tau_{\min}$  (gestrichelt) [207]

Diese ist in Abb. 4.2 für verschiedene Antennenlängen und  $E_F$  dargestellt (durchgezogene Linien).

Nach Gl. 4.4 ist bei gegebener Antennenlänge das Produkt  $\tau_{\min}^2 \cdot E_F$  eine Konstante. Eine ausreichend hohe Relaxationszeit ist demnach in einer Graphen-Antenne von entscheidender Bedeutung. Dieses Ergebnis wurde bereits für eine Antenne mit  $L = 47 \mu\text{m}$  in [207] anhand von Simulationen gezeigt. Allerdings ist hier die Anforderung an  $\tau_{\min}$  noch strenger bemessen, als bei der analytischen Berechnung. In [207] ergibt sich für den Vorfaktor in Gl. 4.3 ein Wert von  $4,61 \cdot 10^{-2}$  (gestrichelte Linien in Abb. 4.2).

Die höheren Anforderungen an  $\tau_{\min}$  haben im Wesentlichen zwei Gründe. Zum einen wurden in den Simulationen Antennen mit Gold-Zuleitungen betrachtet. Diese wirken aber wie ein Spiegel auf die Antennen und verdoppeln effektiv die Antennenlänge (vgl. Kapitel 6.4.1). Ein weiterer Grund ist, dass sich ein SPP in einer Antenne um mehr als  $\lambda_{SP}$  ausbreiten muss, um eine hinreichend hohe Abstrahlung zu gewährleis-

ten. Unter Berücksichtigung der genauen Geometrie in [207] ergibt sich daraus, dass sich ein SPP um mindestens  $2\lambda_{SP}$  ausbreiten muss, damit eine Graphen-Antenne funktioniert, also

$$L_{P,\lambda_{SP}} \geq 2 \quad (4.5)$$

Anstatt der minimalen Relaxationszeit, kann auch die minimale Beweglichkeit  $\mu_{\min}$  mit Hilfe von Gl. 2.51 berechnet werden. Diese ist in Abb. 4.3 dargestellt.

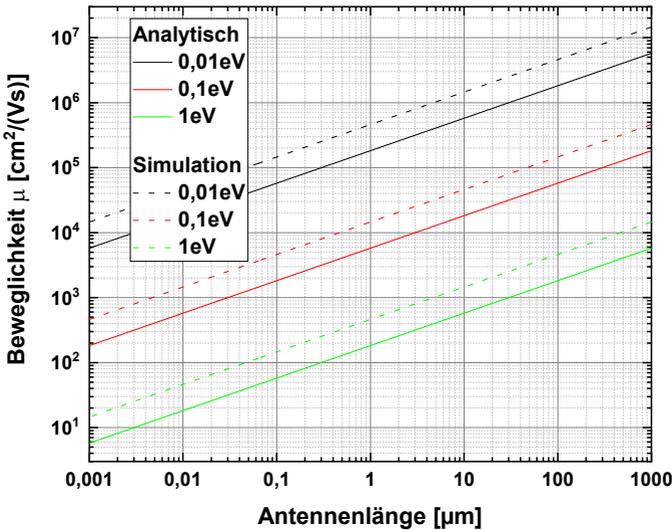


Abb. 4.3: Minimal benötigte Beweglichkeit für eine funktionsfähige Antenne. Die durchgezogenen Linien zeigen den analytisch berechneten Verlauf. Die gestrichelten Linien zeigen berechnete Beweglichkeiten anhand von [207]

Es ist zu erkennen, dass die Anforderungen an die Beweglichkeit mit steigender Antennenlänge zunehmen und mit steigender Fermieenergie  $E_F$  abnehmen. Typische Werte, die in Graphen auf GaAs erreicht werden liegen im Bereich von  $\mu \approx 1,5 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei  $E_F \approx 0,25 \text{ eV}$  und  $L = 47 \mu\text{m}$ . Da diese Beweglichkeit deutlich unter  $\mu_{\min}$  liegt, ist eine bessere Materialqualität erforderlich um eine funktionierende Graphen-Antenne zu erhalten.

Strebt man eine möglichst große Differenz in den Resonanzfrequenzen von Metall-

und Graphenantennen an, so ist nach Abb. 4.1 eine möglichst kleine Antenne und eine möglichst niedrige Fermieenergie in Graphen erforderlich. Um allerdings überhaupt eine funktionierende Graphen-Antenne zu erhalten ist es wichtig Minimalwerte von  $\tau$  ( $\mu$ ) zu erreichen. Diese Grenzwerte steigen aber mit abnehmender Fermi-Energie. Für die Funktionalität einer Graphen-Antenne ist eine möglichst kleine Antenne bei einer möglichst hohen Fermi-Energie von Vorteil. Die Antennen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, haben typischerweise eine Länge von  $10 - 100 \mu\text{m}$ . Demnach ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Fermi-Energie von Graphen möglichst hoch ist. Das kann zum Beispiel durch Dotierung des Graphens durch das Substrat passieren (vgl Kapitel 2.3.6).

### 4.3 Simulation an Graphen-Antennen

Anhand der theoretischen Grundlagen wurden Simulationen mit CST [219] durchgeführt. Diese basieren auf dem Modell von [38]. Durch den eingestrahnten Laserpuls entstehen Ladungsträger. Anhand der Amplitude der angelegten Biasspannung, der Geometrie, den Materialien und der Ladungsträgerdynamik kann mit Hilfe dieses Modells eine Anregungsspannung innen an der Antennenlücke berechnet werden. Diese Spannung wird dann als Anregungsspannung in CST verwendet, um die Antenne zu modellieren.

In Abb. 4.4 sind Simulationsergebnisse für verschiedene  $E_F$  und verschiedene  $\tau$  zu sehen Die Länge der Antenne bei diesen Simulationen ist  $L = 47 \mu\text{m}$ , mit einer Lücke

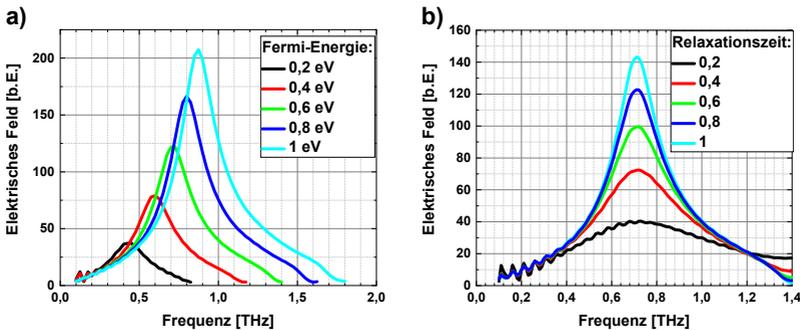


Abb. 4.4: a) Simulationsergebnisse für verschiedene Fermi-Energien. Die Signalamplitude steigt linear mit der Fermi-Energie an. Die Resonanzfrequenz lässt sich durch die Fermi-Energie ändern und zeigt eine Abhängigkeit von  $f_R \propto \sqrt{E_F}$ . b) Simulationen für verschiedene Relaxationszeiten. Die Amplitude des elektrischen Feldes steigt mit höherer Relaxationszeit. (keine Einheiten angegeben: siehe Text)

von  $L_G = 5 \mu\text{m}$ . Die Antennen bestehen aus Graphen, das sich auf einem GaAs-Substrat befindet. Über dem GaAs befindet sich Luft.

In Abb. 4.4 a) sind die simulierten THz-Signale zu sehen, bei einer Relaxationszeit<sup>1</sup> von  $\tau = 0,8$ . Die Amplitude der Resonanz steigt linear mit  $E_F$  an. Die Position der Resonanz verändert sich abhängig von  $E_F$  und demnach sind Graphen-Antennen durch ihre Geometrie nicht auf eine Resonanzfrequenz festgelegt. Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten (Gl. 4.2) bestätigt die Abhängigkeit  $f_R \propto \sqrt{E_F}$  (Tab. 4.1). Die Relaxationszeit hat dahingegen keinen Einfluss auf  $f_R$ , allerdings auf

$E_F$ [eV]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$f_R$ (sim.) [THz]	0,425	0,600	0,700	0,800	0,875
$f_R$ (ber.) [THz]	0,402	0,569	0,697	0,805	0,900

Tab. 4.1: Simulierte und berechnete Resonanzfrequenz für verschiedene Fermi-Energien. Die Werte stimmen sehr gut überein, was die Abhängigkeit  $f_R \propto E_F^{1/2}$  bestätigt

die Signalamplitude. Das elektrische Feld im Frequenzbereich für mehrere Relaxationszeiten ist in Abb. 4.4 b) dargestellt. Für sehr niedrige Frequenzen sind, wie auch bei den Simulationen für verschiedene  $E_F$  Simulationsartefakte zu sehen. Diese haben keine physikalische Bedeutung. Bei  $\tau = 0,2$  ist bereits eine Resonanz zu erkennen. Diese ist allerdings noch sehr schwach ausgeprägt im Vergleich zu höheren Relaxationszeiten. Für höhere Relaxationszeiten steigt die Amplitude an. Dieser Anstieg ist allerdings nicht linear und wird geringer für höhere  $\tau$ . Trägt man die maximale Signalamplitude gegen die Relaxationszeit auf, so ergibt sich die Abhängigkeit:  $|E_{\max}| \propto \tau^{0,79}$ . Demnach liegt weder eine lineare noch eine wurzelförmige Abhängigkeit zu Grunde.

Insgesamt zeigen, die Simulationen, dass eine Graphen-Antenne durch Veränderung der Fermi-Energie auch die Resonanzfrequenz ändert. Weiterhin wird für ein starkes Antennensignal, sowohl eine hohe Fermi-Energie als auch eine hohe Relaxationszeit benötigt. Dabei müssen die Relaxationszeiten mindestens im Bereich von  $\tau > 0,1$  ps liegen.

<sup>1</sup>Leider liegen die genauen Werte der Relaxationszeiten nicht vor und sind deshalb ohne Einheit angegeben. Der angegebene Wert kann als Multiplikationsfaktor für den hier simulierten Maximalwert gesehen werden. Sicher ist jedoch, dass der Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten äquidistant ist. Demnach ist auch die berechnete Abhängigkeit korrekt. Alle Relaxationszeiten liegen außerdem im Bereich zwischen 0,1 ps und 1 ps.



## Kapitel 5

# Technologische Realisierung von Graphen-Antennen

Bei der technologischen Realisierung von Graphen-Antennen gibt es mehrere Herausforderungen. Zunächst muss die zu Grunde liegende Metall(Gold-)struktur auf das Substrat aufgebracht werden. Dies geschieht mittels der Bearbeitung durch einen Ionenstrahl, Elektronenstrahl- oder Fotolithografie. Daraus entstehen einige Herausforderungen und notwendige Prozessoptimierungen, welche in Kapitel 5.1 betrachtet werden.

Nachdem die Metallstruktur aufgebracht ist, wird das Graphen auf die Struktur aufgebracht. Dieses muss dabei gewachsen, transferiert, geformt, kontaktiert und eventuell in hBN eingebettet werden. Es wurden Versuche unternommen, hBN selbst herzustellen um einen Trockentransfer an der Universität Siegen zu realisieren. Diese Versuche sind in Kap. 5.2 gezeigt. Nach der Erstellung der Probe wurde das Graphen charakterisiert. Dafür wurden Transmission-TDS Messungen, sowie Raman-Messungen und Nadel-Messungen am Elektronenmikroskop durchgeführt. Die Erkenntnisse daraus sind in Kap. 5.3 gezeigt.

### 5.1 Entwicklung eines stabilen Technologieprozesses

Um die Metallstruktur zu realisieren, auf der die Graphen-Antenne platziert wird sind mehrere Schritte notwendig. Zunächst einmal muss sich für das Probedesign entschieden werden. Dieses ist in Kapitel 5.1.1 dargestellt.

Bei der technologischen Realisierung dieser Struktur gibt es vielerlei Herausforderungen. Es hat sich herausgestellt, dass auf die Bearbeitung der Proben mit dem Ionenstrahl verzichtet werden sollte (Kap. 5.1.2), da dieser die Lücke zwischen den Zuleitungen leitfähig macht.

Bei der Lithografie und Metallisierung gilt es den Prozess zu optimieren, so dass die Strukturen die gewünschte Größe haben und die Metallstruktur auf dem Substrat haftet (Kap. 5.1.3)

### 5.1.1 Probenaufbau

Der Aufbau des Antennenbereichs einer Graphen H-Antenne ist in Abb. 5.1 a) dargestellt.

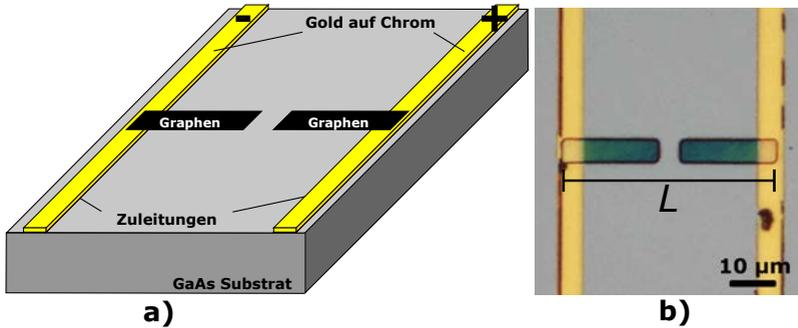


Abb. 5.1: a) Schematische Darstellung einer Graphen-Probe. Die Zuleitungen bestehen aus Gold auf Chrom und die Antenne besteht aus zwei Graphenrechtecken, die durch eine Lücke voneinander getrennt sind. Die ganze Struktur befindet sich auf einem GaAs-Substrat. b) Mikroskopaufnahme einer Graphen-Antenne mit PMMA-Schicht darüber.

Die Struktur befindet sich auf einem GaAs-Substrat. Dabei ist es wichtig, dass die Bandlücke des Substrats geringer ist, als die Energie der Photonen des Laserstrahls. Bei GaAs ist die Bandlücke  $E_G = 1,42 \text{ eV}$  [220] und die Energie der Photonen des Pumpasers mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$  beträgt  $E_{\text{Ph}} = 1,55 \text{ eV}$ .

Auf diesem Substrat befinden sich Zuleitungen aus einer 10 nm dünnen Schicht Chrom und einer 60-90 nm dünnen Schicht Gold. Die Breite der Zuleitungen ist  $5 \mu\text{m}$ . Ohne eine Kontaktschicht aus einem anderen Material haftet Gold im Allgemeinen nur sehr schlecht. Demnach muss eine dünne Haftvermittlerschicht aus einem anderen Material aufgebracht werden (Chrom, Platin, Nickel). An diese Zuleitungen wird eine modulierte Spannung angelegt. Die Modulation, bei einer Frequenz von  $f_M = 14 \text{ kHz}$  oder  $f_M = 32 \text{ kHz}$ , ist dabei im Vergleich zum emittierten THz-Puls, der Relaxationszeit im Graphen und der Relaxationszeit im GaAs so langsam, dass sie als Gleichspannung angesehen werden kann. Der Vorteil dieser Modulationsspannung ist, dass niederfrequente (und höherfrequente) Signale, die eine andere Frequenz haben herausgefiltert werden und dadurch das Rauschen verringert wird.

Die Graphenantenne besteht aus 2 Rechtecken. Diese besitzen, wenn nicht anders erwähnt, eine Breite von  $5 \mu\text{m}$  und eine Länge von jeweils  $21 \mu\text{m}$ . Die beiden Antennenarme sind jeweils in Kontakt mit den Zuleitungen, in dem sie auf die Zuleitungen transferiert werden. Wenn die Graphenschichten in hBN eingebettet sind, wird der Kontakt durch eine zusätzliche Schicht Chrom/Gold am Überlapp zwischen den An-

tennenarmen und den Zuleitungen hergestellt (vgl. Kap. 6.5).

Durch die angelegte Biasspannung an werden die Ladungsträger, die durch den Laserstrahl erzeugt werden, in die Antennenarme beschleunigt und bewirken eine Anregung der Antenne. Diese emittiert THz-Strahlung, die dann im Detektor gemessen wird (vgl. Kap. 3.3.2).

In Abb. 5.1 b) ist eine Mikroskopaufnahme einer Antenne dargestellt. Auf den Graphen-Antennen befindet sich noch das PMMA, das für den Transfer verwendet wurde. Zum einen bewirkt dies, dass die Antenne überhaupt sichtbar ist, denn reines Graphen auf GaAs ist (nahezu) transparent. Weiterhin beeinflusst es zwar nicht die THz-Eigenschaften der emittierten Strahlung, aber die Eigenschaften des Graphens. Zum einen bewirkt es eine Verschlechterung der Beweglichkeit (bzw. Relaxationszeit) und zum anderen dotiert es das Graphen. Die Dotierung von Graphen ist wichtig, da die minimal erforderliche Relaxationszeit  $\tau_{\min}$  von Graphen reduziert wird (vgl. Abb. 4.2). Andererseits wird aber auch der Frequenzunterschied zwischen einer Graphen-Antenne und einer Gold-Antenne gleicher Geometrie geringer (vgl. Abb. 4.1). Da allerdings auch die Relaxationszeit  $\tau$  von Graphen verringert wird und damit meist unter  $\tau_{\min}$  liegt, hat das PMMA einen negativen Effekt und beeinträchtigt die Funktionalität der Antenne.

Das gesamte Layout der metallischen Strukturen auf einer Probe der Größe  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  ist in Abb. 5.2 a) dargestellt. Die rechteckigen Kontaktpads befinden sich unten in der Struktur und haben eine Größe von  $1,5\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$ . Diese dienen dazu die Antenne elektrisch mit der Platine (Abb. 5.2 b) und schließlich mit der Spannungsquelle zu verbinden. Von diesen Kontaktpads aus führt jeweils eine Leiterbahn in Richtung Mitte der Struktur. Diese beiden Leiterbahnen nähern sich an und werden dünner, bis sie eine Breite von  $5\text{ }\mu\text{m}$  erreicht haben. Folgt man diesen Leiterbahnen weiter, so sind auf der Struktur zwei Quadrate erkennbar, die durch blaue Winkel (hier schwer erkennbar, vgl. Abb. 5.7) definiert sind. Diese sind Hilfsstrukturen zur Orientierung bei der lithografischen Strukturierung der Antenne. Die Antenne kann dabei entweder ganz ans Ende der Zuleitungen oder in die Mitte der Zuleitungen platziert werden. Bevor die Zuleitungen zusammengeführt werden ist in deren Mitte deren Abstand im Antennenbereich in  $\mu\text{m}$  angegeben (In diesem Fall  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) Alle weiteren Strukturen sind entweder Hilfsstrukturen zur späteren Orientierung bei der Elektronenstrahlolithografie oder definierte Zonen um dort mittels Elektronenstrahlolithografie Hilfsstrukturen, wie z.B. Hall-Strukturen, zu platzieren. Weiterhin ist das Logo der Universität Siegen 4 mal auf der Probe zu sehen.

In Abb. 5.2 b) ist die Platine zu sehen auf der die Probe platziert wird. Die Probe wird dabei in den schwarz markierten Bereich platziert. Dazu werden die Kontaktpads der Probe mit den Kontaktpads der Platine verbunden. Dies geschieht mit Hilfe von Silberleitlack, der einerseits eine leitende Verbindung zwischen der Probe und der Platine herstellt und andererseits als Kleber dient. Die metallischen Kontakte der Platine führen zu zwei Anschlüssen, die mit der Spannungsquelle versorgt sind. Der Rest der Platine ist miteinander verbunden und liegt auf dem selben Potential. Die Löcher in der Platine dienen zur Befestigung im Messaufbau.

Zum Abschluss dieses Kapitels sind in Abb. 5.3 Mikroskopaufnahmen einer fertigen Goldantenne zu sehen. Das heißt das Graphen wurde durch Gold ersetzt. Bei dieser

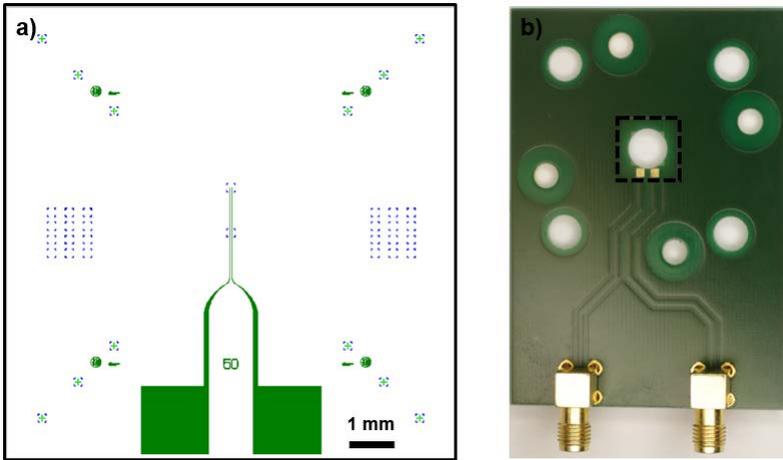


Abb. 5.2: a) Schematische Darstellung des kompletten Layouts. Unten an der Probe befinden sich zwei Kontaktpads zur Kontaktierung mit der Platine. Die Antenne wird in der Mitte der Probe, in einem der Bereich mit den blauen Winkeln, platziert. b) Platine. Die Probe wird in dem schwarz markierten Bereich platziert.

Art von Antenne kann komplett auf die Strukturierung mittels Elektronen- und Ionenstrahl verzichtet werden, da die Antenne direkt mit der Fotolithografie gefertigt werden kann.

### 5.1.2 Vermeidung der Nutzung des Ionenstrahls

Die ursprünglichen Antennenstrukturen sind in Abb. 5.4 a) dargestellt. Im Vergleich zu den später verwendeten Strukturen in Kap. 5.1.1 gibt es im Wesentlichen zwei Unterschiede. Diese sind auch in Abb. 5.4 b) schematisch dargestellt. Zum einen wurde am Ende der fotolithografisch hergestellten Zuleitung noch eine weitere dünnere Zuleitung mit Elektronenstrahlithografie gefertigt (pinke Farbe in Abb. 5.4 b)). Diese wurden später nicht mehr verwendet, da an allen Ecken und Rundungen der Zuleitung Reflexionen auftreten, die neben dem Hauptsignal auch noch detektiert werden (vgl. Kap. 6). Diese gilt es möglichst zu vermeiden. Weiterhin wurde noch der Ionenstrahl verwendet um eine Vertiefung im GaAs zu erzeugen. Dadurch sollte die Zuleitung eingebettet werden und planar mit der Substratoberfläche sein. Dadurch liegt später das Graphen auf den Zuleitungen nicht höher als auf dem Substrat.

Um zu testen welchen Einfluss der Elektronenstrahl und der Ionenstrahl auf die Ei-

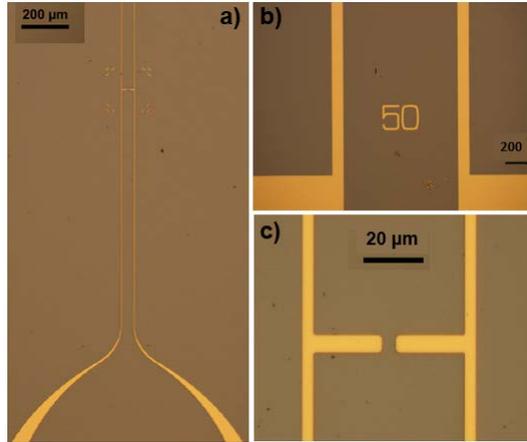


Abb. 5.3: Mikroskopaufnahmen einer fertigen Antenne. a) Zuleitungen, b) unteres Ende der Zuleitungen mit Größenangabe, c) Antenne

genschaften der Struktur haben wurde jeweils eine der Proben, die in Abb. 5.4 b) gezeigt ist hergestellt. An diesen Proben wurde daraufhin der Dunkelstrom, d.h. der Stromfluss ohne Anregung durch den Laser, gemessen. Die Messergebnisse sind in Abb. 5.4 c) gezeigt.

In blau ist der Dunkelstrom zu sehen ohne Elektronen- und Ionenstrahl. Der Photostrom ist hier sehr gering, so dass er in dieser Abbildung nicht sichtbar ist. Außerdem sind Kontakte zwischen GaAs und (Cr)Au Schottky-Kontakte [221].

Verwendet man nun einen Elektronenstrahl um die Zuleitungen zu strukturieren, so bleibt zwar das Verhalten eines Schottky-Kontaktes, allerdings fließt deutlich mehr Strom. Das lässt sich dadurch erklären, dass der Elektronenstrahl das GaAs dotiert und somit leitfähiger macht. Für die späteren Messungen ist es vorteilhaft einen möglichst geringen Dunkelstrom und gleichzeitig hohen Photostrom zu haben. Außerdem treten am Übergang von der fotolithografischen Zuleitung zur Zuleitung, die mittels Elektronenstrahl-Lithografie hergestellt wurde, Reflexion auf (vgl. Kap. 6). Deshalb wurde im weiteren Verlauf auf die Verwendung des Elektronenstrahls verzichtet, sofern dies möglich war.

Verwendet man noch zusätzlich den Ionenstrahl um die Zuleitungen einzugraben, erhöht sich der Stromfluss enorm. Neben dem stark erhöhten Dunkelstrom fällt auf, dass aus den vorherigen Schottky-Kontakt ein ohmscher Kontakt geworden ist. Da beim Ionenstrahl  $\text{Ga}^+$ -Ionen auf das Substrat fokussiert werden, wird das GaAs stark p-dotiert. Zur weiteren Analyse, ab welcher Dosis dieser Effekt relevant wird, wurden die in Abb. 5.5 b) gezeigten Messungen durchgeführt. Um die Dicke der ionisierten Schicht

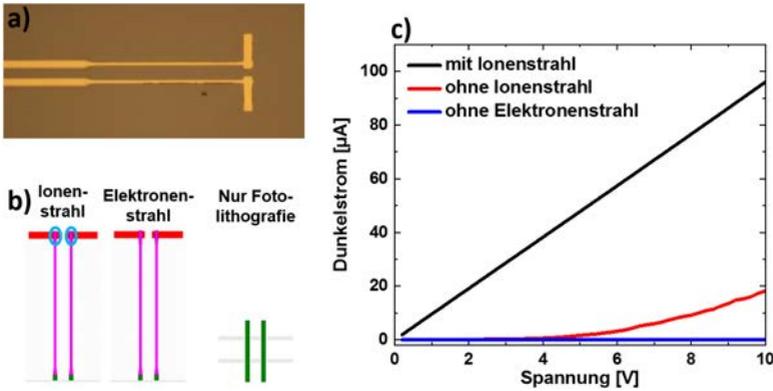


Abb. 5.4: a) Mikroskopaufnahme einer Gold T-Antenne. Der Anfang der Zuleitung wurde mittels Fotolithografie gefertigt, das Ende mit Elektronenstrahl-Lithografie. Die Antennen wurden mittels Ionenstrahl eingegraben. Bei drei verschiedenen Antennen b) wurde der Dunkelstrom gemessen c). Der Ionenstrahl bewirkt eine stark erhöhte Leitfähigkeit in der Lücke und kann diese kurzschließen. Der Elektronenstrahl erhöht ebenfalls den Strom. Wenn möglich sollte daher auf beide verzichtet werden. (Proben: 65T12, 65T13, 65T14)

zu bestimmen, wurden Simulationen durchgeführt um die durchschnittliche Eindringtiefe zu bestimmen. Daraus resultierte, dass die durchschnittliche Eindringtiefe, bei  $d_E=28$  nm liegt (Abb. 5.5 a)). Die Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls beträgt  $V_{Be}=30$  kV.

Für die Messungen des spezifischen Widerstandes wurde ein Rechteck mit dem Ionenstrahl bestrahlt und auf beiden Seiten des Rechteckes ein Gold-Kontaktpad angebracht. Danach wurde der Strom zwischen den beiden Kontaktpads gemessen. Aus der Geometrie der Struktur kann daraus der spezifische Widerstand ermittelt werden. In Abb. 5.5 b) ist der spezifische Widerstand als Funktion des Dosisfaktors aufgetragen. Ein Dosisfaktor von 1 entspricht dabei einer Dosis von  $2280 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Anhand der Messungen ist erkennbar, dass die Verwendung des Ionenstrahls auf jeden Fall vermieden werden sollte, da bereits eine sehr geringe Dosis den spezifischen Widerstand um 7 Größenordnungen senkt. Eine weitere Erhöhung des Dosisfaktors führt zu weiterer Verringerung des spezifischen Widerstandes.

Insgesamt wurde im weiteren Verlauf komplett auf den Ionenstrahl und wenn möglich auf den Elektronenstrahl verzichtet.

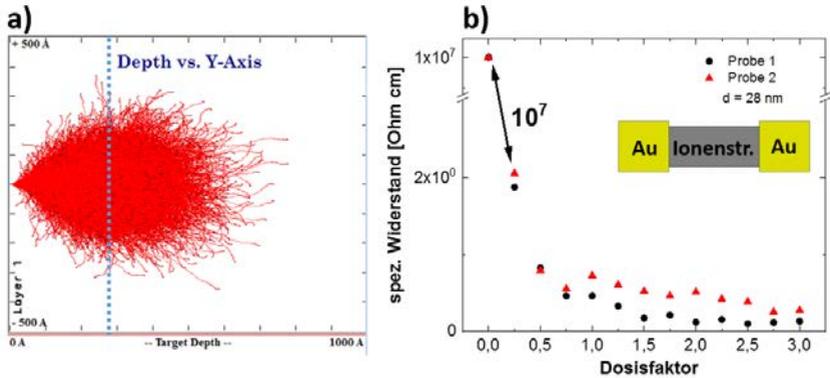


Abb. 5.5: a) Simulationen um die durchschnittliche Eindringtiefe (28 nm) von Gallium-Ionen in GaAs zu ermitteln. b) spezifischer Widerstand der ionisierten Schicht als Funktion des Dosisfaktors.

### 5.1.3 Prozessoptimierung und stabiler Prozess

Zur Herstellung der Metallstrukturen wurde Fotolithografie verwendet. Ein Problem, das im Rahmen dieser Arbeit häufig dabei auftrat ist, dass das Gold nicht auf dem GaAs-Substrat haftet. In Abb. 5.6 sind dabei typische Strukturen nach einem fehlerhaften Prozess gezeigt. In Abb. 5.6 a) sieht man, dass ganze Goldstücke auf der Probe nicht vorhanden sind. Vermutlich sind diese beim Entfernen des Lackes im Ultraschallbad mit entfernt worden. Bei manchen Proben haftete das Gold überhaupt nicht und es bleibt nur die Struktur aus Chrom auf der Probe übrig (Abb. 5.6 b)). Erstaunlicherweise funktionierte der Prozess ohne Probleme auf Silizium-Substraten, welches eine sehr ähnliche Gitterstruktur besitzt. Ein Hauptunterschied, der aber zwischen den beiden Materialien besteht ist, dass GaAs zwei verschiedene Atome besitzt und damit ionische Bindungen ausbildet. Im Gegensatz dazu sind die Atome im Diamantgitter kovalent gebunden.

Um die Haftung zu erhöhen wurden verschiedene Haftvermittlerschichten ausprobiert. Neben Chrom wurde auch Platin und Nickel getestet. Allerdings zeigte keines dieser Materialien den gewünschten Effekt.

Die Haftung von Gold konnte durch drei Maßnahmen deutlich erhöht werden. Anstatt das Metall durch Sputterdeposition zu deponieren wurde das Metall aufgedampft. Weiterhin wurde als Lackentferner nicht der für den Lack optimierte Lackentferner AZ 100 verwendet, sondern Aceton. Der Lift-Off Prozess dauert hier etwas länger, allerdings ist die Qualität auch deutlich besser. Als dritten Schritt wurde weitestgehend auf Ultraschall verzichtet. Anstatt die Proben einem Ultraschallbad über mehrere Stunden auszusetzen wird die Probe nur ein paar Sekunden in das Ultraschallbad

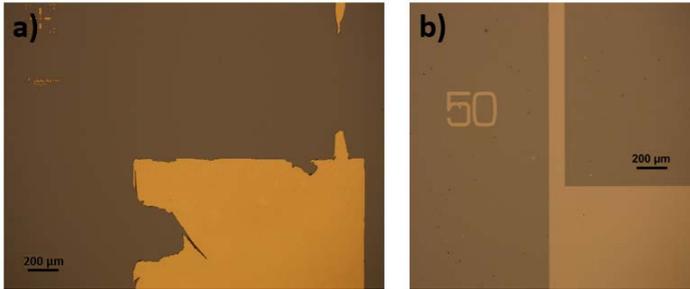


Abb. 5.6: Typische Probleme bei der Lithografie. a) abgerissene Goldschichten. b) nur noch Chrom auf der Probe vorhanden. Das Gold wurde komplett entfernt.

gegeben. Befindet sich die Probe im Ultraschallbad wirken starke Kräfte auf die Metallstruktur, die einen Teil der Struktur abreißen können. Insgesamt konnte durch diese Maßnahmen die Haftung auf GaAs stark erhöht werden.

Ein weiteres Problem, das bei den Strukturen auftritt ist, dass sich durch ungünstige Prozessparameter Überstände an Ecken bilden können. Dies ist in Abb. 5.7 a) an den Enden der Winkel zu sehen. Weiterhin kommt es durch nicht optimierte Prozesspara-

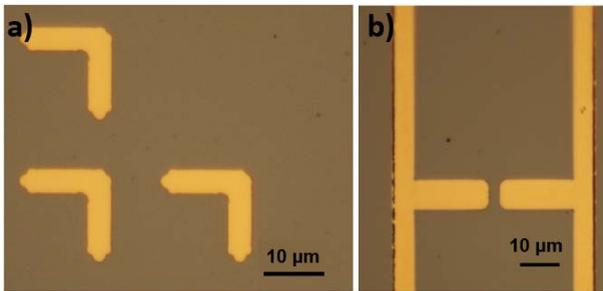


Abb. 5.7: Typische Probleme in der Lithografie. a) Liegen zwei Ecken zu nahe beieinander, wie bei den Winkeln oder dem Ende der Zuleitungen, so entstehen Verlängerungen der Struktur. b) zu große Strukturen. Die Strukturen sind viel zu groß, was zum Beispiel an einer viel zu kleinen Lücke zwischen den Antennenarmen zu erkennen ist.

meter oder falscher Metallisierung zu deutlich vergrößerten Strukturen (Abb. 5.7 b)). Zur Lösung dieser Schwierigkeiten wurde der Prozess mit verschiedenen Lacken durchgeführt. Allerdings zeigte kein Lack eine deutliche Verbesserung. Die Überstände an

naheliegenden Ecken (Abb. 5.7 a)) können durch Optimierung der Prozessparameter behoben werden.

Der Hauptgrund für die zu großen Strukturen in Abb. 5.7 b) liegt in der Wahl der Metallisierung. Durch den Wechsel vom Sputtern auf das Aufdampfen konnte dieses Problem behoben werden. Der Grund hierfür ist, dass das Aufdampfen ein gerichteter Prozess ist. Dadurch gelangen die Metallatome weniger in die unterschrittenen Lackflanken. Ein weiterer Effekt davon ist, dass beim Aufdampfen seltener ein Kontakt zwischen Lack und Goldstruktur besteht. Denn beim Sputtern kann es vorkommen, dass die Metallatome unter die Lackflanken gelangen und sich am Lack festsetzen. Dadurch können Brücken zum Metall entstehen und beim Lift-Off wird dadurch nicht nur der Lack sondern auch die Metallstruktur entfernt.

Insgesamt konnte durch diese Maßnahmen der Prozess enorm verbessert und stabilisiert werden, so dass Strukturen entstehen, wie sie in Abb. 5.3 dargestellt sind.

## 5.2 hBN Exfoliation

Der Transfer von Graphen auf das Substrat kann auf verschiedene Arten erfolgen. Mittels hBN kann ein Trockentransfer durchgeführt werden, bei dem erst nach dem kompletten Transfer Chemikalien zum Einsatz kommen (vgl. Kap. 3.2). Dieser Transfer wurde an der RWTH Aachen durchgeführt. An der Universität Siegen wurden Versuche durchgeführt diesen Transfer zu realisieren. Dazu ist es nötig dünne hBN-Flocken herzustellen. Eine Möglichkeit hierfür ist die mechanische Exfoliation. Dazu werden dickere, kommerziell erhältliche, hBN-Flocken mit einer Pinzette auf einen Klebestreifen gelegt. Ein zweiter Klebestreifen wird nun darüber gelegt, so dass die Klebeflächen aufeinander liegen. Durch Abziehen des oberen Klebestreifens wird nun ein Teil des hBN auf diesen transferiert. Diesen Prozess kann man mehrmals wiederholen, so dass bei jedem Durchgang die Anzahl der hBN Flocken verdoppelt wird und diese jedes mal dünner werden. Eine dieser Flocken auf einem Klebestreifen ist in Abb. 5.8 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Flocke bei der mechanischen Exfoliation zerbricht und mehrere Flocken entstehen. Die Größe ist aber noch vollkommen ausreichend für die Graphen-Antennen, die eine Länge von maximal  $L = 50 \mu\text{m}$  besitzen. Weiterhin sind Farbverläufe mit scharfen Kanten zu erkennen. Die Farbe spiegelt hier die Dicke des hBN wieder. Demnach sind Flocken, die nur eine einzige Farbe haben sehr homogen und es gibt keinen Sprung in der Dicke.

Der gezielte Transfer von hBN auf ein Substrat oder Stempel und der Trockentransfer von Graphen konnte an der Universität Siegen nicht realisiert werden. Das Problem hierbei ist, dass die hBN Flocken weder effizient, noch platziert von dem Klebestreifen entfernt werden können. Beides ist eine Grundvoraussetzung für den effizienten Trockentransfer von Graphen mittels hBN.

Insgesamt konnten hBN Flocken mit einer homogenen Dicke durch mechanische Exfoliation hergestellt werden.

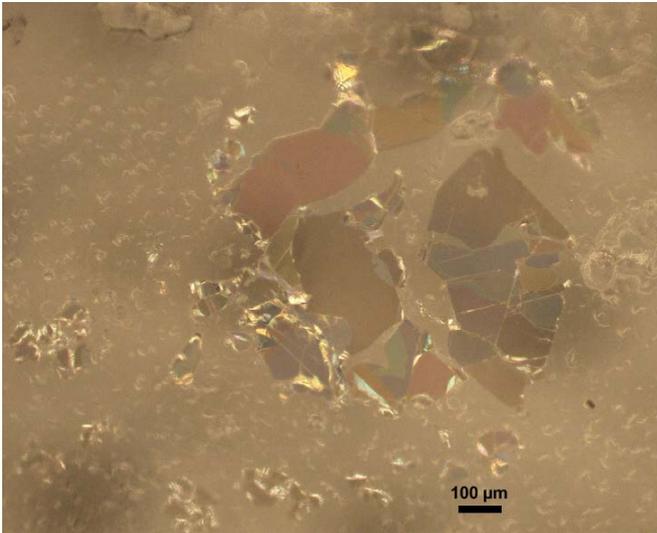


Abb. 5.8: hBN auf Klebestreifen nach mechanischer Exfoliation. Der Farbverlauf gibt an wie homogen die Schichtdicken sind. Flocken mit einer Größe von über  $100\ \mu\text{m}$  mit homogener Schichtdicke sind erkennbar. Das hBN lässt sich allerdings nicht plattiert und effizient vom Klebestreifen entfernen.

### 5.3 Graphen Charakterisierung

Nach der technologischen Anfertigung der Graphen-Antennen kann das Graphen auf seine Qualität getestet werden. Bei vielen rein elektrischen Messmethoden ist das Problem, dass man Fermi-Energie und Ladungsträger nicht voneinander trennen kann. man erhält zwar Werte für die Leitfähigkeit oder den spezifischen Widerstand, allerdings hängen beide sowohl von  $E_F$  als auch von  $\tau$  ab.

Eine Methode, sowohl  $E_F$ , als auch  $n$  zu messen, ist die Hall-Messung. Bei diesem Messverfahren wird mit Hilfe eines Magnetfeldes der Hallwiderstand  $\rho_H$  gemessen [222]. Trägt man diesen als Funktion des angelegten Magnetfeldes auf, ergibt sich beim (klassischen)<sup>1</sup> Hall-Effekt eine Gerade, aus deren Steigung die Ladungsträgerdichte ermittelt werden kann. In Kombination mit dem Widerstand ohne Magnetfeld können daraus  $E_F$  und  $\tau$  berechnet werden. In dieser Arbeit wurde dieses Verfahren

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz dazu gibt es noch den Quanten-Hall-Effekt (QHE). Normalerweise sind dafür hohe Magnetfelder und tiefe Temperaturen nötig. Bei Graphen wurde dieser aber auch bei Raumtemperatur gemessen [74]. Beim QHE ist die Leitfähigkeit quantisiert. Dadurch entstehen im  $\rho_H$ - $B$ -Graphen Stufen, deren Höhe mit steigendem Magnetfeld abnimmt.

allerdings nicht verwendet, da die nötigen Messgeräte nicht vorhanden waren. Darüber hinaus kann die Graphenqualität auch über Raman-Spektroskopie bestimmt werden. Dabei treten bei Graphen insgesamt 3 Resonanzen auf, die Auskunft über die Materialqualität gibt. In Kap. 5.3.1 werden typische Raman-Messungen behandelt, die bei Graphen, eingebettet in hBN, durchgeführt wurden. Eine weitere Methode zur Qualitätsbestimmung sind THz-Transmissionsmessungen. Aus der Dünnschicht-Näherung können daraus letztlich  $E_F$  und  $\tau$  frequenzabhängig bestimmt werden. Diese Messungen sind in Kapitel 5.3.2 erklärt. Weiterhin werden Spitzenmessungen an Graphen-Antennenarmen gezeigt. Diese wurden am Elektronenmikroskop durchgeführt und sind in Kap. 5.3.3 dargelegt.

### 5.3.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wird unter anderem verwendet, um Materialeigenschaften von Halbleitern oder auch Graphen zu bestimmen [223]. Das Prinzip der Raman-Spektroskopie ist in Abb. 5.9 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird meist ein La-

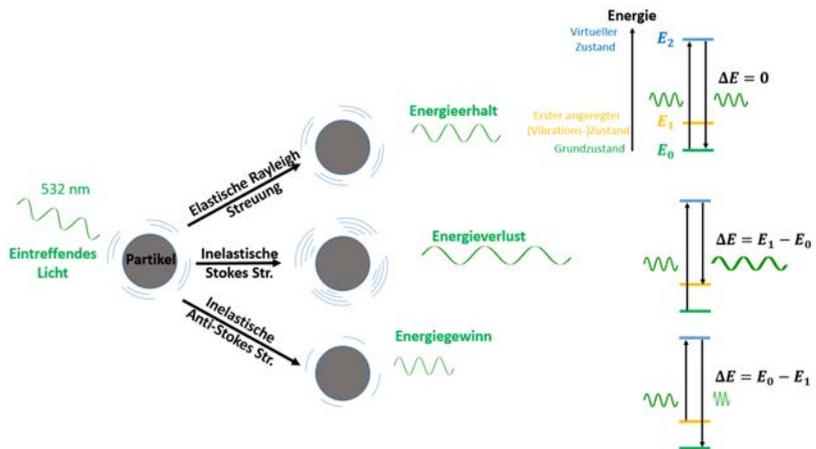


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Raman-Spektroskopie. Trifft Licht auf Materie, so kann es auf verschiedene Arten gestreut werden. Bei der elastischen Rayleigh Streuung bleibt die Energie erhalten. Bei der inelastischen Stokes (Anti-Stokes) Streuung, wird ein Photon mit niedrigerer (höherer) Energie emittiert. Dies geschieht durch Anregung von Elektronen in einen virtuellen Zustand durch Absorption des eintreffenden Photons und zurückfallen in tiefere Energieniveaus durch Emission eines Photons. Das Energiespektrum der emittierten Photonen ist charakteristisch für jedes Material.

serstrahl mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  verwendet. Trifft dieses Licht auf das Material, so gibt es verschiedene Streumechanismen die auftreten können. Zum einen gibt es die elastische Rayleigh-Streuung. Bei dieser wird das Licht gestreut, aber es ändert sich nur die Richtung des Impulses des Lichts und auch der Partikel, wie z.B. Phononen. Sowohl der Impulsbetrag, als auch die Energie bleibt jeweils erhalten [223]. Diese Streuung tritt immer auf, sagt aber nichts über die Materialien aus und ist daher nicht relevant.

Neben der elastischen Streuung kann es auch zur inelastischen (Stokes)-Streuung kommen. Hierbei findet ein Impuls- und ein Energieübertrag statt. Bei der inelastischen Stokes-Streuung befindet sich der Partikel in einem Zustand mit der Energie  $E_0$ . Dieser Zustand kann, muss aber nicht der Grundzustand sein. Durch Interaktion mit dem eintreffenden Licht, wird der Partikel auf den Zustand  $E_2$  angeregt und fällt daraufhin wieder, durch Emission eines Photons, auf einen angeregten Zustand  $E_1$  zurück. Der Energieunterschied zwischen austretenden und eintreffenden Photon beträgt demnach  $\Delta E = E_1 - E_0$ . Diese Energiedifferenz ist abhängig vom Material und demnach können damit Materialeigenschaften bestimmt werden. Gemessen wird allerdings nicht  $\Delta E$ , sondern die Energie des austretenden Photons  $E_2 - E_1$  [223].

Ähnlich wie die inelastische Stokes-Streuung funktioniert auch die inelastische Anti-Stokes Streuung. Der Partikel befindet sich, bevor er mit dem Photon interagiert, bereits in einem angeregten Zustand  $E_1$ . Durch Interaktion mit dem Photon wird der Partikel in den Zustand  $E_2$  angeregt und fällt in den Zustand  $E_0$  zurück. Emittiert wird ein Photon mit der Energie  $E_2 - E_0$ , das dann auch gemessen wird [223].

Insgesamt können also durch Raman-Spektroskopie die Übergänge zwischen den Energieniveaus eines Materials gemessen werden. Da diese von Material zu Material unterschiedlich sind, können daraus Materialeigenschaften gewonnen werden.

Typische Raman-Spektren von Graphen und Graphit sind in Abb. 5.10 a) gezeigt. In defektfreiem Graphen gibt es zwei Resonanzen. Die G-Resonanz ( $k_G = 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) entsteht durch die Entartung der Untergitter von Graphen im Zentrum der Brillouinzone [224]. Die 2D-Resonanz ( $k_{2D} = 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) ist eine Resonanz zweiter Ordnung der Phononen an den Rändern der Brillouinzone [224]. Der dazugehörige Prozess erster Ordnung, die D-Resonanz ( $k_D = 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) ist bei defektfreiem Graphen nicht vorhanden, denn es wird ein Defekt zur Aktivierung benötigt [225]. In Graphit besteht die 2D-Resonanz aus 2 Komponenten und ist deutlich höher als das G-Band [224]. In Graphen ist dahingegen die G-Resonanz stärker als die 2D-Resonanz.

Anhand des Raman-Spektrums von Graphen kann die Graphenqualität auf verschiedene Arten bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist die Höhe (und überhaupt das Vorhandensein) der D-Resonanz. Diese zeigt an wie viele Defekte in Graphen vorhanden sind. Je höher die Anzahl der Defekte, desto höher die D-Resonanz und desto schlechter die Materialqualität. Eine weitere Möglichkeit ist das Verhältnis der Höhe von G-Resonanz zu 2D-Resonanz. Wie in Abb. 5.10 a) zu erkennen ist, ändert sich dieses Verhältnis abhängig von der Anzahl der Graphenlagen. Demnach eignet sich diese Methode sehr gut um zu bestimmen, ob es sich um einlagiges oder mehrlagiges Graphen handelt.

Die Methode die in dieser Arbeit verwendet wurde ist die Betrachtung der Halb-

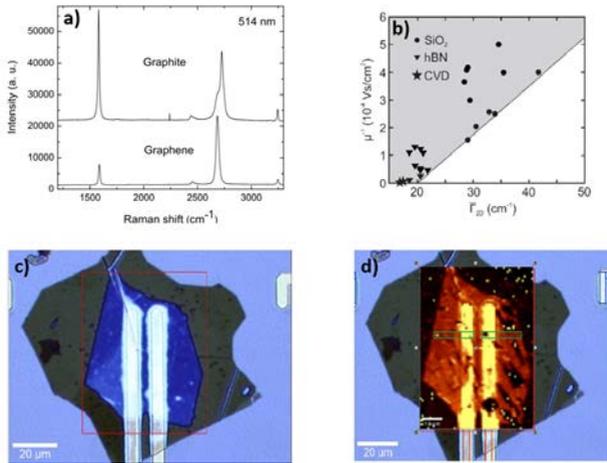


Abb. 5.10: a) Typisches Ramanspektrum von Graphen und Graphit. Bei beiden tritt die G-Resonanz ( $k_G = 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) und die 2D-Resonanz ( $k_{2D} = 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Allerdings mit unterschiedlicher Intensität. Abgedruckt mit Genehmigung von [224] ©American Physical Society 2006. b) Beweglichkeit als Funktion der Halbwertsbreite der 2D-Resonanz. Je breiter die 2D-Resonanz desto geringer ist die maximal mögliche Beweglichkeit. c) hBN/Graphen/hBN (dunkelblau) auf GaAs (hellblau). Im markierten Bereich wurde Raman Spektroskopie durchgeführt. d) Höhe der 2D-Resonanz. Gelb: sehr hoch. Rot: hoch, Schwarz: kein Graphen vorhanden. Die Antenne wird dort platziert wo durchgehend Graphen vorhanden ist. (Probe: hBNT)

wertsbreite der 2D-Resonanz ( $\Gamma_{2D}$ ). Wie in Abb. 5.10 b) gezeigt bildet diese eine obere Grenze für die Beweglichkeit  $\mu$  von Graphen. Diese Grenze wird erreicht, wenn keine makroskopischen Effekte, wie Risse oder Faltungen in Graphen auftreten [99]. Eine Mikroskopbild einer Probe ist in Abb. 5.10 c) gezeigt. In der Mitte sind die beiden Goldzuleitungen zu sehen. Der blaue Hintergrund ist das GaAs Substrat. Auf diesem Substrat wurde eine hBN-Flocke transferiert (schwarz). Auf dieser hBN-Flocke befindet sich eine weitere hBN-Flocke unter der sich auch Graphen befindet (dunkelblau). Im dunkelblauen Bereich befindet sich demnach eine Heterostruktur aus hBN-Graphen-hBN. Diese wurde auf die Goldzuleitungen platziert.

Von dieser Struktur wurden Ramanmessungen durchgeführt. In Abb. 5.10 d) ist die Intensität der 2D-Resonanz dargestellt. Die Farbskala reicht dabei von schwarz (nicht vorhanden), über rot (schwach) bis gelb (deutlich ausgeprägt). In dieser Aufnahme ist zu erkennen, dass im Bereich der Heterostruktur mit Graphen, entweder keine

2D-Resonanz, und damit kein Graphen, vorhanden ist oder die Intensität nur sehr schwach variiert. Die Abwesenheit einer 2D-Resonanz legt nahe, dass an dieser Stelle kein Graphen vorhanden ist. In diesem Fall wurde die Antenne an die Stelle platziert an der durchgehend Graphen vorhanden ist.

In Abb. 5.11 b) ist die Halbwertsbreite der 2D-Resonanz  $\Gamma_{2D}$  für diese Probe gezeigt. Es ist zu erkennen, dass  $\Gamma_{2D}$  stark schwankt im gemessenen Bereich. Die dazugehörige

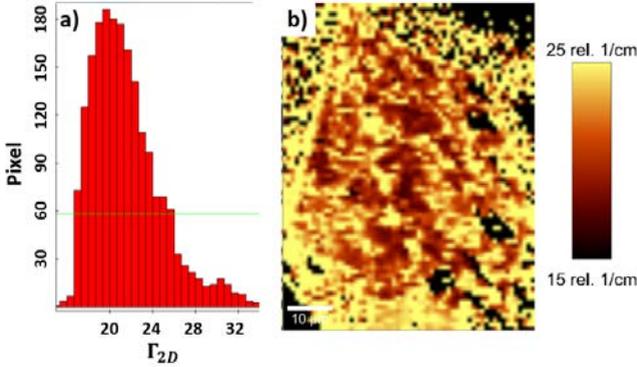


Abb. 5.11: b) Breite der 2D-Resonanz im Raman-Spektrum. Je niedriger, desto höher wird die Beweglichkeit erwartet. a) Histogramm zur Breite der Halbwertsbreite der 2D-Resonanz. Der Mittelwert liegt bei  $\Gamma_{2D} \text{ cm}^{-1}$

Verteilung ist im Histogramm in Abb. 5.11 a) gezeigt. Der Mittelwert dieser Verteilung liegt bei  $\Gamma_{2D} \approx 21 \text{ cm}^{-1}$ . Es gibt aber auch Stellen an denen das Graphen deutlich schlechter ist und  $\Gamma_{2D} > 30 \text{ cm}^{-1}$  ist. Ein Vergleich mit Abb. 5.10 b) zeigt, dass auf dieser Probe Beweglichkeiten von  $\mu > 10^4 \frac{\text{Vs}}{\text{cm}^2}$  erwartet werden können. Bei dieser Probe wurde die Antenne dort platziert, wo überhaupt eine 2D-Resonanz und damit Graphen durchgehend vorhanden war. Wenn es mehrere mögliche Stellen zur Platzierung der Antenne gibt, ist es sinnvoll diese dort zu platzieren, wo  $\Gamma_{2D}$  im Durchschnitt am geringsten ist.

Insgesamt kann Raman Spektroskopie dafür verwendet werden die Graphenqualität zu bestimmen. Weiterhin ist es auch möglich die Antenne an der Stelle zu platzieren, an der die Materialqualität von Graphen und damit die elektrischen Eigenschaften am Besten sind.

### 5.3.2 Transmissionsmessungen

Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften von Graphen zu ermitteln sind Transmissionsmessungen im TDS-Messaufbau. Hierzu wird ein Messaufbau verwendet, der ähnlich dem in Abb. 3.4 ist. Anstatt der zu vermessenden Antenne, wird ein möglichst effizienter THz-Emitter eingebaut. Die zu messende Probe wird in den Fokus zwischen dem zweiten und dritten Parabolspiegel gebracht. Im Detektor wird schließlich die Transmission der THz-Strahlung durch die Probe gemessen. In Abb. 5.12 sind Messungen von reinem GaAs und GaAs mit Graphen darauf zu sehen. Der

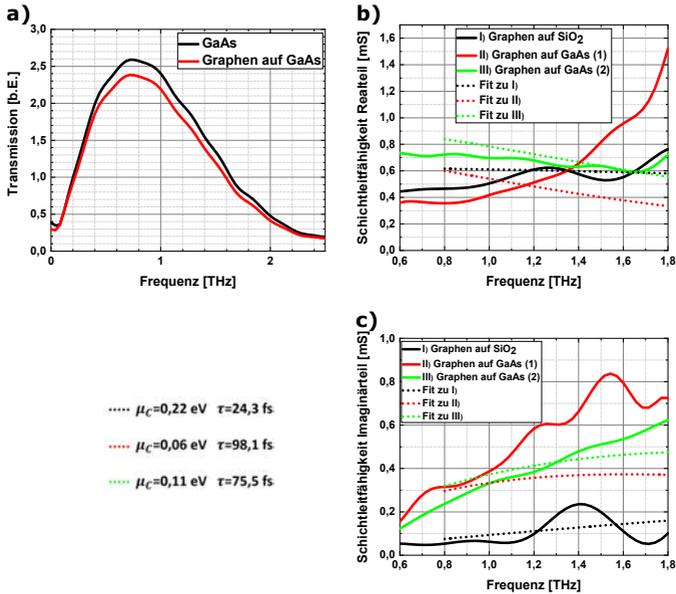


Abb. 5.12: a) Transmission in bel. Einheiten durch GaAs und durch GaAs mit Graphen darüber. b) und c) Berechnete komplexe Schichtleitfähigkeit aus der relativen Transmission von a). Anpassung der Kurven mit den Parametern Fermi-Energie und Relaxationszeit.  $E_F$  liegt im Bereich von 100 meV,  $\tau$  unter 100 fs.

Frequenzverlauf spiegelt im wesentlichen die Abstrahlcharakteristik des verwendeten THz-Emitters und die Sensitivität des Detektors wider. Er ist kein Indikator für eventuelle Resonanzen. Erst im Vergleich mit Referenzen, wie ohne Probe oder nur Substrat, sind diese Messungen sinnvoll zu bewerten. In Abb. 5.12 ist zu erkennen,

dass das Graphen auf dem GaAs einen Effekt hat und THz-Strahlung absorbiert. Dabei können auch Absorptionen erreicht werden, die höher als das theoretische Limit für Interbandabsorption von 2,3% sind (vgl. Gl. 2.55). Da THz-Strahlung nur Energien im Bereich von meV hat, finden vorwiegend Intradbandübergänge statt, die die Absorption erhöhen können.

Mittels der relativen Transmission und der Dünnschicht-Näherung für leitende Materialien [226] kann aus diesen Messungen die komplexe Schichtleitfähigkeit berechnet werden. Diese ist in Abb. 5.12 b) und c) dargestellt. Diese frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit kann mit der Drude-Formel für Intradandleitfähigkeit (Gl. 2.49) angepasst werden. Dabei sind die Anpassungsparameter  $E_F$  und  $\tau$ .

Bei der Messung von Graphen auf  $\text{SiO}_2$  funktioniert die Anpassung zufriedenstellend. Andererseits funktioniert die Anpassung bei Graphen auf GaAs, vor allem bei zweiten Messung (rot), weniger gut. Prinzipiell muss der Realteil der Schichtleitfähigkeit mit steigender Frequenz geringer werden, was nur bei der zweiten Probe mit GaAs-Substrat gegeben ist (grün). Insgesamt lassen sich aber mit diesen Materialeigenschaften die elektrischen Eigenschaften von Graphen zumindest abschätzen. Dabei liegt  $E_F$  für alle Messungen im Bereich von einigen 100 meV. Die Graphenschichten sind also insgesamt nicht stark dotiert. Die Relaxationszeit ist bei allen Messungen geringer als 0,1 ps. Demnach ist insgesamt die Graphenqualität zu gering für funktionierende Antennen, da  $\tau$  im Bereich  $>0,1$  ps liegen sollte (Kap. 4.3).

Im Wesentlichen sind zwei Gründe für die Ungenauigkeit in der Anpassung verantwortlich. Die typischen Schichtdicken von Materialien, die mit diesem Verfahren untersucht werden, betragen einige Nanometer [227]. Demnach sind Graphenschichten um einiges dünner als die herkömmlich verwendeten Materialien bei dieser Messung und auch um 6 Größenordnungen geringer als die verwendete THz-Strahlung. Demnach stellt die Messung und die Auswertung der Daten eine große Herausforderung dar. Andererseits befinden sich auf dem Graphen meist kleine PMMA Rückstände, die aber einen großen Einfluss haben können. Selbst sehr geringe Mengen an PMMA können in der Kalkulation der Schichtleitfähigkeit das Ergebnis stark verfälschen im Vergleich zu reinem Graphen [228].

Insgesamt bietet diese Methode eine schnelle, zerstörungsfreie Methode die Größenordnung der Graphen-Parameter im THz-Bereich abzuschätzen.

### 5.3.3 Spitzenmessung unter dem Elektronenstrahlmikroskop

Um die elektrische Leitfähigkeit von Graphen direkt an den Antennen zu messen wurden Gleichstrom-Messungen mit Wolfram-Nadeln am Elektronenmikroskop durchgeführt. Die Probe an der die Messungen durchgeführt wurden ist in Abb. 5.13 a) gezeigt. Die Antenne, die hier dargestellt ist, ist eine Graphen-Antenne, die in hBN eingebettet ist, baugleich der Antenne in Abb. 6.13. Dabei werden im Vergleich zum Lichtmikroskop weitere Details erkennbar. Zum Beispiel sind vermutlich noch Lackreste auf dem Substrat im Hintergrund, denn die Hintergrundfarbe ändert sich. Weiterhin ist im rechten Antennenarm eine scharfe Trennung zwischen einem dunklen und einem sehr hellen Bereich erkennbar. Das kann entweder bedeuten, dass sich die

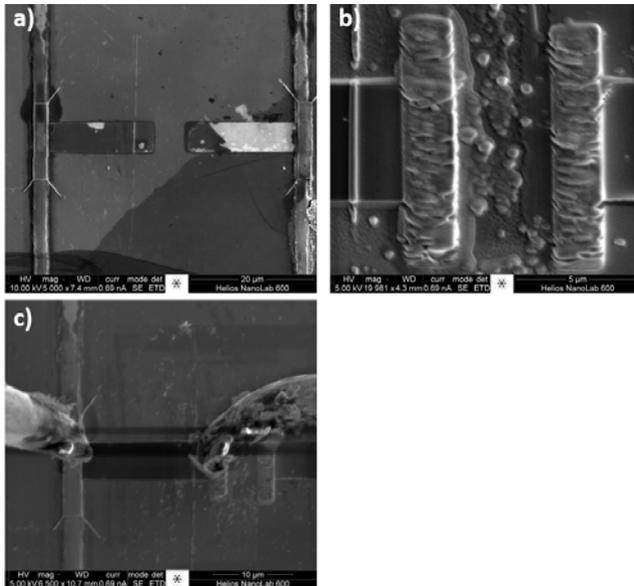


Abb. 5.13: a) Mikroskopaufnahme der Antenne mit dem Elektronenmikroskop. b) Anbringen von Platin-Kontakten an der Lücke zwischen den Antennen. c) Messung des Strom-Spannungskennlinie durch einen Antennenarm mit Hilfe von Wolfram-Nadeln

Anzahl der Lagen im hBN ändert oder, dass in einem Teil dieses Antennenarms kein Graphen vorhanden ist. Außerdem sind die Goldkontakte am Überlapp zwischen Zuleitung und Antennenarm deutlich größer als unter dem Lichtmikroskop erkennbar. Zur Messung der Leitfähigkeit der Antenne werden Kontakte innen an den Antennenarmen benötigt. Hierzu wird mittels des Ionenstrahls und einer heißen Platin-Nadel eine Schicht Platin aufgetragen, die als Kontakt dient. Die beiden so entstandenen Kontakte sind in Abb. 5.13 b) gezeigt. Um schließlich den Strom zu messen, der durch die Antenne fließt werden Nadeln an der Zuleitung am Platinkontakt angebracht, an denen eine Spannung anliegt (5.13 c)). Zwischen den beiden Nadeln entsteht so ein elektrisches Feld, das die Elektronen des Elektronenstrahls ablenkt. Dies resultiert in den schwarzen Linien, die zwischen den Nadeln zu erkennen sind. Die Strom-Spannungskennlinien zweier Messungen am selben Antennenarm sind in Abb. 5.14 a) dargestellt. Beide Messungen zeigen einen Schottky-artigen Verlauf in beiden Spannungsrichtungen, demnach sind entweder die Kontakte von den Messspitzen auf Gold und Platin Schottky-artig oder der Kontakt von den Kontakten

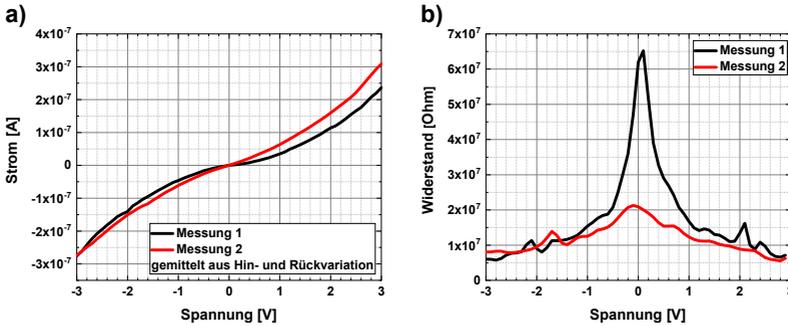


Abb. 5.14: a) Strom-Spannungskennlinie eines Antennenarms. Sowohl in positive, als auch in negative Spannungsrichtung ist ein Schottky-Verhalten erkennbar. b) Differentieller Widerstand. Das Maximum entsteht durch den Schottky-artigen Verlauf in Abb. a). (Probe: 2hBN40)

zu Graphen. Bei Spannungen von  $V = \pm 3$  V fließen Ströme von  $I = \pm 0,3 \mu\text{A}$ . Die Messwerte sind dabei von mehreren äußeren Parametern abhängig, wie der Beschaffenheit der Spitzen oder wie fest und wo man mit den Spitzen die Kontakte berührt. Aus diesem Grund sind die beiden Messkurven nicht gleich. Dahingegen zeigten Messungen an purem GaAs nur ein Rauschen am Detektionslimit des Strommessgerätes. Das gemessene Signal kann also auf Graphen zurückgeführt werden und zeigen somit, dass leitfähiges Graphen auf der Probe vorhanden ist. Allerdings kann der Wert der Leitfähigkeit nicht bestimmt werden, da neben dem Widerstand von Graphen auch noch die Kontaktwiderstände der Spitzen zu den Kontakten und der Kontakte zu Graphen zu berücksichtigen sind.

In Abb. 5.14 b) ist der differentielle Widerstand gezeigt. Dieser ergibt sich aus  $R_D = \frac{\partial U}{\partial I}$ . Dieser zeigt ein Maximum bei  $V \approx 0$  V und fällt auf beiden Seiten ab auf einen Wert von  $R < 10^7 \Omega$ . Das Maximum ergibt sich aus dem Schottky-Kontakten, die hier vorhanden sind. Da die Strom-Spannungskennlinie um  $V = 0$  V am flachsten ist, ist dort auch der Widerstand am größten. Diese Messungen zeigen damit nicht, dass der Diracpunkt bei  $V = 0$  V liegt.

Insgesamt eignet sich diese Charakterisierungsmethode um festzustellen ob Graphen auf der Probe vorhanden ist. Eine Quantifizierung der Leitfähigkeit oder eine Bestimmung von  $E_F$  oder  $\tau$  ist nicht möglich. Weiterhin müssen bei dieser Messmethode Platinkontakte angebracht werden, die die ursprüngliche Antennenstruktur verändern.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei allen Messmethoden der Einfluss von Graphen messbar ist. Bei der Messung mit Wolfram-Nadeln am REM ist der Einfluss von Graphen deutlich sichtbar. Durch Anwendung von Transmission-Spektroskopie ist eine Abschätzung von  $E_F$  und  $\tau$  an großflächigem Graphen möglich. Raman

Spektroskopie bietet die Möglichkeit orts aufgelöst die Materialparameter von Graphen zu bestimmen. Nachdem die Antennen hergestellt und das Graphen charakterisiert wurde können diese nun im TDS-Messaufbau (Kap. 3.3.1) gemessen werden.



## Kapitel 6

# TDS-Messungen und THz-Emission von Graphen-Antennen

Mit den Antennen wurden TDS-Messungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden. Zwischen den Messungen liegen teils erhebliche Zeiträume. Da der Messaufbau vor jeder Messungen neu optimiert wird, ergeben sich zwischen den Messungen Veränderungen im Messaufbau (Neujustage) und anderen Einstellungen, wie z.B. die Phase im Lock-In oder die Luftfeuchtigkeit in der Kammer. Deshalb sind im Allgemeinen die Messungen nur bedingt miteinander vergleichbar im Hinblick auf den Absolutwert des Signals. Sind im Folgenden Vergleiche zweier Proben innerhalb eines Diagramms dargestellt, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Änderungen zwischen den einzelnen Messungen so gering sind, dass diese auch im Absolutwert vergleichbar sind. Auf relevante Änderungen hierzu wird gesondert verwiesen.

Weiterhin werden die durchgeführten Messungen meistens mehrere Male durchgeführt und danach gemittelt, teilweise bis zu 10000 mal. Dies dient dazu das Rauschen zu reduzieren und somit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SNR, engl: Signal-to-Noise ratio) zu erhöhen. Auch hier gilt, dass bei Messungen, die in einer Graphik dargestellt sind, die gleiche Anzahl an Mittelungen erfolgt. Bei relevanten Änderungen wird hier gesondert darauf hin gewiesen.

Zunächst wird in Kapitel 6.1 ein typisches Antennensignal anhand einer Gold T-Antenne gezeigt. Hierbei werden auch typische Reflexionen betrachtet.

Daraufhin werden in Kapitel 6.2 die Abhängigkeiten des Antennensignals (insbesondere der Signalamplitude) von der Leistung des anregenden Lasers als auch von der Amplitude der angelegten Biasspannung an den Zuleitungen dargelegt.

Im Fokus des Kapitels 6.3 liegen die T-Antennen. Dazu werden Graphen-Antennen betrachtet und diese auch mit Gold-Antennen verglichen. Im Kapitel 6.4 erfolgt diese Betrachtung analog bei den H-Antennen. Bei dieser Struktur wurde zum ersten Mal eine THz-Emission einer Graphenantennenstruktur gemessen.

Zur Verbesserung der Graphenqualität wurde eine Struktur aus hBN/Graphen/hBN hergestellt. Die Messungen an dieser Struktur, sowohl für T-Antennen, als auch für H-Antennen, erfolgt in Kapitel 6.5.

Bei Graphen, das komplett in hBN eingebettet ist, ist  $E_F$  meist sehr nahe am Diracpunkt. Daraus resultieren sehr hohe Anforderung an die Relaxationszeit  $\tau$ . Deshalb wurden Proben hergestellt, bei denen sich das Graphen direkt auf dem GaAs-Substrat befindet und von einer hBN-Schicht bedeckt ist. Hierbei wurden nur H-Antennen ge-

fertigt, die in Kapitel 6.6 beschrieben werden.

In Kapitel 6.7 werden THz-Transmissionsmessungen an zufällig angeordneten Dipolen gezeigt. Als Alternative zu den Platinen in Abb. 5.2 wurden Platinen hergestellt, bei denen eine rein kapazitive Anregung der Antennen erfolgt. Auf dem Substrat befindet sich dann nur noch der Dipol ohne Zuleitungen. Erste Tests mit dieser Platine werden in Kapitel 6.8 betrachtet.

## 6.1 Typisches Antennensignal

In Abb. 6.1 ist ein typisches Antennensignal dargestellt. Die Messung wurde hierbei

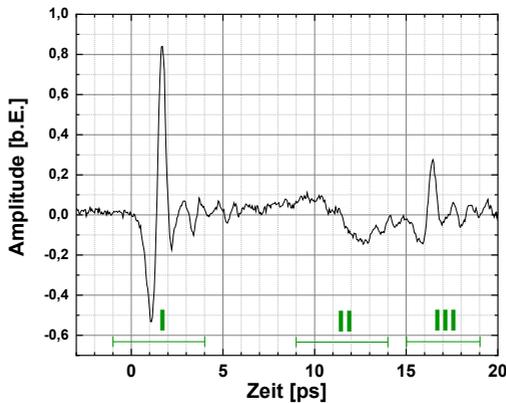


Abb. 6.1: Gemessenes THz-Signal mit Reflexionen,  $V = 60 \text{ V}$ ,  $P_{\text{opt}} = 4 \text{ mW}$ .  
 I) Hauptpuls. II) Signal von den Zuleitungen, III) Reflexion des Hauptpulses (Probe: 65T14, 100 Mittelungen)

bewusst in einem Zeitbereich durchgeführt, der noch weit über den Hauptpuls hinausgeht. Dadurch kann gezeigt werden, welche möglichen Reflexionen bei den Messungen auftreten können. Die Antenne, die hier vermessen wurde ist eine Gold T-Antenne. Die optische Durchschnittsleistung des Lasers betrug  $P_{\text{opt}} = 4,7 \text{ mW}$  und die Biasspannung betrug  $60 \text{ V}$ .

Auf der x-Achse dieser Messung ist die Zeit angegeben. Diese wird durch die Position der Verzögerungsstrecke eingestellt. Auf der y-Achse wird der Differenzstrom an den Photodioden angegeben. Dieser ist nach den Betrachtungen in Kap. 3.3.2 proportional zur Amplitude des elektrischen Feldes der emittierten THz-Strahlung.

In der Messung in Abb.6.1 sind drei Signale zu erkennen. Das erste Signal (I) ist der Hauptpuls. Dieser wird von der Goldantenne emittiert und ist das Signal, das detektiert werden soll. Die beiden anderen Signale sind jeweils Reflexionen.

Das zweite Signal (II) ist ein niederfrequentes Signal. Dieses Signal lässt sich den Zuleitungen zuordnen. Beim Übergang von den Kontaktpads auf die dünnen Zuleitungen sind Rundungen in den Zuleitungen (vgl. z.B. Abb.5.3 unten). Die Elektronen, die an der Antennenlücke entstehen werden in Richtung des Kontaktpads transportiert. Treffen diese allerdings auf eine Kante oder Rundung, so werden diese entweder abgebremst oder in eine andere Richtung beschleunigt. Bei dieser Beschleunigung wird Strahlung emittiert, welche dann auch detektiert wird. Das Signal II ist sehr niederfrequent, da sich durch die Rundung kein fest definierter Abstand zur Antenne ergibt, sondern dieser sich ändert auf der Breite der Zuleitung. Die hier gemessene Antenne befindet sich am Ende der Zuleitung. Wenn sich eine Antenne in der Mitte der Zuleitung befindet, so kann auch ein Signal vom Ende der Zuleitung kommen. Dieses ist dann deutlich höherfrequent. Da diese Signale nichts mit dem eigentlichen Antennensignal zu tun haben, werden diese Signale vermieden. Dies geschieht dadurch, dass nur bis zu einer Zeit gemessen wird, die vor den Reflexionen liegt. In diesem Fall würde das heißen, nur bis zu 7ps zu messen. Weiterhin bewirkt dieses Signal auch eine Störung im Frequenzsignal, wodurch dieses unbrauchbar ist. Aus diesem Grund wird auf die Frequenzantwort der Antenne erst im nächsten Kapitel eingegangen.

Der dritte Puls ist ein Reflexion des Antennensignals. Die emittierte Strahlung, die hier gemessen wird ist erst an der Rückseite und dann auf der Vorderseite des GaAs Substrats reflektiert worden und trifft deshalb zeitlich viel später ein. Da in den folgenden Messungen Signal II vermieden wird, wird auch Signal III nicht gemessen.

## 6.2 Abhängigkeiten der Antennenamplitude

Neben den spezifischen Antennenparametern, wie Geometrie und Material, ist die Höhe des Antennensignals abhängig von der Amplitude der angelegten Biasspannung und der Laserleistung des Anregungspulses. Diese beiden Abhängigkeiten werden in den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 betrachtet. Da das Signal von Graphen-Antennen sehr gering ist, ist es entscheidend äußere Parameter zu wählen, bei denen das SNR der Graphen-Antenne möglichst hoch wird.

### 6.2.1 Variation der Amplitude der angelegten Biasspannung

Für die Messungen Abb.6.2 wurde die Amplitude der Biasspannung an einer H-Antenne variiert und das elektrische Feld des THz-Signals für die einzelnen Spannungen gemessen. In Abb. 6.2 a) ist das Zeitsignal für verschiedene Spannungen abgebildet. Selbst für niedrige Spannungen ist ein deutliches Signal erkennbar, das mit zunehmender Spannung zunimmt. Für höhere Spannungen ist die Zunahme des elektrischen Feldes linear. Bei niedrigen Spannungen, flacht diese Kurve allerdings ab.

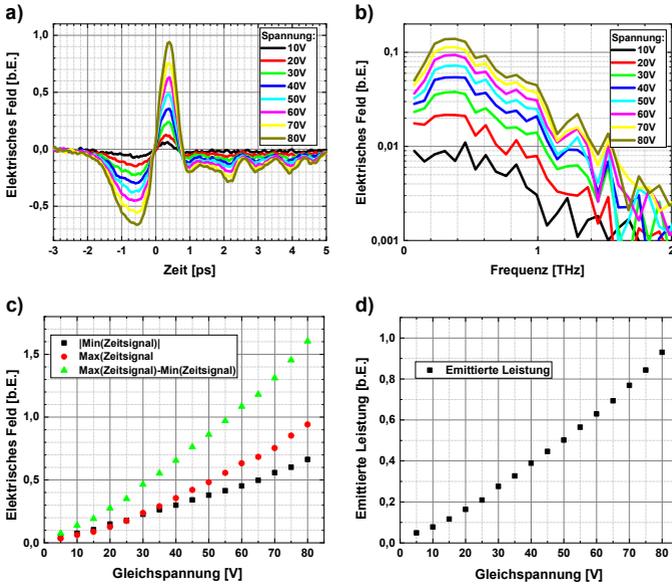


Abb. 6.2: Abhängigkeit des THz-Signals von der angelegten Spannung. a) Zeitsignal, b) Frequenzsignal. Die Amplitude erhöht sich mit steigender Spannung bei gleicher Resonanzfrequenz. c) und d) der Verlauf der Extremwerte im Zeitsignal und der emittierten Leistung wächst für hohe Spannungen linear, flacht aber bei niedrigen Spannungen ab, auf Grund von Abschirmungseffekten und den Eigenschaften der Spannungsquelle. (Probe: 65T14, je 100 Mittelungen)

Das lässt sich auf die Beschaffenheit der Spannungsquelle zurückführen. Diese ist eigentlich eine Hochspannungsquelle für Spannungen bis zu  $V_B = 2\text{ kV}$ . Demnach ist man bei diesen Messungen schon am unteren Ende der möglichen Spannungen. Weiterhin können Abschirmungseffekte das Signal beeinflussen. Die bereits angeregten Ladungsträger bilden ein Gegenfeld, das das ursprüngliche Feld abschirmt.

Die Frequenzantwort des Signals ist in Abb. 6.2 b) dargestellt. Diese erhält man durch Fourier-Transformation des Zeitsignals. Dabei ist die Auflösung des Frequenzsignals abhängig von der Länge des Zeitsignals [229]. Die y-Achse des Frequenzbereichs wird in dieser Arbeit in logarithmischer Skala angegeben.

Das Frequenzsignal ist im Allgemeinen eine Faltung aus dem Signal, das gemessen werden soll und der Sensitivität des Messaufbaus. Allerdings ist dies nur bei sehr kleinen Signalen relevant, denn dann kann es passieren, dass die Sensitivität des

Messaufbaus das eigentliche Antennensignal dominiert. Daraus ergibt sich dann eine Frequenzantwort, die dort maximal ist, wo der Messaufbau am sensitivsten ist. Bei Gold-Antennen, wie in dieser Messung, spielt dies allerdings eine vernachlässigbare Rolle, da die Amplitude des gemessenen elektrischen Feldes ausreichend groß ist.

Bei dieser Gold-Antenne liegt die Resonanzfrequenz im Rahmen der Messgenauigkeit bei  $f_R = 0,7 \pm 0,1$  THz. Auch in der Frequenzantwort ist erkennbar, dass die Amplitude mit steigender Spannung zunimmt.

In Abb. 6.2 c) und d) sind die Amplituden des Minimums und Maximums des Zeitsignals, so wie die Differenz der beiden und die Amplitude der Frequenzantwort gezeigt. Jeder dieser Parameter steigt für höhere Spannungen an und nähert sich für niedrige Spannung dem Ursprung.

## 6.2.2 Variation der Lichtleistung

Auch die Lichtleistung des Lasers ist ein Parameter, der die Intensität des emittierten Signals beeinflusst. In Abb. 6.3 ist deshalb das Signal einer T-Goldantenne in Abhängigkeit der optischen Leistung des Lasers in der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen dargestellt. In Abb. 6.3 a) ist das Zeitsignal für verschiedene optische Leistungen zu sehen. Dabei entspricht die angegebene Leistung der durchschnittlichen Lichtleistung des Lasers. Die Pulsleistung des Lasers, ist um einen Faktor  $10^5$  größer als die durchschnittliche Lichtleistung.

Bei einer optischen Leistung von  $P_{\text{opt}} = 2$  mW ist bereits ein Signal erkennbar. Die Amplitude des Signals steigt mit zunehmender Lichtleistung. Bei hohen Lichtleistung wird dieser Effekt allerdings geringer.

Die Resonanzfrequenz dieser Antenne liegt bei  $f_R = 0,8 \pm 0,1$  THz, wie in Abb. 6.3 b) erkennbar ist. Die Resonanzfrequenz ist für alle optischen Leistungen konstant.

In Abb. 6.3 c) und d) sind die Amplituden des Minimums und Maximums des Zeitsignals, so wie die Differenz der Beiden und die emittierte Leistung dargestellt. Bei einer Lichtleistung von  $P_{\text{opt}} = 1$  mW ist noch kein Signal erkennbar. Demnach werden bei dieser Leistung nicht genug Ladungsträger angeregt um eine messbare Antennenresonanz zu erzeugen. Bei größeren Lichtleistungen steigt die Signalamplitude linear bis zu  $P_{\text{opt}} \approx 7$  mW, denn bei höherer Lichtleistung werden mehr Ladungsträger angeregt, die ein höheres Antennensignal bewirken. Erhöht man die Lichtleistung noch weiter, so flacht die Kurve ab und würde sich bei sehr hohen Lichtleistungen einem bestimmten Wert annähern. Dies liegt im Wesentlichen an zwei Effekten. Zum einen werden bei höherer Lichtleistung zwar immer mehr Ladungsträger angeregt, allerdings liegen diese auch tiefer im Substrat. Wenn diese zu tief im Substrat liegen, ist die Propagationslänge der Elektronen im GaAs wesentlich kleiner als der räumliche Abstand zu den Antennen. Das heißt, die Elektronen können die Antennenarme nicht erreichen. Der zweite Effekt der eine Rolle spielt ist die Abschirmung des elektrischen Feldes. Werden genug Elektronen (und Löcher) angeregt, die in Richtung der Antennenarme wandern, bildet sich eine Raumladungszone beim Übergang der Antennenlücke zu den Antennenarmen. Diese Raumladungszone bildet ein elektrisches

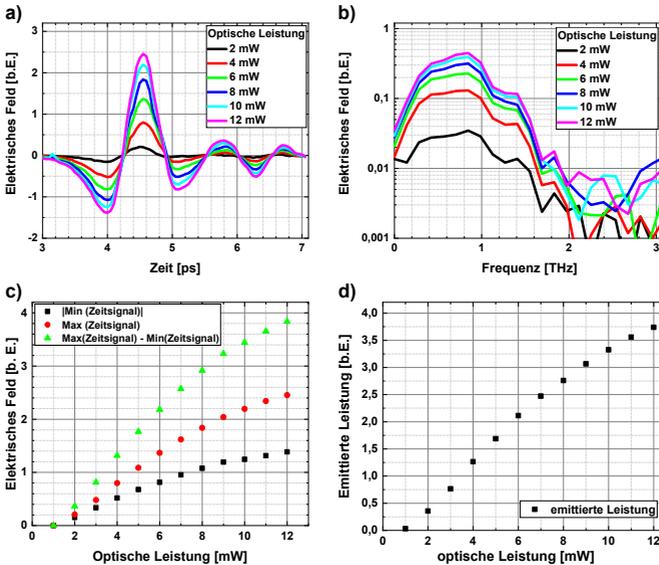


Abb. 6.3: Abhängigkeit des THz-Signals von der optischen Anregungsleistung. a) Zeitsignal, b) Frequenzsignal. Die Amplitude erhöht sich mit steigender Leistung bei gleicher Resonanzfrequenz. c) und d) der Verlauf der Extremwerte im Zeitsignal und der emittierten Leistung hat einen Grenzwert bei ca 1 mW, ab dem genug Ladungsträger zur Emission vorhanden sind. Im weiteren Verlauf steigen die Werte linear mit der Spannung und flachen dann auf Grund von Sättigungseffekten ab. (Probe: 65T14, je 100 Mittelungen)

Feld, das entgegengesetzt dem Feld der angelegten Biasspannung ist und schirmt dadurch dieses ab. Insgesamt spüren die Ladungsträger im GaAs also ein verringertes elektrisches Feld.

### 6.3 T-Antennen

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Antennenstrukturen verwendet. T-Antennen, bei denen die Antennenarme zwischen den Zuleitungen liegen und H-Antennen, bei denen die Antennenarme außerhalb liegen. Die Spannungen bei den folgenden Messungen betragen, sofern nicht anders erwähnt  $V_B = 20$  V und die Anregungsleistungen des Lasers  $P_{opt} = 4$  mW.

In diesem Kapitel erfolgt der Vergleich zwischen drei verschiedenen Arten von T-

Antennen, die in Abb. 6.4 dargestellt sind. Wie an den dünner werdenden Zuleitungen

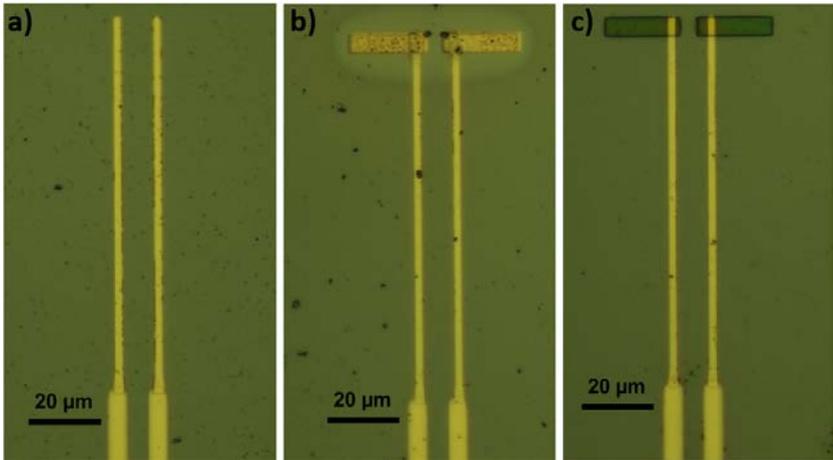


Abb. 6.4: a) Struktur ohne Antenne. Die dickeren Zuleitungen wurden mittels Kontaktlithografie hergestellt, die dünneren mittels Elektronenstrahl-Lithografie. b) Gold-Antenne. Die Antenne wurde mittels Elektronenstrahl-Lithografie hergestellt, dessen Einfluss deutlich sichtbar ist. c) Graphen-Antenne mit PMMA darüber. Herstellung mit Elektronenstrahl-Lithografie. (Probe: 65T12, 65T13, 65T14)

zu erkennen ist, wurden die Strukturen noch mit Hilfe des Elektronenstrahls und die Gold-Antenne auch mit dem Ionenstrahl hergestellt. Einerseits wurden diese Messungen vor der Erkenntnis, dass man Elektronen- und Ionenstrahl vermeiden sollte, durchgeführt. Andererseits liefern die Messungen an diesen Arten noch einmal ein weiteres starkes Argument auf diese Antennenstruktur zu verzichten.

In Abb. 6.4 a) ist eine Struktur ohne Antenne dargestellt. Diese Struktur dient als Referenzstruktur. Weiterhin wird eine Gold-Antenne (Abb. 6.4 b)) als Referenz vermessen. Hier ist zu erkennen, dass noch einige Schmutzpartikel auf der Probe vorhanden sind. Diese beeinträchtigen aber die Funktion der Antenne nicht. In den meisten Fällen werden diese Partikel entweder GaAs-Splitter oder Lackreste sein. Beide Materialien sind nichtleitend und beeinflussen demnach die prinzipielle Funktionalität der Antenne nicht. Allerdings ändern sie die dielektrische Umgebung der Antenne, was zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz führen kann. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass diese Teilchen aus Gold sind. Einerseits würden diese aber dann eine andere Farbe haben und andererseits würden auch diese Partikel die Funktion der Antenne nicht beeinträchtigen. Ausgenommen hiervon ist der Fall, wenn Goldpartikel die Zuleitungen kurzschließen oder die Lücke zwischen den Zuleitungen an

einer Stelle stark verkleinern. In diesen Fällen ist die Antenne unbrauchbar. Bei der Gold-Antenne wurde versucht die Antenne einzugraben. Deshalb ist auch deutlich der Einflussbereich des Ionenstrahls zu sehen.

Die dritte und vierte Antenne, die in diesem Kapitel untersucht wird, ist in Abb. 6.4 c) gezeigt. Hierbei sind die Antennenarme aus Graphen, auf dem sich noch das PMMA befindet.

Die Messergebnisse dieser Antennen sind in Abb. 6.5 dargestellt. In Abb. 6.5 a) ist

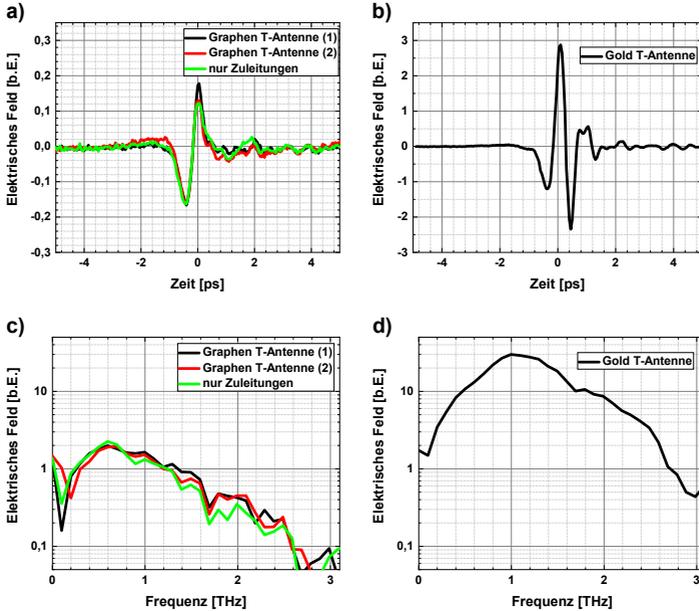


Abb. 6.5: Messungen an den Antennenstrukturen aus Abb. 6.4. Die Struktur ohne Antenne und die Graphen-Antenne zeigen ein ähnliches Signal mit gleicher Resonanzfrequenz (a) und c)). Die Emission kommt von den beschleunigten Ladungsträgern zwischen den Zuleitungen. b) und d) für die Goldantenne ist ein deutliches Signal mit einer Resonanzfrequenz von  $f_R = 1$  THz zu sehen. (Probe: 65T7, 65T12, 65T13, 65T14, je 30 Mittelungen,  $V_B = 20$ V)

das Zeitsignal zweier verschiedener Graphen-Antennen (schwarz, rot) und das Signal einer Struktur ohne Antenne (grün) dargestellt. Die Achsenskalierung auf der Amplituden-Achse ist so gewählt, dass diese um einen Faktor 10 geringer ist, als die Amplituden-Achse der Goldantenne.

Es ist zu erkennen, dass alle drei Messungen einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Die

erste Graphen-Antenne (schwarz) hat ein größeres Maximum und bei der zweiten Graphen-Antenne (rot) ist der Anstieg vor dem Hauptpuls größer als bei den beiden anderen Messungen. Trotzdem ist die Ähnlichkeit dieser Pulse sehr stark.

Das spiegelt sich auch in der Frequenzantwort wider (Abb. 6.5 c)). Auch hier ist zu erkennen, dass der Frequenzverlauf bei allen drei Strukturen nahezu identisch ist. Das Maximum des Frequenzspektrums liegt bei allen Proben bei  $f_R = 0,6 \pm 0,1$  THz.

Im Vergleich dazu ist das Signal der Goldantenne (Abb. 6.5 b)) um einen Faktor 15 größer als, das Signal der anderen Strukturen. Weiterhin ist auch deutlich erkennbar, dass der Puls auch noch deutlicher nachschwingt. Insgesamt ist das Signal der Goldantenne deutlich stärker ausgeprägt. Bereits im Zeitsignal ist erkennbar, dass der Puls schmaler ist. Das spiegelt sich auch im Frequenzbereich (Abb. 6.5 d)) wider. Ein kürzerer Puls heißt, dass die Resonanzfrequenz höher ist. Für die Goldantenne liegt diese bei  $f_R = 1,0$  THz, also deutlich höher als die Resonanzfrequenz der anderen Strukturen.

Bei der Goldantenne ist deutlich eine Antennenresonanz zu erkennen. Bei den anderen Proben ist der Grund der THz-Emission ein anderer, da auch ein Signal ohne Antennenstruktur emittiert wird. Diese Emission hat zwei Gründe. Zunächst gibt es Reflexionen am Übergang zwischen fotolithografisch hergestellten Zuleitungen und denen die mit dem Elektronenstrahl gefertigt wurden. An dieser Kante kommt es zur Emission von THz-Strahlung, die das gemessene Signal überlagert. Der zweite, signifikantere Effekt ist die Beschleunigung der Ladungsträger zwischen den Zuleitungen. Durch die anliegende Biasspannung entsteht ein elektrisches Feld. Durch dieses Feld werden die Ladungsträger beschleunigt und emittieren dadurch Strahlung. Dieser Effekt tritt, wie bereits in Kap. 2.1.1 beschrieben, bei jeder Antennenstruktur auf und ist nicht vermeidbar. Das Signal, das bei den Graphen-Antennen gemessen wurde, ist demnach kein Antennensignal, sondern entsteht durch die lineare Beschleunigung der erzeugten Ladungsträger.

Demnach zeigen die Graphen-Antennen keinen Antenneneffekt. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Graphen-Materialqualität nicht ausreichend ist. Die Abhängigkeit der minimal erforderlichen Beweglichkeit  $\mu_{\min}$  von der Antennenlänge und der Fermi-Energie  $E_F$  ist in Abb. 4.3 dargestellt. Durch das Substrat und durch das darüberliegende PMMA wird Graphen dotiert. Für eine grobe Abschätzung der erforderlichen Materialqualität, wird hier davon ausgegangen, dass  $E_F = 1$  eV. Dieser Wert entspricht sehr hoch dotiertem Graphen. Allerdings werden die Anforderungen an die Beweglichkeit höher für niedrigere  $E_F$ . Bei einer Antennenlänge von  $L = 47 \mu\text{m}$  ist  $\mu_{\min} \approx 3000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ . In Tabelle 2.2 wurden Maximalwerte der Graphenbeweglichkeit angegeben. Bei diesen Werten besteht die Heterostruktur allerdings aus Substrat-/Graphen/hBN. Vor allem das hBN sorgt für eine stark erhöhte Beweglichkeit. Die Maximalwerte für PMMA (oder allgemein Lacken (SU-8)) beträgt  $\mu = 4270 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ . Außerdem ist erkennbar, dass auch bei GaAs (Vergleichswert) die maximale Beweglichkeit bei  $\mu = 8450 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  liegt. Im Vergleich zu freistehenden Graphen oder Graphen, das in hBN eingebettet ist, sinkt die Beweglichkeit bei beiden Materialien sehr stark. Vergleicht man die genannten Werte mit den minimal erforderlichen Wert für Graphen

$\mu_{\min} \approx 3000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , so ist stark anzunehmen, dass die Beweglichkeit der verwendeten Antenne deutlich unter diesem Wert liegt.

Ein weiterer Effekt, der eine Rolle spielt ist die Antennenstruktur. Bei der T-Struktur liegen die Zuleitungen innen an der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen. Da allerdings Gold wesentlich besser leitet als Graphen, ist anzunehmen, dass die Ladungsträger nicht in die Antennenarme gelangen. Anstatt dessen werden diese durch die angelegte Spannung abgeleitet und fließen in die Zuleitung. Aus diesem Grund wurde die Struktur verändert und die Zuleitungen außen an die Antennenarme platziert. Dadurch sollen die Ladungsträger durch die Antennenarme fließen. Diese H-Antennen werden im folgenden Kapitel behandelt.

## 6.4 Erste THz-Emission einer (H-)Graphen-Antenne

Bei den T-Antennen ist zu vermuten, dass die Elektronen gar nicht erst in die Antennenarme gelangen. Deshalb wurden Messungen an H-Antennen durchgeführt, bei denen die Ladungsträger wahrscheinlicher in die Antennenarme gelangen. Zunächst wurden die Messungen an Gold H-Antennen durchgeführt (Kap. 6.4.1). Hierbei tritt ein Effekt auf, der die Antennenlänge effektiv verdoppelt.

Daraufhin wurden Graphen H-Antennen vermessen und diese mit Messungen an den Zuleitungen und Simulationen verglichen (Kap. 6.4.2). Bei diesen Messungen zeigt sich eine deutliche Erhöhung des Signals bei Anregung in der Lücke zwischen den Antennenarmen im Vergleich zur Anregung zwischen den Zuleitungen. Diese Messungen zeigen zum ersten Mal eine Emission von THz-Strahlung bei einer Graphen-Antennenstruktur. Die Spannungen bei den folgenden Messungen betragen, sofern nicht anders erwähnt  $V_B = 20 \text{ V}$  und die Anregungsleistungen des Lasers  $P_{\text{opt}} = 4 \text{ mW}$ .

### 6.4.1 Gold-Antenne und Spiegeleffekt

Bevor die Graphen-Antennen vermessen wurden, wurden Messungen an einer Gold-Referenzantenne durchgeführt. Eine Mikroskopaufnahme dieser Goldantenne ist im kleinen Bild in Abb. 6.6 b) dargestellt. Die Länge dieser Antenne ist  $L = 47 \mu\text{m}$  und damit genau so lang, wie die T-Antenne, die im vorherigen Kapitel vermessen wurde.

Auf der Mikroskopaufnahme ist erkennbar, dass die Prozessierung der Antenne in diesem Fall nicht gut funktioniert hat, denn der Abstand zwischen den beiden Antennenarmen ist zu gering. Allerdings reicht auch dieser Abstand für eine funktionierende Antenne.

In Abb. 6.6 a) ist das Zeitsignal dargestellt, welches ein deutliches THz-Signal zeigt. Das dazugehörige Frequenzspektrum ist in Abb. 6.6 b) abgebildet. Die Resonanzfrequenz in diesem Fall beträgt  $f_R = 0,5 \text{ THz}$ . Sie ist demnach genau halb so groß wie die Resonanzfrequenz der vorher vermessenen T-Antenne (Kap. 6.3). Dieser Effekt

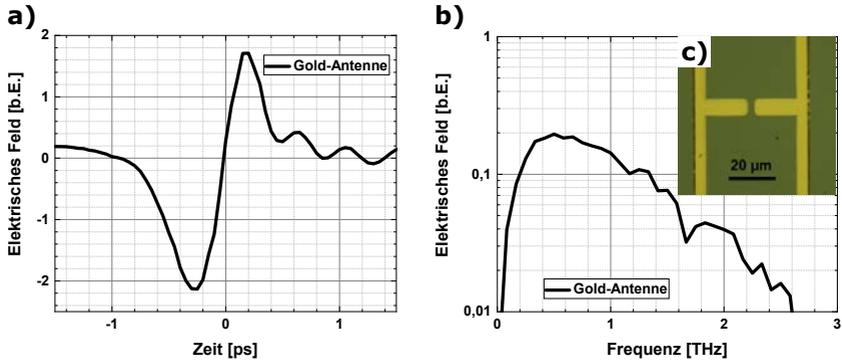


Abb. 6.6: Messungen an einer Gold H-Antenne (c). a) Zeitsignal, b) Frequenzsignal. Die Goldantenne emittiert ein Signal mit einer Resonanzfrequenz von  $f_R = 0,5$  THz. Die Antennenlänge ist die selbe, wie bei den T-Antennen ( $47 \mu\text{m}$ ). Demnach wirken die außen liegenden Zuleitungen als Spiegel und verdoppeln effektiv die Antennenlänge. (Probe: AuM40H2, 100 Mittelungen)

kommt durch die außenliegenden Zuleitungen zu Stande. Diese bilden eine Spiegelantenne und verdoppelt somit effektiv die Antennenlänge [230]. Die gemessene Resonanzfrequenz von  $f_R = 0,5$  THz entspricht der nach Gl. 4.1 berechneten Resonanzfrequenz für eine Antenne mit Länge  $2L$ .

Diese Spiegelung muss bei Graphenantennen unbedingt berücksichtigt werden. Ziel der Graphen-Antennen ist es, bei gleicher Geometrie, eine niedrigere Resonanzfrequenz zu haben. Wie allerdings in Abb. 4.1 zu sehen ist, ist der Unterschied der Resonanzfrequenzen größer, je kleiner die Antennen sind. Bei den hier vermessenen Antennen mit einer Größe von  $L = 50 \mu\text{m}$ , kann es, je nach  $E_F$  sein, dass durch diesen Spiegeleffekt, der Effekt der Verkleinerung verloren geht und sowohl Graphen-Antenne, als auch Gold-Antenne bei der selben Frequenz emittieren. Demnach ist es sinnvoll möglichst kleine Antennen zu erstellen.

## 6.4.2 Graphen H-Antennen und THz-Emission

Die folgenden Messungen (Abb. 6.7) zeigen das Zeitsignal einer Graphen H-Antenne mit einer Länge von  $L = 40 \mu\text{m}$ . Die farbigen Punkte in Abb. 6.7 b) geben die verschiedenen Messpunkte an. Dabei ist zu beachten, dass diese nur symbolisch gedacht sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Punkten beträgt  $100 \mu\text{m}$  und würde deshalb nicht mehr in den Bildausschnitt passen.

In Abb. 6.7 a) ist ein deutliches Signal bei der Messung am Graphen-Dipol zu erken-

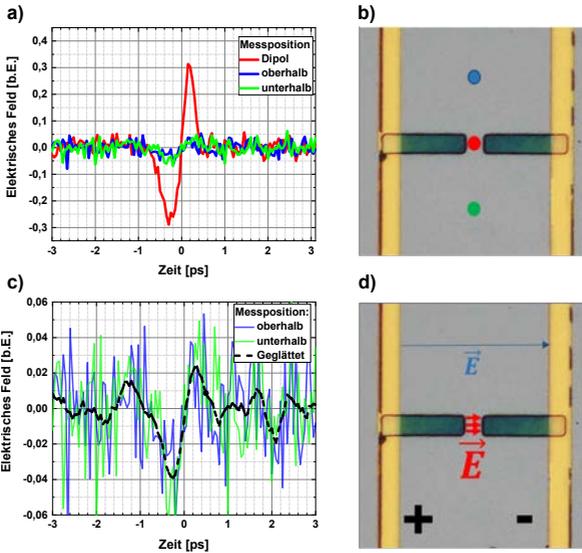


Abb. 6.7: Messungen an einer Graphen H-Antenne. b) Mikroskopaufnahme der Antenne und Messpunkte. a) Bei der Messung an der Antennenlücke ist ein deutliches Signal zu erkennen. Bei den Messungen an den beiden anderen Punkten nur ein sehr schwaches Signal (c). Dies ist die erste Messung einer THz-Emission von einer Graphen-Antennenstruktur. d) Die Emission entsteht durch Beschleunigung der Ladungsträger. Das größere elektrische Feld in der Lücke führt zu einer größeren Emission. (Probe: 39HG2,  $V_B = 20V$ , 1000 Mittelungen)

nen. Diese Messungen zeigen das erste Mal eine THz-Emission von einer Graphen-Antennenstruktur.

Im Gegensatz dazu ist das Signal bei Anregung ober- und unterhalb der Antenne sehr gering und auf den ersten Blick ist (nahezu) kein Signal erkennbar. Demnach bewirkt die Antenne eine starke Erhöhung der Amplitude des elektrischen Feldes des emittierten THz-Pulses.

Betrachtet man die Messungen zwischen den Zuleitungen genauer (6.7 c)), so ist dort auch ein Signal zu erahnen. Vor allem ein gleitender Mittelwert (schwarz gestrichelt) durch die Daten zeigt deutlich, dass auch bei Anregung zwischen den Zuleitungen ein Signal messbar ist.

Neben einem Antenneneffekt kann das Signal bei Anregung am Dipol eine weitere Ursache haben. Wie in Abb. 6.7 d) dargestellt herrscht ein stärkeres elektrisches Feld

zwischen den Antennenarmen, als zwischen den Zuleitungen. Das liegt daran, dass das elektrische Feld umgekehrt proportional zum Abstand  $d_A$  ist ( $E = V \cdot d_A^{-1}$ ). Da der Abstand zwischen den Antennenarmen  $5 \mu\text{m}$  beträgt und zwischen den Zuleitungen  $47 \mu\text{m}$  ist das elektrische Feld in der Lücke zwischen den Antennenarmen wesentlich größer und das detektierte Signal deutlich größer. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das Graphen hinreichend gut leitfähig sein muss. Denn ein hoher Widerstand verringert die Spannung und demnach auch das elektrische Feld. Selbst bei gut leitfähigem Graphen ist der Absolutwiderstand signifikant, da der Widerstand umgekehrt proportional zur Materialdicke ist und Graphen nur eine Atomlage dick ist. Bei diesen Messungen sind die Anforderungen an das Graphen nicht so streng, da es nur besser leiten muss, als GaAs. Dieses besitzt aber einen sehr hohen spezifischen Widerstand von  $\rho_S = 10^7 \Omega\text{cm}$ .

Die Graphen-Antenne bewirkt demnach eine Verstärkung des elektrischen Feldes und verstärkt das emittierte Signal stark. Diese Struktur ist demnach die erste jemals gemessene Graphen-Antennenstruktur, die als THz-Emitter wirkt.

Für eine genauere Analyse der Messwerte wurden Messungen bei höheren Spannungen durchgeführt und das Frequenzspektrum betrachtet. Diese Ergebnisse sind in Abb. 6.8 gezeigt. In Abb. 6.8 a) und d) sind die jeweiligen Messpositionen gezeigt. Die dazugehörigen Messungen befinden sich rechts daneben. Die Amplituden-Achse ist gleich skaliert. Sowohl das Signal der Antenne (Abb. 6.8 b) und c)) und das Signal bei Anregung zwischen den Zuleitungen (Abb. 6.8 e) und f)) sind deutlich erkennbar und steigen mit zunehmender Spannung. Bei beiden Messreihen liegt die Resonanzfrequenz für alle Spannungen bei  $f_R = 0,9 \pm 0,1 \text{ THz}$ .

Da die Signale sich nur durch die Amplitude unterscheiden, ist der Ursprung des Signals die Beschleunigung der angeregten Ladungsträger im GaAs. Die Relaxationszeit im Graphen und damit die Materialqualität reicht demnach bei dieser Antennenstruktur nicht aus um eine plasmonische Antennenresonanz zu erzeugen. Der Hauptgrund hierfür ist die Kombination aus GaAs als Substrat und PMMA als Superstrat, wie bereits am Ende von Kap. 6.3 diskutiert. Für eine weitere Analyse wurden für beide Messungen die Amplitude des Maximums als eine Funktion der Spannung verglichen (Abb. 6.9). Der Anstieg der Peakamplitude ist für beide Strukturen ähnlich, wobei das Signal bei Anregung an der Antenne immer höher ist, als zwischen den Zuleitungen. Demnach ist die Amplitude für alle Spannungen immer um ca 50% höher bei Anregung an der Antenne im Vergleich zur Anregung zwischen den Zuleitungen.

Für eine genauere Analyse wurden für verschiedene Relaxationszeiten Simulationen mit CST [219] an einer Graphen-Antenne und einer Gold-Referenzantenne durchgeführt [206]. Die Frequenzen basieren dabei auf Materialqualitätsmessungen die mit Hilfe von Transmissionsmessungen ermittelt wurden. Die Fermi-Energie beträgt bei allen Simulationen  $E_F = 0,26 \text{ eV}$  und die ermittelte Relaxationszeit der schwarzen Kurve ist  $\tau = 0,046 \text{ ps}$ . Das Frequenzspektrum dieser Antennen ist in Abb. 6.10 a) und c) dargestellt. Weiterhin wird in Abb. 6.10 b) und d) der Oberflächenstrom gezeigt. Die hier gezeigten Simulationen konzentrieren sich auf den Dipol ohne Zuleitungen um Simulationsartefakte zu vermeiden. Die simulierte Antenne wird mit einem Anregungspuls gespeist, der auf dem Modell von [38] basiert.

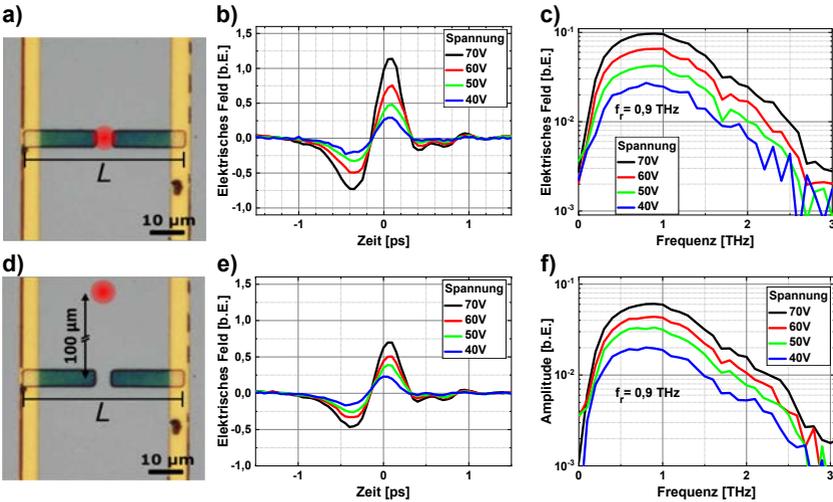


Abb. 6.8: Messungen an Graphen H-Antennen für verschiedene Spannungen. Messung an der Lücke zwischen den Antennen a). Zeitsignal b) und Frequenzsignal c). Die Probe emittiert ein deutliches Signal, dessen elektrisches Feld mit steigender Spannung größer wird. Die Resonanzfrequenz ist  $f_R = 0,9$  THz. Bei Anregung zwischen den Zuleitungen d) ist die Amplitude (e, f), deutlich geringer. Die Resonanzfrequenz ist ebenfalls  $f_R = 0,9$  THz. Demnach kann durch die Graphenstruktur das Signal stark verstärkt werden. (Probe: 39HG2, 1000 Mittelungen)

Die schwarze Kurve in Abb. 6.10 a) ist das simulierte Signal typischer, experimentell bestimmter Parameter von Graphen. Zur Messung dieser Parameter wurden THz-Transmissionsmessungen durchgeführt (vgl. Kap. 5.3.2). Die Relaxationszeit bei dieser Messung beträgt  $\tau=0,046$  ps. Erhöht man die Relaxationszeit auf  $\tau=0,322$  ps ist eine breitbandige Erhöhung des elektrischen Feldes der THz-Strahlung erkennbar. Eine deutliche Antennenresonanz bei  $f_R=0,4$  THz ist erkennbar, wenn die Relaxationszeit auf  $\tau=0,644$  ps erhöht wird. Eine weitere Erhöhung der Relaxationszeit resultiert in einer noch weiteren Erhöhung des Signals. Bei allen Simulationen bleibt die Antennenresonanz bei einer Frequenz von  $f_R=0,4$  THz.

In Abb. 6.10 b) ist der simulierte Oberflächenstrom in der Antenne dargestellt. Für niedrige  $\tau$  ist nur ein sehr kleiner Strom sichtbar. Das Plasmon ist demnach stark überdämpft. Bei höheren Relaxationszeiten bildet sich ein immer größerer Oberflächenstrom aus, der die typische Verteilung einer Dipol-Antenne annimmt. Insgesamt ist bei hohen  $\tau$  eine plasmonische THz-Emission erkennbar.

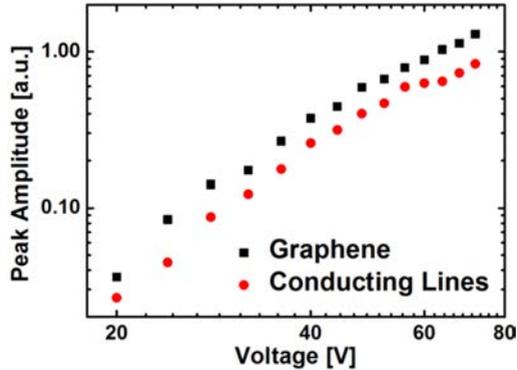


Abb. 6.9: Maximum des elektrischen Feldes als Funktion der Spannung. Mit steigender Spannung steigt die Amplitude an. Die Resonanzfrequenz bei Anregung an der Lücke ist dabei stets ca 50% größer als bei Anregung zwischen den Zuleitungen. Entnommen aus [206]. (Probe: 39HG2)

In Abb. 6.10 d) wurde eine quantitative Analyse des Oberflächenstroms durchgeführt. Hierbei wird ein Querschnitt entlang der Antennenlänge betrachtet. Bei niedrigen Relaxationszeiten ist ein deutlicher Stromfluss in der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen erkennbar. Dieser fällt dann exponentiell über die Länge der Antennenarme ab. Bei höheren  $\tau$  bildet sich eine Antennenresonanz aus. Der exponentiell abfallende Strom wird dann von einem Strom überlagert, der die Form eines Kosinus hat. Diese Form ist typisch für einen Halbwellendipol. Diese Form ist selbst für die kleinste simulierte Relaxationszeit erkennbar. Allerdings dominiert hier der Strom in der Antennenlücke und das Antennensignal ist zu schwach um gemessen zu werden. Dieser Vergleich zeigt noch einmal deutlich, dass die Materialqualität von Graphen der entscheidende Faktor für eine funktionierende Antenne ist. Insgesamt konnte mit dieser Struktur eine starke Erhöhung des THz-Signals festgestellt werden. Diese Probe ist demnach der erste Graphen-basierte THz-Emitter auf Basis einer Antennenstruktur.

## 6.5 Eingebettete Graphen-Antenne

Die Qualität des verwendeten Graphens ist ausschlaggebend, ob eine Antenne funktioniert oder nicht. Wie bereits am Ende von Kap. 6.4 gezeigt ist, verringert sich die Qualität des Graphens sowohl durch das GaAs Substrat als auch, im besonderen Maße, durch das PMMA, das sich auf der Antenne befindet. Aus diesem Grund wurde als nächster Schritt die Graphen-Antenne in hBN eingebettet. Dabei kann die Beweglich-

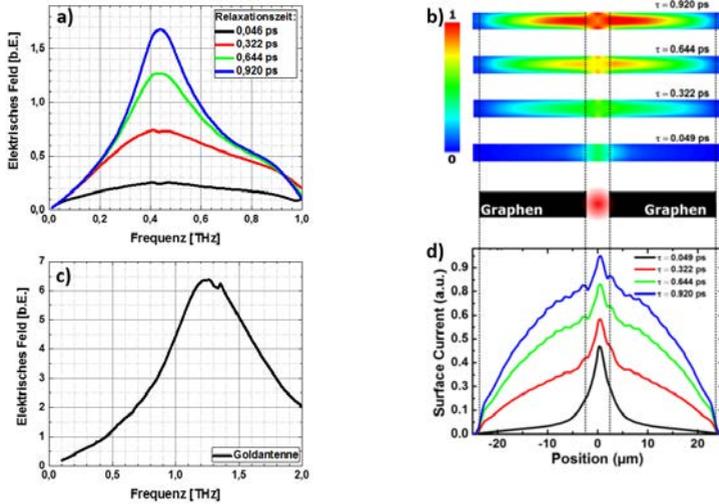


Abb. 6.10: Simuliertes Frequenzsignal von Graphen-Antennen (a) und Gold-Antennen (c). Die Resonanzfrequenz der Graphen-Antenne ( $f_R = 0,44$  THz) ist wesentlich kleiner, als die der Gold-Antenne ( $f_R = 1,2$  THz). Die Amplitude ist zwar deutlich geringer, steigt aber mit zunehmenden  $\tau$ . b) Simulation des Oberflächenstroms auf der Antenne und Querschnitt in der Antennenmitte (d). In der Lücke ist eine deutliche Stromerhöhung zu sehen, die durch die angeregten Ladungsträger entsteht. Mit steigendem  $\tau$  wird diese von einem Kosinus-förmigen, typischen Dipolsignal überlagert. Dieses ist selbst beim niedrigsten  $\tau$  zu erkennen. Entnommen und übersetzt aus [206]

keit so stark erhöht werden, dass diese über  $\mu = 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  liegt (vgl. Tabelle 2.2). Der Prozess zur Herstellung dieser Graphen-Antennen ist am Ende von Kap. 2.3.5 erklärt. Zunächst werden in Kap. 6.5.1 T-Antennen dieser Struktur behandelt. Eine T-Struktur hat den Vorteil, dass die Antenne nicht gespiegelt wird und demnach die effektive Antennenlänge niedriger ist. Damit geht eine stärkerer Kompressionsfaktor einher. In Kapitel 6.5.2 werden dann H-Antennen beschrieben, die aus dieser Heterostruktur aufgebaut sind. Die Anregungsleistungen des Lasers bei den folgenden Messungen betragen  $P_{\text{opt}} = 4$  mW, sofern nicht anders erwähnt.

### 6.5.1 T-Antenne

Graphen, das in hBN eingebettet ist, besitzt typischerweise eine sehr hohe Beweglichkeit. Das liegt zum einen an der Struktur des hBN, denn die Gitterstruktur ist, wie bei Graphen hexagonal. Da sowohl Bor als auch Stickstoff, im Periodensystem direkt neben Kohlenstoff liegen, sind auch die Atomgrößen und auch die Bindungslängen ähnlich wie bei Graphen. Da allerdings Bor positiv geladen ist und Stickstoff negativ ist, besitzt hBN eine polare Struktur mit Ionenbindungen, was in einer Bandlücke resultiert (vgl. Kap. 2.3.5). Demnach ist hBN ein Isolator.

Zum anderen wird bei dieser Heterostruktur ein Trockentransfer verwendet. Wie bereits in Kap. 2.3.5 beschrieben, bewirkt dieser eine weitere Verbesserung der Graphenqualität. Raman Messungen, sowie eine Mikroskopaufnahme einer hBN/G/hBN-Antenne sind in Abb. 6.11 gezeigt. In Abb. 6.11 a) ist links und rechts oben jeweils ein

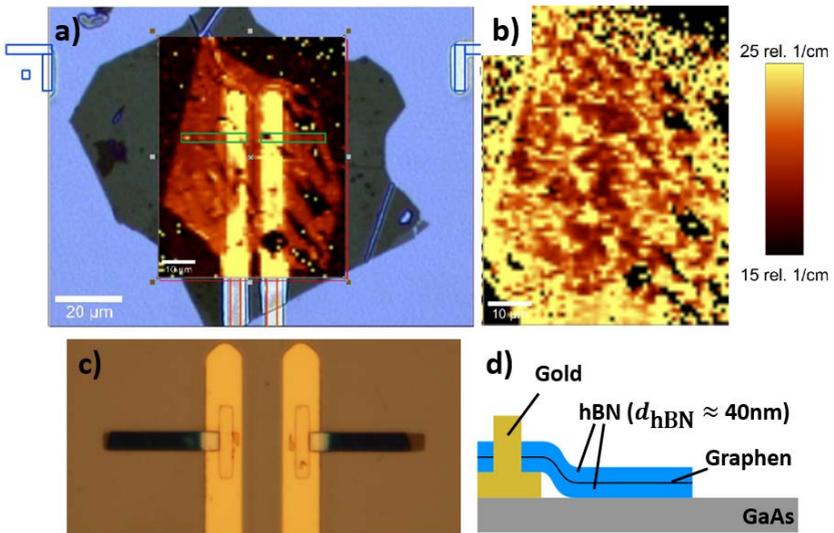


Abb. 6.11: a) Raman-Karte der hBN/Graphen/hBN Struktur (vgl. Abb. 5.10). b) Karte der Breite der 2D-Resonanz in der Raman-Messung (vgl. Abb. 5.11). c) T-Antenne aus hBN/Graphen/hBN mit Goldkontakten auf den Zuleitungen. d) schematische Darstellung der Struktur. Die Dicke des hBN ist typischerweise  $d_{\text{hBN}} \approx 40\text{ nm}$ . (Probe: hBNT)

Winkel gezeigt. Diese sind in diesem Fall digital eingebildet. Sie befinden sich aber auch auf der Probe und dienen als Orientierung und zur Justage. In hellblau ist im

Hintergrund das GaAs Substrat zu sehen. Darauf befindet sich die hBN-Flocke, die unter der Antennenstruktur liegt (hellgrau). Darüber befindet sich die zweite hBN-Flocke (orange/rot) unter der sich das Graphen befindet. In diesem Bereich befindet sich demnach eine hBN/Graphen/hBN Heterostruktur. In Gelb sind die Zuleitungen aus Gold gezeigt.

Abb. 6.11 a) zeigt, im hervorgehobenen Bereich, die Intensität des 2D-Signals im Raman-Spektrum. Diese ist ein guter Indikator, ob Graphen auf der Probe vorhanden ist. Wie gut die Materialqualität ist, kann man durch die Halbwertsbreite des 2D Signals abschätzen [101]. Je niedriger diese ist, desto besser ist die Beweglichkeit in Graphen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Graphenqualität stark schwankt auf der gesamten Fläche der Heterostruktur.

Nach den Raman Messungen wird die Antenne mittels Elektronenstrahl-Lithografie strukturiert. Dabei wird diese an eine Stelle platziert an der durchgehend Graphen vorhanden ist (skizziert in Abb. 6.11 a)). Ist dies an mehreren Stellen der Fall, so sucht man die Stelle bei der die Graphenqualität am Besten ist.

Die fertige Struktur ist in Abb. 6.11 c) gezeigt. Zur Kontaktierung wurden an das Graphen auf den Zuleitungen noch Kontakte aus Chrom und Gold angebracht. Diese bilden Kontakte an der Seitenfläche des Graphens [210]. Die dunkelblaue Färbung der Antenne ist typisch für hBN. Je homogener der Farbverlauf ist, desto gleichmäßiger ist die Dicke des hBN. Die Dicke einer hBN Flocke liegt bei  $d_{\text{hBN}} > 20$  nm, typischerweise  $d_{\text{hBN}} \approx 40$  nm. Am rechten Antennenarm ist zu sehen, dass außen die obere Flocke des hBN wahrscheinlich nicht mehr vorhanden ist. Ob das Graphen auch mit entfernt wurde, kann nicht gesagt werden. In diesem Fall würde die Antenne effektiv etwas kürzer sein und die Resonanzfrequenz demnach höher liegen.

An dieser Antenne wurden Messungen für verschiedene Spannungen durchgeführt, die in Abb. 6.12 dargestellt sind. Die Signalhöhe des ersten Minimums ist nahezu unabhängig von der angelegten Spannung. Alle weiteren Maxima und Minima steigen aber mit steigender Spannung an. Deshalb ist das Signal eine Kombination aus mehreren verschiedenen Effekten. Diese Beobachtung manifestiert sich im Frequenzsignal. Die Resonanzfrequenz des spannungsunabhängigen Signals liegt bei  $f_R \approx 300$  GHz und die Resonanzfrequenz des spannungsabhängigen Signals liegt bei  $f_R \approx 1,2$  THz.

Einer dieser Effekte ist die Emission durch beschleunigte Ladungsträger, die immer vorhanden ist (Kap. 6.3). Eine weitere Quelle der THz-Emission in dieser Struktur hängt mit der Position der Antenne zusammen. Diese ist nur ca.  $20 \mu\text{m}$  vom Ende der Zuleitungen entfernt. An diesem Ende der Zuleitung finden Reflexionen statt, die THz-Strahlung emittieren. Da der Abstand von Antenne zum Ende der Zuleitung sehr gering ist, werden (mögliche) Signale gleichzeitig emittiert. Das hat zur Folge, dass das gemessene Signal eine Überlagerung von der Reflexion an den Zuleitungen und einem möglichen Antenneneffekt ist. Weiterhin ist man bei einer Frequenz von  $0,3$  THz bereits nahe am Auflösungslimit des Messaufbaus. Demnach kann die Resonanzfrequenz für das untere Signal nicht eindeutig abgelesen werden.

Insgesamt ist es bei dieser Struktur nicht möglich einen Antenneneffekt zu detektieren. Denn dieses Signal wird von einem Signal, dass durch Reflexionen an den Zuleitungen kommt, überlagert. T-Antennen besitzen den Vorteil einer niedrigeren Resonanzfrequenz, allerdings auch einen entscheidenden Nachteil gegenüber H-Antennen. Da das

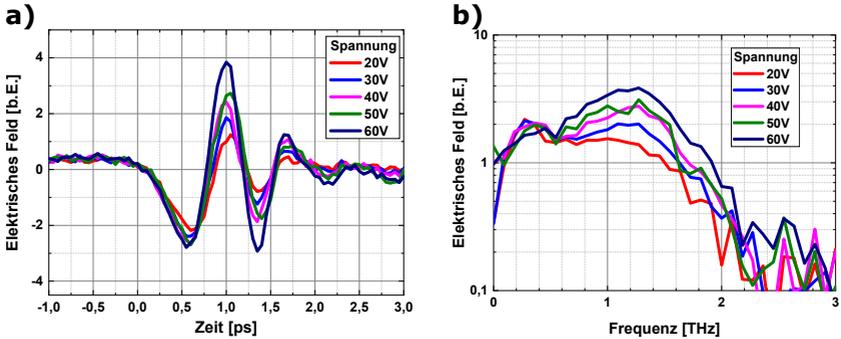


Abb. 6.12: Messungen an der T-Antenne mit einer hBN/Graphen/hBN Antenne. Die Messung besteht aus 2 Anteilen: einen spannungsunabhängigen Teil ( $\approx 0,3$  THz) und einem spannungsabhängigen Teil ( $\approx 1,2$  THz). Die Signale entstehen aus der Beschleunigung der Ladungsträger und aus Interferenzen mit Reflexionen am Ende der Zuleitungen. (Probe: hBNT, 100 Mittelungen)

Gold auf Grund der höheren Dicke mehr Strom leitet als Graphen, ist es gut möglich, dass die Ladungsträger durch die Zuleitungen abfließen ohne die Antenne anzuregen. Dieser Effekt wird durch H-Antennen vermieden. Deshalb wurden im nächsten Schritt H-Antennen erstellt, die aus einer hBN/Graphen/hBN Heterostruktur bestehen.

## 6.5.2 H-Antennen

Eine der produzierten H-Antennen ist in Abb. 6.13 gezeigt. Die Gesamtlänge dieser Antenne beträgt  $38 \mu\text{m}$ . Im Vergleich zu den T-Antennen sind die Antennenarme bei dieser Struktur deutlich heller. Das kommt daher, dass hier versucht wurde das hBN so dünn wie möglich zu halten. Dies entspricht einer Dicke von  $d_{\text{hBN}} \approx 40 \text{ nm}$  je Flocke. Bei noch geringeren Dicken ist das hBN nicht mehr (gut) unter dem Mikroskop sichtbar. Demnach wäre der Transfer und die exakte Platzierung der genauen Flocken nicht möglich.

Bei den beiden Antennenarmen sind jeweils strukturelle Defekte sichtbar. Beim linken Antennenarm ist eine Stelle erkennbar, bei der das hBN scheinbar unterbrochen ist. Der Farbverlauf ist aber ansonsten über die ganze Länge homogen, was für homogenes hBN spricht. Im Gegensatz dazu ändert sich der Farbverlauf beim rechten Antennenarm. Demnach ändert sich bei diesem Antennenarm auch die Dicke des hBN. Da das Graphen nicht sichtbar ist, kann hier nicht beurteilt werden ob diese Defekte auch das Graphen beeinflussen.

In Abb. 6.14 sind die Messungen an einer H-Antenne gezeigt. Abb. 6.14 a) zeigt sche-

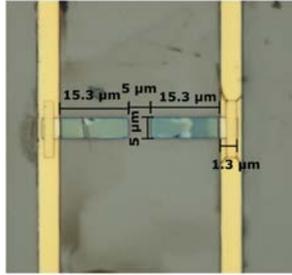


Abb. 6.13: hBN/Graphen/hBN Antenne in H-Konfiguration. (Probe: 1hBN40)

matisch an welchen Punkten die Messungen durchgeführt wurden. Bei Messungen zwischen den Zuleitungen (Abb. 6.14 b)) ist bei Spannungen von  $V_B = 10$  V und  $V_B = 20$  V im Zeitbereich nahezu kein Signal erkennbar. Erst bei Spannungen ab  $V_B = 30$  V ist ein Signal sichtbar, dessen Signalstärke mit steigender Spannung ansteigt. Dieses Verhalten ist typisch für THz-Emission durch beschleunigte Ladungsträger (vgl. Kap. 6.4.2). Allerdings ist der Signalverlauf atypisch. Nach dem ersten Minimum geht das Signal nicht wieder auf das Nulllevel zurück, sondern geht in ein zweites Minimum über. Auch im Frequenzbereich sind zwei Maxima erkennbar. Dieser Kurvenverlauf setzt sich zusammen aus der Beschleunigung der Ladungsträger und der Absorption der THz-Strahlung durch die Luftfeuchtigkeit.

Bei diesen Messungen wurde die Box nicht mit Stickstoff gespült, so dass die Luftfeuchtigkeit bei ca. 45% lag. Da Wasser THz-Strahlung bei einer Frequenz von  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0,58$  THz absorbiert ist im Frequenzspektrum eine deutliche Schwächung des THz-Signals bei dieser Frequenz erkennbar. Demnach ist das Signal in Abb. 6.14 c) das Spektrum, das durch die Beschleunigung der Ladungsträger mit Wasserabsorption entsteht.

Das Signal bei Anregung an der Antenne ist in Abb. 6.14 d) und e) gezeigt. Bei diesen Messungen wurde die Kammer mit Stickstoff gespült, so dass die Wasserabsorption nicht mehr erkennbar ist. Die Resonanz bei Anregung an der Antenne liegt ebenfalls bei einer Resonanzfrequenz von  $f_R \approx 0,3$  THz, wie bei den Messungen an den Zuleitungen. Da allerdings der Messaufbau bei niedrigeren Frequenzen an Sensitivität verliert, kann die „eigentliche“ Resonanzfrequenz auch tiefer liegen.

Die Amplitude der Resonanz ist bei Spannungen von  $V_B = 10$  V und noch  $V_B = 20$  V noch sehr niedrig und steigt dann für höhere Spannungen sprunghaft an. Bei Spannungen ab  $V_B = 30$  V verändert sich die Amplitude nur noch kaum. Demnach tritt bei diesen Spannungen ein Sättigungseffekt auf. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Abschirmung des elektrischen Feldes durch die erzeugten Ladungsträger. Werden genug Ladungsträger durch den Laserpuls erzeugt, so bilden diese jeweils eine Raumladungszone an den Antennenarmen. Diese erzeugen ein entgegengesetztes elektrisches Feld, das das elektrische Feld, das durch die angelegte Biasspannung entsteht, abschwächt

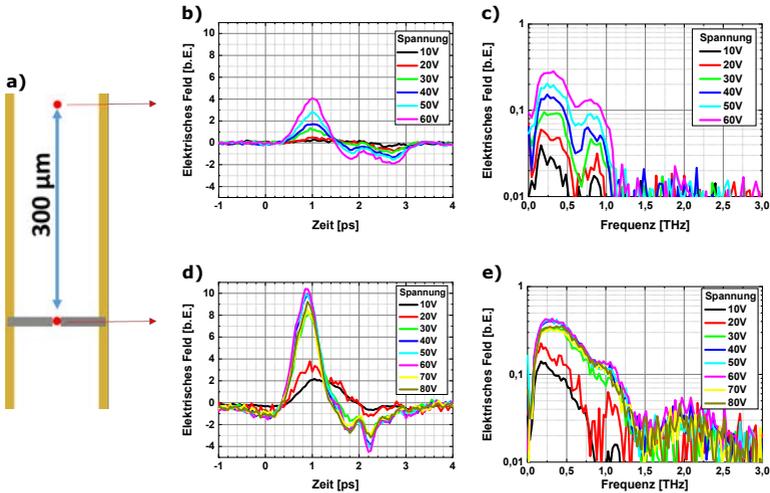


Abb. 6.14: a) Anregungspositionen bei der hBN/Graphen/hBN H-Antenne. b) und c) Anregung zwischen den Zuleitungen. Ein spannungsabhängiges Signal wird durch die Beschleunigung der Ladungsträger emittiert. Das Frequenzspektrum zeigt ein Maximum bei  $f_R \approx 0,25$  THz überlagert von Wasserabsorption ( $\approx 0,6$  THz). d), e) Messung an der Lücke zwischen den Antennenarmen. Bis 20 V ist das Signal sehr schwach, steigt dann schlagartig für höhere Spannung und verändert sich kaum mehr, auf Grund von Abschirmungseffekten. Das Signal ist deutlich größer als bei Anregung zwischen den Zuleitungen. Demnach zeigt das Graphen einen deutlichen Effekt der zur erhöhten THz-Emission beiträgt. (Probe: 1hBN40, Mittelungen: 10 V: 6000, 20 V: 2000, 30 V: 1000, 40 V: 500, 60 V: 200, 70 V: 100)

(aufhebt). Wird die Spannung dann weiter erhöht, werden mehr Ladungsträger zu den Antennenarmen beschleunigt, die Raumladungszone wird größer und es entsteht ein größeres Gegenfeld. Demnach bewirkt eine höhere Spannung kein höheres Signal mehr.

Weiterhin ist im Frequenzsignal noch eine Schulter erkennbar. Dieses Signal kann als Antennensignal interpretiert werden. Demnach zeigen diese Messungen zum ersten Mal eine mögliche Antennenresonanz. Dagegen spricht allerdings, dass diese Signalamplitude nicht von der Spannung abhängt, was aber durch, oben erwähnte, Abschirmungseffekte erklärt werden kann. Weiterhin wird  $E_F$  von Graphen geändert, je nachdem welche Spannung anliegt. Demnach verschiebt sich die Resonanzfrequenz der Graphenantenne in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Einerseits ändert sich  $E_F$  aber auf der Länge der Graphenantenne. In der Nähe der Zuleitung wirkt die ma-

ximale Änderung von  $E_F$ , da dort direkt die Spannung anliegt. An der Lücke zwischen den Antennenarmen ist die elektrostatische Dotierung des Graphens am geringsten, da dort das Graphen weiter von den Zuleitungen entfernt ist. Genau bestimmt werden kann diese Abhängigkeit nicht, da diese stark von Materialparametern des Graphens abhängt und auch die ursprüngliche  $E_F$  bekannt sein müsste. Außerdem liegt bei einer Zuleitung ein negatives Potential an und bei der anderen Zuleitung ein positives Potential. Demnach wird in den beiden Antennenarmen die Fermi-Energie in unterschiedliche Richtungen verschoben. Insgesamt ist es möglich, dass  $E_F$  bei höherer Spannung unverändert bleibt. Demnach kann dieses Signal als Antennensignal interpretiert werden. Für eine Verifizierung ist es aber zu schwach und verschwindet teilweise im Signal der beschleunigten Ladungsträger.

Eine weitere Messung von dieser Art Antennen ist in Abb. 6.15 dargestellt. Auch bei

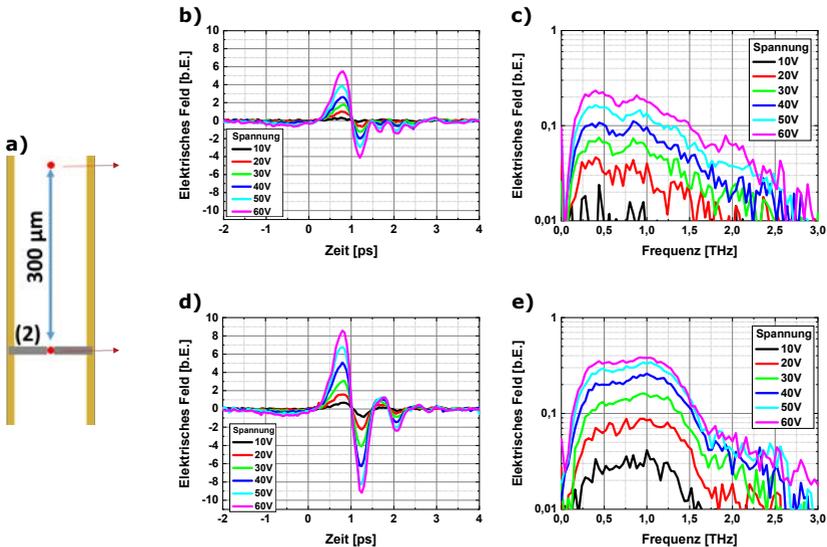


Abb. 6.15: Messungen an einer zweiten hBN/Graphen/hBN H-Antenne. Bei Anregung zwischen den Zuleitungen (b,c) ist ein spannungsabhängiges Signal zu sehen. Auch hier ist, wie bei der ersten Antenne dieser Art, die Wasserabsorption im Frequenzsignal deutlich zu erkennen. Bei der Messung zwischen den Zuleitungen (d,e) ist das Signal deutlich erhöht. Das Maximum bei 1 THz kann dabei nicht auf eine Antennenresonanz zurückgeführt werden. (Probe: 2hBN40, Mittelungen: 10 V: 600, 20 V: 200, 30 V: 100, 40 V: 50, 60 V: 20, 70 V: 10)

diesen Messungen zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bei den vorherigen Messungen. Bei den Messungen zwischen den Zuleitungen (6.15 b) und c)) ist wieder eine Resonanz zu erkennen, die durch die Beschleunigung der Ladungsträger zu Stande kommt. Außerdem ist auch hier die Wasserabsorption wieder zu erkennen.

Wenn die Antenne an der Lücke zwischen den Antennenarmen angeregt wird erhält man im Gegensatz zu den vorherigen Messungen eine spannungsabhängige Signalamplitude. Daher fällt hier das Abschirmungsfeld geringer aus. Weiterhin ist das Maximum zu sehen, das durch die Beschleunigung der Ladungsträger zu Stande kommt. Bei  $f_R = 1$  THz ist erneut eine Resonanz zu erkennen. Demnach wurde das Signal aus den vorherigen Messungen verifiziert.

Bei diesem Signal kann es sich aber nicht um die Grundschwingung der plasmonischen Antenne handeln. Denn in Abb. 6.6 ist das Signal einer Goldantenne mit gleicher Geometrie gezeigt. Diese besitzt eine Resonanzfrequenz von  $f_R=0,5$  THz. Weiterhin ist in Abb. 4.1 gezeigt, dass die Resonanzfrequenz einer Graphen-Antenne maximal so groß sein kann, wie die einer Goldantenne. Demnach kann das Signal nicht die Grundschwingung einer Graphen-Antenne sein.

Eine mögliche Erklärung für diese Resonanz ist, dass diese Antenne eine Resonanz bei  $f_R=0,5$  THz besitzt. Demnach ist nach Abb. 4.1  $E_F$  bei diesen Antennen sehr hoch ( $E_F > 0,5$  eV). Dieses Signal ist nicht eindeutig trennbar vom Signal, das durch die Beschleunigung der Ladungsträger entsteht. Das Signal bei  $f_R=1$  THz ist dann die erste Oberschwingung dieser Antenne.

Bei den Goldantennen in Abb. 6.6 ist allerdings diese Oberschwingung nicht zu erkennen, obwohl bei metallischen Antennen das emittierte Signal deutlich größer (und überhaupt messbar) ist, im Vergleich zu den Graphen-Antennen. Ein weiterer Punkt der gegen die Oberschwingung spricht ist, dass eine hohe Fermi-Energie benötigt wird, damit eine Graphen-Antenne wie eine metallische Antenne wirkt. Typischerweise liegen bei dieser Heterostruktur allerdings Fermi-Energien im Bereich von  $E_F \approx 10$  meV [231]. Demnach müsste die Resonanzfrequenz bei einer Frequenz von  $f_R \approx 87$  GHz, also deutlich unterhalb des gemessenen Signals, liegen.

Eine höhere Fermi-Energie ist deshalb vorteilhaft, damit das gemessene Signal auch im Sensitivitätsbereich des Messaufbaus liegt. Außerdem werden nach Abb. 4.3 die übrigen Bedingungen an die Materialqualität deutlich reduziert, wenn das Graphen eine höhere Fermi-Energie hat. Eine Möglichkeit  $E_F$  zu erhöhen ist die Dotierung durch das Substrat. Aus diesem Grund wurden im nächsten Schritt Antennen gefertigt, die nur hBN als Superstrat haben. Diese Struktur liegt allerdings direkt auf dem GaAs, das Graphen dotiert. Im folgenden Kapitel 6.6 werden Messungen an diesen Antennen gezeigt.

## 6.6 Graphen/hBN auf GaAs

Wenn Graphen mit hBN darüber direkt auf GaAs platziert wird, treten zwei wesentliche Effekte auf. Die Materialqualität von Graphen verschlechtert sich, da die Graphen-Einheitszelle durch das GaAs verzerrt wird (vgl. Kap. 2.3.4). Andererseits

wird Graphen durch GaAs dotiert. Deshalb sinken die Anforderung an die Materialqualität (Relaxationszeit, Propagationslänge) (vgl. Abb. 4.3). Deshalb kann es sein, dass die Anforderung an die Materialqualität stärker reduziert werden, als sich die Materialeigenschaften von Graphen reduzieren.

Aus diesem Grund wurde diese Art von Antennen hergestellt und die ersten Messungen sind in Abb. 6.16 dargestellt. Die Anregungsleistung des Lasers bei den folgenden Messungen beträgt  $P_{\text{opt}} = 4 \text{ mW}$ , sofern nicht anders erwähnt. Eine Mikroskopauf-

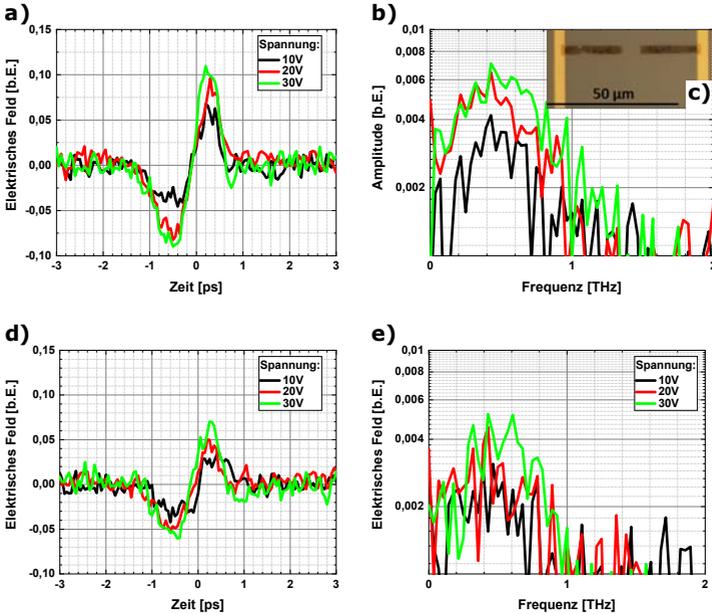


Abb. 6.16: Messungen an einer Graphen/hBN H-Antenne auf GaAs. Bei den Messungen an der Antennenlücke ist das Signal größer als bei Anregung zwischen den Zuleitungen (d,e). Die Resonanzfrequenz ist bei allen Messungen bei  $f_R \approx 0,5 \text{ THz}$ . Auf Grund von Abschirmungseffekten sind die Signale der einzelnen Messungen nahezu spannungsunabhängig. (Probe: H50hhBN1, 100 Mittelungen)

nahme der Antenne ist in Abb. 6.16 c) zu sehen. Im Gegensatz zu den Antennen, die in hBN eingebettet sind, ist hier die Farbe dunkelgrau/schwarz. Das ist die typische Farbe, wenn Graphen und nur eine Flocke hBN auf GaAs aufgebracht werden und ist zum Beispiel auch in Abb. 6.11 c) am rechten Ende der Antenne zu erkennen. Am linken Antennenarm ist außerdem eine Beschädigung der Antenne zu erkennen. Diese

ist vermutlich bei der Herstellung der Antenne entstanden. Da allerdings sehr dünnes hBN transparent sind, kann nicht gesagt werden ob das hBN an dieser Stelle nur dünner ist oder ob es (und das Graphen) nicht existent sind. Dennoch wurden diese Antennen gemessen.

Die Messungen an der Antenne sind in Abb. 6.16 a) und b) gezeigt. Es ist ein deutliches Signal zu sehen, dass allerdings nahezu nicht spannungsabhängig ist. Die Resonanzfrequenz für alle Messungen liegt bei  $f_R \approx 0,5$  THz. Ein Vergleich mit Abb. 4.1 zeigt, dass bei dieser Resonanzfrequenz die Antenne mit einer Länge von  $L = 100 \mu\text{m}$  (Spiegelung; vgl. Kap. 6.4.1) keinen Verkleinerungseffekt mehr zeigt. Sie emittiert demnach bei der selben Frequenz wie eine metallische Antenne.

In Abb. 6.16 d) und e) sind die Messungen an den Zuleitungen dargestellt. Auch hier ist das Signal im Rahmen des Rauschens nahezu spannungsunabhängig. Auch die Signalform und die Resonanzfrequenz sind sehr ähnlich, wie bei der Messung an der Antenne. Dennoch zeigt die Antenne aber erneut eine Verstärkung des emittierten THz-Signals. Auch bei dieser Antennenstruktur wurde eine THz-Emission gemessen. Um eine möglichst hohe Kompression der Graphen-Antenne gegenüber einer metallischen Antenne zu erhalten (Abb. 4.1) und um die Materialanforderungen zu senken (Abb. 4.3) ist es sinnvoll die Größe der Antenne zu verringern. Deshalb wurden Antennen mit einer Länge von  $L = 40 \mu\text{m}$  gemessen. Diese sind in Abb. 6.17 dargestellt. Eine Mikroskopaufnahme der Antenne ist in Abb. 6.17 c) zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Breite der Antenne in der Nähe der Zuleitung geringer wird. Da die Breite der Graphen-Antennen nahezu irrelevant für die Messungen ist, hat dies aber keinen Einfluss auf die Funktionalität der Antenne.

In Abb. 6.17 a) ist das Zeitsignal bei Messungen an den Zuleitungen dargestellt. Bei  $V_B = 10$  V ist kein Signal zu erkennen. Bei höheren Spannungen allerdings bildet sich ein deutlich erkennbares, spannungsabhängiges Signal aus. Das dazugehörige Frequenzspektrum zeigt, dass die Resonanzfrequenz am unteren Ende des Messbereiches ist. Demnach ist die Resonanzfrequenz nicht genau bestimmbar und liegt vermutlich bei Frequenz von  $f_R < 200$  GHz.

Die Messungen bei Anregung an der Zuleitung in Abb. 6.17 d) zeigen ein sehr schwaches nahezu spannungsunabhängiges Signal. Wie bereits in Kap. 6.5.2 dargestellt, ist dies auf einen Sättigungseffekt zurückzuführen. Auch das Frequenzspektrum zeigt, dass sich die Resonanzfrequenz, wie bei Anregung an der Antenne bei  $f_R < 200$  GHz befindet.

Bei allen Messungen, die an diesen Antennen durchgeführt wurden befindet man sich allerdings in der Nähe des Detektionslimits des Messaufbaus. Da auch die Resonanzfrequenz nicht genau bestimmbar ist, kann kein eindeutiger Antenneneffekt nachgewiesen werden. Auch im Zeitbereich ist kein Antenneneffekt zu erkennen.

Die vorherigen Messungen wurden auch bei  $V_B = 40$  V durchgeführt. Bei diesen Messungen an der Lücke zwischen den Antennenarmen ist nach ca. 30 Mittelungen das Signal abgebrochen und es wurde nur noch Rauschen gemessen. Auch weitere Versuche, die Antenne erneut zu vermessen zeigten kein Signal mehr. Die Probe wurde dabei beschädigt und eine Mikroskopaufnahme ist in Abb. 6.18 gezeigt.

Im Laufe der Messungen ist es zu Ablagerungen an den Zuleitungen gekommen. Diese sind allerdings nur in den Bereichen vorhanden, in denen auch der Laser war.

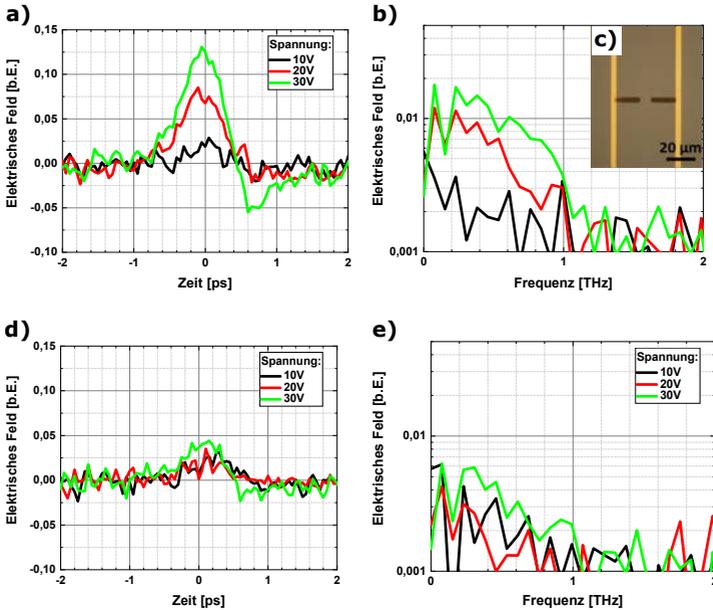


Abb. 6.17: Messungen an einer hBN/Graphen H-Antenne auf GaAs mit Länge  $L = 40 \mu\text{m}$ . Bei Anregung an der Lücke steigt das Signal mit zunehmender Spannung und ist stark erhöht im Vergleich zur Messung an den Zuleitungen. Auch hier zeigt das Graphen einen deutlichen Effekt. Die Resonanzfrequenz für diese Messungen ist zu niedrig um im Messbereich detektiert zu werden. (Probe: H40hhBN1, 100 Mittelungen)

Oberhalb und unterhalb aller gemessenen Anregungspunkte sehen die Zuleitungen noch genauso aus wie vorher. Zur Identifikation der Ursache und des Materials wurden EDX-Messungen im markierten in Abb. 6.18 b) durchgeführt.

Wenn man die Probe mit dem Elektronenstrahl betrachtet, so kann die Energie dieser Elektronen durch energetisch tiefliegende Elektronen der Probe absorbiert werden. Dadurch werden diese auf eine energetisch höhere Schale angeregt. Der Platz, der in der tief gelegenen Schale frei geworden ist, wird nun von einem anderen Elektron besetzt. Dabei gibt dieses Energie in Form von Röntgenstrahlen ab [232]. Die Energie dieser Röntgenstrahlung ist für jedes Element unterschiedlich und ist daher, wie ein Fingerabdruck der Elemente. Daher kann mittels EDX die Materialzusammensetzung einer Probe in der Nähe der Oberfläche gemessen werden. Diese Messungen sind in Abb. 6.19 gezeigt.

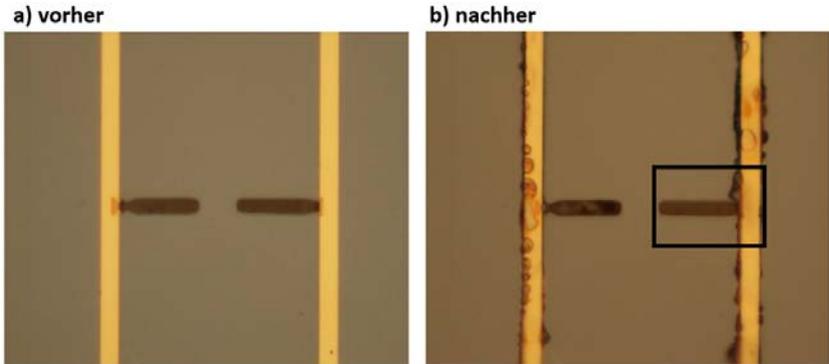


Abb. 6.18: Mikroskopaufnahme der Graphen/hBN H-Antenne auf GaAs. a) vor den Messungen, b) nach den Messungen mit  $V = 40$  V. Nach den Messungen zeigen sich Ablagerungen an den Zuleitungen. Aus diesem Bereich wurde der markierte Bereich mittels EDX analysiert. (Probe: H40hhBN1)

In Abb. 6.19 a) ist das Spektrum gezeigt, bei dem alle Zählungen des Bildausschnitts summiert sind. Hier sind deutliche Maxima bei Gallium und Arsen zu sehen, dem Substrat. Weitere Maxima befinden sich bei Gold (Zuleitung), Sauerstoff und Kohlenstoff. Bor befindet sich am Rande des Messbereiches und konnte daher nicht gemessen werden.

In Abb. 6.19 b)-e) sind die Verteilungen der einzelnen Elemente auf der Probe gezeigt. Nicht aufgeführt sind hier Bor, Arsen und Kohlenstoff. Bor konnte nicht gemessen werden und Arsen wird bereits durch Gallium repräsentiert. Der Kohlenstoff war gleichmäßig über die ganze Probe verteilt. Da Graphen nur eine Atomlage dick ist und von hBN überdeckt ist, war die Zählrate für Kohlenstoff zu gering um konzentriert an der Antenne detektiert zu werden.

Deutlich zu erkennen sind die Zuleitungen aus Gold und das Substrat aus GaAs. Der Stickstoff kommt aus der hBN Schicht, die die Antenne bedeckt. In Abb. 6.19 e) sind deutlich die Ablagerungen zu erkennen, die nach der Messung mit  $V_B = 40$  V in Abb. 6.18 b) zu sehen sind. Da diese Ablagerungen hauptsächlich aus Sauerstoff bestehen, handelt es sich bei den Ablagerungen um Überreste aus den Fotolacken. Eine mögliche Erklärung für die Ablagerungen ist, dass durch den Laserstrahl die Überreste des Fotolackes schmelzen. Durch die angelegte modulierte Wechselspannung, werden die Lacke elektrostatisch geladen und zu den Zuleitungen gezogen.

Da allerdings Fotolacke isolierend sind, sollten die Ablagerungen die Funktionalität der Antenne nicht beeinflussen. Dennoch funktionierte die Antenne nach einer Spannung von  $V_B = 40$  V nicht mehr.

Mit diesen Messungen endet die Betrachtung von Graphen-Antennen im TDS Messaufbau. Ein Antenneneffekt konnte nicht beobachtet werden. Dennoch dienen diese

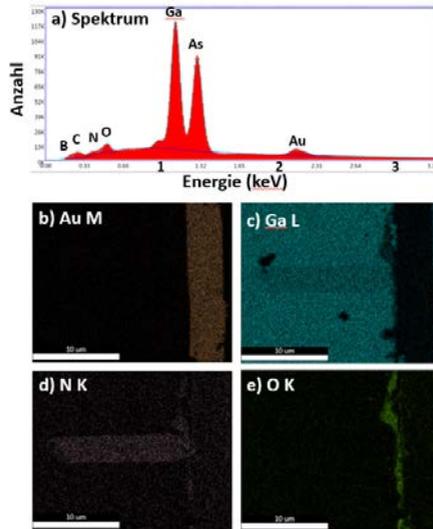


Abb. 6.19: EDX Messungen an der Graphen/hBN Antenne (Abb. 6.18). a) Spektrum. Gallium und Arsen sind sehr deutlich zu erkennen, da aus diesen Elementen das Substrat besteht. Auch die Gold-Zuleitungen sind sehr gut zu erkennen. Für Gold (b), Gallium (c), Stickstoff (d) und Sauerstoff (e) sind Intensitätskarten gezeigt. Gold befindet sich nur auf den Zuleitungen, Gallium im Substrat. Der Stickstoff im hBN ist deutlich erkennbar. Die Ablagerungen bestehen zu einem großen Teil aus Sauerstoff und sind demnach organisch. Möglicher Ursprung ist der Fotolack, der zur Prozessierung genutzt wurde. (Probe: H40hhBN1)

Graphenstrukturen dazu das emittierte THz-Signal stark zu erhöhen. So kann das emittierte Signal um einen Faktor  $>6$  erhöht werden (Abb. 6.7). Die Produktion einer Antenne mit leitfähigem Graphen konnte realisiert werden und die Messungen zeigen, dass Graphen die THz-Emission der Antennen stark erhöhen kann.

## 6.7 Transmissionsmessungen an Dipolen

In diesem Kapitel wird eine alternative Methode gezeigt um resonante Dipole zu detektieren. Diese basiert auf der Transmissionsmessung in Kap. 5.3.2. Wenn resonante Strukturen in den Zwischenfokus eingebracht werden, ist eine starke Absorption an der Resonanzfrequenz messbar.

In Abb. 6.20 a) sind die Masken der Strukturen zu sehen, die gemessen wurden. Auf

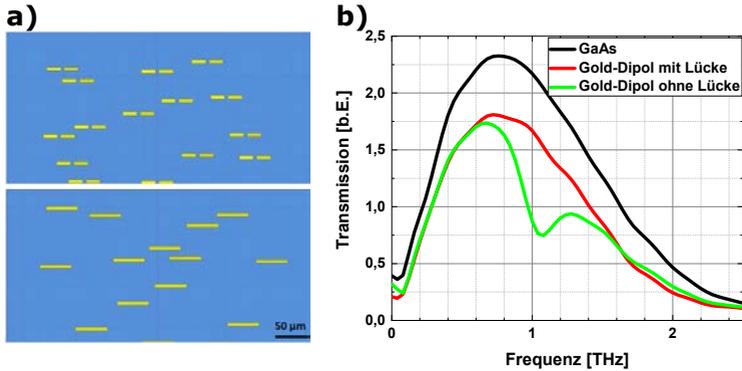


Abb. 6.20: a) Schematische Darstellung der zufällig angeordneten Dipole mit und ohne Lücke. b) Durch Aufbringen der Struktur wird die Transmission insgesamt reduziert. b) Transmissionsmessungen. Bei Gold-Dipolen mit Lücke verhalten diese sich wie zwei einzelne Dipole. Bei den Dipolen ohne Lücke liegt die Resonanzfrequenz bei  $f_R = 1$  THz.

den einen Proben befinden sich zufällig angeordnete Dipole ohne Lücken mit einer Gesamtlänge von  $L = 50\mu\text{m}$  und auf einer anderen Probe Dipole mit Lücken ( $L_G = 5\mu\text{m}$ ). Der Grund der zufälligen Anordnung der Dipole ist folgender: Wenn die Dipole regelmäßig angeordnet sind ergibt sich eine Resonanz aus den Abständen von einer Struktur zur nächsten. Diese Abstände müssen größer als die Strukturgrößen sein, denn sonst tritt eine weitere Resonanz im Spektrum auf. Weiterhin koppeln die Dipole, wenn der Abstand zwischen diesen zu gering ist. Deshalb kann man regelmäßig angeordnete Dipole nicht beliebig dicht anordnen. Bei zufällig angeordneten Dipolen ist der Abstand zwischen den einzelnen Elementen immer unterschiedlich. Demnach sind die Signale, die durch die Abstände zwischen den Elementen entstehen so klein, dass sie sich im Rauschen verlieren.

In Abb. 6.20 wurden Gold-Dipole auf GaAs gemessen. Die schwarze Linie zeigt die GaAs-Referenz. Diese ist in beliebigen Einheiten gegeben und zeigt nicht die absolute Transmission an. Bei den Gold-Dipolen ohne Lücke (grün) ist eine deutliche Absorption bei  $f_R \approx 1,1$  THz zu erkennen. Dies entspricht der nach Gl. 4.1 berechneten Resonanzfrequenz für einen metallischen Dipol auf GaAs mit einer Länge von  $L = 50\mu\text{m}$ . Für die Dipole mit Lücken ist in dieser Darstellung keine Resonanz erkennbar. Neben den Gold-Dipolen wurden auch Graphen-Dipole selber Geometrie gemessen. Diese sind in Abb. 6.21 gegenüber gestellt. Abb. 6.21 a) entspricht hierbei Abb. 6.20 b). Die relative Transmission der Goldantennen im Bezug auf das GaAs ist in Abb. 6.21 b) gezeigt. Die Resonanzfrequenz für Dipole mit Lücke liegt demnach bei  $f_R \approx 2$  THz

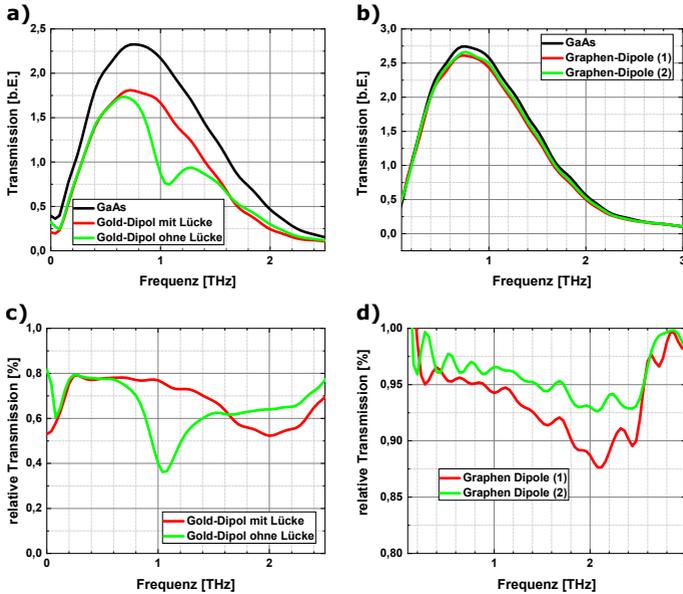


Abb. 6.21: a) Transmissionsmessungen aus Abb. 6.20 a). c). Relative Transmission zu diesen Messungen. Da sich die Dipole mit Lücke wie einzelne Dipole verhalten liegt die Resonanzfrequenz bei 2 THz. b) und d) Messungen an Graphen-Dipolen. Die gesamte Transmission ist ein wenig reduziert. Das Minimum der relativen Transmission liegt bei 2 THz. Dieses Minimum kann nicht auf eine Dipol-Resonanz zurückgeführt werden. Es liegt außerdem bereits im Bereich der Messgenauigkeit.

und ist damit fast doppelt so hoch, wie  $f_R$  bei Dipolen ohne Lücke. Demnach verhalten sich die beiden Antennenarme bei einer Antenne mit Lücke im Transmissionsaufbau wie zwei einzelne Antennen. Der Unterschied zum TDS-Messaufbau in den Kapiteln vorher ist, dass die Lücke nicht durch den Laser kurzgeschlossen wird und deshalb die beiden Antennenarme nicht koppeln.

Die gemessenen Graphen-Antennenstrukturen bestanden dabei jeweils aus Antennen ohne Lücke. Bei der Messung (Abb. 6.21 b) und d)) ist zu erkennen, dass die gesamte Absorption viel geringer ausfällt, als bei den Gold-Dipolen. Im sichtbaren und infraroten Bereich ist die Absorption von Graphen konstant 2,3% (vgl. Kap. 2.3.4) im THz-Bereich kann diese allerdings deutlich höher sein, da in diesem Bereich auch Intradbandübergänge relevant sind. Daher ergibt es Sinn, dass die relative Transmission in Abb. 6.21 d) zwar sehr gering aber größer als 2,3% ist. Das Minimum der relativen

Transmission liegt bei einer Frequenz von  $f_R \approx 2$  THz, was identisch ist mit der  $f_R$  der Gold-Dipole mit Lücke. Demnach zeigt sich kein Kompressionseffekt bei Graphen-Antennen gegenüber Gold-Antennen. Außerdem sind die Messwerte so gering, dass diese Messungen auch in die Messungenauigkeit fallen könnten. Ein weiterer, wichtiger Aspekt ist die Bedeutung des verbleibenden PMMA auf den Graphen-Dipolen. Dieses kann die Messwerte deutlich beeinflussen und wurde bereits durch D. Stock gezeigt [228].

Insgesamt zeigen die Graphen-Dipole eine erhöhte Absorption und die Strukturen, die auf die Probe aufgebracht sind wirken als resonante Struktur. Eine Wirkung der Graphen-Dipole auf GaAs-Substraten wurde demnach nachgewiesen.

## 6.8 Kapazitive Kopplung

Im Rahmen der theoretischen Betrachtung von Graphen-Antennen wurden Simulationen durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit des emittierten THz-Signals vom Überlapp der Antenne mit den Zuleitungen  $\Delta d$  untersucht wurde (Abb. 6.22).

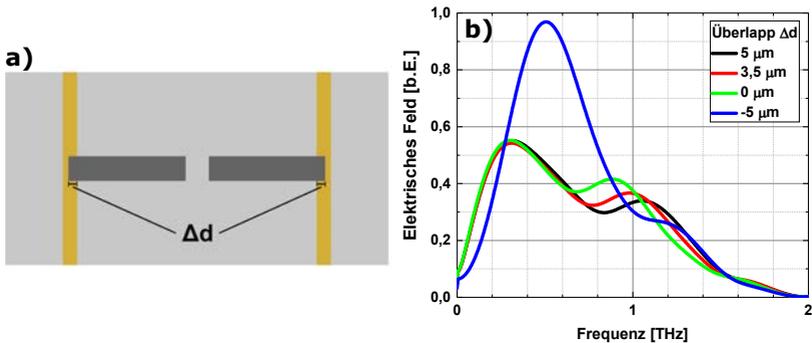


Abb. 6.22: a) Schematische Darstellung und Definition des Überlapp  $\Delta d$ . b) simuliertes Signal für verschiedene  $\Delta d$ . Sobald kein direkter Kontakt mehr besteht, ist der Spiegeeffekt aufgehoben. Die Resonanzfrequenz ist verdoppelt und die Signalamplitude ist höher.

Sind die Antennenarme mit den Zuleitungen in Kontakt, ist die Resonanzfrequenz bei  $f_R = 0,3$  THz. Interessanterweise tritt bei diesen Simulationen noch eine weitere Resonanz auf, die abhängig ist von  $\Delta d$ . Je größer der Überlapp, desto höherfrequentere ist dieses Signal. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist, dass dieses Signal vom Übergang von „Graphen auf GaAs“ auf „Graphen auf Gold“ zu Stande kommt. Die Länge des Antennenarms, der auf GaAs ist geringer bei größerem  $\Delta d$ . Deshalb wird die elektromagnetische Welle auch früher reflektiert und das Signal liegt bei

höheren Frequenzen.

Das Hauptaugenmerk dieser Simulationen, sind diese bei negativen Überlapp, wenn also Antenne und Zuleitungen entkoppelt sind. Die Resonanzfrequenz verschiebt sich zu  $f_R = 0,5 \text{ THz}$  und die Signalamplitude wird erhöht. Demnach wird bereits bei kleinen Abständen der Spiegeffekt aufgehoben (Kap. 6.4.1). Weiterhin wird das elektrische Feld durch physischen Kontakt mit den Zuleitungen gedämpft, da Ladungsträger über die Zuleitungen abfließen können. Diesen Effekt gibt es nicht, wenn Zuleitungen und Antennen nicht im direkten Kontakt stehen.

Um diesen Effekt auszunutzen wurden neue Platinen hergestellt, welche auch bei Spannungen bis zu  $V_B = 1 \text{ kV}$  betrieben werden können. Diese sind in Abb. 6.23 dargestellt. Diese Platinen bestehen aus zwei leitenden Flächen an denen  $V_B$  anliegt.

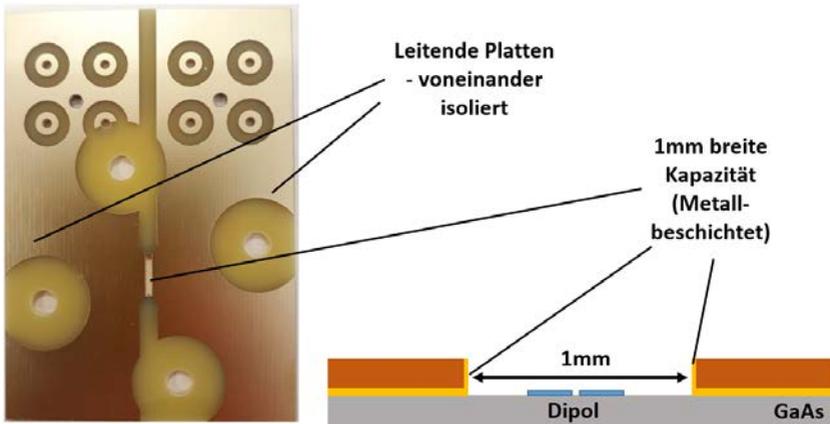


Abb. 6.23: Platine mit kapazitiver Kopplung. Diese besteht aus zwei leitenden Metallflächen mit einem Schlitz dazwischen. Dieser ist an den beiden Innenwänden metallisiert, so dass er wie eine Kapazität wirkt. Durch diese Platine können Messungen ohne Zuleitungen auf dem Substrat durchgeführt werden, da die Dipole kapazitiv angeregt werden.

Die Antenne befindet sich hinter einem Schlitz der Breite  $b_S = 1 \text{ mm}$ , dessen Seiten metallisch beschichtet sind. Durch diesen Schlitz regt auch der Laser den Dipol an. Durch Anlegen einer Hochspannung entsteht ein elektrisches Feld zwischen den leitenden Flächen, der die, durch den Laser erzeugten, Ladungsträger beschleunigt und somit den Dipol anregt.

An diesen Platinen wurden Messungen an reinem GaAs ohne Struktur und an einer „Large Aperture“ Antenne durchgeführt. Diese Messungen sind in Abb. 6.24 dargestellt. Bei den Messungen am GaAs Substrat wurden Ladungsträger im GaAs mit einer optische Leistung von  $P_{\text{opt}} = 2 \text{ mW}$  angeregt. Diese werden durch das externe

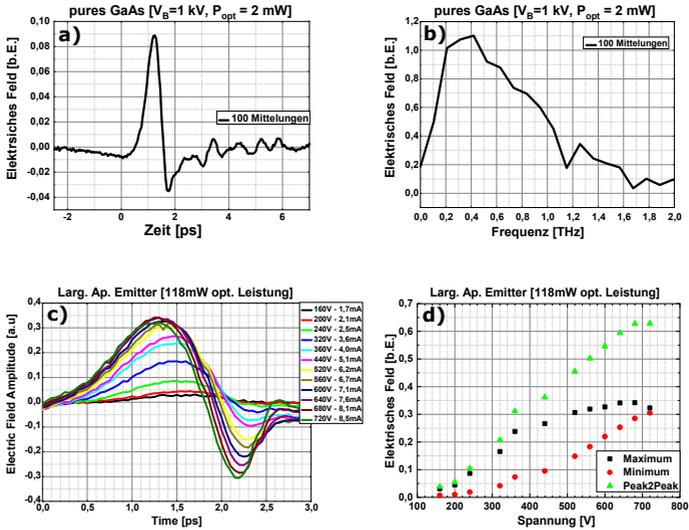


Abb. 6.24: Messungen durch kapazitive Anregung. a) Messung an purem GaAs ohne zusätzliche Struktur. Bei  $V = 1$  kV ist ein deutliches Signal durch die beschleunigten Ladungsträger messbar. Die Resonanzfrequenz liegt bei  $f_R = 0,4$  THz. c) Bei einer Large-Aperture Antenne ist ein niederfrequentes Signal zu sehen. Zunächst steigt das Signal mit der Spannung an. d) Für steigende Spannungen sättigt das Maximum des elektrischen Feldes. Das Minimum prägt sich aber noch stärker aus, so dass die Maximum-zu-Minimum Amplitude stetig steigt mit zunehmender Spannung. (10 Mittelungen)

Feld beschleunigt und emittieren dadurch THz-Strahlung. Die Messungen dazu bei einer Biasspannung von  $V_B = 1$  kV sind in Abb. 6.24 a) und b) dargestellt. Ein deutliches Signal mit einem Frequenzmaximum bei  $f_R = 0,3$  THz ist erkennbar. Mit diesem Signal wurde gezeigt, dass die Messungen mit dieser Platine prinzipiell funktionieren. Weiterführende Messungen mit einer „Large-Aperture“ Antenne sind in Abb. 6.24 c) und d) dargestellt. Diese Antenne (kleines Bild in Abb. 6.24 c)) wurde mit einer wesentlich höheren optischen Leistung von  $P_{\text{opt}} = 118$  mW angeregt. Die Amplitude der angelegten Biasspannung wurde von  $V_B = 160$  V bis  $V_B = 720$  V variiert. Auch bei dieser Antenne ist ein deutliches Signal erkennbar. Das Frequenzspektrum ist hier nicht gezeigt, da an der Länge des Signals abgeschätzt werden kann, dass die Resonanzfrequenz unterhalb des Messbereichs liegt.

In Abb. 6.24 d) ist die Amplitude des Maximums, des Minimums und von Maximum

zu Minimum (engl: Peak to Peak) gezeigt. Ab einer Spannung von  $V_B = 160$  V ist ein Signal erkennbar. Das Maximum steigt zunächst stark an und konvergiert ab einer Spannung von  $V_B \approx 400$  V. Die Amplitude des Minimums steigt zunächst langsam an und zeigt ab einer Spannung von  $V_B \approx 400$  V ein lineares Verhalten. Insgesamt ist der Abstand zwischen Maximum und Minimum im gemessenen Spannungsbereich monoton steigend und annähernd linear.

Weiterhin wurde versucht mit dieser Platine Antennen zu vermessen, sowohl aus Gold, als auch aus Graphen. Hierfür wurden sowohl die zufällig orientierten Dipole aus Kap. 6.7 verwendet, als auch speziell für diese Platine gefertigte, einzelne Dipole. Allerdings konnte bei diesen Messungen kein Signal gemessen werden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass sich bei dieser Platine die Fokussierung des Laserstrahls auf die Antennenlücke schwierig gestaltet. Neben dem Laserstrahl wird auch die Mikroskopkamera so positioniert, dass sie auf den Schlitz der Platine zeigt. Da allerdings der Platz im Messaufbau begrenzt ist, ist die Kamera leicht seitlich orientiert. Deshalb wird ein großer Teil der Probe abgeschattet.

Ein weiterer Grund ist, dass die Probe auf die Platine aufgebracht werden muss. Dies geschieht mit einem Silberleitlack, der auch jeweils das Potential der leitende Platten haben sollte. Dennoch ist durch den Silberleitlack die Probe nicht direkt in Kontakt zur Platine sondern es entsteht ein Abstand zur Platine. Demnach befindet sich die Probe nicht mehr im direkten elektrischen Feld sondern nur noch im Streufeld, das wesentlich geringer ausfällt. Ein weiteres Problem ist der Abstand von einem Millimeter zwischen den Platten. Bei den vorherigen Messungen betrug die Lücke zwischen den Zuleitungen  $L_G = 40 \mu\text{m}$ . Hier beträgt der Abstand zwischen den Platten das 25-fache. Demnach muss selbst bei direkten Kontakt eine sehr hohe Spannung angelegt werden. Eine Lösung hierfür wäre, großflächige Goldstrukturen auf der Probe aufzubringen, die die Spannung näher an die Antennenarme bringen. Diese Messungen wurden allerdings nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass diese Platine eine Emission bei Anregung eines GaAs Substrates und einer „Large Aperture“ Antenne zeigt und demnach prinzipiell für den Messaufbau geeignet ist.

Auch wenn keine der insgesamt gemessenen Strukturen einen Antenneneffekt zeigten, so konnte doch eine deutlich erhöhte Emission von THz-Strahlung gemessen werden. Insgesamt gibt es sehr viele Ansatzpunkte um eine Graphen-Antenne zu realisieren. Einige Überlegungen hierzu werden im folgenden Kapitel dargelegt.

# Kapitel 7

## Perspektivische Betrachtungen

Das Design und die Herstellung von Graphen-Antennen bietet einen großen Spielraum. Nach den theoretischen Betrachtungen im Kapitel 4 muss für eine funktionierende Antenne ein Kompromiss gefunden werden zwischen Antennen geometrie, Fermi-Energie und Materialqualität. Deshalb werden hier mehrere Ansätze betrachtet, die zu einer Verbesserung der Antennenemission führen können.

Zunächst werden dazu in Kap. 7.1 geometrische und strukturelle Anpassungen betrachtet. Weitere Faktoren sind die äußeren Parameter, wie Temperatur und externe Dotierung. Deren Einflüsse werden in Kap. 7.2 betrachtet.

### 7.1 Geometrie und Struktur

Durch geometrische und strukturelle Veränderungen können die Eigenschaften von Graphen-Antennen angepasst und verbessert werden. In Abb. 7.1 sind einige Möglichkeiten dafür gezeigt. In Abb. 7.1 a) sind entkoppelte Antennen gezeigt. Diese wurden bereits im Ansatz in Kapitel 6.8 betrachtet. Wenn die Antennenarme nicht direkt mit den Zuleitungen verbunden sind erhöht sich das gemessene THz-Signal (vgl. Abb. 6.22 b)). Außerdem wird der Spiegeleffekt (Kap. 6.4.1) verhindert und die effektive Antennenlänge ist kürzer. Nach Kap. 4.1 bewirken kürzere Antennen sowohl eine erhöhte Kompression von Graphen-Antennen gegenüber metallischen Antennen, als auch verringerte Anforderungen an die Materialqualität.

In Abb. 7.1 b) sind Goldkontakte innen an den Antennenarmen angebracht. Diese sollen die Kontaktwiderstände und die Eingangsimpedanz der Antennen verringern [49]. Vor allem die Kombination aus Chrom und Gold an den Kanten von Graphen [210] verringert den Kontaktwiderstand von Graphen zu dieser Materialkombination. Da bei einem gepulsten System, wie es hier verwendet wird, die Quellimpedanz sehr niedrig ist [185] kann diese Maßnahme zu einer erhöhten Emission beitragen. Allerdings können auch Resonanzen zwischen den einzelnen Strukturen ohne Einfluss von Graphen entstehen.

Eine weitere Möglichkeit die Antenneneffizienz zu verbessern ist, einen Teil der Zuleitungen ebenfalls aus Graphen zu produzieren. Aus dieser Anordnung entstehen zwei Vorteile. Zum einen soll der Effekt der Zuleitung im Bezug auf die Beschleunigung der Ladungsträger reduziert werden. Die Zuleitungen wirken wie eine Kapazität in der ein elektrisches Feld entsteht. Da Graphen allerdings nur eine Atomlage dick ist

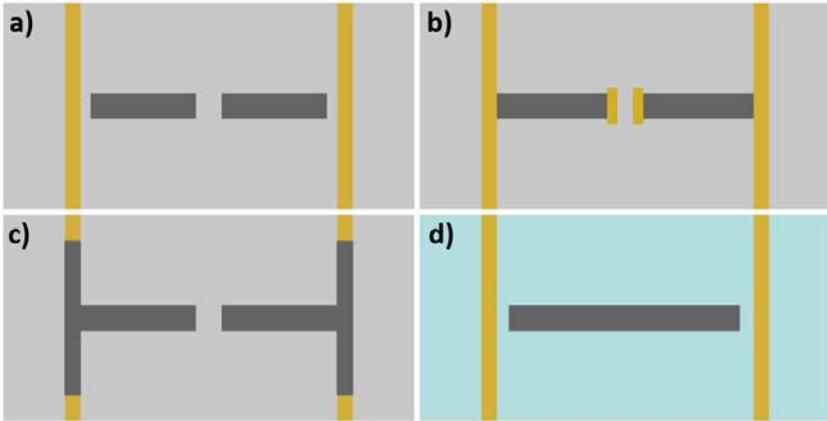


Abb. 7.1: Möglichkeiten der Änderung von Geometrie oder Struktur der Antennen. a) Entkoppelte Antennen. b) bessere Impedanzanpassung durch Goldkontakte in der Lücke. c) verringerter Spiegeleffekt durch Zuleitungen aus Graphen oder Chrom. d) Dipol ohne Lücke auf isolierendem Substrat. Die Ladungsträger werden direkt im Graphen angeregt.

wird die Querschnittsfläche der Kapazität, und somit ihre Kapazität um einen Faktor von ca. 300 reduziert. bei sehr dünnen Schichten ist demnach auch das elektrische Feld geringer und der Hintergrund der beschleunigten Ladungsträger wird geringer. Allerdings wird dadurch das gesamte elektrische Feld geringer und die Anregung der Antennen wird schwieriger. Ein zweiter Effekt ist die Vermeidung des Spiegeleffektes (Kap. 6.4.1). Graphen mit einer hohen Materialqualität besitzt zwar sehr gute elektrische Eigenschaften, auf Grund der Dicke leiten Zuleitungen aus Graphen aber dennoch schlechter jene mit einer Gold-Schicht mit einer Dicke von 90 nm. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass durch Graphen der Spiegeleffekt vermieden werden könnte.

Dieser Effekt könnte auch erreicht werden indem die Zuleitungen aus Chrom produziert werden. Die Leitfähigkeit von Chrom ist wesentlich schlechter, als die von Gold. Bei guter Anpassung der Chromdicke und Breite der Zuleitungen kann es möglich sein Zuleitungen herzustellen, die die Spannung zwar noch zur Antenne bringen, allerdings zu schlecht leiten um die Antenne zu spiegeln.

Die in Abb. 7.1 d) gezeigte Antenne besitzt einen anderen Anregemechanismus und ein anderes Substrat. Bei dieser Methode muss ein isolierendes Substrat verwendet werden, das THz-transparent ist (z.B. Glas). Hierdurch entsteht der Vorteil, das jeglicher gemessene Effekt ein Antenneneffekt sein muss, da keine Ladungsträger im Substrat durch den Laserpuls erzeugt werden, die man beschleunigen könnte. Die Anregung

der Ladungsträger erfolgt bei dieser Methode direkt im Graphen. Die Ladungsträger in der Graphenantenne entstehen durch optische Dotierung. Hierzu wird die gesamte Antenne mit einem Laserstrahl bestrahlt. Hierdurch entstehen Ladungsträger im Graphen, die dann beschleunigt werden und eine Antennenresonanz erzeugen. Bei dem Anregungsstrahl muss es sich um einen gepulsten Laserstrahl handeln, da man bei einem durchgehenden Laserstrahl in einen neuen Gleichgewichtszustand kommen würde, in dem die Ladungsträger an den Rändern der Antenne akkumulieren. Da es sich bei dieser Methode um Interbandanregung handelt muss die Energie der eintreffenden Photonen  $E_{\text{Ph}} > 2E_F$  sein. Bei einer Photonenwellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$  muss  $E_F < 0,77 \text{ eV}$  sein, was bereits hoch ist. Die Antenne kann angeregt werden indem man aus dem Fokus des Anregungspulses fährt. Unter der Annahme, dass der Anregungsfleck einen Durchmesser hat, der der Antennenlänge  $L$  entspricht und  $E_F = 0 \text{ eV}$  vor der Anregung war, ergibt sich die Fermieenergie in Abhängigkeit der Puls-Laserleistung  $P$  zu (vgl. Anhang C)

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\alpha_A \frac{4Pt_P \lambda}{L^2 \hbar c}} \quad (7.1)$$

mit der Absorptionskonstanten von Graphen  $\alpha_A = 0,023$  und der Pulsdauer  $t_P$ . Für eine Antenne der Länge  $L = 50 \mu\text{m}$  und Laserparametern aus Anhang B ergibt sich der Zusammenhang in Abb. 7.2. Die maximale Pulsleistung des, in dieser Arbeit, verwendeten Lasers liegt bei 135 kW. Demnach können durch optische Dotierung Fermi-Energien von bis zu  $E_F \approx 0,3 \text{ eV}$  erreicht werden.

Als weiteres alternatives Substrat kann Silizium verwendet werden. In dieser Technologie werden große Anstrengung unternommen um Graphen zu integrieren und es gibt traditionell einen großen Erfahrungsschatz, auf dem man zurück greifen kann. Allerdings ist Silizium ein indirekter Halbleiter, wodurch deutlich weniger Ladungsträger durch den Anregungsstrahl injiziert werden.

Neben diesen Variationen gibt es noch eine Fülle weiterer Möglichkeiten die Effizienz der Antennen zu erhöhen. In diesem Absatz wurden deshalb nur die vielversprechendsten Ansätze aufgeführt. Neben den geometrischen und strukturellen Änderungen gibt es noch die Möglichkeit durch äußere Einflüsse die Antenne zu beeinflussen. Eine Auswahl dieser Möglichkeiten ist in Kap. 7.2 aufgeführt.

## 7.2 Äußere Einflüsse

Äußere Einflüsse, wie Temperatur und elektrostatische Felder haben einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften von Graphen. Bei vielen Materialien, wie hBN, besitzt Graphen zwar sehr gute Beweglichkeiten, allerdings ist  $E_F$  sehr gering (vgl. Kap. 6.5.2). Niedrige  $E_F$  resultieren allerdings in extrem hohen Anforderungen an die Beweglichkeit (Abb. 4.3), die sogar über das theoretische Maximum [100] hinausgehen. Deshalb ist es sinnvoll das Graphen extern zu dotieren.

Durch chemische Dotierung kann  $E_F$  variiert werden. Im Vergleich zur elektrostatischen Dotierung gibt es allerdings zwei wesentliche Nachteile. Zum einen kann  $E_F$

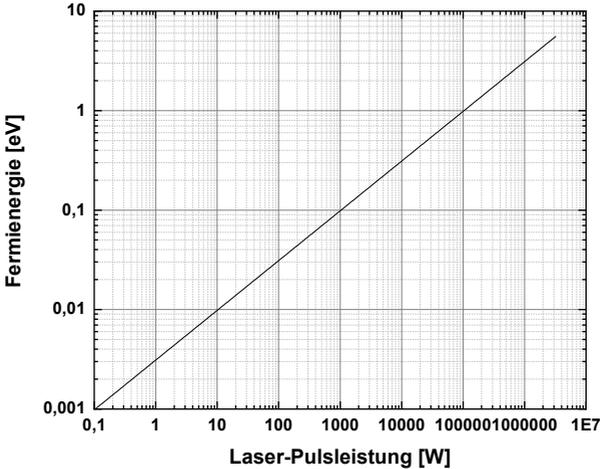


Abb. 7.2: Änderung der Fermi-Energie als Funktion der Puls-Leistung des Lasers bei Anregung von Ladungsträgern im Graphen

nach einmaliger Dotierung nur schwer verändert werden. Zum Anderen wird die Graphenqualität geringer, wenn es auf Substrate platziert wird, die es dotieren (vgl. Tab. 2.2). Wenn Graphen später extern durch den Einfluss von Gasen dotiert werden soll, muss es vorher an Luft sein. Selbst an Luft sinkt allerdings die Beweglichkeit bereits (vgl. Tab. 2.2).

Eine weitere Möglichkeit Graphen zu dotieren, ist die elektrostatische Dotierung. Zwei mögliche Mechanismen sind in Abb. 7.3 dargestellt. Um ein elektrostatisches Feld senkrecht zu den Antennenarmen anzulegen, benötigt es ein Topgate, das durch ein Dielektrikum (Spacer) vom Dipol getrennt ist, und ein Backgate (Abb. 7.3 a)), das ebenfalls nicht in direkten Kontakt mit der Antenne stehen darf. Das Topgate muss dabei zumindest transparent für den Laserstrahl sein, da sonst der Dipol nicht angeregt werden kann. Durch Wahl eines optisch transparenten und leitfähigen Material, wie z.B. ITO (Indium-Zinn-Oxid, engl: Indium Tin Oxide, ITO), lässt sich dieses Gate realisieren.

Das Backgate muss transparent für die emittierte THz-Strahlung, gleichzeitig aber auch leitfähig sein, was sich nur schwer realisieren lässt. Eine Möglichkeit, ist in dem Bereich in dem die Antenne abstrahlt eine Lücke zu lassen. Dadurch wird aber das elektrische Dotierfeld abgeschwächt, da kein senkrecht Feld über dem Dipol anliegen kann. Alternativ kann auch das Potential des Substrats oder der Zuleitungen als

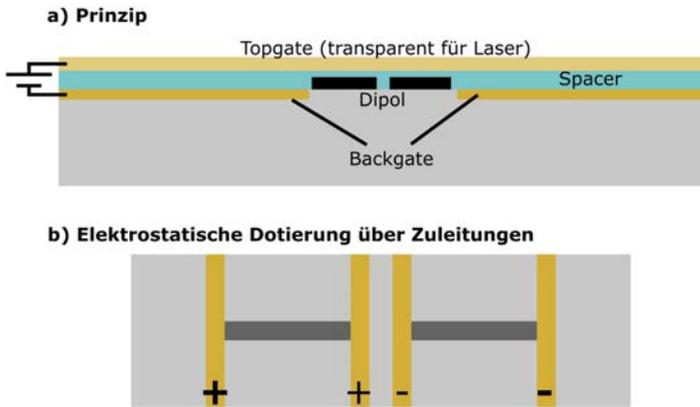


Abb. 7.3: a) Elektrostatistische Dotierung von Graphen. Das Topgate muss transparent für den Anregungspuls sein, das Backgate muss zusätzlich noch transparent zu der emittierten THz-Strahlung sein. Als Backgate kann auch das Substrat verwendet werden. b) Zuleitungen sowohl innen als auch außen an den Antennenarmen. Durch diesen Messaufbau lässt sich die Dotierung von Graphen einstellen.

Backgate-Potential verwendet und damit auf die Herstellung eines expliziten Backgates verzichtet werden.

Ein Problem bei dieser Methode ist die Kopplung der Antenne mit dem Topgate. Der Abstand zwischen Dipol und Topgate muss gering sein ( $< 1 \mu\text{m}$ ), da sonst sehr hohe elektrische Felder angelegt werden müssen um die Antenne zu dotieren. Wenn allerdings das Topgate zu nahe an der Antenne ist kann das Feld der Antenne mit dem Topgate elektrostatistische wechselwirken und es entsteht im Topgate ein entgegengesetztes Feld, das den Antenneneffekt stark verringert. Bei einer plasmonischen Antenne, die nahe der Resonanzfrequenz betrieben wird, spielt diese Kopplung wahrscheinlich keine große Rolle. Das Feld außerhalb der plasmonischen Antenne klingt sehr stark ab (vgl. Kap. 2.2.3). Bei Graphen liegt diese Abklinglänge bei wenigen Nanometern [233]. Demnach koppelt das Antennenfeld nicht mit dem Topgate und es wirkt nur das Potential des Topgates auf die Antenne. Die Dicke des Spacers sollte demnach bei plasmonischen Antennen bis auf weniger als 100 nm verringert werden können.

Eine zweite Möglichkeit die Antennenarme zu dotieren ist in Abb. 7.3 b) gezeigt. Hier werden innen an den Antennen weitere Zuleitungen angebracht. Zwischen diesen Zuleitungen liegt ein elektrisches Feld an, das einerseits die Ladungsträger anzieht und andererseits Graphen dotiert. An den Außenseiten an den Antennen liegt ein stärkeres elektrisches Feld an. Dadurch werden die Elektronen in die Antennenarme beschleunigt.

nigt und eine Antennenresonanz erzeugt. Insgesamt wird in einem Antennenarm  $E_F$  nach oben und im anderen nach unten verschoben. Geht man von  $E_F = 0\text{eV}$  aus ohne Spannung, so wird ein Antennenarm p-leitend und der andere n-leitend. Das hat den Vorteil, dass die erzeugten Elektronen und Löcher effektiv jeweils auf einem Antennenarm zur Resonanz beitragen. Um die gesamte Antenne zu dotieren müssen dafür alle Spannungen in die selbe Richtung verändert werden. Je nach angelegten Spannungen kann es aber auch sein, dass Graphen nur in der Nähe der Goldkontakte dotiert wird und dazwischen nahezu undotiert und daher schlecht leitend ist. Dies wird allerdings durch den Ladungsträgerüberschuss der an den Kontakten entsteht ausgeglichen. Ein weiteres Problem ist, dass sowohl der Kontaktwiderstand von Graphen sehr gering, als auch die Leitfähigkeit von Graphen sehr hoch, sein muss. Ansonsten fließen die erzeugten Ladungsträger über die Zuleitungen ab und es entsteht kein Antenneneffekt. Bei den Messungen dieser Struktur muss weiterhin noch beachtet werden, dass mögliche Signale auch aus den Reflexionen an und zwischen den Goldzuleitungen erfolgen können.

Ein weiterer äußerer Einfluss, der die Graphenbeweglichkeit beeinflusst, ist die Temperatur. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands  $\rho$  von der Temperatur für verschiedene Ladungsträgerdichten ist in Abb. 7.4. Bei diesen Berechnungen wurde

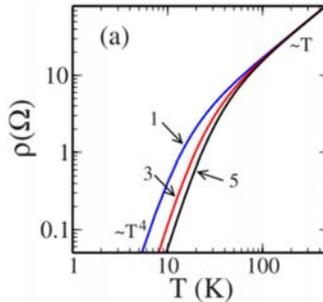


Abb. 7.4: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Graphen für verschiedene Ladungsträgerdichten (in Einheiten von  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$ ). Bei  $T < T_{\text{BG}}$  hat  $\rho$  eine Abhängigkeit von  $T^4$  darüber steigt  $\rho_S$  linear mit  $T$ . Abgedruckt mit Genehmigung von [100] ©American Physical Society 2006

von strukturell perfektem Graphen ausgegangen, so dass nur akustische Phononen zur Streuung beitragen [100]. Es gibt dabei zwei Arten von Abhängigkeiten. Die an der Bloch-Grüneisen Temperatur  $T_{\text{BG}}$  ineinander übergehen. Dabei ist  $T_{\text{BG}} \approx 54\sqrt{n}\text{ K}$ , wobei die Ladungsträgerdichte  $n$  in Einheiten von  $n = 10^{12}\text{ cm}^{-2}$  gegeben ist. Unterhalb dieser Temperatur hat  $\rho_S$  eine Abhängigkeit von  $T^4$ , unter Berücksichtigung von Abschirmungseffekten, sogar von  $T^6$  [100]. Ab  $T_{\text{BG}}$  ist  $\rho_S$  linear abhängig von der Temperatur. Wird Graphen auf Temperaturen von  $T < T_{\text{BG}}$  gekühlt, nimmt  $\rho_S$

stark ab und damit die Leitfähigkeit stark zu, was zu einer besseren THz-Emission beitragen kann.

Bei der experimentellen Realisierung wird die Antenne in den Kopf eines Kryostaten eingebaut. Dieser besitzt transparente Außenwände, so dass die Antenne von außen angeregt und das THz-Feld auf der gegenüberliegenden Seite emittiert werden kann. Da die Abstände zwischen Antenne und Außenwand des Kryostats typischerweise größer sind als der Abstand zwischen Fokuslinse und Antenne im TDS-Setup, wird eine Fokuslinse mit großer Brennweite benötigt. Weiterhin verursacht der Kryostat Vibrationen. Deshalb benötigt man einen vibrationsarmen Kryostaten. Bei diesen Modellen ist allerdings meist das Problem, dass die Probe zwar stabil ist, allerdings der gesamte Kryostat vibriert, was sich auch auf den Tisch und damit auf den Messaufbau übertragen kann.

Insgesamt bieten Veränderungen der Umwelt der Graphen-Antenne eine gute Möglichkeit die Emission der Antenne zu verbessern. Vor allem die elektrostatische Dotierung kann genutzt werden um die Resonanzfrequenz zu variieren. Auch eine Verringerung der Temperatur kann zu einer steigenden Emission führen. Bei der experimentellen Realisierung gibt es allerdings einige Besonderheiten und Herausforderungen, die bewältigt werden müssen.



# Kapitel 8

## Fazit

Graphen ist ein zweidimensionales Material mit herausragenden elektrischen und optischen Eigenschaften. Fertigt man Graphen in einer Dipol-Struktur, so bewirkt die außerordentliche Dispersionsrelation, dass sich das Frequenzverhalten dieser Antennen stark unterscheidet gegenüber einer geometrisch identischen Metall-Antenne. So kann bei gleicher Resonanzfrequenz die Größe der Antennen stark verringert werden. Weiterhin kann durch externe Einflüsse die Resonanzfrequenz nachträglich variiert werden. Die Kombination aus den drei Themengebieten Graphen, Plasmonik und Antennen bietet demnach ein hochinteressantes Forschungsgebiet, das im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet wurde.

Die Realisierung solcher Antennen ist mit einigen Herausforderungen verbunden. Daher wurden in Kapitel 4 eine weiterführende Theorie hergeleitet. Diese ermöglicht es die optimalen Antennenparameter zu finden, so dass die Antenne sowohl eine Kompression der Antennenlänge zeigt, als auch eine möglichst hohe Emission.

Durch Betrachtung der Antennenlänge ist klar zu erkennen, dass eine kürzere Antenne wesentliche Vorteile bietet. Zum einen wird der Kompressionsfaktor größer und zum anderen werden die Anforderungen an die Materialqualität von Graphen deutlich reduziert. Ein zweiter wichtiger Parameter ist die Fermi-Energie. Diese lässt sich bei den hier beschriebenen Antennen nicht extern variieren. Allerdings kann diese durch die Wahl des Substrats und des Superstrats geändert werden. Eine hohe Fermi-Energie führt zu einem niedrigen Kompressionsfaktor. Das kann sogar dazu führen, dass die Antenne keinen Verkleinerungseffekt gegenüber Metallantennen zeigt. Allerdings werden durch hohe Fermi-Energie auch die Anforderungen an die Relaxationszeit gesenkt. Im Umkehrschluss kann dies sogar dazu führen, dass bei sehr niedrigen Fermi-Energien die minimal benötigte Beweglichkeit über dem theoretisch berechneten Limit der Beweglichkeit liegt und demnach gar nicht erreicht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Antennen mit einer Gesamtlänge von  $40\ \mu\text{m}$  und  $50\ \mu\text{m}$  hergestellt. Wie sich in diesem Kapitel herausstellt, ist es von Vorteil kürzere Antennen zu verwenden. Idealerweise sollten Graphen-Antennen möglichst kurz sein ( $\approx 10\ \mu\text{m}$ ) und dabei eine Fermi-Energie im Bereich einiger 100 meV haben.

Nach der theoretischen Betrachtung folgt als nächste Herausforderung die Realisierung einer Graphen-Antenne. Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit ein stabiler Technologieablauf verwendet werden, der die Herstellung einer Graphen-Antenne ermöglicht.

Im Allgemeinen müssen photoleitende Antennen auf einem Halbleiter gefertigt sein, dessen Bandlücke geringer ist als die Photonenenergie des Anregungslasers. Die Wahl in dieser Arbeit fiel auf GaAs, wobei prinzipiell auch Silizium oder andere Halbleiter verwendet werden können. Hierbei wurde festgestellt, dass bei allen technologischen Prozessen darauf zu achten ist, dass, wenn möglich, die Bearbeitung mit dem Elektronenstrahl oder Ionenstrahl vermieden wird. Vor allem der Ionenstrahl kann bei niedrigen Abständen zwischen den Zuleitungen sogar zu einem Kurzschluss führen. Außerdem ist eine gute und stabile Metallprozessierung die Grundlage für Antennenstrukturen. Dabei können Fehler an den Strukturen auftreten, wie fehlende (abgerissene) Strukturen, fehlendes Gold oder zu große Strukturen. Insgesamt konnte dieser Prozess stabilisiert werden, so dass eine gute Grundlage für die Realisierung der Antennenelemente geschaffen wurde. Bei einigen Antennen wurde ein Substrat oder ein Superstrat aus hBN verwendet. Die technologische Realisierung dünner Schichten dieses Material konnte durch mechanische Exfoliation erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings wurde der Transfer vom Klebestreifen zu einem beliebigen Substrat nicht realisiert. Alle Antennen mit hBN wurden demnach in guter Zusammenarbeit mit der RWTH Aachen in guter Qualität produziert.

Als nächster Schritt folgt die Charakterisierung von Graphen. Hierbei wurden drei verschiedene Methoden verwendet. Diese ermöglichen die Bestimmung der Relaxationszeit oder Leitfähigkeit von Graphen um bereits vor der Messung der Antennen abzuschätzen, ob die Antenne im Rahmen der erstellten Theorie funktionstüchtig ist. Mittels Spitzenmessung am REM konnte gemessen werden, dass Graphen einen Effekt hat. Um qualitative Aussagen zu machen, sind allerdings zu viele Unbekannte im Messsystem. So spielen zum Beispiel die Kontaktwiderstände zwischen den Nadeln und den Kontaktstellen eine große Rolle. Mittels Transmissions-THz-TDS konnte die komplexe Leitfähigkeit gemessen werden. Diese kann in Fermi-Energie und Relaxationszeit umgerechnet werden. Auch bei dieser Messmethode spielen einige unbekannte Parameter eine wichtige Rolle. Dennoch lassen sich die Materialparameter von großflächigem Graphen abschätzen. Mittels Raman-Spektroskopie können Aussagen über die Beweglichkeit von Graphen, unter Vernachlässigung makroskopischer Effekte, gemacht werden. Dabei kann mit einer Auflösung von  $< 1 \mu\text{m}$  gemessen werden und die Antenne dort platziert werden, wo die Graphenqualität am Besten ist. Insgesamt kann demnach die Graphen-Antenne gezielt dort platziert werden, wo die Materialqualität am höchsten ist.

Nach der Realisierung der Graphen-Antennen wurden diese als Teil eines TDS- Messaufbaus zusammen mit Gold-Antennen identischer Geometrie gemessen. Bei diesen Messungen wurde zum ersten Mal eine THz-Emission einer Graphen-Antennenstruktur gezeigt.

Um diese zu beschreiben wurde zunächst ein Antennensignal im Allgemeinen beschrieben und danach die Abhängigkeiten der THz-Emission von der Amplitude der Biasspannung und optischer Anregungsleistung analysiert. Sowohl bei höherer Anregungsleistung, als auch bei höherer Amplitude der Biasspannung wird auch das emittierte THz-Signal größer.

Im nächsten Schritt wurden T-Antennen sowohl für Graphen, als auch für Goldanten-

---

nen vermessen, sowie eine Probe komplett ohne Antennenstruktur. Die Goldantenne zeigte ein Signal mit einer Resonanzfrequenz von 1 THz. Bei den anderen Geometrien wurde sowohl mit Graphen-Antenne, als auch ohne Antennenstruktur ein Signal mit einer Resonanzfrequenz von 0,6 THz gemessen. Demnach kommt dieses Signal nicht von der Antennenstruktur. Der Ursprung dieses Signals ist die Beschleunigung der Ladungsträger zwischen den Zuleitungen durch die Amplitude der angelegten Bias-Spannung.

Um diesen Effekt zu minimieren wurden H-Antennen gefertigt. Bei den Gold-Antennen wurde zunächst festgestellt, dass die Resonanzfrequenz nur noch halb so groß ist, wie bei T-Antennen identischer Länge. Demnach wird durch die außenliegenden Zuleitungen die Antenne gespiegelt und somit die Antennenlänge effektiv verdoppelt. Bei diesen Antennen wurde eine stärkere Emission von THz-Strahlung gemessen, als bei Anregung zwischen den Zuleitungen, bei gleicher Resonanzfrequenz. Demnach ist auch hier der Effekt, der zur THz-Emission führt, die Beschleunigung der Ladungsträger. Bei diesen Strukturen konnte zum ersten Mal die Emission eines THz-Signals auf Basis einer Graphen-Antennenstruktur gezeigt werden. Weitere Simulationen zeigen, dass auch eine Stromverteilung in der Antennen vorliegt, die typisch für Dipol-Antennen ist, allerdings ist das Signal unterhalb des Detektionslimits.

Nach der erfolgreichen Realisierung einer emittierenden THz-Struktur sollte nun auch ein Antenneneffekt gezeigt werden. Um die Relaxationszeit zu erhöhen wurden Proben gefertigt, bei denen Graphen in hBN eingebettet ist. Diese Strukturen zeigen allerdings, dass die Beweglichkeit in Graphen zwar sehr hoch ist, die Fermi-Energie aber auch sehr niedrig. Demnach sind die theoretischen Anforderungen an die Beweglichkeit größer als das theoretische Limit und eine Antennenresonanz konnte nicht gemessen werden. Dennoch wurde sowohl bei der gemessenen T-Antenne, als auch bei den H-Antennen die Beschleunigung der Ladungsträger festgestellt und das daraus resultierende THz-Signal detektiert. Demnach zeigte auch diese Antennenstruktur, dass ein THz-Signal erzeugt werden konnte.

Um das Graphen zu dotieren, wurde eine Heterostruktur gefertigt, bei der die Antennenarme zwar mit hBN überdeckt sind, allerdings direkt auf GaAs liegen. So soll Graphen dotiert werden und damit die Fermi-Energie angehoben werden. Ähnlich, wie bei den vorangegangenen Antennen konnte kein THz-Signal detektiert werden. Allerdings wurde auch hier der Effekt von Graphen deutlich nachgewiesen. Bei hohen Spannungen wurde eine Antenne unbrauchbar und es lagerten sich Unreinheiten an den Zuleitungen ab. Unter dem EDX konnte festgestellt werden, dass diese Unreinheiten organisch sind. Demnach muss auch nach der Prozessierung noch Lack auf der Probe vorhanden sein, der sich durch den Einfluss des Lasers und der Spannung an den Zuleitungen ablagert.

Schließlich wurden noch Versuche an zufällig angeordneten Dipolstrukturen durchgeführt. Diese zeigten aber keinen Resonanzeffekt von Graphen-Dipolen. Messungen an kapazitiv gekoppelten Antennen zeigten THz-Emission von einem GaAs-Substrat und einer Large-Aperture Antenne. Demnach kann diese Struktur auch zur Anregung von Dipolen genutzt werden.

Die Realisierung von Graphen-Antennen hängt von vielen Parametern ab. Zur Reali-

sierung einer Graphen-Antenne kann die Entkopplung von den Zuleitungen beitragen. Diese führt zu einer Vermeidung des Spiegeleffektes, welcher auch durch Graphen-Zuleitungen vermieden werden kann. Weiterhin können zur Verringerung des Übergangswiderstandes zwischen GaAs und Graphen Goldkontakte innen an den Antennenarmen angebracht werden. Neben diesen Möglichkeiten können auch Ladungsträger direkt im Graphen angeregt werden. Dazu muss sich die Probe auf einem isolierendem Material befinden. Der Vorteil hierdurch ist, dass jeglicher gemessener Effekt von der Graphen-Antenne kommen muss.

Weiterhin gibt es die Möglichkeit Graphen extern zu dotieren. Hierbei bietet allerdings die Probengeometrie einige Herausforderungen, da weder der Anregungspuls, noch der emittierte THz-Puls beeinträchtigt werden dürfen. Schließlich bildet auch der Wechsel zu kryogenen Temperaturen eine Verbesserung der Graphenqualität. Hierbei sind einige Herausforderungen im Messaufbau zu bewältigen.

Insgesamt wurde in dieser Arbeit das theoretische Fundament geschaffen um die Mindestanforderungen von Antennenlänge, Fermi-Energie und Relaxationszeit von Graphen zu bestimmen. Hier wird deutlich, dass für eine funktionsfähige Graphen-Antenne eine gute Abstimmung dieser Parameter erfolgen muss und die Materialqualität von herausragender Bedeutung ist. Neben der Geometrie können diese Parameter vor allen Dingen durch das Substrat und externer Dotierung beeinflusst werden.

Weiterhin wurde ein stabiler Prozess etabliert um Graphen-Antennen herzustellen. Dabei spielt die Verwendung der Metallisierungsmethode und die Verwendung des richtigen Removers eine entscheidende Rolle. Bei der Realisierung eines solchen Technologieprozesses wird eine feine Abstimmung der einzelnen Prozessschritte benötigt. Die Vermessung dieser Antennen zeigte die erste THz-Emission einer Graphen-Antennenstruktur. Diese Emission entsteht durch die Beschleunigung der erzeugten Ladungsträger im Substrat. Es wird deutlich, dass die Verwendung einer H-Struktur eine Verdopplung der Antennenlänge zur Folge hat. Diese wiederum verschärft die Anforderung an die Materialqualität an das Graphen. Bei Einbettung des Graphens in hBN verbessert sich jedoch die Materialqualität, allerdings ist in diesem Falle die Fermi-Energie zu gering für eine funktionsfähige Antenne. Die Auswahl der Geometrie, des Substrats und Superstrats und die Qualität des Graphens bilden demnach die elementaren Parameter zur Realisierung einer funktionsfähigen Graphen-Antenne.

Die Realisierung einer Graphen-Antenne ist eine herausfordernde Aufgabe, bei der es entscheidend auf die gute Abstimmung der Materialparameter und Antennengeometrie ankommt. Hierfür wurden die theoretischen und experimentellen Grundlagen in dieser Arbeit dargelegt. Nur unter Berücksichtigung dieser Aspekte kann eine funktionsfähige Graphen-Antenne realisiert werden. Die weiteren Schwierigkeiten bei der Realisierung dieser Antennen liegen unter anderem im strukturellen Aufbau und der Herstellung der Antennenstruktur. Denn das Substrat und Superstrat, sowie eventuelle Überstrukturen und Kontakte müssen so gewählt werden, dass sie perfekt abgestimmt sind. Weiterhin beeinflusst auch die Herstellung an sich die Parameter und letztlich ist auch die Messung der Materialparameter in der fertigen Heterostruktur eine herausfordernde Aufgabe.

## Literaturverzeichnis

- [1] ANDREWS, J.G., BUZZI, S., CHOI, W., HANLY, S.V., LOZANO, A., SOONG, A.C.K., and ZHANG, J.C., *What Will 5G Be?*, IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 32, 1065–1082 (2014).
- [2] PALATTELLA, M.R., DOHLER, M., GRIECO, A., RIZZO, G., TORSNER, J., ENGEL, T., and LADID, L., *Internet of Things in the 5G Era: Enablers, Architecture, and Business Models*, IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 34, 510–527 (2016).
- [3] SCHALLER, R.R., *Moore's law: past, present and future*, IEEE Spectrum, 34, 52–59 (1997).
- [4] LUNDSTROM, M., *Moore's Law Forever?*, Science, 299, 210 (2003).
- [5] KISH, L.B., *End of Moore's law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics*, Physics Letters A, 305, 144–149 (2002).
- [6] SHEKHAR, B., *Thousand core chips: a technology perspective* (2007).
- [7] ABADAL, S., *Broadcast-Oriented Wireless Network-on-Chip: Fundamentals and Feasibility*, Thesis (2016).
- [8] ABADAL, S., SHEINMAN, B., KATZ, O., MARKISH, O., ELAD, D., FOURNIER, Y., ROCA, D., HANZICH, M., HOUZEAUX, G., NEMIROVSKY, M., ALARCON, E., and CABELLOS-APARICIO, A., *Broadcast-Enabled Massive Multicore Architectures: A Wireless RF Approach*, IEEE Micro, 35, 52–61 (2015).
- [9] BORKAR, S., *Thousand core chips: a technology perspective*.
- [10] RANGAN, S., RAPPAPORT, T.S., and ERKIP, E., *Millimeter-Wave Cellular Wireless Networks: Potentials and Challenges*, Proceedings of the IEEE, 102, 366–385 (2014).
- [11] RAPPAPORT, T.S., MURDOCK, J.N., and GUTIERREZ, F., *State of the Art in 60-GHz Integrated Circuits and Systems for Wireless Communications*, Proceedings of the IEEE, 99, 1390–1436 (2011).
- [12] AKYILDIZ, I.F., JORNET, J.M., and HAN, C., *Terahertz band: Next frontier for wireless communications*, Physical Communication, 12, 16–32 (2014).
- [13] RANA, F., *Graphene Terahertz Plasmon Oscillators*, IEEE Transactions on Nanotechnology, 7, 91–99 (2008).
- [14] NIKITIN, A.Y., GUINEA, F., GARCÍA-VIDAL, F.J., and MARTÍN-MORENO, L., *Edge and waveguide terahertz surface plasmon modes in graphene microribbons*, Physical Review B, 84, 161407 (2011), physical Review B.

- [15] JU, L., GENG, B., HORNG, J., GIRIT, C., MARTIN, M., HAO, Z., BECHTEL, H.A., LIANG, X., ZETTL, A., SHEN, Y.R., and WANG, F., *Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials*, Nature Nanotechnology, 6, 630–634 (2011).
- [16] FEI, Z., RODIN, A.S., ANDREEV, G.O., BAO, W., MCLEOD, A.S., WAGNER, M., ZHANG, L.M., ZHAO, Z., THIEMENS, M., DOMINGUEZ, G., FOGLER, M.M., NETO, A.H.C., LAU, C.N., KEILMANN, F., and BASOV, D.N., *Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging*, Nature, 487, 82 (2012).
- [17] LLATSER, I., KREMERS, C., CABELLOS-APARICIO, A., ALARCON, E., and CHIRGIN, D.N., *Comparison of the resonant frequency in graphene and metallic nano-antennas*, AIP Conference Proceedings, 1475, 143–145 (2012).
- [18] NAIR, R.R., BLAKE, P., GRIGORENKO, A.N., NOVOSELOV, K.S., BOOTH, T.J., STAUBER, T., PERES, N.M.R., and GEIM, A.K., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science, 320, 1308 (2008).
- [19] FERRARI, A.C., BONACCORSO, F., FAL'KO, V., NOVOSELOV, K.S., ROCHE, S., BOGGILD, P., BORINI, S., KOPPENS, F.H.L., PALERMO, V., PUGNO, N., GARRIDO, J.A., SORDAN, R., BIANCO, A., BALLERINI, L., PRATO, M., LIDORIKIS, E., KIVIOJA, J., MARINELLI, C., RYHÄNEN, T., MORPURGO, A., COLEMAN, J.N., NICOLOSI, V., COLOMBO, L., FERT, A., GARCIA-HERNANDEZ, M., BACHTOLD, A., SCHNEIDER, G.F., GUINEA, F., DEKKER, C., BARBONE, M., SUN, Z., GALIOTIS, C., GRIGORENKO, A.N., KONSTANTATOS, G., KIS, A., KATSNELSON, M., VANDERSYPEN, L., LOISEAU, A., MORANDI, V., NEUMAIER, D., TREOSSI, E., PELLEGRINI, V., POLINI, M., TREDICUCCI, A., WILLIAMS, G.M., HEE HONG, B., AHN, J.H., MIN KIM, J., ZIRATH, H., VAN WEES, B.J., VAN DER ZANT, H., OCCHIPINTI, L., DI MATTEO, A., KINLOCH, I.A., SEYLLER, T., QUESNEL, E., FENG, X., TEO, K., RUPESINGHE, N., HAKONEN, P., NEIL, S.R.T., TANNOCK, Q., LÖFWANDER, T., and KINARET, J., *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems*, Nanoscale, 7, 4598–4810 (2015).
- [20] FOELSING, A., *Heinrich Hertz*, 275 (Hoffmann und Campe, Hamburg, 1997).
- [21] SOENNICHSEN, C., *Plasmons in metal nanostructures (Ludwig-Maximilians-Universität München)*, Phd-thesis (2001).
- [22] RAETHER, H., *Volume plasmons*, 4–13 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980).
- [23] KNEIPP, K., WANG, Y., KNEIPP, H., PERELMAN, L.T., ITZKAN, I., DASARI, R.R., and FELD, M.S., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, Physical Review Letters, 78, 1667–1670 (1997), physical Review Letters.
- [24] TALLEY, C.E., JACKSON, J.B., OUBRE, C., GRADY, N.K., HOLLARS, C.W., LANE, S.M., HUSER, T.R., NORDLANDER, P., and HALAS, N.J., *Surface-Enhanced Raman Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates*, Nano Letters, 5, 1569–1574 (2005).

- [25] LOO, C., LOWERY, A., HALAS, N., WEST, J., and DREZEK, R., *Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy*, Nano Letters, 5, 709–711 (2005).
- [26] ATWATER, H.A. and POLMAN, A., *Plasmonics for improved photovoltaic devices*, Nature Materials, 9, 205–213 (2010).
- [27] NOVOTNY, L. and VAN HULST, N., *Antennas for light*, Nature Photonics, 5, 83–90 (2011).
- [28] CHANG, D.E., SORENSEN, A.S., HEMMER, P.R., and LUKIN, M.D., *Quantum Optics with Surface Plasmons*, Physical Review Letters, 97, 053002 (2006), physical Review Letters.
- [29] WALLACE, P.R., *The Band Theory of Graphite*, Physical Review, 71, 622–634 (1947), physical Review.
- [30] NOVOSELOV, K., GEIM, A., MOROZOV, S., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S., GRIGORIEVA, I., and FIRSOV, A., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, 306, 666–669 (2004).
- [31] KUZMENKO, A.B., VAN HEUMEN, E., CARBONE, F., and VAN DER MAREL, D., *Universal Optical Conductance of Graphite*, Physical Review Letters, 100, 117401 (2008), pRL.
- [32] XIA, F., MUELLER, T., LIN, Y.M., VALDES-GARCIA, A., and AVOURIS, P., *Ultrafast graphene photodetector*, Nature Nanotechnology, 4, 839–843 (2009).
- [33] SCHEDIN, F., LIDORIKIS, E., LOMBARDO, A., KRAVETS, V.G., GEIM, A.K., GRIGORENKO, A.N., NOVOSELOV, K.S., and FERRARI, A.C., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene*, ACS Nano, 4, 5617–5626 (2010).
- [34] PAPASIMAKIS, N., LUO, Z., SHEN, Z.X., DE ANGELIS, F., DI FABRIZIO, E., NIKOLAENKO, A.E., and ZHELUDEV, N.I., *Graphene in a photonic metamaterial*, Optics Express, 18, 8353–8359 (2010).
- [35] AUSTON, D.H., *Subpicosecond electro optic shock waves*, Applied Physics Letters, 43, 713–715 (1983).
- [36] KETCHEN, M.B., GRISCHKOWSKY, D., CHEN, T.C., CHI, C., DULING, I.N., HALAS, N.J., HALBOUT, J., KASH, J.A., and LI, G.P., *Generation of subpicosecond electrical pulses on coplanar transmission lines*, Applied Physics Letters, 48, 751–753 (1986).
- [37] SMITH, P.R., AUSTON, D.H., and NUSS, M.C., *Subpicosecond photoconducting dipole antennas*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 24, 255–260 (1988).
- [38] KHIABANI, N., HUANG, Y., SHEN, Y.C., and BOYES, S.J., *Theoretical Modeling of a Photoconductive Antenna in a Terhaertz Pulsed System*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 61, 1538–1546 (2013).
- [39] BURFORD, N.M. and EL-SHENAWE, M.O., *Review of terahertz photoconductive antenna technology*, Optical Engineering, 56, 1–20, 20 (2017).

- [40] DARROW, J.T., ZHANG, X., AUSTON, D.H., and MORSE, J.D., *Saturation properties of large aperture photoconducting antennas*, IEEE Journal of Quantum Electronics, 28, 1607–1616 (1992).
- [41] DARROW, J.T., ZHANG, X., and AUSTON, D.H., *Power scaling of large aperture photoconducting antennas*, Applied Physics Letters, 58, 25–27 (1991).
- [42] JEPSEN, P.U., JACOBSEN, R.H., and KEIDING, S.R., *Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas*, Journal of the Optical Society of America B, 13, 2424–2436 (1996).
- [43] SAEEDKIA, D., *Terahertz photoconductive antennas: Principles and applications*, in Proceedings of the 5th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP), 3326–3328.
- [44] VERGHESE, S., MCINTOSH, K.A., and BROWN, E.R., *Highly tunable fiber-coupled photomixers with coherent terahertz output power*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 45, 1301–1309 (1997).
- [45] MATSUURA, S., TANI, M., and SAKAI, K., *Generation of coherent terahertz radiation by photomixing in dipole photoconductive antennas*, Applied Physics Letters, 70, 559–561 (1997).
- [46] SILVER, S., *Microwave Antenna Theory and Design* (P. Peregrinus, 1984).
- [47] JORNET, J.M. and AKYILDIZ, I.F., *Graphene-based Plasmonic Nano-Antenna for Terahertz Band Communication in Nanonetworks*, IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 31, 685–694 (2013).
- [48] KARK, K.W., *Mikrostreifenleitungen und rechteckige Patch-Elemente*, kapitel 18.1.2 (2014).
- [49] TAMAGNONE, M., GOMEZ-DÍAZ, J.S., MOSIG, J.R., and PERRUISSEAU-CARRIER, J., *Analysis and design of terahertz antennas based on plasmonic resonant graphene sheets*, Journal of Applied Physics, 112, 114915 (2012).
- [50] KARK, K.W., *Richtfaktor und Gewinn*, kapitel 7.3.2 (2014).
- [51] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, D.N., *Festkörperphysik*, vol. 3, book section Die Drude-Theorie der Metalle, 22 (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007).
- [52] JACKSON, J.D., *Classical Electrodynamics*, vol. 3, book section 1.5 Boundary Conditions at Interfaces Between Different Media, 16–19 (John Wiley and Sons, Inc., 1999).
- [53] MAIER, S.A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, vol. 1 (Springer Science+Business Media LLC, 2007).
- [54] DEMTRÖDER, W., *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, vol. 7, book section 4.6 Maxwell-Gleichungen und elektrodynamische Potentiale (Springer-Verlag GmbH, 2017).

- [55] DEMTRÖDER, W., *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, vol. 7, book section 1.7.3 Die Gleichungen des elektrostatischen Feldes in Materie und 3.5.2 Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität (Springer-Verlag GmbH, 2017).
- [56] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, D.N., *Festkörperphysik*, vol. 3, book section Bandstrukturen ausgewählter Metalle, 374 (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007).
- [57] BALTAR, H.T.M.C.M., DROZDOWICZ-TOMSIA, K., and GOLDYS, E.M., *Propagating Surface Plasmons and Dispersion Relations for Nanoscale Multilayer Metallic-Dielectric Films*, Intech open (2012).
- [58] SARID, D., *Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films*, Physical Review Letters, 47, 1927–1930 (1981), physical Review Letters.
- [59] ECONOMOU, E.N., *Surface Plasmons in Thin Films*, Physical Review, 182, 539–554 (1969), physical Review.
- [60] BURKE, J.J., STEGEMAN, G.I., and TAMIR, T., *Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films*, Physical Review B, 33, 5186–5201 (1986), physical Review B.
- [61] PRADE, B., VINET, J.Y., and MYSYROWICZ, A., *Guided optical waves in planar heterostructures with negative dielectric constant*, Physical Review B, 44, 13556–13572 (1991), physical Review B.
- [62] ZHOU, C., CHEN, S., LOU, J., WANG, J., YANG, Q., LIU, C., HUANG, D., and ZHU, T., *Graphene's cousin: the present and future of graphane*, Nanoscale research letters, 9, 26–26 (2014).
- [63] PETROSKI, H., *The Pencil - A History of Design and Circumstance* (Borzoi, 1992).
- [64] COOPER, D.R., DANJOU, B., GHATTAMANENI, N., HARACK, B., HILKE, M., HORTH, A., MAJLIS, N., MASSICOTTE, M., VANDSBURGER, L., WHITEWAY, E., and YU, V., *Experimental Review of Graphene*, ISRN Condensed Matter Physics, 2012, 56 (2012).
- [65] CHARLIER, J.C., EKLUND, P.C., ZHU, J., and FERRARI, A.C., *Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes*, 673–709 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008).
- [66] KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., CURL, R.F., and SMALLEY, R.E., *C60: Buckminsterfullerene*, Nature, 318, 162–163 (1985).
- [67] IJIMA, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56–58 (1991).
- [68] COUNCIL, E.R., *Nobel Prize in Physics goes to European Research Council grantee Prof. Konstantin Novoselov* (2010).
- [69] ABERGEL, D.S.L., RUSSELL, A., and FALKO, V.I., *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*, Applied Physics Letters, 91, 063125 (2007).

- [70] BLAKE, P., HILL, E.W., CASTRO NETO, A.H., NOVOSELOV, K.S., JIANG, D., YANG, R., BOOTH, T.J., and GEIM, A.K., *Making graphene visible*, Applied Physics Letters, 91, 063124 (2007).
- [71] CASIRAGHI, C., HARTSCHUH, A., LIDORIKIS, E., QIAN, H., HARUTYUNYAN, H., GOKUS, T., NOVOSELOV, K.S., and FERRARI, A.C., *Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers*, Nano Letters, 7, 2711–2717 (2007).
- [72] STANDER, N., HUARD, B., and GOLDBABER-GORDON, D., *Evidence for Klein Tunneling in Graphene p–n Junctions*, Physical Review Letters, 102, 026807 (2009), physical Review Letters.
- [73] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M.I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V., and FIRSOV, A.A., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature, 438, 197 (2005).
- [74] NOVOSELOV, K.S., JIANG, Z., ZHANG, Y., MOROZOV, S.V., STORMER, H.L., ZEITLER, U., MAAN, J.C., BOEBINGER, G.S., KIM, P., and GEIM, A.K., *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science, 315, 1379 (2007).
- [75] LEMME, M.C., ECHTERMEYER, T.J., BAUS, M., and KURZ, H., *A Graphene Field-Effect Device*, IEEE Electron Device Letters, 28, 282–284 (2007).
- [76] BAE, S., KIM, H., LEE, Y., XU, X., PARK, J.S., ZHENG, Y., BALAKRISHNAN, J., LEI, T., RI KIM, H., SONG, Y.I., KIM, Y.J., KIM, K.S., ÖZYILMAZ, B., AHN, J.H., HONG, B.H., and IJIMA, S., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology, 5, 574 (2010).
- [77] DASH, G.N., PATTANAİK, S.R., and BEHERA, S., *Graphene for Electron Devices - The Panorama of a Decade*, IEEE Journal of the Electron Devices Society, 2, 77–104 (2014).
- [78] LUO, Q., *The elementary electronic properties of graphene (Massachusetts Institute of Technology*, Phd thesis (2010).
- [79] CASTRO NETO, A.H., GUINEA, F., PERES, N.M.R., NOVOSELOV, K.S., and GEIM, A.K., *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics, 81, 109–162 (2009).
- [80] REICH, S., MAULTZSCH, J., THOMSEN, C., and ORDEJON, P., *Tight-binding description of graphene*, Physical Review B, 66, 035412 (2002).
- [81] ABANIN, D.A., *Charge, spin and pseudospin in graphene* (2008).
- [82] KLEIN, O., *Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac*, Zeitschrift für Physik, 53, 157–165 (1929).
- [83] HANSON, G., *Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene*, Journal of Applied Physics, 103 (2008), - EM propagation on a graphene sheet (nanoribbons).
- [84] HANSON, G.W., *Quasi-transverse electromagnetic modes supported by a graphene parallel-plate waveguide*, Journal of Applied Physics, 104, 084314 (2008).

- [85] GUSYININ, V.P., SHARAPOV, S.G., and CARBOTTE, J.P., *Sum rules for the optical and Hall conductivity in graphene*, Physical Review B, 75, 165407 (2007), physical Review B.
- [86] JABLAN, M., BULJAN, H., and SOLJACIC, M., *Plasmonics in graphene at infrared frequencies*, Physical Review B, 80, 245435 (2009), physical Review B.
- [87] LINDHARD, J., Kgl. Danske Videnskab, Selskab Mat.-Fys. Medd., 28 (1954).
- [88] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, D.N., *Festkörperphysik*, vol. 3, book section 17 Die Grenzen der Näherung unabhängiger Elektronen (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007).
- [89] ARIEL, V. and NATAN, A., *Electron Effective Mass in Graphene*, ArXiv (2012).
- [90] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, D.N., *Festkörperphysik*, vol. 3, book section 29 Inhomogene Halbleiter (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007).
- [91] BOLOTIN, K.I., SIKES, K.J., HONE, J., STORMER, H.L., and KIM, P., *Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene*, Physical Review Letters, 101, 096802 (2008).
- [92] MAYOROV, A.S., GORBACHEV, R.V., MOROZOV, S.V., BRITNELL, L., JALIL, R., PONOMARENKO, L.A., BLAKE, P., NOVOSELOV, K.S., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., and GEIM, A.K., *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*, Nano Letters, 11, 2396–2399 (2011).
- [93] BANSZERUS, L., SCHMITZ, M., ENGELS, S., GOLDSCHHE, M., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., BESCHOTEN, B., and STAMPFER, C., *Ballistic Transport Exceeding 28  $\mu\text{m}$  in CVD Grown Graphene*, Nano Letters, 16, 1387–1391 (2016).
- [94] BALANDIN, A.A., *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*, Nature Materials, 10, 569 (2011).
- [95] YIN, Y., CHENG, Z., WANG, L., JIN, K., and WANG, W., *Graphene, a material for high temperature devices, intrinsic carrier density, carrier drift velocity, and lattice energy*, Scientific Reports, 4, 5758 (2014).
- [96] GEIM, A.K. and NOVOSELOV, K.S., *The rise of graphene*, Nature Materials, 6, 183 (2007).
- [97] FRADKIN, E., *Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism*, Physical Review B, 33, 3257–3262 (1986), physical Review B.
- [98] MIAO, F., WIJERATNE, S., ZHANG, Y., COSKUN, U.C., BAO, W., and LAU, C.N., *Phase-Coherent Transport in Graphene Quantum Billiards*, Science, 317, 1530 (2007).
- [99] STAMPFER, C., *High Quality Graphene*, in Graphene Study 2017 (2017).
- [100] HWANG, E.H. and DAS SARMA, S., *Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene*, Physical Review B, 77, 115449 (2008), physical Review B.

- [101] COUTO, N.J.G., COSTANZO, D., ENGELS, S., KI, D.K., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., STAMPFER, C., GUINEA, F., and MORPURGO, A.F., *Random Strain Fluctuations as Dominant Disorder Source for High-Quality On-Substrate Graphene Devices*, Physical Review X, 4, 041019 (2014), physical Review X.
- [102] ADAM, S., HWANG, E.H., GALITSKI, V.M., and DAS SARMA, S., *A self-consistent theory for graphene transport*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 104, 18392 (2007).
- [103] BANSZERUS, L., JANSSEN, H., OTTO, M., EPPING, A., TANIGUCHI, T., WATANABE, K., BESCHOTEN, B., NEUMAIER, D., and STAMPFER, C., *Identifying suitable substrates for high-quality graphene-based heterostructures*, 2D Materials, 4, 025030 (2017).
- [104] FRATINI, S. and GUINEA, F., *Substrate-limited electron dynamics in graphene*, Physical Review B, 77, 195415 (2008).
- [105] DRESSELHAUS, M.S., *Solid State Physics Part II - Optical properties of solids*.
- [106] LIU, J.M. and LIN, I.T., *Graphene Photonics*, book section 3.8 Absorbance of Monolayer and Multilayer (Cambridge University Press, 2018).
- [107] PERES, N.M.R. and BLUDOV, Y.V., *Enhancing the absorption of graphene in the terahertz range*, EPL (Europhysics Letters), 101, 58002 (2013).
- [108] LEE, H.C., LIU, W.W., CHAI, S.P., MOHAMED, A.R., AZIZ, A., KHE, C.S., HIDAYAH, N.M.S., and HASHIM, U., *Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene*, RSC Advances, 7, 15644–15693 (2017).
- [109] BANSZERUS, L., SCHMITZ, M., ENGELS, S., DAUBER, J., OELLERS, M., HAUPT, F., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., BESCHOTEN, B., and STAMPFER, C., *Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper*, Science Advances, 1 (2015).
- [110] SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S.I., and SEAL, S., *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science, 56, 1178–1271 (2011).
- [111] VAN BOMMEL, A.J., CROMBEEN, J.E., and VAN TOOREN, A., *LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface*, Surface Science, 48, 463–472 (1975).
- [112] FORBEAUX, I., THEMLIN, J.M., CHARRIER, A., THIBAUDAU, F., and DEBEVER, J.M., *Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces*, Applied Surface Science, 162-163, 406–412 (2000).
- [113] BERGER, C., SONG, Z., LI, T., LI, X., OGBAZGHI, A.Y., FENG, R., DAI, Z., MARCHENKOV, A.N., CONRAD, E.H., FIRST, P.N., and DE HEER, W.A., *Ultrathin Epitaxial Graphite - 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*, The Journal of Physical Chemistry B, 108, 19912–19916 (2004).

- 
- [114] EMTSEV, K.V., BOSTWICK, A., HORN, K., JOBST, J., KELLOGG, G.L., LEY, L., MCCHESENEY, J.L., OHTA, T., RESHANOV, S.A., RÖHRL, J., ROTENBERG, E., SCHMID, A.K., WALDMANN, D., WEBER, H.B., and SEYLLER, T., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*, *Nature Materials*, 8, 203 (2009).
- [115] AVOURIS, P. and DIMITRAKOPOULOS, C., *Graphene: synthesis and applications*, *Materials Today*, 15, 86–97 (2012).
- [116] RIEDL, C., COLETTI, C., IWASAKI, T., ZAKHAROV, A.A., and STARKE, U., *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*, *Physical Review Letters*, 103, 246804 (2009), *physical Review Letters*.
- [117] DIMITRAKOPOULOS, C., McARDLE, T., GRILL, A., PFEIFFER, D., LIN, Y.M., FARMER, D., WU, Y., ZHU, W., and AVOURIS, P., *Optimization of Wafer-Scale Epitaxial Graphene Growth on SiC for High Frequency Applications.*, in 2011 MRS Fall Meeting and Exhibit.
- [118] TANAKA, H., ARIMA, R., FUKUMORI, M., TANAKA, D., NEGISHI, R., KOBAYASHI, Y., KASAI, S., YAMADA, T.K., and OGAWA, T., *Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles*, *Scientific Reports*, 5, 12341 (2015).
- [119] MUNOZ, R. and GOMEZ-ALEIXANDRE, C., *Review of CVD Synthesis of Graphene*, *Chemical Vapor Deposition*, 19, 297–322 (2013).
- [120] LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, R., VELAMAKANNI, A., JUNG, I., TUTUC, E., BANERJEE, S.K., COLOMBO, L., and RUOFF, R.S., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, *Science*, 324, 1312 (2009).
- [121] LI, X., MAGNUSON, C.W., VENUGOPAL, A., AN, J., SUK, J.W., HAN, B., BORYSIK, M., CAI, W., VELAMAKANNI, A., ZHU, Y., FU, L., VOGEL, E.M., VOELKL, E., COLOMBO, L., and RUOFF, R.S., *Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process*, *Nano Letters*, 10, 4328–4334 (2010).
- [122] CORAUX, J., N'DIAYE, A.T., ENGLER, M., BUSSE, C., WALL, D., BUCKANIE, N., MEYER ZU HERINGDORF, F.J., VAN GASTEL, R., POELSEMA, B., and MICHELY, T., *Growth of graphene on Ir(111)*, *New Journal of Physics* 11 (2009).
- [123] SOMANI, P.R., SOMANI, S.P., and UMENO, M., *Planer nano-graphenes from camphor by CVD*, *Chemical Physics Letters*, 430, 56–59 (2006).
- [124] SUN, Z., YAN, Z., YAO, J., BEITLER, E., ZHU, Y., and TOUR, J.M., *Growth of graphene from solid carbon sources*, *Nature*, 468, 549 (2010).
- [125] DAI, G.P., COOKE, P.H., and DENG, S., *Direct growth of graphene films on TEM nickel grids using benzene as precursor*, *Chemical Physics Letters*, 531, 193–196 (2012).
-

- [126] LI, Z., WU, P., WANG, C., FAN, X., ZHANG, W., ZHAI, X., ZENG, C., LI, Z., YANG, J., and HOU, J., *Low-Temperature Growth of Graphene by Chemical Vapor Deposition Using Solid and Liquid Carbon Sources*, ACS Nano, 5, 3385–3390 (2011).
- [127] GADIPELLI, S., CALIZO, I., FORD, J., CHENG, G., HIGHT WALKER, A.R., and YILDIRIM, T., *A highly practical route for large-area, single layer graphene from liquid carbon sources such as benzene and methanol*, Journal of Materials Chemistry, 21, 16057–16065 (2011).
- [128] PAUL, R.K., BADHULIKA, S., NIYOGI, S., HADDON, R.C., BODDU, V.M., COSTALES-NIEVES, C., BOZHILOV, K.N., and MULCHANDANI, A., *The production of oxygenated polycrystalline graphene by one-step ethanol-chemical vapor deposition*, Carbon, 49, 3789–3795 (2011).
- [129] SUTTER, P.W., FLEGE, J.I., and SUTTER, E.A., *Epitaxial graphene on ruthenium*, Nature Materials, 7, 406 (2008).
- [130] NANDAMURI, G., ROUMIMOV, S., and SOLANKI, R., *Chemical vapor deposition of graphene films*, Nanotechnology, 21, 145604 (2010).
- [131] HUANG, P.Y., RUIZ-VARGAS, C.S., VAN DER ZANDE, A.M., WHITNEY, W.S., LEVENDORF, M.P., KEVEK, J.W., GARG, S., ALDEN, J.S., HUSTEDT, C.J., ZHU, Y., PARK, J., MCEUEN, P.L., and MULLER, D.A., *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*, Nature, 469, 389 (2011).
- [132] WALTER, A.L., NIE, S., BOSTWICK, A., KIM, K.S., MORESCHINI, L., CHANG, Y.J., INNOCENTI, D., HORN, K., MCCARTY, K.F., and ROTENBERG, E., *Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates*, Physical Review B, 84, 195443 (2011).
- [133] LI, X., MAGNUSON, C.W., VENUGOPAL, A., TROMP, R.M., HANNON, J.B., VOGEL, E.M., COLOMBO, L., and RUOFF, R.S., *Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper*, Journal of the American Chemical Society, 133, 2816–2819 (2011).
- [134] GONG, C., FLORESCA, H.C., HINOJOS, D., MCDONNELL, S., QIN, X., HAO, Y., JANDHYALA, S., MORDI, G., KIM, J., COLOMBO, L., RUOFF, R.S., KIM, M.J., CHO, K., WALLACE, R.M., and CHABAL, Y.J., *Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide*, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 23000–23008 (2013).
- [135] PIRKLE, A., CHAN, J., VENUGOPAL, A., HINOJOS, D., MAGNUSON, C.W., MCDONNELL, S., COLOMBO, L., VOGEL, E.M., RUOFF, R.S., and WALLACE, R.M., *The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub>*, Applied Physics Letters, 99, 122108 (2011).
- [136] SUK, J.W., LEE, W.H., LEE, J., CHOU, H., PINER, R.D., HAO, Y., AKINWANDE, D., and RUOFF, R.S., *Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue*, Nano Letters, 13, 1462–1467 (2013).

- 
- [137] LUPINA, G., KITZMANN, J., COSTINA, I., LUKOSIUS, M., WENGER, C., WOLFF, A., VAZIRI, S., Å-STLING, M., PASTERNAK, I., KRAJEWSKA, A., STRUPINSKI, W., KATARIA, S., GAHOI, A., LEMME, M.C., RUHL, G., ZOTH, G., LUXENHOFER, O., and MEHR, W., *Residual Metallic Contamination of Transferred Chemical Vapor Deposited Graphene*, ACS Nano, 9, 4776–4785 (2015).
- [138] HER, M., BEAMS, R., and NOVOTNY, L., *Graphene transfer with reduced residue*, Physics Letters A, 377, 1455–1458 (2013).
- [139] WANG, Y., ZHENG, Y., XU, X., DUBUISSON, E., BAO, Q., LU, J., and LOH, K.P., *Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst*, ACS Nano, 5, 9927–9933 (2011).
- [140] GAO, L., REN, W., XU, H., JIN, L., WANG, Z., MA, T., MA, L.P., ZHANG, Z., FU, Q., PENG, L.M., BAO, X., and CHENG, H.M., *Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum*, Nature Communications, 3, 699 (2012).
- [141] MAFRA, D.L., MING, T., and KONG, J., *Facile graphene transfer directly to target substrates with a reusable metal catalyst*, Nanoscale, 7, 14807–14812 (2015).
- [142] GIOVANNETTI, G., KHOMYAKOV, P.A., BROCKS, G., KARPAN, V.M., VAN DEN BRINK, J., and KELLY, P.J., *Doping Graphene with Metal Contacts*, Physical Review Letters, 101, 026803 (2008).
- [143] SCHABEL, M.C. and MARTINS, J.L., *Energetics of interplanar binding in graphite*, Physical Review B, 46, 7185–7188 (1992).
- [144] SCHRIVER, M., REGAN, W., GANNETT, W.J., ZANIEWSKI, A.M., CROMMIE, M.F., and ZETTL, A., *Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing*, ACS Nano, 7, 5763–5768 (2013).
- [145] AGNOLI, S. and FAVARO, M., *Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications*, Journal of Materials Chemistry A, 4, 5002–5025 (2016).
- [146] WANG, Y., SHAO, Y., MATSON, D.W., LI, J., and LIN, Y., *Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing*, ACS Nano, 4, 1790–1798 (2010).
- [147] MELIOS, C., CENTENO, A., ZURUTUZA, A., PANCHAL, V., GIUSCA, C.E., SPENCER, S., SILVA, S.R.P., and KAZAKOVA, O., *Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition*, Carbon, 103, 273–280 (2016).
- [148] SCHEDIN, F., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., HILL, E.W., BLAKE, P., KATSNELSON, M.I., and NOVOSELOV, K.S., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*, Nature Materials, 6, 652 (2007).
- [149] POLJAK, M., SULIGOJ, T., and WANG, K.L., *Influence of substrate type and quality on carrier mobility in graphene nanoribbons*, Journal of Applied Physics, 114, 053701 (2013).
-

- [150] BANERJEE, S., SARDAR, M., GAYATHRI, N., TYAGI, A.K., and RAJ, B., *Enhanced conductivity in graphene layers and at their edges*, Applied Physics Letters, 88, 062111 (2006).
- [151] DEAN, C.R., YOUNG, A.F., MERIC, I., LEE, C., WANG, L., SORGENFREI, S., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., KIM, P., SHEPARD, K.L., and HONE, J., *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*, Nature Nanotechnology, 5, 722 (2010).
- [152] LOW, T. and AVOURIS, P., *Graphene Plasmonics for Terahertz to Mid-Infrared Applications*, ACS Nano, 8, 1086–1101 (2014).
- [153] FAN, Y., SHEN, N.H., ZHANG, F., ZHAO, Q., WU, H., FU, Q., WEI, Z., LI, H., and SOUKOULIS, C.M., *Graphene Plasmonics: A Platform for 2D Optics*, Advanced Optical Materials, 7, 1800537 (2019).
- [154] GRZELCZAK, M., PÉREZ-JUSTE, J., MULVANEY, P., and LIZ-MARZÁN, L.M., *Shape control in gold nanoparticle synthesis*, Chemical Society Reviews, 37, 1783–1791 (2008).
- [155] MULVANEY, P., PÉREZ-JUSTE, J., GIERSIG, M., LIZ-MARZÁN, L.M., and PECHARROMÁN, C., *Drastic Surface Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging*, Plasmonics, 1, 61–66 (2006).
- [156] YU, Y., JIANG, Y., TANG, Z., GUO, Q., JIA, J., XUE, Q., WU, K., and WANG, E., *Thickness dependence of surface plasmon damping and dispersion in ultrathin Ag films*, Physical Review B, 72, 205405 (2005).
- [157] YUAN, Z., JIANG, Y., GAO, Y., KÄLL, M., and GAO, S., *Symmetry-dependent screening of surface plasmons in ultrathin supported films: The case of Al/Si(111)*, vol. 83 (2011).
- [158] JABLAN, M., SOLJACIC, M., and BULJAN, H., *Plasmons in Graphene: Fundamental Properties and Potential Applications*, Proceedings of the IEEE, 101, 1689–1704 (2013).
- [159] MIKHAILOV, S.A. and ZIEGLER, K., *New Electromagnetic Mode in Graphene*, Physical Review Letters, 99, 016803 (2007).
- [160] JABLAN, M., SOLJACIC, M., and BULJAN, H., *Unconventional plasmon-phonon coupling in graphene*, Physical Review B, 83, 161409 (2011).
- [161] ASHCROFT, N.W. and MERMIN, D.N., *Festkörperphysik*, vol. 3 (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007).
- [162] DAS SARMA, S., ADAM, S., HWANG, E.H., and ROSSI, E., *Electronic transport in two-dimensional graphene*, Reviews of Modern Physics, 83, 407–470 (2011).
- [163] VIOLA, G., WENGER, T., KINARET, J., and FOGELSTRÖM, M., *Graphene plasmons: Impurities and nonlocal effects*, Physical Review B, 97, 085429 (2018).
- [164] GRUSHIN, A.G., VALENZUELA, B., and VOZMEDIANO, M.A.H., *Effect of Coulomb interactions on the optical properties of doped graphene*, Physical Review B, 80, 155417 (2009).

- [165] PERES, N.M.R., RIBEIRO, R.M., and CASTRO NETO, A.H., *Excitonic Effects in the Optical Conductivity of Gated Graphene*, Physical Review Letters, 105, 055501 (2010).
- [166] TASSIN, P., KOSCHNY, T., KAFESAKI, M., and SOUKOULIS, C.M., *A comparison of graphene, superconductors and metals as conductors for metamaterials and plasmonics*, Nature Photonics, 6, 259 (2012).
- [167] SCHÄFFER, S., WIGGER, A.K., and HARING BOLÍVAR, P., *Towards Polarization-resolved All-electronic THz-nanoscopy* (2018).
- [168] LIU, Y., WILLIS, R.F., EMTSEV, K.V., and SEYLLER, T., *Plasmon dispersion and damping in electrically isolated two-dimensional charge sheets*, Physical Review B, 78, 201403 (2008).
- [169] LIU, Y. and WILLIS, R.F., *Plasmon-phonon strongly coupled mode in epitaxial graphene*, Physical Review B, 81, 081406 (2010).
- [170] EGERTON, R., *Electron Energy Loss Spectroscopy in the TEM*, vol. 72 (2009).
- [171] WANG, Z.L. and COWLEY, J.M., *Reflection electron energy loss spectroscopy (reels): A technique for the study of surfaces*, Surface Science, 193, 501–512 (1988).
- [172] GONG, S., HU, M., ZHONG, R., CHEN, X., ZHANG, P., ZHAO, T., and LIU, S., *Electron beam excitation of surface plasmon polaritons*, Optics Express, 22, 19252–19261 (2014).
- [173] JU, L., GENG, B., HORNG, J., GIRIT, C., MARTIN, M., HAO, Z., BECHTEL, H.A., LIANG, X., ZETTL, A., SHEN, Y.R., and WANG, F., *Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials*, Nature Nanotechnology, 6, 630 (2011).
- [174] YAN, H., LI, X., CHANDRA, B., TULEVSKI, G., WU, Y., FREITAG, M., ZHU, W., AVOURIS, P., and XIA, F., *Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks*, Nature Nanotechnology, 7, 330 (2012).
- [175] YAN, H., XIA, F., LI, Z., and AVOURIS, P., *Plasmonics of coupled graphene micro-structures*, New Journal of Physics, 14, 125001 (2012).
- [176] CRASSEE, I., ORLITA, M., POTEMSKI, M., WALTER, A.L., OSTLER, M., SEYLLER, T., GAPONENKO, I., CHEN, J., and KUZMENKO, A.B., *Intrinsic Terahertz Plasmons and Magnetoplasmons in Large Scale Monolayer Graphene*, Nano Letters, 12, 2470–2474 (2012).
- [177] CORREAS-SERRANO, D. and GOMEZ-DIAZ, J., *Graphene-based Antennas for Terahertz Systems: A Review*, arXiv:1704.00371 (2017).
- [178] ABADAL, S., HOSSEININEJAD, S.E., LEMME, M., HARING-BOLIVAR, P., SOLE-PARETA, J., ALARCON, E., and CABELLOS-APARICIO, A., *Graphene-Based Antenna Design for Communications in the Terahertz Band*, vol. 1 (CRC Press, 2019).

- [179] JORNET, J.M. and AKYILDIZ, I.F., *Graphene-based nano-antennas for electromagnetic nanocommunications in the terahertz band*, in Proceedings of the Fourth European Conference on Antennas and Propagation, 1–5.
- [180] LLATSER, I., KREMERS, C., CABELLOS-APARICIO, A., JORNET, J.M., ALARCON, E., and CHIGRIN, D.N., *Graphene-based nano-patch antenna for terahertz radiation*, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 10, 353–358 (2012).
- [181] HULST, H.C. and HULST, H.C.V.D., *Light scattering by small particles*, Kapitel 1, 1 (1981).
- [182] HAN, M.Y., ÖZYILMAZ, B., ZHANG, Y., and KIM, P., *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, Physical Review Letters, 98, 206805 (2007), pRL.
- [183] FEI, Z., GOLDFLAM, M.D., WU, J.S., DAI, S., WAGNER, M., MCLEOD, A.S., LIU, M.K., POST, K.W., ZHU, S., JANSSEN, G.C.A.M., FOGLER, M.M., and BASOV, D.N., *Edge and Surface Plasmons in Graphene Nanoribbons*, Nano Letters, 15, 8271–8276 (2015).
- [184] DAS, N.K., *The Electrical Engineering Handbook*, Kapitel 6.2.10, 560 (2004).
- [185] HUANG, Y., KHIABANI, N., SHEN, Y., and LI, D., *Terahertz photoconductive antenna efficiency*, in 2011 International Workshop on Antenna Technology (iWAT), 152–156.
- [186] DEBUS, C. and HARING BOLÍVAR, P., *Terahertz biosensors based on double split ring arrays*, SPIE Photonics Europe, vol. 6987 (SPIE, 2008).
- [187] MENIKH, A., MACCOLL, R., MANNELLA, C.A., and ZHANG, X.C., *Terahertz Biosensing Technology: Frontiers and Progress*, ChemPhysChem, 3, 655–658 (2002).
- [188] AKYILDIZ, I.F. and JORNET, J.M., *The Internet of nano-things*, IEEE Wireless Communications, 17, 58–63 (2010).
- [189] AKYILDIZ, I.F. and JORNET, J.M., *Electromagnetic wireless nanosensor networks*, Nano Communication Networks, 1, 3–19 (2010).
- [190] WANG, Z.L., *Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics*, Advanced Functional Materials, 18, 3553–3567 (2008).
- [191] BENINI, L. and MICHELI, G.D., *Networks on chips: a new SoC paradigm*, Computer, 35, 70–78 (2002).
- [192] WANG, R., REN, X.G., YAN, Z., JIANG, L.J., SHA, W.E.I., and SHAN, G.C., *Graphene based functional devices: A short review*, Frontiers of Physics, 14, 13603 (2018).
- [193] BURKE, P.J., SHENG Dong, L., and ZHEN, Y., *Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance*, IEEE Transactions on Nanotechnology, 5, 314–334 (2006).

- [194] HANSON, G.W., *Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 53, 3426–3435 (2005).
- [195] LLATSER, I., KREMERS, C., CHIGRIN, D.N., JORNET, J.M., LEMME, M.C., CABELLOS-APARICIO, A., and ALARCON, E., *Radiation Characteristics of Tunable Graphennas in the Terahertz Band*, Radioengineering, 21 (2012).
- [196] AMANATIADIS, S.A., KARAMANOS, T.D., and KANTARTZIS, N.V., *Radiation Efficiency Enhancement of Graphene THz Antennas Utilizing Metamaterial Substrates*, IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, 16, 2054–2057 (2017).
- [197] CABELLOS-APARICIO, A., LLATSER, I., ALARCON, E., HSU, A., and PALACIOS, T., *Use of Terahertz Photoconductive Sources to Characterize Tunable Graphene RF Plasmonic Antennas*, IEEE Transactions on Nanotechnology, 14, 390–396 (2015).
- [198] HOSSEININEJAD, S.E., NESHAT, M., FARAJI-DANA, R., LEMME, M., HARING BOLÍVAR, P., CABELLOS-APARICIO, A., ALARCON, E., and ABADAL, S., *Reconfigurable THz Plasmonic Antenna Based on Few-Layer Graphene with High Radiation Efficiency*, Nanomaterials (Basel, Switzerland), 8, 577 (2018).
- [199] HOSSEININEJAD, S.E., ALARCON, E., KOMJANI, N., ABADAL, S., LEMME, M.C., HARING BOLÍVAR, P., and CABELLOS-APARICIO, A., *Surveying of Pure and Hybrid Plasmonic Structures Based on Graphene for Terahertz Antenna* (2016).
- [200] HOSSEININEJAD, S., ABADAL, S., NESHAT, M., FARAJI-DANA, R., LEMME, M., SUESSMEIER, C., HARING BOLIVAR, P., ALARCON, E., and CABELLOS-APARICIO, A., *MAC-Oriented Programmable Terahertz PHY via Graphene-based Yagi-Uda Antennas* (2018).
- [201] AKYILDIZ, I.F. and JORNET, J.M., *Realizing Ultra-Massive MIMO (1024 x 1024) communication in the (0.06-10) Terahertz band*, Nano Communication Networks, 8, 46–54 (2016).
- [202] YAO, Y., KATS, M.A., GENEVET, P., YU, N., SONG, Y., KONG, J., and CAPASSO, F., *Broad Electrical Tuning of Graphene-Loaded Plasmonic Antennas*, Nano Letters, 13, 1257–1264 (2013).
- [203] JADIDI, M.M., SUSHKOV, A.B., MYERS-WARD, R.L., BOYD, A.K., DANIELS, K.M., GASKILL, D.K., FUHRER, M.S., DREW, H.D., and MURPHY, T.E., *Tunable Terahertz Hybrid Metal-Graphene Plasmons*, Nano Letters, 15, 7099–7104 (2015).
- [204] SUESSMEIER, C., ABADAL, S., BANSZERUS, L., THIEL, F., ALARCON, E., WIGGER, A.K., CABELLOS-APARICIO, A., STAMPFER, C., LEMME, M., and HARING BOLÍVAR, P., *Analysis of a Plasmonic Graphene Antenna for Microelectronic Applications*, in 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 1–2.

- [205] SUESSMEIER, C., SCHAEFFER, S., ABADAL, S., ALARCON, E., HOSSEININEJAD, S.E., WIGGER, A.K., STOCK, D., WAGNER, S., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M., and HARING BOLÍVAR, P., *A graphene based plasmonic antenna design for communication in the THz regime*, in 2017 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), 1–1.
- [206] SUESSMEIER, C., SCHAEFFER, S., ABADAL, S., ALARCON, E., WIGGER, A., STOCK, D., JAMHSIDIFAR, M., WAGNER, S., HOSSEININEJAD, S.E., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M., and HARING BOLÍVAR, P., *Experimental Evidence for THz Emission from a Graphene Antenna*, Nature Electronics (under Revision).
- [207] SUESSMEIER, C., ABADAL, S., STOCK, D., SCHAEFFER, S., ALARCON, E., HOSSEININEJAD, S.E., WIGGER, A.K., WAGNER, S., CABELLOS-APARICIO, A., LEMME, M., and HARING BOLÍVAR, P., *Material-Dependencies of the THz emission from plasmonic graphene-based photoconductive antenna structures*, in 2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 1–2.
- [208] MENZ, W., MOHR, J., and PAUL, O., *Mikrosystemtechnik für Ingenieure* (Wiley-VCH, 2005).
- [209] KOCH, C. and RINKE, T.J., *Fotolithografie (Handbuch von Microchemicals)* (2017).
- [210] WANG, L., MERIC, I., HUANG, P., GAO, Q., GAO, Y., TRAN, H., TANIGUCHI, T., WATANABE, K., CAMPOS, L., MULLER, D., GUO, J., KIM, P., HONE, J., SHEPARD, K., and DEAN, C., *One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material*, Science, 342, 614–617 (2013).
- [211] SCHÄFFER, S., *Weiterentwicklung eines Terahertz-Spektroskopieaufbaus zur Charakterisierung von photokonduktiven Antennen*, Studienarbeit (2015).
- [212] HECHT, E., *Der Kerr-Effekt und der Pockels-Effekt*, vol. 7 (De Gruyter, Berlin, Boston, 2018).
- [213] SCHNAPPER, F., *THz-Spektroskopie von Graphit und Erzeugung geformter Laserpulse im mittleren Infrarot*, Diplomarbeit (2005).
- [214] GALLOT, G. and GRISCHKOWSKY, D., *Electro-optic detection of terahertz radiation*, Journal of the Optical Society of America B, 16, 1204–1212 (1999).
- [215] DEMTRÖDER, W., *Doppelbrechende Polarisatoren*, book section 8.6.3 (Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2017).
- [216] SCHÄFFER, S., *Graphen-basierte photokonduktive Dipolantennen im Terahertz-Frequenzbereich*, Diplomarbeit (2016).
- [217] TANI, M., MATSUURA, S., SAKAI, K., and NAKASHIMA, S.I., *Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs*, Applied Optics, 36, 7853–7859 (1997).

- 
- [218] FANG, Z., THONGRATTANASIRI, S., SCHLATHER, A., LIU, Z., MA, L., WANG, Y., AJAYAN, P.M., NORDLANDER, P., HALAS, N.J., and GARCÍA DE ABAJO, F.J., *Gated Tunability and Hybridization of Localized Plasmons in Nanostructured Graphene*, ACS Nano, 7, 2388–2395 (2013).
- [219] CST Microwave Studio [Online]. Available: <http://www.cst.com>].
- [220] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/bandstr.html>, zuletzt besucht: 20.12.2019.
- [221] MILLEA, M.F., MCCOLL, M., and MEAD, C.A., *Schottky Barriers on GaAs*, Physical Review, 177, 1164–1172 (1969), pR.
- [222] CHIEN, C., *The Hall Effect and Its Applications* (Springer US, 2013).
- [223] VANDENABEELE, P., *Practical Raman Spectroscopy* (Wiley, 2013).
- [224] FERRARI, A.C., MEYER, J.C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEK, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K.S., ROTH, S., and GEIM, A.K., *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Physical Review Letters, 97, 187401 (2006), pRL.
- [225] ROSCHER, S., HOFFMANN, R., and AMBACHER, O., *Determination of the graphene-graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis*, Analytical Methods, 11, 1224–1228 (2019).
- [226] NUSS, M.C., GOOSSEN, K.W., GORDON, J.P., MANKIEWICH, P.M., O'MALLEY, M.L., and BHUSHAN, M., *Terahertz timedomain measurement of the conductivity and superconducting band gap in niobium*, Journal of Applied Physics, 70, 2238–2241 (1991).
- [227] WALTHER, M., COOKE, D.G., SHERSTAN, C., HAJAR, M., FREEMAN, M.R., and HEGMANN, F.A., *Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition*, Physical Review B, 76, 125408 (2007).
- [228] STOCK, D., *Entwicklung von modellbasierten Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften im THz-Bereich*, Thesis (2018).
- [229] LANGE, J. and LANGE, T., *Fourier-Transformation zur Signal- und Systembeschreibung. Kompakt, visuell, intuitiv verstaendlich* (Springer Vieweg, 2019).
- [230] STUTZMAN, W.L. and THIELE, G.A., *Antenna Theory and Design* (Wiley, 2012).
- [231] (Persönliche Kommunikation mit Luca Banszerus).
- [232] BIERMANN, H. and KRÜGER, L., *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung* (2015).
- [233] WOESSNER, A., LUNDEBERG, M.B., GAO, Y., PRINCIPI, A., ALONSO-GONZALEZ, P., CARREGA, M., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., VIGNALE, G., POLINI, M., HONE, J., HILLENBRAND, R., and KOPPENS, F.H.L., *Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures*, Nature Materials, 14, 421–425 (2015).



# Symbolverzeichnis

$a$	..... Gitterkonstante Graphen 1,42 Å
$a$	..... Kapitel 2.2.5: halbe Dicke der mittleren Schicht
$A_{1(2)}$	..... Amplitude des Feldes in Material 1 (2)
$\vec{a}_{1,2}$	..... Gittervektor von Graphen
$a_T$	..... Spitzenradius beim SNOM
$\vec{B}$	..... magnetische Flussdichte
$\vec{b}_{1,2}$	..... reziproker Gittervektor von Graphen
$b_S$	..... Schlitzbreite der kapazitiven Platine
$c$	..... Lichtgeschwindigkeit
$C$	..... beliebige Konstante
$c_0$	..... Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$C_{\text{Gap}}$	..... Kapazität in der Lücke der Antenne ( $\approx 1 \text{ aF}$ )
$d$	..... Dicke der $\lambda/4$ -Platte
$d_A$	..... Abstand
$D$	..... Richtfaktor
$\vec{D}$	..... dielektrische Verschiebung
$d_E$	..... Eindringtiefe des Ionenstrahls in das Substrat
$d_{\text{hBN}}$	..... Dicke des hBN
$d_L$	..... Lackdicke
$DOS$	..... Zustandsdichte (engl. Density of states)
$\Delta d$	..... Überlapp
$e$	..... Elementarladung $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$E$	..... Energie
$\vec{E}$	..... elektrisches Feld
$E_F$	..... Fermi-Energie
$E_G$	..... Bandlücke
$E_L$	..... energetisch niedrigstes Leitungsband

$E_{\text{nach,max}}$	.....	maximale Energie der Elektronen nach Rekombination
$E_{\text{Ph}}$	.....	Energie eines Photons
$E_{\text{THz}}$	.....	Betrag des elektrischen Feldes des THz-Pulses
$E_V$	.....	energetisch höchstes Valenzband
$E_{\text{vor}}$	.....	Energie der Elektronen vor der Rekombination
$E_{z,1(2)}$	.....	elektrisches Feld senkrecht zu $\beta$
$f$	.....	Frequenz
$f_{\text{H}_2\text{O}}$	.....	Frequenz einer Wasserabsorptionslinie
$f_M$	.....	Modulationsfrequenz
$f_R$	.....	Resonanzfrequenz
$g$	.....	Antennengewinn [in dBi]
$G$	.....	Antennengewinn
$\vec{H}$	.....	magnetische Feldstärke
$\hbar$	.....	reduzierte Planck-Konstante $1,0546 \cdot 10^{-34}$ Js
$i$	.....	imaginäre Einheit
$I_0$	.....	Gesamtintensität des Lichts, das auf den EO-Detektor trifft
$I_D$	.....	Differenzintensität im Detektor
$I_{\text{Laser}}$	.....	Laserintensität
$I_{x(y)}$	.....	Lichtintensität in je einer Photodiode
$\vec{J}_{\text{ext}}$	.....	Verschiebungsstrom
$k$	.....	Betrag des Wellenvektors
$\vec{k}$	.....	Wellenvektor
$k_0$	.....	Wellenvektor im Vakuum
$k_{1(2)}$	.....	Wellenvektor senkrecht zur Grenzfläche (1: Dielektrikum, 2: Metall)
$k_{2D}$	.....	Wellenvektor der 2D-Resonanz im Raman-Spektrum ( $2700 \text{ cm}^{-1}$ )
$k_A$	.....	Wellenvektor parallel zur Grenzfläche des Prismas
$k_B$	.....	Boltzmann-Konstante $1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$k_D$	.....	Wellenvektor der D-Resonanz im Raman-Spektrum ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ )

---

$k_G$	..... Wellenvektor der G-Resonanz im Raman-Spektrum (1580 cm <sup>-1</sup> )
$KF$	..... Kompressionsfaktor
$L$	..... Antennenlänge
$L_{\text{eff}}$	..... effektive Antennenlänge
$L_G$	..... Länge der Lücke zwischen den beiden Antennenarmen (Gap)
$L_{\text{real}}$	..... reale Antennenlänge
$\Delta L$	..... Länge um die das E-Feld noch nach Antennenende wirkt
$L_P$	..... Propagationslänge [m]
$L_{P,\lambda_{\text{SP}}}$	..... Propagationslänge in Einheiten von $\lambda_{\text{SP}}$
$m$	..... positive Zahl, die die Ordnung der Resonanz beschreibt
$m_{(\text{eff})}$	..... (effektive) Masse
$m_Z$	..... Zyklotronmasse
$n$	..... Ladungsträgerdichte
$\vec{n}$	..... Oberflächennormale
$n_i$	..... Störstellendichte in Graphen
$n_{\text{langsam}}$	..... Brechungsindex bei Polarisation entlang der ordentlichen Achse
$n_{\text{schnell}}$	..... Brechungsindex bei Polarisation entlang der außerordentlichen Achse
$p$	..... Druck
$\vec{p}$	..... Impuls
$\vec{P}$	..... Polarisation
$P_{\text{opt}}$	..... Lichtleistung des Anregungslasers
$P_{\text{THz}}$	..... emittierte Terahertzleistung
$q_a$	..... Wellenvektor an der Spitze des SNOM
$\vec{r}$	..... Ortsvektor
$R_S$	..... Schichtwiderstand
$S$	..... effektive Antennenfläche
$t$	..... Zeit
$T$	..... Temperatur

---

$T'$	.....	Transmission
$t_{TB}$	.....	Sprungenergie im Tight-Binding Modell 2,8 eV
$T_{BG}$	.....	Bloch-Grüneisen Temperatur
$v_F$	.....	Fermigeschwindigkeit in Graphen $\approx 10^6 \frac{m}{s}$
$v_g$	.....	Gruppengeschwindigkeit
$V_B$	.....	Spannung an den Zuleitungen
$V_{Be}$	.....	Beschleunigungsspannung am Ionenstrahl
$V_C$	.....	Rechengröße im Ersatzschaltbild einer photoleitenden Antenne
$V_G$	.....	Gatespannung
$V_{imp}$	.....	energetische Tiefe der Störstellen
$V_{rad}$	.....	Spannung, die über der Antenne anliegt
$W$	.....	Antennenbreite
$x$	.....	In 2.2.4: Ladungsschwerpunkt der Ladungsträger
$\vec{x}_0$	.....	In 2.2.4: Grundposition der Ladungsträger
$Z_0$	.....	Wellenwiderstand im Vakuum 376,73 $\Omega$
$Z_A$	.....	Antennenimpedanz
$Z_Q$	.....	Quellimpedanz
$\alpha_A$	.....	Absorptionskonstante
$\alpha$	.....	Feinstrukturkonstante (dimensionslos, $\approx \frac{1}{137}$ )
$\beta$	.....	Wellenvektor des Oberflächenplasmons
$\Gamma_{2D}$	.....	Halbwertsbreite der 2D-Resonanz im Raman Spektrum von Graphen
$\Gamma_P$	.....	Phasenverschiebung nach elektro-optischen Kristall
$\epsilon_P$	.....	Dielektrizitätskonstante des Prismas
$\epsilon_0$	.....	elektrische Feldkonstante $8,854... \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$
$\epsilon_r$	.....	relative Permittivität
$\eta$	.....	Antennenwirkungsgrad
$\eta_0$	.....	Wellenwiderstand im Vakuum (377 $\Omega$ )
$\Theta$	.....	Winkel zwischen Prismakante und einfallendem Licht
$\lambda$	.....	Wellenlänge
$\lambda_0$	.....	Wellenlänge im Vakuum
$\lambda_{Hg, Grenz}$	.....	Grenzwellenlänge für das Gelblicht im Reinraum

---

$\lambda_{\text{Hg},i(h,g)}$	..... Resonanzwellenlängen einer Hg-Dampfampe
$\lambda_{SP}$	..... Wellenlänge des Oberflächenplasmons
$\Lambda$	..... Abklinglänge evaneszenter Felder
$\mu$	..... Beweglichkeit
$\mu_0$	..... magnetische Feldkonstante $4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$
$\mu_C$	..... chemisches Potential
$\mu_r$	..... relative Permeabilität
$\nu_P$	..... Plasmafrequenz (in Schwingungsfrequenz umgerechnet)
$\rho$	..... Ladungsträgerdichte
$\rho^{\text{ind}}$	..... induzierte Ladung
$\rho_S$	..... spezifischer Widerstand
$\sigma$	..... (Intraband)Leitfähigkeit
$\sigma_0$	..... Interbandleitfähigkeit bei konstanter Absorption $\frac{e^2}{4\hbar}$
$\sigma_{\text{ext}}$	..... Extinktionskoeffizient
$\sigma_{\text{Inter}}$	..... Interbandleitfähigkeit
$\sigma_{\text{Intra}}$	..... Intrabandleitfähigkeit
$\sigma_{\text{min}}$	..... minimale Leitfähigkeit von Graphen ( $\frac{4e^2}{h}$ , bzw. $\frac{4e^2}{\pi h}$ )
$\sigma_{\text{OF}}$	..... Oberflächenladung
$\sigma_{\text{tot}}$	..... totale Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{Inter}} + \sigma_{\text{Intra}}$ )
$\sigma_{\infty}$	..... maximale Leitfähigkeit von Graphen bei Interbandübergängen
$\tau$	..... (Impuls-)Relaxationszeit
$\tau_{\text{Aph}}$	..... $\tau$ durch Streuung an akustischen Phononen
$\tau_C$	..... Lebensdauer der Ladungsträger
$\tau_{e-h}$	..... $\tau$ durch Rekombination
$\tau_{e-P}$	..... $\tau$ durch Elektron-Phonon Streuung
$\tau_{\text{imp}}$	..... $\tau$ durch Defekte und Störstellen
$\tau_{\text{OPh}}$	..... $\tau$ durch optische Phononen
$\phi$	..... Ladung der Elektronengaswolke im Hartree-Fock Modell
$\Delta\varphi$	..... relative Phasenverschiebung nach der $\lambda/4$ -Platte
$\varphi'$	..... Streuwinkel von Elektronen in Graphen

---

$\chi$	.....	Suszeptibilität
$\omega$	.....	Kreisfrequenz
$\omega_P$	.....	Plasmafrequenz
$\omega_{SP}$	.....	charakteristische Oberflächenplasmonfrequenz
$\omega_U$	.....	Umdrehungszahl beim Spin-Coating
$\vec{\nabla}$	.....	Nabla-Operator

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFM</b>	..... Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope)
<b>BS</b>	..... Strahlteiler (engl. beamsplitter)
<b>BUS</b>	..... Back Panel Unit Sockets, System zur Datenübertragung
<b>CH<sub>4</sub></b>	..... Methan
<b>CNT</b>	..... Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotube)
<b>CO<sub>2</sub></b>	..... Kohlenstoffdioxid
<b>CVD</b>	..... Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition)
<b>dBi</b>	..... Dezibel (bezogen auf isotropen Strahler)
<b>EDX</b>	..... Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EO</b>	..... elektro-optisch
<b>EELS</b>	..... Elektronenergie-Verlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy)
<b>fs</b>	..... Femtosekunde ( $10^{-15}$ Sekunden)
<b>GaAs</b>	..... Gallium-Arsenid
<b>GFET</b>	..... Graphen-Feldeffekttransistor
<b>GHz</b>	..... Gigahertz ( $10^9$ Hertz)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	..... Wasser
<b>hBN</b>	..... hexagonales BorNitrid
<b>HCl</b>	..... Salzsäure
<b>Hg</b>	..... Quecksilber (lat. hydrargyrum)
<b>HNO<sub>3</sub></b>	..... Salpetersäure
<b>HOPG</b>	..... hochorientiertes Graphit (engl. highly-orientated pyrolytic graphite)
<b>IPA</b>	..... Isopropylalkohol
<b>LA</b>	..... longitudinal akkustisch
<b>NaOH</b>	..... Natriumhydroxid

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	..... Ammoniumperoxodisulfat
<b>NIR</b>	..... Nahes Infrarot
<b>PDMS</b>	..... Polydimethylsiloxan
<b>PEB</b>	..... Backschritt nach dem Belichten (engl. post exposure bake)
<b>PHz</b>	..... Petahertz ( $10^{15}$ Hertz)
<b>PMMA</b>	..... Polymethylmethacrylat (ein Fotolack)
<b>PVA</b>	..... Polyvinylalkohol
<b>REM</b>	..... Rasterelektronenmikroskop
<b>RIE</b>	..... reaktives Ionenätzen (engl. reactive ion etching)
<b>SEM</b>	..... Scanning Electron Microscope (engl. für REM)
<b>SHF</b>	..... Super High Frequency, $f \approx 3 - 30$ GHz
SiC	..... Siliziumcarbid
SiO <sub>2</sub>	..... Siliziumdioxid
<b>SNOM</b>	..... scanning near field optical microscope
<b>SNR</b>	..... Signal zu Rausch Verhältnis (engl. signal to noise ratio)
<b>SPP</b>	..... Oberflächenplasmon (engl. surface plasmon polariton)
<b>SU-8</b>	..... ein dicker Fotolack (Eigenname)
<b>TDS</b>	..... Zeitbereichs Spektroskopie (engl. time-domain spectroscopy)
<b>TE</b>	..... transversal elektrisch
<b>THz</b>	..... Terahertz ( $10^{12}$ Hertz)
<b>TM</b>	..... transversal magnetisch
<b>US</b>	..... Ultraschall
<b>UV</b>	..... ultraviolett
<b>WNoC</b>	..... Wireless Network-On-Chip
<b>ZnTe</b>	..... Zinktellurid

# Anhang A

## Technologie-Rezepte

### A.1 Graphen

#### A.1.1 CVD-Wachstum

Dauer [s]	Temp. [°C]	Druck [Torr]	Ar	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
120	900	0	190	10	0
60	950	0	190	10	0
600	950	10	80	20	0
1800	950	10	80	15	5
30	950	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0
600	0	0	190	10	0
0	0	0	0	0	0

Tab. A.1: Wenn der Druck mit 0 Torr angegeben ist, entspricht die Einheit des Argon-/Wasserstoff/-Methanflusses Standardkubikzentimeter pro Minute [sccm], ansonsten Prozent [%]

### A.1.2 Vorbereitung der Kupferfolie

Nr.	Prozess	Parameter
1	Zuschneiden	Graphen/Cu-Folie auf gewünschte Größe schneiden
2	Aufschleudern	AR-P 649.04 (PMMA), 50 s bei 2000 U/min
2.1	Postbake (optional)	3 min bei 80 °C auf Heizplatte
2.2	Ausdampfen (opt.)	Bei Raumtemperatur ausgasen lassen (1 h)
2.3	Schneiden (opt.)	Kanten der Probe schneiden (PMMA-Überhöhung)
2.4	Rückseite ätzen (opt.)	PMMA auf der Rückseite des Kupfers ätzen

Tab. A.2: Vorbereiten der Kupferfolie

### A.1.3 Nasstransfer

Nr.	Prozessparameter
1(N)	PMMA/Graphen/Kupferfolie mit der Rückseite auf Natriumpersulfat legen
2(N)	warten, bis die Kupferfolie komplett weggeätzt wurde (dauert mind. 1 h)
1(e)	Halterung der Graphen/Kupferfolie mit negativer Elektrode verbinden (2,5 V)
2(e)	Folie in NaOH Lösung tauchen (mit Kathode (1 g NaOH - 100 ml DI Wasser))
3	PMMA/Graphen in DI-Wasser transferieren und mind. 10 min warten
4	PMMA/Graphen erneut in DI-Wasser transferieren und mind. 10 min warten
5	schwimmendes PMMA/Graphen mit dem Zielsubstrat herausschöpfen
6	zum Trocknen schräg auf Tuch in Laminar-Flow-Box legen (1 h)
6.1	optional: mit Stickstoffpistole abpusten
7	30 min bei 150 °C auf die Heizplatte oder in den Ofen
8	für mind. 30 min in Aceton legen um PMMA zu entfernen
9	für 5 min in IPA legen (optional: anschließend in DI-Wasser legen)
10	unter Zuhilfenahme einer Stickstoffpistole trocknen (sanfter Stickstofffluss)

Tab. A.3: Transferprozess mittels Nasschemie. N: Nasschemisches Ätzen; E: Elektrochemische Delamination

### A.1.4 Umkehrlack AZ 5214E

Nr.	Schritt	Parameter
1	Säuberung	3 min Aceton
2	Säuberung	3 min IPA
3	Säuberung	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>
4	Aufschleudern	AZ 5214E 5 s bei 500 U/min - 50 s bei 4000 U/min
5	Backschritt	65 s bei 110 °C
6	Belichtung	2,2 s
7	Wartezeit	5 min
8	Backschritt	2 min bei 120 °C
9	Wartezeit	5 min
10	Flutbelichten	ohne Maske 40 s
11	Entwicklung	AZ 726 MIF für 30 s (leicht rütteln)
12	Stoppen	30 s DI Wasser
13	Trocknen	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>
14	Säuberung	RIE 30 s
15	Backschritt	90 s bei 130 °C
16	Metallisieren	10 nm Cr und 90 nm Au
17	Lift-Off	1 h Aceton, dann US bis Lack gelöst
18	Säuberung	3 min IPA
19	Säuberung	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>

Tab. A.4: Prozessierung des Umkehrlackes AZ 5214E

### A.1.5 Negativlack AZ nlof2020

Nr.	Schritt	Parameter
1	Säuberung	3 min Aceton
2	Säuberung	3 min IPA
3	Säuberung	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>
4	Aufschleudern	AZ nlof 2020 50 s bei 3000 U/min
5	Backschritt	40 s bei 110 °C
6	Belichtung	12 s
7	Backschritt	60 s bei 110 °C
8	Entwicklung	AZ 726 MIF 25-30 s (leicht rütteln)
9	Stoppen	30 s DI-Wasser
10	Trocknen	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>
11	Metallisierung (Sputtern)	2-3 min Cr
12	Metallisierung (Sputtern)	3 mal 90 s Au
13	Lift-Off	mehrere Stunden Technistrip Micro D350

Tab. A.5: Prozessierung des Negativlackes AZ nlof 2020

### A.1.6 Positivlacke AR-P 649.04 und AR-P 679.02

Nr.	Schritt	Parameter
1	Aufschleudern	AR-P 649.04, 30 s, 3000 U/min, d 195 nm
2	Backschritt	80 °C, 60 s, Heizplatte
3	Backschritt	180 °C, 30 m, Ofen
4	Aufschleudern	AR-P 679.02, 20 s, 4000 U/min, d 90 nm
5	Backschritt	80 °C, 60 s, Heizplatte
6	Backschritt	180 °C, 30 m, Ofen
7	Belichtung	E-Beam, 20 kV, 0.34 nA, writefield 200 $\mu\text{m}$ Area Dose: 331 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , Line Dose: 993 $\mu\text{C}/\text{cm}$ Dot Dose: 0.15 pAs, Dosisfaktor 1
8	Entwicklung	AR 600-56, 75 s
9	Stoppen	AR 600-60, 30 s
10	Reinigen	DI Wasser
10	Trocknen	Trockenblasen mit $\text{N}_2$
11	Metallisierung (Sputtern)	2-3 min Cr
12	Metallisierung (Sputtern)	3 mal 90 s Au
13	Lift-Off	mehrere Stunden AR 300-70, T 60 °C, kurz US

Tab. A.6: Prozessierung der Positivlacke AR-P 649.04 und AR-P 679.02 mit dem Elektronenstrahl

### A.1.7 Negativlack AZ nlof2070

Nr.	Schritt	Parameter
1	Säubern	3 min Aceton
2	Säubern	3 min IPA
3	Säubern	N <sub>2</sub> -Pistole + 10 min Heizplatte (150 °C)
4	Aufschleudern	AZ nLof 2070; 5 s 500 U/min + 50 s 7000 U/min
5	Backschritt	100 °C, 70 s, Heizplatte
6	Belichtung	E-Beam, 20 kV, 0.395 nA, writefield 100 μm Area Dose: 13 μC/cm <sup>2</sup> , Line Dose: 39 μC/cm Dot Dose: 0.5 pAs, Dosisfaktor 1
7	Backschritt	110 °C, 65 s
9	Entwicklung	AZ 726, 45 s
10	Stoppen	DI Wasser, 1 min
11	Trocknen	Trockenblasen mit N <sub>2</sub>

Tab. A.7: Prozessierung der Positivlacke AR-P 649.04 und AR-P 679.02 mit dem Elektronenstrahl



## Anhang B

### Laser-Daten

Parameter	Wert
Modell	MIRA 900 von Coherent, Inc
Pumplaser	DPSSL, Modell VERDI 10 von Coherent, Inc
Laser-Wellenlänge	800 nm
Repetitionsrate	80 MHz
Pulsdauer	120 fs
durchschn. Laser-Ausgangsleistung (Dauerstrich)	$\approx 1,8\text{W}$
durchschn. Laser-Ausgangsleistung (gepumpt)	$\approx 1,3\text{W}$
durchschn. Leistung auf Probe	1-10 mW

Tab. B.1: Kenndaten des Pumplasers



## Anhang C

### Berechnung der Fermi-Energie in Abhängigkeit der Anregungsleistung

Die Puls-Laserleistung  $P$  eines Lasers ist gegeben durch:

$$P = \frac{E_P}{t_P} \quad (\text{C.1})$$

dabei ist  $E_P$  die emittierte Energie während des Pulses und  $t_P = 150$  fs ist die Pulsdauer des verwendeten Lasers.

$E_P$  ist gegeben durch die Anzahl der emittierten Photonen  $N_{\text{Ph}}$  multipliziert mit der Energie eines einzelnen Photons.

$$E_P = N_{\text{Ph}} \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{C.2})$$

Die Wellenlänge des Lasers liegt bei  $\lambda = 800$  nm. Demnach ist die Anzahl der emittierten Photonen im Puls unter Verwendung von Gl. C.1 und Gl. C.2:

$$N_{\text{Ph}} = \frac{Pt_P\lambda}{hc} \quad (\text{C.3})$$

Die bestrahlte Fläche  $A$  wird als kreisförmig angenommen und besitzt als Durchmesser die Länge der Antenne  $L$ . Demnach ist:

$$A = \left(\frac{L}{2}\right)^2 \pi \quad (\text{C.4})$$

Die Photonendichte  $n_{\text{Ph}}$  ist die Anzahl der Photonen  $N_{\text{Ph}}$  auf der bestrahlten Fläche  $A$ . Mit Gl. C.3 und Gl. C.4 erhält man:

$$n_{\text{Ph}} = \frac{N_{\text{Ph}}}{A} = \frac{4Pt_P\lambda}{L^2\pi hc} \quad (\text{C.5})$$

Geht man davon aus, dass alle absorbierten Photonen auch Elektron-Lochpaare erzeugen, so ist die induzierte Elektronendichte  $n_e$  unter Berücksichtigung der Absorptionskonstanten von Graphen  $\alpha_A = 0,023$ :

$$n_e = \alpha_A n_{\text{Ph}} = \alpha_A \frac{4Pt_P\lambda}{L^2\pi hc} \quad (\text{C.6})$$

Der Wellenvektor  $k$  in Graphen ist mit Gl. 2.52:

$$k = \sqrt{\pi n_e} = \sqrt{\alpha_A \frac{4Pt_P\lambda}{L^2hc}} \quad (\text{C.7})$$

Schließlich erhält man mit Gl. 2.45:

$$E_F = \hbar v_f k = \hbar v_f \sqrt{\alpha_A \frac{4Pt_P\lambda}{L^2hc}} \quad (\text{C.8})$$

## Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar, der mich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik aufgenommen hat. Weiterhin bedanke ich mich für die kompetente Betreuung, die sehr anregenden Diskussionen der Forschungsergebnisse und für die Möglichkeit dieses interessante und spannende Thema bearbeiten zu dürfen.

Mein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme für die Zweitbetreuung dieser Arbeit und für die Gespräche und Diskussionen über Graphen, vor allem in der Einarbeitungs- und Anfangszeit meiner Promotion. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Benjamin Butz für die Drittprüfung und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Carsten Busse für den Prüfungsvorsitz dieser Promotion.

Weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Kolb für die Aufnahme in das Graduiertenkolleg *Imaging new Modalities* (GRK 1564). Zusätzlich danke ich auch Nadine Hoffmann und Christian Köhler für die Betreuung des Graduiertenkollegs. Durch die Seminare und Fortbildungen, die in diesem Rahmen stattgefunden haben, konnte ich wertvolle neue Erkenntnisse und neue Leute kennenlernen. Aus den Gesprächen die an diesen Veranstaltungen entstanden konnten des Öfteren neue Denkanstöße und Lösungsansätze gewonnen werden.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik bedanken. Durch fachliche und auch fachfremde Diskussion konnte ein Arbeitsklima geschaffen werden, in dem man sich wohl fühlt und produktive Diskussionen entstehen können. Besonderer Dank geht an meinen Bürokollegen Stephan Schäffer, der mir des Öfteren Tipps und Vorschläge zum Messaufbau und auch zu den Graphen-Antennen gegeben hat. Bei Anna Wigger bedanke ich mich herzlich für die vielen Diskussionen der Messergebnisse und Erarbeitung neuer Lösungsansätze nach wiederholten Rückschlägen bei der Realisierung von Graphen-Antennen. Daniel Stock danke ich für die Transmissionsmessungen und die immer wieder benötigte Hilfe in Sachen Messaufbau, Administration oder der Suche nach Bauteilen oder Werkzeugen. Bei Matthias Kahl bedanke ich mich für die Hilfe bei der Messtechnik und bei Tuan Anh Pham Tran für fachliche Denkanstöße und Hinweise. Bei Andreas Bablich und Paul Kienitz bedanke ich mich besonders für die Diskussionen über Graphen und der Unterstützung im Reinraum. Vielen lieben Dank auch an Heike Brandt, die mich durch den immer wiederkehrenden administrativen Aufgaben begleitet hat. Weiterhin bedanke ich mich bei Christian Weisenstein, Merle Richter, Deborah Amazu, Rainer Bornemann und Aya Souliman für die freundliche Arbeitsatmosphäre, den regen fachlichen und auch fachfremden Austausch und die gute Arbeitsatmosphäre.

Weiterer Dank geht an alle studentischen Hilfskräfte. Hierbei bedanke ich mich ganz besonders bei Felix Thiel. Er hat nahezu die gesamte Promotionszeit mit mir zusammengearbeitet. Dabei wurde er zum Experten im Reinraum und hat es schlussendlich geschafft, den Prozess zur Metalldeposition zu stabilisieren. Mit seiner fachlichen Expertise, vor allem in der Technologie, hat er einen großen Anteil zur Fertigstellung dieser Arbeit geleistet. Lieber Felix, vielen Dank für alles. Ohne dich wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Zudem bedanke ich mich bei allen Ehemaligen des Lehrstuhls für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik. Besonderer Dank geht dabei an Heiko Schäfer-Eberwein. Er hat mich eingearbeitet und in die Technologie eingeführt und somit die Grundlagen für diese Arbeit geschaffen. Weiterhin bedanke ich mich bei Mehran Jamshidifar für die ersten Simulationen zu Graphen-Antennen und zum interessanten Nebenprojekt der Silizium-Würfel-Antennen. Bei Suman Mukherjee, Cormac McDonnell und Christoph Radine bedanke ich mich für die netten und unterhaltsamen Bürogespräche in der Zeit, in der sie meine Bürokollegen waren. Weiterer Dank geht an Gunnar Spickermann, der mich als erster Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe begrüßt hat, Andreas Neuberger, Robert Sczech, Armin Kütke, Volker Warnkross und bei allen ehemaligen studentischen Hilfskräften.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für Graphen-basierte Nanotechnologie für interessante Diskussionen und eine gute Arbeitsatmosphäre. Hierbei möchte ich vor allem Vikram Passi, Satender Kataria und Stefan Wagner erwähnen, die in der Anfangsphase meiner Promotion für das Wachstum und den Transfer von Graphen verantwortlich waren.

Bei Luca Banszerus und Christoph Stampfer bedanke ich mich für alle Angelegenheiten, die mit hBN zu tun haben. Insbesondere für das Wachstum, den Transfer von Graphen auf hBN und die Strukturierung der daraus entstehenden Antennen.

Weiterer Dank geht an Eduard Alarcón, Albert Cabellos-Aparicio und vor allem Sergi Abadal für die vielen Simulationen der Graphen-Antennen. Anhand dieser Simulationen konnten die Grundlagen geschaffen werden für das theoretische, fundamentale Konstrukt der Antennen. Weiterhin deckten diese Simulationen immer wieder Probleme auf, auf die bei der Prozessierung und Vermessung geachtet werden sollte.

Außerdem danke ich dem Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik (MNaF) der Universität Siegen für die Bereitstellung der Geräte, insbesondere des Elektronenstrahlmikroskops (FIB).

Vielen Dank an die Korrektoren dieser Arbeit, Daniel Stock, Andreas Bablich, Anna Katharina Wigger und Nina Lindenberg für die dafür benötigte Zeit und die intensive Fehlersuche.

Ein großer Dank geht auch an mein soziales Umfeld. Meine Freunde, Geschwister und Familie haben dazu beigetragen, dass diese Arbeit in einem gesicherten und geborgenen sozialen Umfeld entstehen konnte.

Mein herzlichster Dank geht an Nina für die Liebe, Glück und den Rückhalt den sie mir in all den Jahren gegeben hat und immer noch gibt.





Christoph Süßmeier begann nach dem Abitur am Gymnasium Marktbreit ab 2009 das Studium der Nanostrukturtechnik an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Den Bachelorstudiengang schloss er 2012 ab. Den darauffolgenden Masterstudiengang schloss er 2015 mit seiner Masterarbeit „Die RTD als Sensor - Ein universales Bauteil mit breitem Anwendungsspektrum“ ab. Im Anschluss wechselte er an den Lehrstuhl für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik und arbeitete dort bis 2020 als wissenschaftlicher Mitarbeiter. 2020 schloss er seine Promotion mit seiner Dissertation mit dem Titel: „Realisierung einer Graphen-basierten plasmonischen Antenne zur Kommunikation im THz-Bereich“ ab.

Aufgrund der besonderen Materialeigenschaften von Graphen, können Graphen-basierte Antennen, bei gleicher Emissionsfrequenz, bis zu zwei Größenordnungen kleiner als metallische Antennen sein. Das bietet die Grundlage zur Integration von Antennen in modernen Technologien, wie Nanosensornetzwerken oder Rechnerarchitekturen mit hunderten oder tausenden parallel geschalteten Kernen. In dieser Arbeit werden die theoretischen, technologischen und experimentellen Grundlagen zur Realisierung Graphen-basierter Antennen beschrieben. Das erarbeitete theoretische Modell beschreibt die nötigen Voraussetzungen für eine funktionsfähige Antenne. Hierbei wird gezeigt, dass für eine funktionsfähige Graphen-Antenne eine gute Abstimmung zwischen Antennen geometrie und Materialqualität erfolgen muss. Es wurde ein technologischer Prozess etabliert, der die Herstellung von Graphen-Antennen sowie deren Charakterisierung ermöglicht. Durch Messungen wird gezeigt, dass neben dem Antenneneffekt auch Ladungsträger, die durch eine elektrische Vorspannung beschleunigt werden, zur THz-Emission beitragen. Zur Minimierung dieses Effektes wurde die Geometrie der Antennenstruktur angepasst. Um die Materialqualität zu erhöhen wurden des weiteren Proben hergestellt, bei denen entweder eine oder beide Seiten der Graphen-Antenne mit hexagonalen BorNitrid bedeckt sind. Messungen an diesen Antennen zeigen eine deutlich verstärkte THz-Emission durch die Konzentration des elektrischen Feldes zwischen den beiden Dipol-Antennenarmen. Abschließend werden diverse Möglichkeiten dargestellt um die Emission der Graphen-Antenne zu steigern. Diese Arbeit zeigt somit die erste THz-Emission einer Graphen-Antennenstruktur und präsentiert ausführliche theoretische, technologische und experimentelle Ergebnisse, die als Grundlage zur Realisierung einer funktionsfähigen Graphen-Antenne benötigt werden.