



Doctoral Thesis

## Transport properties of three-terminal graphene devices

**Author(s):**

Jacobsen, Arnhild

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007578779> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 20467

# Transport properties of three-terminal graphene devices

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

**ARNHILD JACOBSEN**

Master of Science,  
Norwegian University of Science and Technology,  
2008

born on March 4th, 1983

citizen of Norway

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Klaus Ensslin, examiner  
Prof. Dr. Wendelin Stark, co-examiner  
Prof. Dr. Thomas Ihn, co-examiner

2012

# Summary

Theoretically, graphene, a two-dimensional carbon crystal, has been known for a long time. However, its predicted fascinating electronic properties could not be measured before 2004 when high quality graphene was deposited on an isolating substrate for the first time. In the following years this intriguing material, which also has impressing mechanical and thermal properties, has attracted a lot of interest among scientists from different fields including physics, chemistry, mechanical engineering and electrical engineering.

In this thesis we present transport experiments on different graphene nanostructures from cryogenic temperatures up to room temperature. All structures are made by the conventional technology where single layer graphene flakes are first deposited onto a Si/SiO<sub>2</sub> substrate and afterwards etched into the desired structure.

The experimental part of the thesis is divided into three parts. In the first part we present transport properties of graphene devices chemically modified by diazonium chemistry. In the second part different transport properties of a three-terminal graphene junction are investigated and in the third part a three-terminal quantum dot in the Coulomb blockaded transport regime is studied.

## Part I

Chemical functionalization of graphene modifies the local carbon-carbon bond structure and thus the electronic properties of graphene. Measuring these changes allow for a better understanding of the influence of functionalization on the graphene lattice. However, not only chemistry, in this case diazonium chemistry, has an effect on electronic transport in graphene. The latter is also influenced by defects and dopants resulting from the different processing steps. Here we show that solvents used in the chemical reaction process additionally influence the electronic properties of graphene and that these effects might be difficult to distinguish from the effect of the chemical functionalization itself. In more detail, we treat the graphene devices with isopropanol and observe an increased amount of p-dopants and an asymmetry between electron and hole transport. These two effects are similar to the observed effects of functionalization when only few defects are created. We therefore develop an experimental procedure, based on a combination of isopropanol treatment and heating, that allows us to control the influence of solvents on electronic transport.

In further experiments we present detailed Raman spectroscopy and electronic transport measurements of step-wise functionalized graphene Hall bars. The functionalization results in a strong p-doping of the graphene samples, but only slightly lower mobilities. By comparing Raman and transport data after each functionalization step, we conclude that two preferential reactions take place on the graphene surface. In the beginning a few nitrobenzene molecules are directly attached to the graphene lattice, thus creating defects. Afterwards these act as seeds for a polymer like growth not directly connected to the graphene lattice.

---

## Part II

Due to its high charge carrier mobilities graphene is a promising material for ballistic electronics. One class of novel graphene-based devices with potential for applications is ballistic switches and rectifiers that can operate at ultrahigh frequencies. Here we present measurements of the nonlinear electrical properties of a graphene three-terminal junction. We apply a bias voltage in a symmetric push-pull fashion with  $V_L = V_0$  and  $V_R = -V_0$ , where  $V_L$  is the bias voltage applied to the left branch and  $V_R$  is the bias voltage applied to the right branch, and the voltage at the center branch  $V_C$  is measured. The central branch voltage  $V_C$  is shown to exhibit nonlinear rectifying behavior as a function of the applied bias voltage  $V_0$  and the sign and the efficiency of the rectification can be tuned by a gate. As a general trend  $V_C$  bends "down" as a function of  $V_0$  in the regime of electron transport, and bends "up" in the regime of hole transport. This trend is observed from 4.2 K up to room temperature. At 4.2 K we observe in addition switching events between bending "up" and bending "down" behavior for  $V_0 < 10$  mV. This we attribute to universal conductance fluctuations.

Furthermore this device is used to study phase-coherent transport in graphene. The gate voltage and temperature dependence of both the weak localization effect and universal conductance fluctuations are investigated. The resistivity peak attributed to the weak localization effect is found to broaden and decrease in amplitude with increasing temperature, corresponding to the expected decrease in the phase coherence length of the charge carriers for increasing temperature. In addition a possible transition from weak localization to weak antilocalization is observed for high temperatures and low charge carrier densities. The amplitude of the universal conductance fluctuations decreases exponentially with increasing temperature and no gate dependence of the amplitude is observed.

Finally, we use this special three-terminal structure to qualitatively probe the disorder potential of bulk graphene. Here we find the disorder potential due to electron and hole puddles to be on the order of 100 meV and the size of single puddles to be between 50 and 60 nm.

## Part III

The conductance through a standard two-terminal quantum dot is determined by the average coupling of the dot wave function with the wave functions of both leads. Thus, the individual coupling strengths between the dot and each lead cannot be accessed by such an experiment. However, if the quantum dot is connected to three or more leads the individual coupling strengths between the dot and each lead can be determined from measurements of the complete conductance matrix of the system. Here we present measurements of a three-terminal graphene quantum dot in the multilevel transport regime. All nine elements of the conductance matrix are independently measured and the individual conductances of each lead are determined. Surprisingly, accurate measurements of single conductance resonances in the Coulomb blockaded regime reveal slightly different resonance energies depending on which pair of leads is used for probing. We show that this effect is due to different single particle dot levels that couple with different strengths to the three leads. Thus, these measurements give qualitative insight into the spatial distribution of the quantum dot wave functions and are an important step towards a better understanding of the internal energy level structure of graphene quantum dots.

Finite bias spectroscopy measurements of the three-terminal quantum dot reveal regular Coulomb diamonds with pronounced lines of enhanced differential conductance parallel to the edges of the diamonds outside the Coulomb blockaded regime. These features are partly aligned with features of enhanced differential conductance inside the diamonds. We speculate that both these features originate either from transport through excited states or from a modulation of the density of states in the leads or from a combination of both.

# Zusammenfassung

Graphen, ein zweidimensionaler Kristall aus Kohlenstoff, ist in der Theorie seit langem bekannt. Dennoch konnten die vorhergesagten erstaunlichen elektronischen Eigenschaften erst 2004 gemessen werden, als hochwertiges Graphen erstmals auf einem nichtleitenden Substrat isoliert werden konnte. In den darauffolgenden Jahren hat dieses faszinierende Material, das zusätzlich auch beeindruckende mechanische und thermische Eigenschaften aufweist, das Interesse von Wissenschaftlern in verschiedensten Bereichen geweckt. Darunter sind Physik, Chemie, Maschinenbau sowie Elektroingenieurwesen.

In der vorliegenden Arbeit präsentieren wir Transportexperimente mit verschiedenen Nanostrukturen aus Graphen gemessen im Bereich kryogener bis hin zu Raumtemperaturen. Wie allgemein üblich wurden für sämtliche Proben die Graphenflakes zunächst auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgebracht und dann in die gewünschte Struktur geätzt.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in drei Teile geteilt. Im ersten Teil zeigen wir Transporteigenschaften von Graphenproben die mittels Diazonium-Gruppen chemisch modifiziert wurden. Im zweiten Teil werden die elektronischen Charakteristika von Drei-Terminal-Gabelungen gemessen und im dritten Teil wird ein Drei-Terminal-Quantenpunkt im Regime der Coulombblockade untersucht.

## Teil I

Chemische Funktionalisierung verändert lokal die Bindungsstruktur zwischen den Kohlenstoffatomen und damit auch die elektrischen Eigenschaften von Graphen. Durch Messungen dieser Veränderungen gewinnt man ein besseres Verständnis der Auswirkung der Funktionalisierung auf das Graphengitter. Jedoch beeinflusst nicht nur die Chemie, hier Diazonium-Chemie, den elektrischen Transport in Graphen. Dieser wird auch durch Defekte und Dotierung, die während der Prozessierung eingebracht werden, verändert. Wir zeigen, dass Lösungsmittel, die während der chemischen Reaktion zum Einsatz kommen, die elektrischen Eigenschaften zusätzlich beeinflussen und dass es schwierig ist, diese Effekte von der eigentlichen Funktionalisierung zu unterscheiden. Wir behandeln die Proben mit Isopropanol und beobachten sowohl eine erhöhte p-Dotierung als auch eine Asymmetrie zwischen dem Transport im Elektronen- und Löcherbereich. Diese sind vergleichbar mit den Effekten, die durch das Einbringen weniger Defekte bei einer Funktionalisierung, erzeugt werden. Deshalb haben wir ein experimentelles Vorgehen entwickelt, bei welchem wir Isopropanolbehandlung und Ausheizen abwechseln. Dies erlaubt uns den Einfluss von Lösungsmitteln auf den elektrischen Transport zu kontrollieren.

In weiteren Versuchen präsentieren wir detaillierte Ramanspektroskopiestudien und Transportmessungen an schrittweise funktionalisierten Graphen-Hallbars. Die Funktionalisierung führt zu einer starken p-Dotierung der Graphenproben, aber nur zu einer kaum niedrigeren Ladungsträgermobilität. Aus dem Vergleich der Raman- und Transportdaten nach jedem Funktionalisierungsschritt schliessen wir, dass vorrangig zwei Reaktionen an der Graphenoberfläche stattfinden. Zu Beginn lagern sich einige Nitrobenzolkoleküle direkt an das Graphengitter wodurch Defekte eingebracht werden. Anschliessend wirken diese als Keime für ein polymerartiges Wachstum das nicht direkt an den Graphenatomen stattfindet.

---

## Teil II

Aufgrund seiner hohen Ladungsträgermobilität ist Graphen ein vielversprechendes Material für ballistische Elektronik. Eine Gruppe von neuartigen Bauteilen aus Graphen, die Potential zur Anwendung haben, sind ballistische Schalter und Gleichrichter, die bei ultrahohen Frequenzen betrieben werden können. In diesem Teil der Arbeit zeigen wir Messungen der nichtlinearen elektrischen Eigenschaften einer Drei-Terminal-Gabelung. Wir legen eine Vorspannung nach dem "Drück-Zieh"-Verfahren mit  $V_L = V_0$  und  $V_R = -V_0$  an, wobei  $V_L$  die Vorspannung am linken Arm und  $V_R$  die Vorspannung am rechten Arm ist. Die Spannung am mittleren Arm  $V_C$  wird gemessen. Diese Spannung  $V_C$  weist in Abhängigkeit der angelegten Vorspannung  $V_0$  ein nichtlineares Gleichrichterverhalten auf. Das Vorzeichen und die Effizienz dieser Gleichrichtung können durch ein Gate abgestimmt werden. Als Funktion von  $V_0$  neigt die Spannung  $V_C$  für den Elektronenbereich im Allgemeinen nach unten und für den Löcherbereich nach oben ab. Dieses Verhalten ist von 4.2 K bis Raumtemperatur zu beobachten. Zusätzlich beobachten wir, dass das Signal für  $V_0 < 10$  mV zwischen aufwärts- und abwärtsbiegend hin- und herschaltet. Dies führen wir auf Leitwertfluktuationen zurück.

Ausserdem verwenden wir diese Probe um phasenkohärenten Transport in Graphen zu untersuchen. Sowohl die Spannungs- als auch die Temperaturabhängigkeit der schwachen Lokalisierung und der Leitwertfluktuationen werden gemessen. Der Widerstandspeak der schwachen Lokalisierung wird mit zunehmender Temperatur breiter und schrumpft, was mit der abnehmenden Kohärenzlänge der Ladungsträger bei erhöhter Temperatur zusammenhängt. Zusätzlich beobachten wir bei tiefen Temperaturen und niedrigen Ladungsträgerdichten möglicherweise einen Übergang von schwacher Lokalisierung zu schwacher Antilokalisierung. Die Amplitude der Leitwertfluktuationen nimmt exponentiell mit der Temperatur ab und wir sehen keine Gateabhängigkeit der Amplitude.

Schliesslich verwenden wir diese aussergewöhnliche Drei-Terminal-Struktur, um das Unordnungspotential in Graphen qualitativ zu messen. Wir erhalten für das Unordnungspotential aufgrund von Elektron-Loch-Puddles etwa 100 meV und für die Grösse der einzelnen Puddles Werte zwischen 50 und 60 nm.

## Teil III

Der Leitwert eines herkömmlichen Zwei-Terminal-Quantenpunkts ist durch die mittlere Kopplung der Quantenpunktwellenfunktion zu den Wellenfunktionen beider Zuleitungen gegeben. Daher können die einzelnen Kopplungsstärken zwischen dem Quantenpunkt und jeder einzelnen Zuleitung in solch einem Experiment nicht ermittelt werden. Jedoch können die einzelnen Kopplungsstärken in einem Quantenpunkt, der drei oder mehr Zuleitungen besitzt, über die Messung der kompletten Leitwertmatrix des Systems bestimmt werden. Hier präsentieren wir Messungen an einem Drei-Terminal-Quantenpunkt im Multileveltransportregime. Alle neun Elemente der Leitwertmatrix wurden einzeln gemessen und der Leitwert jeder einzelnen Zuleitung wurde bestimmt. Überraschenderweise zeigen sorgfältige Messungen einzelner Leitwertresonanzen im Coulombblockaderegime, dass die Resonanzen bei leicht unterschiedlichen Energiewerten sitzen, abhängig davon, welches Zuleitungspaar zur Messung verwendet wird. Wir zeigen, dass dieser Effekt auf verschiedene Energieniveaus des Anregungsspektrums im Quantenpunkt zurückzuführen ist, die unterschiedlich stark zu den drei Zuleitungen koppeln. Daher geben diese Messungen einen qualitativen Einblick in die laterale Verteilung der Wellenfunktionen im Quantenpunkt und sind ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis der Anordnung der Energieniveaus in Graphenquantenpunkten.

Messungen des Drei-Terminal-Quantenpunkts als Funktion der Vorspannung, zeigen gleichmässige Coulombdiamanten mit ausgeprägten Linien erhöhten differentiellen Leitwerts parallel zur Kante der Diamanten ausserhalb der Coulombblockade. Diese Strukturen grenzen teilweise an Linien erhöhten differentiellen Leitwerts innerhalb der Diamanten. Wir vermuten, dass beide Strukturen vom Transport durch angeregte Zustände oder von einer veränderten Zustandsdichte in den Zuleitungen oder einer Kombination dieser

---

beiden Effekte verursacht werden.