

# Исследование пленок мультиграфена, получаемых на поверхности SiC методом сублимации

© А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.В. Лаврентьев, С.П. Лебедев, П.А. Дементьев, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.Н. Титков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Shura.lebe@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2009 г.  
В окончательной редакции 22 сентября 2009 г.)

Для получения пленок графена использовалась технология сублимационной эпитаксии SiC в вакууме. Пленки исследовались методами Оже-спектроскопии, дифракции быстрых электронов на отражение, атомно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии. Сделан вывод, что структура полученных пленок имеет поликристаллический характер и состоит из отдельных монокристаллов графена с размерами порядка 50 nm.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 07-02-00636. Участие в работе Д.П.А. поддержано грантом научной школы РФ НШ 2951.2009.2.

## 1. Введение

В последние годы усилился интерес к получению планарных нанокремнистых слоев (графена). Данные слои обладают металлической проводимостью, стабильны при комнатной температуре на воздухе и могут быть использованы для создания нанотранзисторов [1,2]. Фирма INTEL рассматривает графен как одну из возможных основ микроэлектроники будущего [3]. Существует несколько способов получения графена: механическое отшелушивание монослоя графита, термическое разложение (термодеструкция) поверхности SiC, радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы и др. В предыдущей работе [4] нами была показана возможность формирования нанокремнистых пленок на поверхности SiC с использованием технологии сублимационной эпитаксии в вакууме.

Целью настоящей работы было исследование структурного совершенства полученных пленок в зависимости от типа и ориентации использовавшейся подложки карбида кремния и технологических параметров процесса сублимации.

## 2. Технология

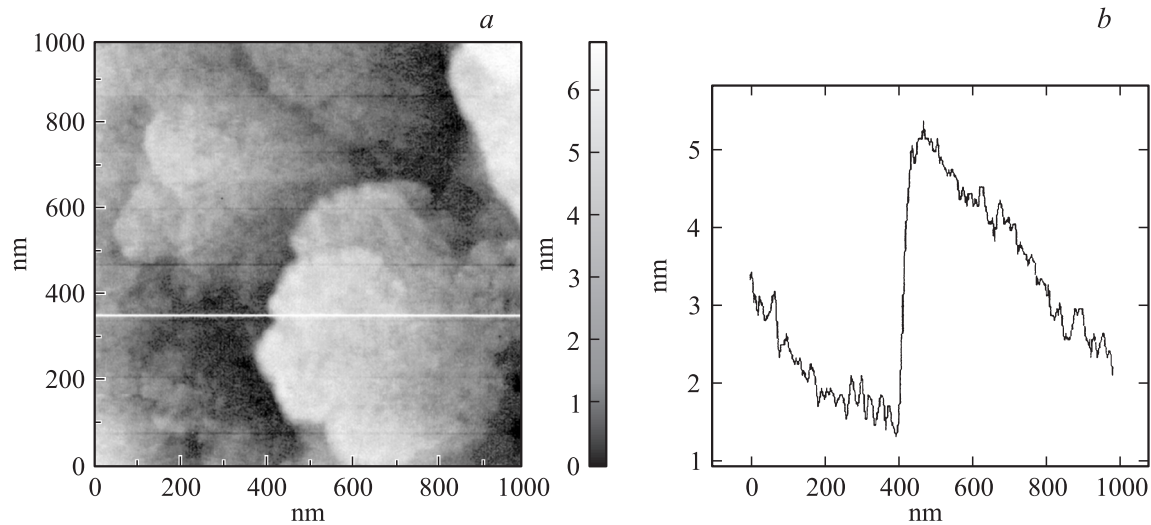
Синтез нанокремнистых пленок осуществлялся в установке сублимационной эпитаксии в вакууме, которая обычно используется для роста эпитаксиальных слоев карбида кремния. Подложки SiC отжигались в ростовой камере в несколько этапов. На первом этапе с целью удаления с поверхности подложки „естественного“ оксида образец отжигался в течение 2 h при 1000°C. Затем температура постепенно повышалась до 1300–1400°C, после чего образец выдерживался в течение 10–20 min при данной температуре. Вакуум в ростовой камере составлял  $\sim 10^{-6}$  mm Hg [4,5]. В [4] был сделан вывод, что оптимальным температурным диапазоном для

формирования графена на поверхности 6H-SiC является 1300–1400°C. Поэтому в настоящей работе применялись те же технологические условия, но в отличие от [4] для роста кроме проводящих использовались и полуизолирующие подложки 6H-SiC производства компании CREE. Кроме того, формирование пленки нанокремнистого проводилось как на Si(0001)-границы, так и на C(0001)-границы. Для проведения процессов синтеза исходные подложки разрезались на квадраты размером 11 × 11 mm. Перед началом эксперимента проводилась стандартная операция отмывки подложек в деионизованной воде и органических растворителях.

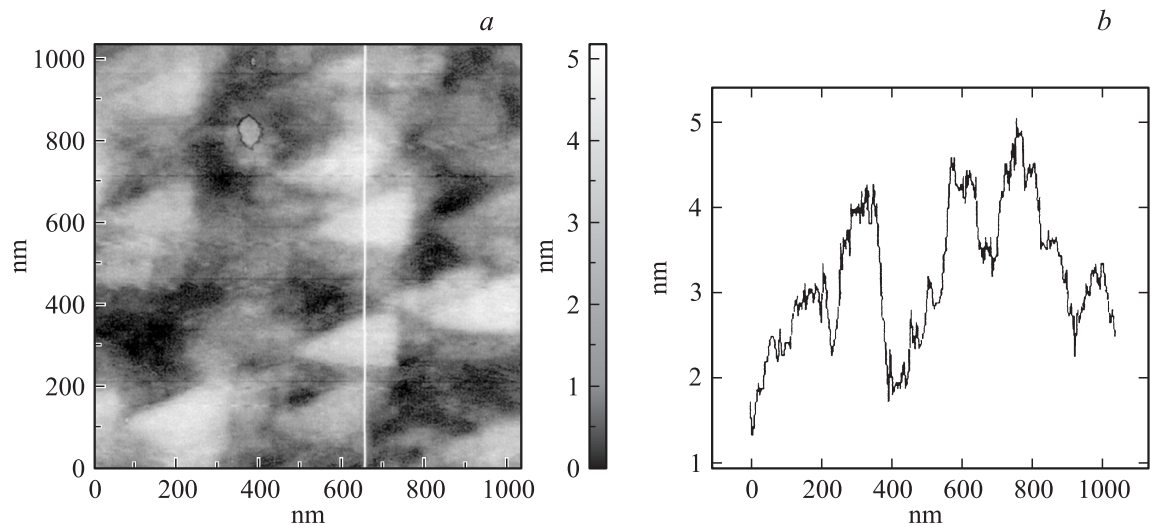
## 3. Эксперимент

3.1. Атомно-силовая микроскопия (AFM). Методом AFM на приборе P47 (NT-MDT) были проведены исследования топографии поверхностей 6H-SiC с выращенными пленками нанокремнистого. С целью минимизации влияния использовавшегося жесткого зонда типа fpN11 (AIST-NT) на исследуемую поверхность был использован полуконтактный режим работы прибора. Параллельно на приборе NTEGRA AURA (NT-MDT) уже в контактном режиме с использованием проводящих зондов fpN11-DLC (AIST-NT) были проведены исследования локальной проводимости поверхности. Данный метод заключается в приложении разности потенциалов между находящимися в контакте зондом AFM и поверхностью образца с последующей одновременной регистрацией топографии поверхности и величины тока, текущего в цепи зонд–образец.

Проведенные исследования показали, что характер преобразования SiC-подложки при сублимационной эпитаксии не зависит от проводимости подложки и ее ориентации. Во всех случаях на Si- и C-поверхностях 6H-SiC формируется чешуйчатая структура, элементы которой характеризуются латеральными размерами на



**Рис. 1.** AFM-изображение топографии поверхности С-границы образца GR-35 (*a*) и характерный профиль поверхности (*b*), полученный вдоль светлой линии на части *a*.

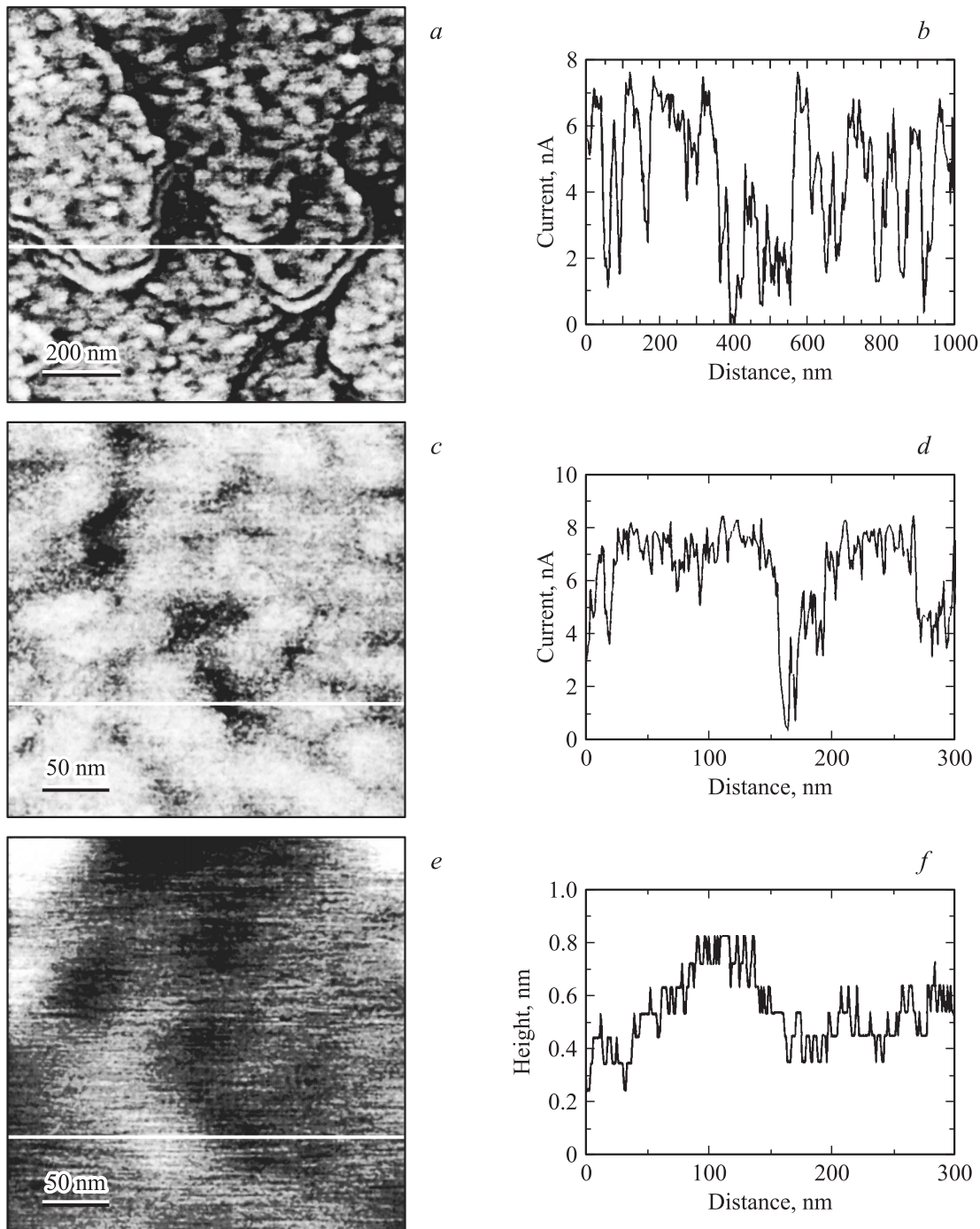


**Рис. 2.** AFM-изображение топографии поверхности Si-границы образца GR-19 (*a*) и характерный профиль поверхности (*b*), полученный вдоль светлой линии на части *a*.

уровне 300–500 nm и перепадом высот между соседями 4–6 nm (рис. 1 и 2). Токковые исследования показали, что преобразованные поверхности обладают проводимостью в случае как легированных, так и изолирующих подложек, что является прямым указанием на формирование на поверхности проводящего покрытия. При этом в пределах чешуек проводимость имеет пятнистую структуру, коррелирующую с локальными топографическими изменениями (рис. 3). Изменение высот соседних участков с разной проводимостью составляет примерно 0.3 nm. Отметим, что толщина одного монослоя атомов углерода в графите составляет 3.35 Å. Результаты сопоставления AFM-топографических и токковых изображений позволяют предполагать возможность построения сформированной проводящей поверхностной пленки из кристаллитов графена с линейными размера-

ми на уровне 50–100 nm. Прямое подтверждение этого следует из приводимых далее результатов исследований другими методами.

3.2. Оже-спектроскопия. Полученные проводящие пленки были исследованы методом Оже-спектроскопии. Анализ выполнялся пучком электронов с энергией 1000 eV под углом 60°. На рис. 4, *a* представлены данные, полученные на образце GR-35. Из рисунка следует, что на пленке сформировался качественный углеродный слой графена, о чем, по-видимому, свидетельствует высокое соотношение C/Si и отсутствие „естественного“ окисления поверхности. На рис. 4, *b* представлено соотношение токов сигналов C/Si в данной пленке по глубине, измеренное с помощью пошагового ионного травления поверхности пучком аргона с энергией 300 eV под углом 65°. Величина сигнала Si находится



**Рис. 3.** AFM-токовые изображения преобразованных поверхностей полупроводящей подложки 6H-SiC (*a, c*) и их характерные профили (*b, d*) для полей с размерами  $1000 \times 1000$  и  $300 \times 300$  nm соответственно. *e, f* — топография и ее характерный профиль для участка поверхности, на котором было получено токовое изображение *c*.

ниже предела обнаружения данным методом на глубинах менее  $10 \text{ \AA}$ . Причем форма линии С характерна для „чистого“ углерода и отличается от сигнала углерода, осажденного из воздуха на поверхности образцов, и сигнала углерода в карбиде. Из данных рисунка следует, что на поверхности SiC образовалась пленка графена толщиной не менее трех монослоев. Из рис. 4, *b* также

видно нарастание концентрации примеси кислорода на поверхности протравленных образцов по мере увеличения глубины травления, выходящее на насыщение (зависимость нормирована на значение насыщения). Видно, что в графеновом приповерхностном слое вытесняется кислород. Такое вытеснение примеси кислорода из графена служит определенным показателем качества

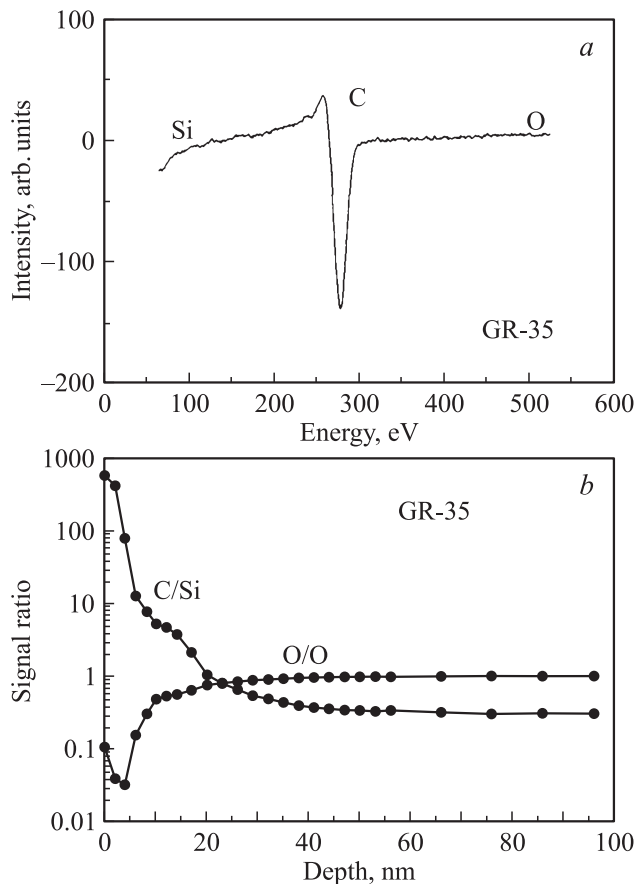


Рис. 4. Оже-спектр поверхности образца GR-35 (а) и распределение соотношения сигналов от С и Si в глубине образца (b).

пленки. Отметим также, что и после двухмесячного хранения на воздухе образца с графеновым покрытием в Оже-сигнале не появлялись линии, связанные с кислородом. Это подтверждает инертность полученной пленки мультиграфена.

3.3. Дифракция быстрых электронов. Структура пленок определялась методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДОБЭ). Дифракция быстрых электронов проводилась на электронном микроскопе JEM-7A в режиме электронографии при ускоряющем напряжении 50 кВ. С помощью ДОБЭ исследовались поверхность (0001) (Si-грань) и поверхность (000 $\bar{1}$ ) (C-грань).

Исследование проводилось как в направлениях с низкими миллеровскими индексами, когда на экране прибора возникает симметричная картина дифракции электронов, так и вне направлений с низкими индексами.

На рис. 5,а представлена типичная электронограмма, измеренная в направлении электронного луча вдоль  $[1\bar{1}00]$  от поверхности (0001), а на рис. 5,б — электронограмма, полученная в том же направлении от поверхности (000 $\bar{1}$ ) отожженного монокристалла 6H-SiC. Рефлексы на дифракционной картине рис. 5 имеют вид тяжей. Это обстоятельство свидетельствует

о том, что они возникли в результате отражения от монокристаллической поверхности.

Проведенное индиферирование электронограмм позволило установить, что рефлексы от SiC представлены отражениями (11.1), а наряду с ними представлены рефлексы от возникшей в результате отжига углеродной пленки, которые интерпретируются как отражения типа (10) от графена. Сопоставление электронограмм на рис. 5,а и б показывает, что в случае Si-грани (рис. 5,а) дифракционная картина от SiC более выразительна, чем от графена, а в случае C-грани (рис. 5,б), напротив, более заметными становятся рефлексы от графена.

Следует отметить также, что рефлексы, принадлежащие графену на рис. 5,а,б, имеют вид сплошных однородных стержней в отличие от рефлексов от SiC, представляющих собой прерывистые тяжи. Наблюдаемое различие обусловлено тем, что образовавшаяся углеродная пленка имеет двумерную структуру в отличие от трехмерной структуры подложки SiC.

Приведенные дифракционные картины не позволяют определять величину индивидуальных частиц графена с монокристаллической структурой, но показывают, что они покрывают большую площадь поверхности SiC при формировании их на C-грани по сравнению с Si-гранью.

Далее на рис. 6,а,б представлены электронограммы от поверхности (0001) и (000 $\bar{1}$ ), полученные при азимутальном отклонении от направления  $[1\bar{1}00]$ . Электроно-

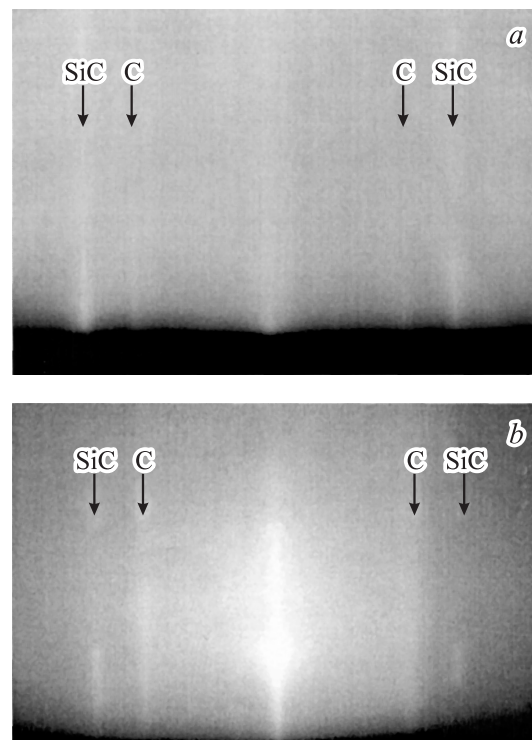
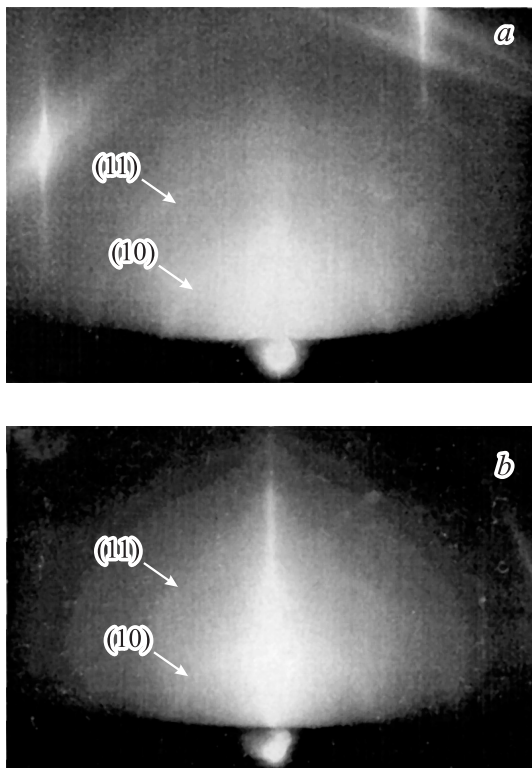


Рис. 5. Типичные электронограммы от поверхности отожженного монокристалла 6H-SiC, полученные в азимуте  $[1\bar{1}00]$ . а — для Si-грани, б — для C-грани.



**Рис. 6.** Типичные электронограммы от поверхности отожженного монокристалла 6H-SiC, полученные при отклонении от азимута [1100]. *a* — для Si-границы, *b* — для C-границы.

граммы демонстрируют два поликристаллических отражения в виде полуколец, отвечающих отражениям (10) и (11) графена (что соответствует отражениям (10.0) и (11.0) гексагонального графита). По уширению дифракционных линий был определен размер кристаллитов: он составил не более 200 Å.

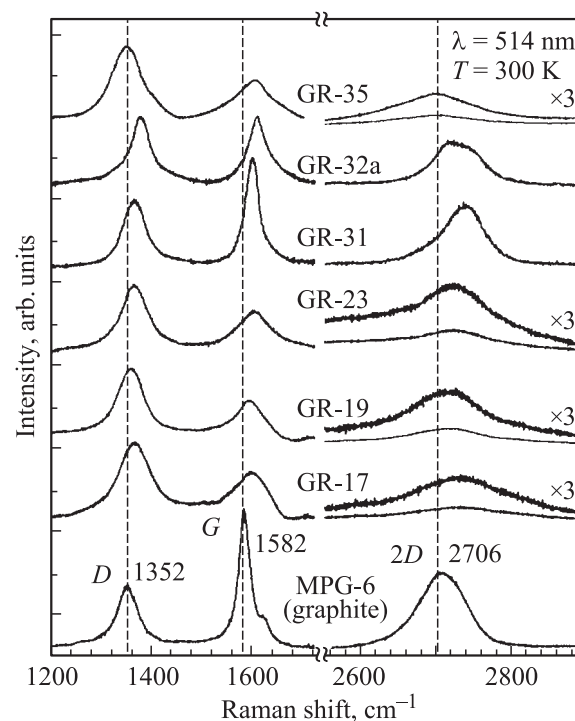
Таким образом, с помощью метода ДОБЭ показано, что сформировавшаяся на поверхности SiC углеродная пленка имеет структуру графена. Графен состоит из монокристаллической и поликристаллической составляющих. Содержание монокристаллической составляющей графена больше на углеродной грани SiC по сравнению с кремниевой гранью.

**3.4. Рамановская спектроскопия.** Микрорамановские измерения проводились в геометрии обратного рассеяния  $y(xx)y$  на спектрометрической установке Jobin-Yvon T64000 с помощью конфокального микроскопа при комнатной температуре. Спектры возбуждались  $Ar^+$ -лазером ( $\lambda = 514.5$  nm). Для того чтобы исключить влияние локального нагрева, который может приводить к сдвигу фононных линий, мощность лазерного излучения была  $< 1$  mW на образце. Калибровка спектрометра проводилась по лазерной линии и по линии тестового образца Si(111).

Известно, что в рамановских спектрах графита (графена) могут наблюдаться три наиболее интенсивные линии [6–10]. Линия *G* на частоте  $\sim 1582$   $cm^{-1}$  связана

с дважды вырожденной фононной модой симметрии  $E_{2g}$  из центра зоны Бриллюэна (ЗБ). Линия *D* на частоте  $\sim 1352$   $cm^{-1}$  возникает в образцах с большим количеством структурных дефектов и связана с фононами вблизи точки *K* границы ЗБ. Линия  $2D$  ( $\sim 2710$   $cm^{-1}$ ) связана с резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса и дает информацию об упорядочении графитовых (графеновых) слоев.

На рис. 7 представлены рамановские спектры исследованных образцов (для наглядности вклад SiC вычтен из спектров) и спектр монокристаллического графита (MPG-6). Кроме линий *G* и  $2D$ , характерных для высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ) [9,10], во всех спектрах наблюдается наличие линии *D*, что указывает на дефектность структур. В таблице представлены данные о частотах и ширинах линий на половине высоты (FWHM), а также данные о соотношении интенсивностей линий *D*, *G* и  $2D$  для наших образцов с наилучшим структурным совершенством мультиграфеновой пленки. В [8,10,13] было показано, что отношение интенсивностей линий *D* и *G* ( $I_D/I_G$ ) может характеризовать степень структурного совершенства графеновой пленки, а соотношение интегральных интенсивностей этих линий  $S_D/S_G$  — размеры отдельных кристаллов графена в пленке [11,14]. Анализ



**Рис. 7.** Рамановские спектры синтезированных при различных температурах наноуглеродных пленок и монокристаллического графита (MPG-6). Пленки GR-17 (1400°C), GR-19 (1400°C), GR-23 (1300°C) и GR-32a (1400°C) синтезированы на Si(0001)-границы, а пленки GR-31 (1400°C) и GR-35 (1400°C) на C-границы.

Оценка структурного совершенства и толщины графеновых пленок по соотношению различных линий в рамановском спектре исследованных образцов

| Параметр  |                                    | Номер образца |       |       |       |        |
|---|------------------------------------|---------------|-------|-------|-------|--------|
|   |                                    | GR-17         | GR-19 | GR-23 | GR-31 | GR-32a |
| Грань подложки SiC  |                                    |               |       | Si    | C     | Si     |
| Линия <i>D</i>  | $\omega_D, \text{cm}^{-1}$         | 1366          | 1358  | 1365  | 1365  | 1376   |
|   | $\text{FWHM}_D, \text{cm}^{-1}$    | 82            | 60    | 62    | 54    | 47     |
| Линия <i>G</i>  | $\omega_G, \text{cm}^{-1}$         | 1596          | 1592  | 1600  | 1597  | 1608   |
|   | $\text{FWHM}_G, \text{cm}^{-1}$    | 142           | 83    | 77    | 32    | 48     |
| Линия <i>2D</i>   | $\omega_{2D}, \text{cm}^{-1}$      | 2728          | 2711  | 2718  | 2734  | 2723   |
|   | $\text{FWHM}_{2D}, \text{cm}^{-1}$ | 156           | 115   | 142   | 65    | 73     |
| Оценка степени совершенства пленки (отношение $I_D/I_G$ ) |                                    | 1.28          | 1.42  | 1.75  | 0.62  | 1.00   |
| $S_D/S_G$   |                                    | 1.65          | 2.11  | 1.41  | 1.00  | 1.04   |
| Оценка размеров кристаллитов по методике работы [11], Å   |                                    | 101           | 79    | 118   | 166   | 160    |
| $I_G/I_{2D}$  |                                    | 3.50          | 3.2   | 1.66  | 1.74  | 1.37   |
| Оценка толщины пленки графена по методике работы [10], ML |                                    | > 20          | > 20  | 15    | 16    | 12     |
| $I_S/I_{\text{SiC}}$                                      |                                    | 0.45          | 0.56  | 0.83  | 0.90  | 0.94   |
| Оценка толщины пленки графена по методике работы [12], ML |                                    | 13            | 10    | 3     | 2     | 1      |

спектров показывает (см. таблицу), что наименьшим соотношением  $I_D/I_G$  обладает образец GR-31. Этот факт указывает на то, что GR-31 является наименее дефектным из исследованных образцов. Размер кристаллитов для этого образца, оцененный из соотношений  $S_D/S_G$ , составляет около 166 Å, а наименьший размер кристаллитов (79 Å) наблюдается в наиболее дефектном образце GR-19.

В работе [13] при исследовании чешуек графена, отслоенных от монокристаллического графита и помещенных на подложку SiO<sub>2</sub>, с уменьшением толщины графена (количества атомных слоев) наблюдалось низкочастотное смещение положения линии *2D*. При этом существенное смещение этой линии наблюдается для пленок графена с толщиной  $\leq 5$  атомных слоев. Так, для однослойного графена пик *2D* сдвинут относительно пика *2D* объемного графита примерно на 50 cm<sup>-1</sup>.

В отличие от графеновых пленок, полученных методом „отслаивания“ графита, положение линий *2D* (так же как и линий *G* и *D*) в наших пленках (рис. 7 и таблица) смещено в высокочастотную область. Аналогичные результаты были получены в работах [11,15,16] при исследовании структур графен/SiC. В работе [16] подобный сдвиг объясняется механическими напряжениями, возникающими из-за рассогласования параметров решетки SiC и графена. Таким образом, исследуемые нами пленки могут быть деформированными. Оценку толщины графенового слоя можно проводить по смещению частоты

линии *G* [10]. Согласно данным [10], частота изменяется от 1581 (объемный графит) до 1590 cm<sup>-1</sup> (однослойный графен). Однако такая оценка в нашем случае оказывается затруднительной ввиду наличия в слоях напряжений, из-за которых линия *G* графенового слоя сдвинута в высокочастотную сторону и этот сдвиг соизмерим с влиянием толщины слоя. В работе [10] также показано, что для оценки толщины пленки графена может быть использовано соотношение интенсивностей  $I_G/I_{2D}$ . В таблице приведены результаты расчета толщин пленок графена для исследованных образцов. Наименьшую толщину (12 монослоев) имеет образец GR-32a.

Существует еще один подход для оценки толщины графенового слоя. Так как слои графена являются тонкими, в рамановских спектрах структур графен/SiC кроме линий, относящихся к слою графена, наблюдаются линии подложки SiC (на рисунке они не показаны). В работе [12] предложен метод оценки толщины слоев графена исходя из соотношения интенсивности фоновой линии от подложки в структуре графен/SiC ( $I_S$ ) к интенсивности линии от SiC ( $I_{\text{SiC}}$ ) без наращенного слоя графена:  $I_S/I_{\text{SiC}} = e^{-2\alpha t}$ , где  $\alpha \sim 0.02$  — коэффициент поглощения света одним графеновым слоем,  $t$  — число графеновых слоев. В таблице представлены соотношения рамановских линий  $I_S/I_{\text{SiC}}$  и результаты расчета толщин графеновых пленок. Как видно из таблицы, согласно [12], толщины полученных нами пленок составляют от 2 до 20 монослоев.

## 4. Заключение

Показано, что с использованием технологии сублимационной эпитаксии возможно формирование мультиграфеновых пленок на поверхности SiC. Проведенные измерения показывают, что пленки, сформированные на углеродной грани SiC, обладают лучшим структурным совершенством, чем сформированные на кремниевой грани. Данные пленки состоят из поликристаллических чешуек графена с размерами одного монокристаллического зерна порядка 15–50 nm. Толщина наиболее тонких пленок, по-видимому, не превосходит 2–3 монокристаллического слоя. Получение графеновых пленок на поверхности полуизолирующих пластин SiC дает возможность проведения измерений транспортных свойств носителей заряда в графене, полученном по данной технологии.

## Список литературы

- [1] J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 323 202 (2008).
- [2] С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. *УФН* **178**, 776 (2008).
- [3] G. Liang, N. Neophyttou, M.S. Lundstrom, D.E. Nikonov. *J. Appl. Phys.* **102**, 054 307 (2007).
- [4] А.А. Лебедев, И.С. Конусова, А.А. Лаврентьев, С.П. Лебедев, И.В. Макаренко, В.Н. Петров, А.Н. Титков. *ФТТ* **51**, 783 (2009).
- [5] N.S. Savkina, A.A. Lebedev, D.V. Davydov, A.M. Strel'chuk, A.S. Tregubova, C. Raynaud, J.-P. Chante, M.-L. Locatelli, D. Planson, J. Milan, P. Godignon, F.J. Campos, N. Mestres, J. Pascual, G. Brezeanu, M. Badila. *Mat. Sci. Eng. B* **77**, 50 (2000).
- [6] R.J. Nemanich, S.A. Solin. *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [7] R.P. Vidano. *Solid State Commun.* **39**, 341 (1981).
- [8] А.Н. Образцов, Е.А. Образцова, А.А. Золотухин, А.В. Тюрнин. *ЖЭТФ* **133**, 654 (2008).
- [9] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (2008).
- [10] A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood. *Bull. Mat. Sci.* **31**, 579 (2008).
- [11] N. Camara, G. Rius, J.-R. Huntzinger, A. Tiberj, N. Mestres, P. Godignon, J. Camassel. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123 503 (2008).
- [12] S. Shivaraman, M.V.S. Chandrashekar, J.J. Boeckl, M.G. Spencer. *J. Electr. Mater.* **38**, 725 (2009).
- [13] A.C. Ferrari. *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [14] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276 (2007).
- [15] J. Röhrl, M. Hundhausen, K.V. Emtsev, Th. Seyller, R. Graupner, L. Ley. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201 918 (2008).
- [16] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen. *Phys. Rev. B* **77**, 115 416 (2008).