

Формирование нанокремнистых пленок на поверхности SiC методом сублимации в вакууме

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 22 июля 2008 г.)

Показано возможность формирования нанокремнистых пленок на поверхности SiC с использованием технологии и оборудования для сублимационной эпитаксии карбида кремния. Определен температурный диапазон, в котором формируются нанокремнистые пленки толщиной 4–5 постоянных решетки. Обнаружено наличие в пленках двумерных кристаллов графита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-02-00636а и проекта 3-38 программы „Квантовые наноструктуры“ Президиума РАН.

PACS: 68.65.k, 68.47.Fg

В последние годы усилился интерес к получению и исследованию планарных нанокремнистых слоев (графена). Графен (англ. graphene) — двумерный кристалл, состоящий из одного (или нескольких) слоев атомов углерода, соединенных посредством sp^2 -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку.

Основным достоинством графена является высокая подвижность носителей тока ($\sim 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) при комнатной температуре. Поэтому этот материал рассматривается как будущая основа нанoeлектроники и возможная замена кремния в интегральных микросхемах [1]. Кроме того, графен может быть использован для создания газовых сенсоров и в водородной энергетике.

Существует несколько способов получения данного материала: механическое отшелушивание монослоя графита [2], плазмохимическое осаждение из газовой фазы [3], термическое разложение (термодеструкция) поверхности SiC [4–8] и др. Достоинством метода термодеструкции карбида кремния является низкая себестоимость и возможность получения однородных нанокремнистых пленок большой площади на основе как проводящих, так и полупроводящих подложек. О возможности получения кремнистых пленок на поверхности SiC при его термическом разложении известно достаточно давно (см., например, [9]). Эта возможность связана с большей величиной давления паров кремния по сравнению с углеродом. Поэтому при нагреве кремний улетучивается, что вызывает обогащение поверхности SiC углеродом. Длительный нагрев карбида кремния при температуре $> 1200^\circ\text{C}$ приводит к формированию на его поверхности пленки углерода, т.е. к так называемой „графитизации“ SiC. Таким образом, задача формирования графена на поверхности SiC сводится к нахождению технологических параметров процесса термодеструкции, при которых толщина пленки углерода составляет несколько атомных слоев.

Задачей настоящей работы было исследование возможности применения технологии сублимационной эпитаксии SiC в вакууме для получения нанокремнистых пленок на поверхности карбида кремния.

Метод сублимационной эпитаксии длительное время используется для получения эпитаксиальных слоев карбида кремния с заданными параметрами [10,11]. Данная технология основана на испарении вещества источника, находящегося в более горячем месте реактора, и осаждении на монокристаллическую подложку, находящуюся в более холодном месте. Процесс эпитаксии происходит при температурах $\sim 1900^\circ\text{C}$. В качестве источника используется спек поликристаллического SiC и кремния. Процесс эпитаксии обычно состоит из двух стадий.

1) Полирующее сублимационное травление. При данном режиме источник находится в реакторе при меньшей температуре, чем подложка, что приводит к частичному испарению подложки и формированию на ней вицинальной поверхности.

2) Собственно эпитаксия. При этом режиме градиент температуры в реакторе меняется на обратный, и испаряющиеся из источника атомы осаждаются на поверхности подложки, формируя монокристаллический эпитаксиальный слой.

Известно, что для получения эпитаксиального слоя с высоким структурным совершенством желательно, чтобы подложка имела вицинальную поверхность — т.е. представляла собой атомарно-гладкие террасы-ступени с высотой, равной постоянной решетки данного материала [12]. Поверхность коммерчески выпускаемых подложек SiC имеет довольно грубый рельеф с наличием шероховатостей и нанопарапин с перепадом высот в диапазоне 5–15 nm, что является следствием полировки подложек алмазными пастами (рис. 1, а).

Для улучшения структуры поверхности перед эпитаксией используются различные методы травления. При формировании графеновых пленок также использова-

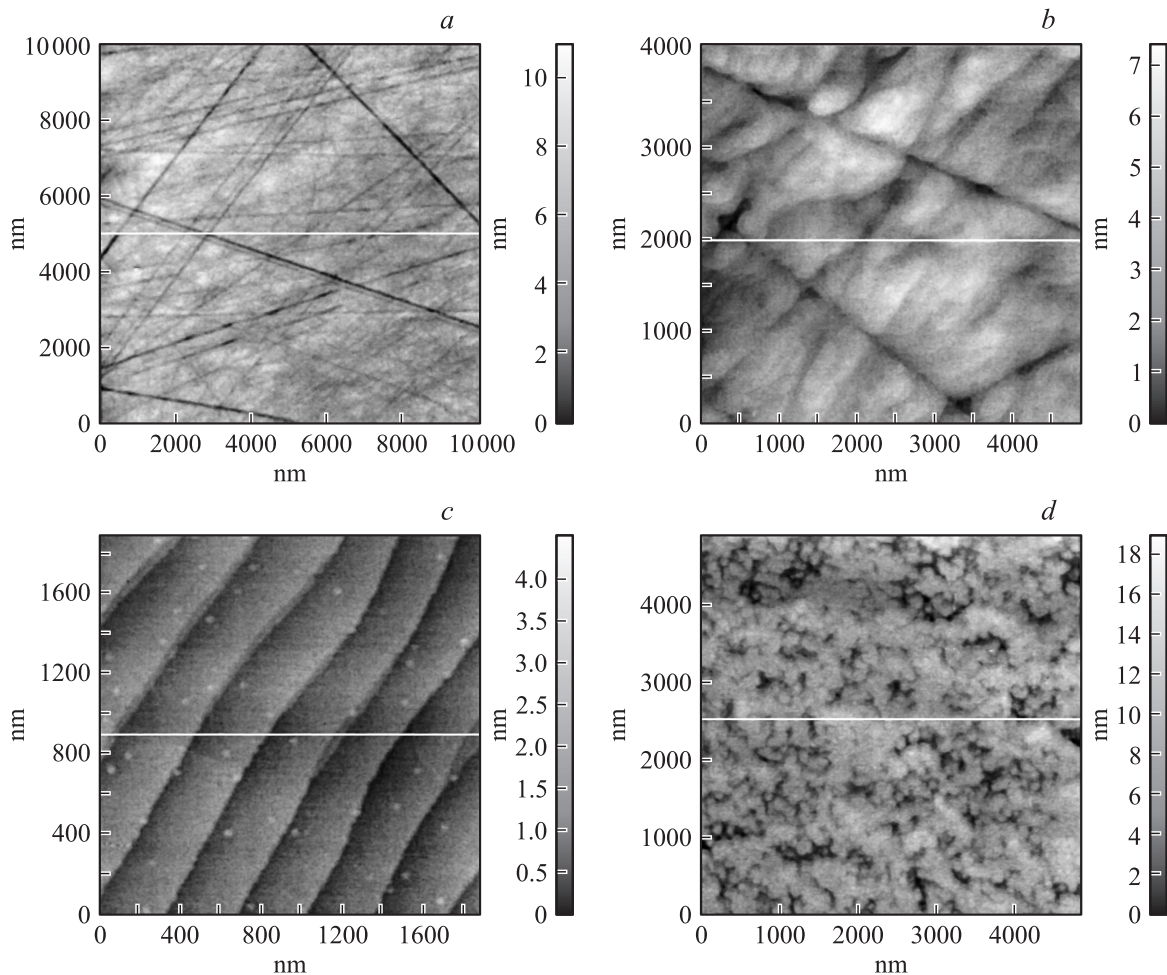


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности подложки SiC до (a) и после отжига при различных температурах (b–d). $T^{\circ}\text{C}$: b — 1200, c — 1300, d — 1400.

лись либо предварительный отжиг подложки в парах кремния [4,5], либо травление в водороде [6–8]. Как отмечалось выше, в случае сублимационной эпитаксии для предварительной обработки поверхности подложки применяется полирующее сублимационное травление.

В ходе выполнения настоящих исследований использовались установка для сублимационной эпитаксии и технологическая оснастка, применяемая для процессов эпитаксии. Единственным отличием было удаление из ростовой ячейки источника роста. Таким образом, в течение всего технологического процесса подложка SiC находилась в режиме сублимационного травления.

Для исследования процесса термического разложения поверхности карбида кремния применялись различные температурные режимы, различающиеся конечной температурой и временем отжига. После проведения процессов отжига поверхность образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для проведения экспериментов использовалась коммерческая планарная подложка SiC политипа 6H с ориентацией (0001) Si и концентрацией нескомпенсированных доноров $\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, изготовленная фирмой

CREE (США). Подложка SiC диаметром $\sim 5\text{ cm}$ была разрезана на равные образцы площадью 1 cm^2 . Перед проведением эксперимента подложки отмывались стандартным методом в деионизованной воде и органических растворителях.

На первом этапе с целью удаления с поверхности подложки „естественного“ оксида кремния, который возникает, если подложка карбида кремния находилась на воздухе, образец отжигался в течение 2 h. Температура отжига составляла 900°C , а вакуум $\sim 10^{-5}\text{ mm Hg}$. Температура образца увеличивалась до 1200°C , и после этого производился постепенный подъем температуры до 1300, а затем и до 1400°C . При всех трех температурах исследовалось влияние времени отжига (5, 10, 15, 20 min) на процесс термодеструкции карбида кремния.

Было обнаружено, что при температуре отжига $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ наблюдались постепенное „расплывание“ отдельных царапин и образование на их склонах системы террас (рис. 1, b). Постепенное увеличение времени отжига t (5, 10, 15, 20 min) при данной температуре оказывало незначительное влияние на степень размывания царапин.

Толщина полученных углеродных пленок на поверхности SiC в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °C	Толщина пленки, Å	Количество атомных слоев углерода
1200	~ 0	~ 0
1350	~ 15	4–5
1400	20–40	7–12
1500	> 40	> 12
1900	> 150	> 45

Увеличение температуры до 1300°C приводило к формированию на поверхности подложки атомарно-гладких террас, разделенных ступенями (рис. 1, *c*). Латеральное расстояние между ступенями (ширина террас) составляло величину порядка 200–300 nm. Высота ступеней составляла 1.5 nm, что равно высоте элементарной ячейки карбида кремния политипа 6H в направлении [0001] (см. подробнее [13]).

Повышение температуры отжига > 1300°C привело к дальнейшему изменению поверхностной структуры SiC (рис. 1, *d*). Очевидно, оно было связано с сублимацией атомов кремния с поверхности и образованием углеродной пленки на подложке.

Химический состав полученной пленки был исследован методом Оже-спектроскопии (рис. 2). На этом рисунке представлены Оже-спектры исходной подложки карбида кремния (кривая *a*), а также подложки SiC, отожженной при температуре 1900°C, с видимыми невооруженным глазом признаками графитизации на поверхности (кривая *b*).

На Оже-спектре исходной подложки помимо пика кремния (Si) и углерода (C) виден пик кислорода (O). Этот пик свидетельствует о наличии на поверхности „естественного“ оксидного слоя, который всегда образуется на поверхности SiC после пребывания на воздухе.

Оже-спектр образца, отожженного до 1400°C, представлен на рис. 2 (кривая *c*). Как видно из рисунка, на спектре полностью отсутствует сигнал от атомов кремния. Данный факт свидетельствует о том, что на поверхности подложки SiC формировалась пленка углерода. На то, что на поверхности SiC имеется тонкий слой углерода, указывает и то обстоятельство, что на поверхности образца, несмотря на пребывание на воздухе, не сформировался „естественный“ окисный слой, так как сигнал от кислорода на спектре отсутствует.

Помимо химического состава поверхности с помощью Оже-спектрометрии оценивалась также толщина пленки углерода, сформированной на подложке SiC. Для этого находилось отношение сигналов углерода к кремнию в зависимости от толщины пленки. Толщина определялась из величин свободных пробегов электронов с различными энергиями. Результаты расчетов представлены в таблице, в которой также приведено количество атомных слоев углерода в данной пленке с учетом того, что толщина одного монослоя атомов углерода в графите составляет 3.35 Å [11].

Структура полученных углеродных пленок исследовалась с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (RHEED).

На рис. 3 представлены электронограммы, полученные в азимуте [1100] для SiC от исходной поверхности (*a*) и после отжига (*b*). Анализ электронограмм показал появление после отжига рефлексов типа (10) от двумерной гексагональной решетки графита и заметное ослабление интенсивности рефлексов от SiC.

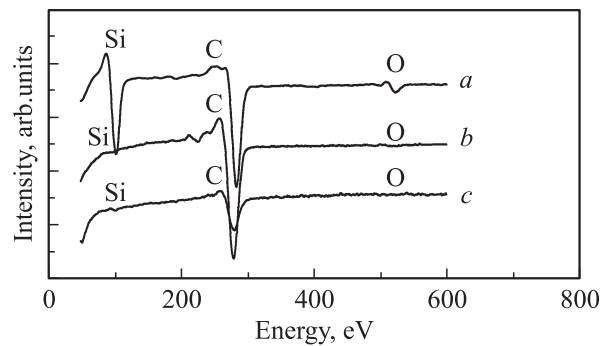


Рис. 2. Оже-спектры исследованных образцов. *a* — исходная подложка; *b* — подложка с графитизированной поверхностью (температура отжига 1900°C); *c* — образец, отожженный при температуре 1400°C.

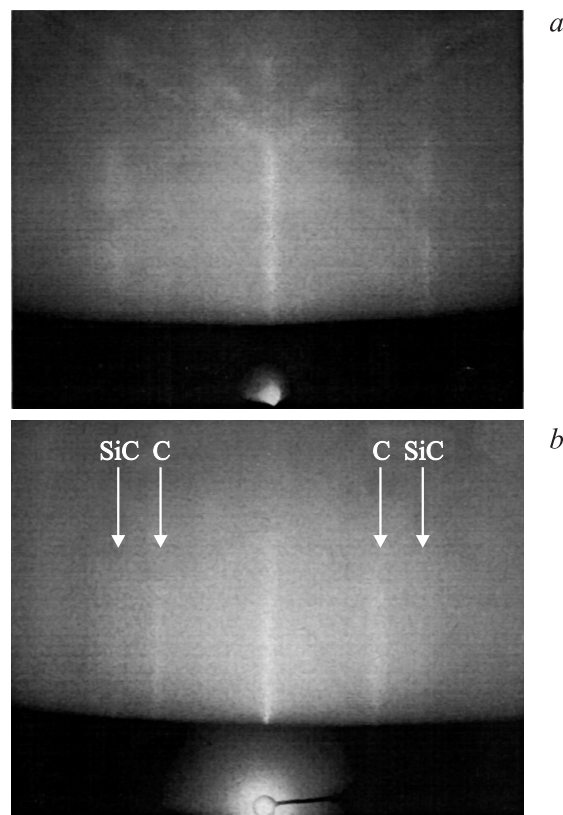


Рис. 3. Электронограмма на отражение от поверхности (0001) 6H-SiC. *a* — до отжига, *b* — после отжига. Направление электронного луча параллельно [1100] в монокристалле SiC. Энергия падающего электронного пучка $E = 50 \text{ keV}$.

Кроме того, съемка электронограмм проводилась с отклонением направления луча от кристаллографических направлений с низкими индексами. В этих случаях на электронограммах иногда возникали трансмиссионные рефлексы от слегка выступающих над поверхностью микрокристаллитов. Наблюдались рефлексы, отвечающие отражениям (100) и (110) графита, и отсутствовали отражения с hkl , когда l отлично от 0, что является подтверждением двумерного характера структуры графита.

Таким образом, в работе была показана возможность формирования наноуглеродных слоев на поверхности SiC методом сублимации в открытой системе. При этом не требовалось дополнительного травления образцов в водороде или парах кремния, что значительно упрощает процесс получения пленок. Толщина получаемой пленки зависела от температуры отжига образца. Согласно данным RHEED, пленка содержала двумерные кристаллы графита. Эти данные позволяют сделать вывод, что оптимальным температурным диапазоном для формирования графена на поверхности SiC является диапазон 1300–1400°C. Электрические характеристики полученных образцов будут представлены в следующей работе.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] J.J. Wang, M.Y. Zhu, R.A. Outlaw, X. Zhao, D.M. Manos, B.C. Holloway, V.P. Mammanna. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1265 (2004).
- [4] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2172 (2006).
- [5] K.V. Emtsev, Th. Seyller, F. Speck, L. Ley, P. Stojanov, J.D. Riley, R.G.C. Leckey. *Mater. Sci. Forum* **556/557**, 525 (2007).
- [6] J. Hass, C.A. Jeffrey, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Song, C. Berger, W.A. de Heer, P.N. First, E.H. Conrad. *Cond-mat/0604206* (2006).
- [7] Gong Gu, Shu Nie, R.M. Feenstra, R.P. Devaty, W.J. Choyke, W.K. Chan, M.G. Kane. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 253 507 (2007).
- [8] J. Kedzierski, Pei-Lan Hsu, P. Wyatt, C. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W. de Heer. <http://arxiv.org/abs/0801.2744>.
- [9] D.V. Badami. *Carbon* **3**, 53 (1965).
- [10] 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).
- [11] N. Camara, A.A. Lebedev, V.V. Zelenin, P.L. Abramov, A.V. Kirillov, L.P. Romanov, N.S. Boltovets, V.A. Krivutsa, A. Thuair, E. Bano, K. Zekentes. *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 025 016 (2008).
- [12] И.Л. Алейнер, Р.А. Сурис. *ФТТ* **34**, 1522 (1992).
- [13] М.С. Дунаевский, И.В. Макаренко, В.Н. Петров, А.А. Лебедев, С.П. Лебедев, А.Н. Титков. *Письма в ЖТФ* **35**, 1, 98 (2009).