

08

Исследование влияния водородного травления поверхности SiC на последующий процесс формирования пленок графена

© С.П. Лебедев,¹ И.С. Бараш,¹ И.А. Елисеев,¹ П.А. Деметьев,¹ А.А. Лебедев,^{1,2} П.В. Булат³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lebedev.sergey@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 мая 2019 г.

В окончательной редакции 25 мая 2019 г.

Принято к публикации 10 июня 2019 г.

Изучено влияние температуры и длительности травления поверхности 4H-SiC (0001) в водороде на структурное совершенство пленок графена, выращиваемых методом термодеструкции. Определено несколько технологических режимов, позволяющих осуществлять травление подложки без изменения стехиометрического состава поверхности. Продемонстрировано, что предостовое травление в водороде при $T = 1600^\circ\text{C}$ и длительности 1 min позволяет получать более однородный и структурно-совершенный графен, чем травление при $T = 1300^\circ\text{C}$ и длительности 30 min.

Ключевые слова: графен, карбид кремния, спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48495.217-19

Введение

Известно, что термодеструкция поверхности монокристаллического карбида кремния (SiC) в среде аргона является одной из наиболее перспективных технологий получения пленок графена большой площади и высокого структурного совершенства [1]. При этом качество получаемого графена сильно зависит не только от структурного совершенства материала подложки, но и от качества обработки поверхности. Для подготовки поверхности современных коммерческих подложек SiC применяется технология химико-механической полировки (ХМП) [2]. Данная технология представляет собой комбинацию химических и механических способов обработки поверхности подложки. ХМП позволяет получать более гладкую поверхность подложки чем обычная механическая полировка, однако даже после такой обработки на поверхности подложки остается нарушенный слой с повышенным количеством структурных дефектов. Данный нарушенный слой имеет меньшую устойчивость к высокотемпературному нагреву, чем подложка с нормальной структурой, что в свою очередь может привести к неконтролируемой сублимации компонентов SiC с поверхности подложки и образованию неоднородной по толщине и структурному совершенству графеновой пленки.

Одним из возможных методов дополнительной обработки поверхности коммерческих подложек SiC является травление в атмосфере водорода при высоких температурах [3]. Такая обработка позволяет удалить

структурные дефекты, оставшиеся после механической обработки и получить поверхность, структурированную регулярными атомно-гладкими ступенями [4,5]. Было показано, что таким образом можно обрабатывать поверхность различных политипов SiC [6]. В то же время отмечалось, что длительное травление в водороде поверхности SiC подложки приводит к увеличению плотности структурных дефектов в эпитаксиальном слое, выращенном на основе данной подложки [7].

Для качественной подготовки поверхности коммерческих подложек карбида кремния при помощи водородного травления необходимо подобрать комбинацию технологических условий, позволяющих удалить нарушенный приповерхностный слой и получить качественную поверхность подложки без изменения стехиометрии SiC. Целью настоящей работы был поиск оптимального режима травления поверхности SiC в атмосфере водорода и исследование влияния данного травления на структурное совершенство выращиваемой на этой поверхности пленки графена.

1. Эксперимент

В качестве подложки применялись высокоомные коммерческие пластины 4H-SiC. Для проведения исследований по травлению в атмосфере водорода и последующему росту графена была выбрана поверхность с ориентацией (0001) (Si-грань) подложки SiC, поскольку

на данной поверхности формируется более равномерная и качественная пленка графена [8].

Для травления поверхности подложки применялась газовая смесь, содержащая аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%). Как известно, аргон является инертным газом, поэтому он не принимает участия в химических процессах, возникающих на поверхности подложки при ее нагреве. Выбор газовой смеси с низким процентом содержания водорода обусловлен соображениями безопасности при проведении экспериментов с нагревом элементов технологической установки до высоких температур во взрывоопасной среде.

Для определения оптимальных технологических условий травления в водороде осуществлялось варьирование основных технологических параметров: температура травления изменялась от 1300 до 1600°C, время травления — от 1 до 30 min. Давление газовой смеси в ростовой камере (760 Torr) во всех процессах оставалось одинаковым.

Определение степени влияния предростового травления поверхности подложки в водороде на структурное совершенство и однородность выращиваемого графена осуществлялось путем сравнения результатов роста на исходной подложке и на подложке после травления при различных условиях. Рост графена во всех случаях производился при одинаковых технологических параметрах: температура роста — $1750 \pm 20^\circ\text{C}$, время роста от 5 min, давление аргона в камере 730 ± 10 Torr.

Для контроля состояния поверхности подложки SiC после травления и после роста графена применялись современные методики характеристики микро- и нано-объектов: атомно-силовая микроскопия (АСМ), Кельвинзондовая микроскопия (КЗМ) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Метод АСМ применялся для получения карт топографии поверхности. При помощи метода КЗМ определялось распределение поверхностного потенциала образцов. Исследования данными методиками производились с помощью сканирующего зондового микроскопа NtegraAURA (NT-MDT) в атмосферных условиях. Поле сканирования составляло $10 \times 10 \mu\text{m}$. Метод КРС использовался для определения структурного состава поверхности подложки. Измерения методом спектроскопии КРС проводились при комнатной температуре в геометрии „обратного рассеяния“ на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным оптическим микроскопом, который позволяет получать информацию из области графеновой пленки $\sim 1 \mu\text{m}$. При измерениях использовалась длина волны возбуждающего излучения 532 nm; мощность лазерного излучения на образце составляла $\sim 4.0 \text{ mW}$ в пятне диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$. Наряду с локальной диагностикой, исследовались площади образцов размером $10 \times 10 \mu\text{m}$ с последующим построением карт КРС различных параметров спектральных линий.

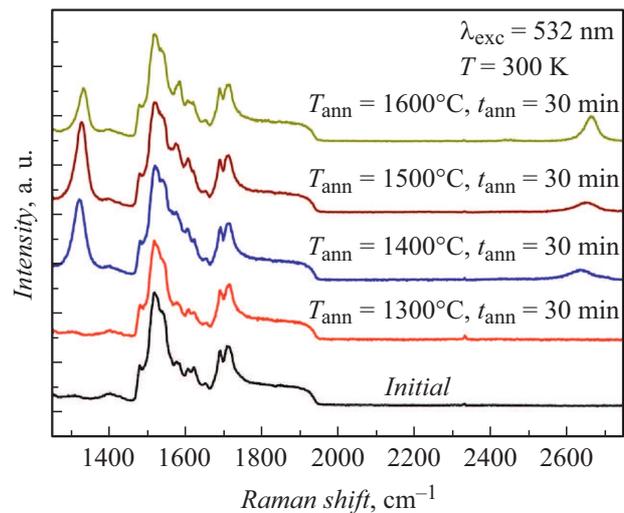


Рис. 1. Спектры КРС, полученные на поверхности подложки SiC после ее травления в водороде при различных температурах.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлен ряд спектров КРС в интервале частот от 1300 до 2800 cm^{-1} , полученных на исходной поверхности SiC подложки и на поверхности образцов, подвергшихся травлению при различных температурах в газовой смеси, содержащей водород. На спектре КРС, полученном на исходной подложке, видны широкие полосы, соответствующие спектру второго порядка подложки SiC. Спектр КРС образца, отожженного при температуре 1300°C в течение 30 min, полностью соответствует спектру исходной подложки, что свидетельствует о сохранившейся на поверхности структуре карбида кремния без изменения стехиометрии. При температуре травления 1400°C и выше в спектрах появляются дополнительные пики, соответствующие линиям D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) и 2D ($\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$) в спектрах КРС графена и графита [9], указывающие на изменение стехиометрии поверхности подложки и начало ее графитизации.

Травление поверхности SiC в среде водорода осуществляется за счет протекания трех процессов на поверхности подложки: диссоциация кристаллической структуры SiC на компоненты Si_2C , SiC_2 , SiC, Si в газообразном состоянии, C в твердом состоянии и др.), испарение газообразных компонентов SiC с поверхности подложки и протекание химических реакций между водородом и углеродом, оставшимся на поверхности подложки. Подробное описание процесса травления представлено в работе [3]. Как показывает рис. 1, интенсивность протекания процесса диссоциации при температурах выше 1400°C превышает интенсивность химического взаимодействия между водородом и

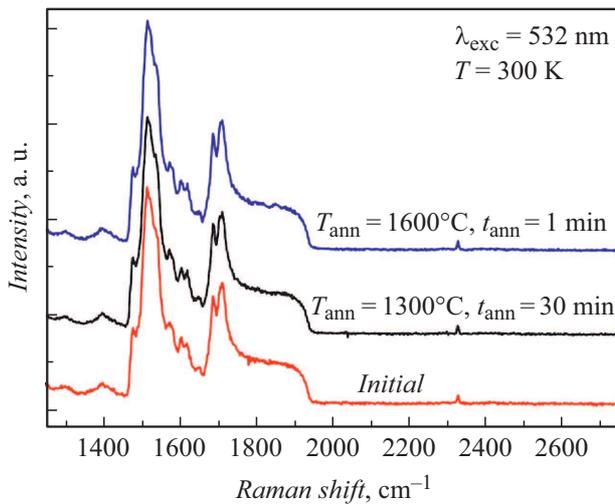


Рис. 2. Спектры КРС образцов без изменения стехиометрии поверхности SiC, полученных путем травления в водороде при различных технологических параметрах.

углеродом из-за низкого процента содержания водорода в газовой смеси.

Поскольку увеличение процентного содержания водорода в газовой смеси нежелательно из соображения безопасности проведения технологического процесса, то единственным вариантом получения чистой SiC поверхности после травления при высоких температурах остается уменьшение длительности травления. Экспериментальным путем было установлено, что при температуре травления 1600°C сохранение исходной структуры SiC возможно только при длительности травления не более 1 min. На рис. 2 представлены спектры КРС, подтверждающие возможность травления подложек карбида кремния без изменения стехиометрии поверхности при различных технологических параметрах.

На рис. 3 представлены карты топографии поверхности в области сканирования $10 \times 10 \mu\text{m}$, полученные на исходной подложке SiC и на образцах после травления в водороде при различных технологических режимах. Поверхность исходной подложки после ХМП представляет собой достаточно гладкую равномерную поверхность, величина средней шероховатости поверхности RMS (root mean square) которой составляет 0.5 nm. В процессе травления подложки в водороде при температуре 1300°C в течение 30 min ее поверхность преобразуется в набор атомно-гладких террас шириной $\sim 500 \text{ nm}$, разделенных ступенями высотой 0.5 nm, RMS такой структуры составляет 0.25 nm. Увеличение температуры травления приводит к формированию более широких террас величиной 2–4 μm , высота ступени в таком случае составляет 4–8 nm, а RMS = 2.3 nm.

На рис. 4 представлены карты топографии поверхности в области сканирования $10 \times 10 \mu\text{m}$, полученные на графеновых пленках, выращенных на исходной подложке SiC, и на подложках после водородного травления при

различных технологических режимах. Во всех трех случаях поверхность подложки после роста представляет собой серию вытянутых террас, разделенных ступенями, однако ширина террас и высота ступеней сильно различаются. В случае использования исходной подложки для роста наблюдается формирование нерегулярной поверхности, покрытой набором неоднородных по форме террас с различной высотой ступенки между ними. Среднее значение шероховатости такой поверхности составляет 1.2 nm. Использование предостового водородного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$ и длительности травления = 30 min позволяет получить более регулярную поверхность с величиной RMS = 1 nm. Однако на поверхности некоторых террас наблюдаются небольшие участки, отличающиеся по высоте от остальной области террасы (имеют более светлый контраст), что свидетельствует о неоднородном процессе диссоциации структуры SiC на отдельных участках террасы. Увеличение температуры предостового травления до $T = 1600^\circ\text{C}$ и уменьшение длительности травления до 1 min позволяет добиться формирования в процессе роста набора регулярных террас с небольшим разбросом по ширине $\sim 200\text{--}400 \text{ nm}$ и RMS = 0.5 nm. Различие в морфологии поверхности после водородного травления и после роста графена обусловлено тем, что для роста используется более высокая температура, при которой может происходить перегруппировка ступеней на поверхности подложки.

В работе [10] описана методика определения толщины графеновой пленки с использованием КЗМ, которая заключается в построении карты распределения потенциала поверхности графеновой пленки. Согласно работе [11], в зависимости от количества графеновых слоев, сформировавшихся в процессе роста, будет меняться поверхностный потенциал графеновой пленки на определенном участке. Например, величина поверхностного потенциала двуслойного графена на 120–140 mV выше, чем монослойного. Если за нулевой потенциал принять потенциал монослойного графена, то области с более толстым слоем на карте распределения потенциала будут иметь более светлый контраст. На рис. 5 представлены карты распределения поверхностного потенциала, полученные на графеновых пленках, выращенных на исходной подложке SiC и на подложках после водородного травления при различных технологических режимах. Анализ карты на рис. 5, а показывает, что при использовании исходной подложки для роста образуется пленка, которая по площади поверхности более чем на 50% состоит из двуслойного графена. При этом форма границ между однослойным и двуслойным графеном совпадает с формой некоторых террас на рис. 3, а. Использование предварительного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$ позволяет снизить количество вставок двуслойного графена до 20–25%. Предварительное травление подложки в водороде при $T = 1600^\circ\text{C}$ длительностью 1 min позволяет получить однородную по потенциалу пленку с небольшим процентом включений (5–10%) двуслойного графена.

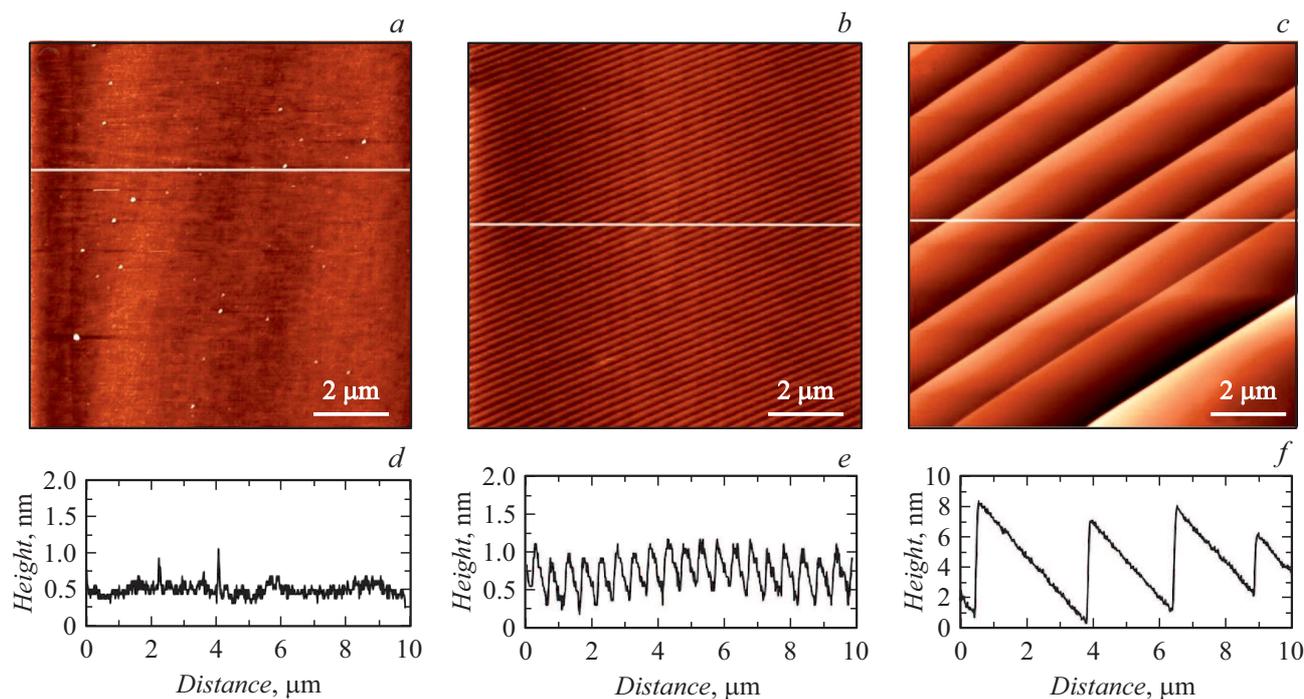


Рис. 3. Топография поверхности исходной подложки (a) и ее профиль, полученный вдоль пунктирной линии (b). Топография поверхности после травления в водороде при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$ (c) и ее профиль (d). Топография поверхности после травления в водороде при $T = 1600^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ min}$ (e), и ее профиль (f).

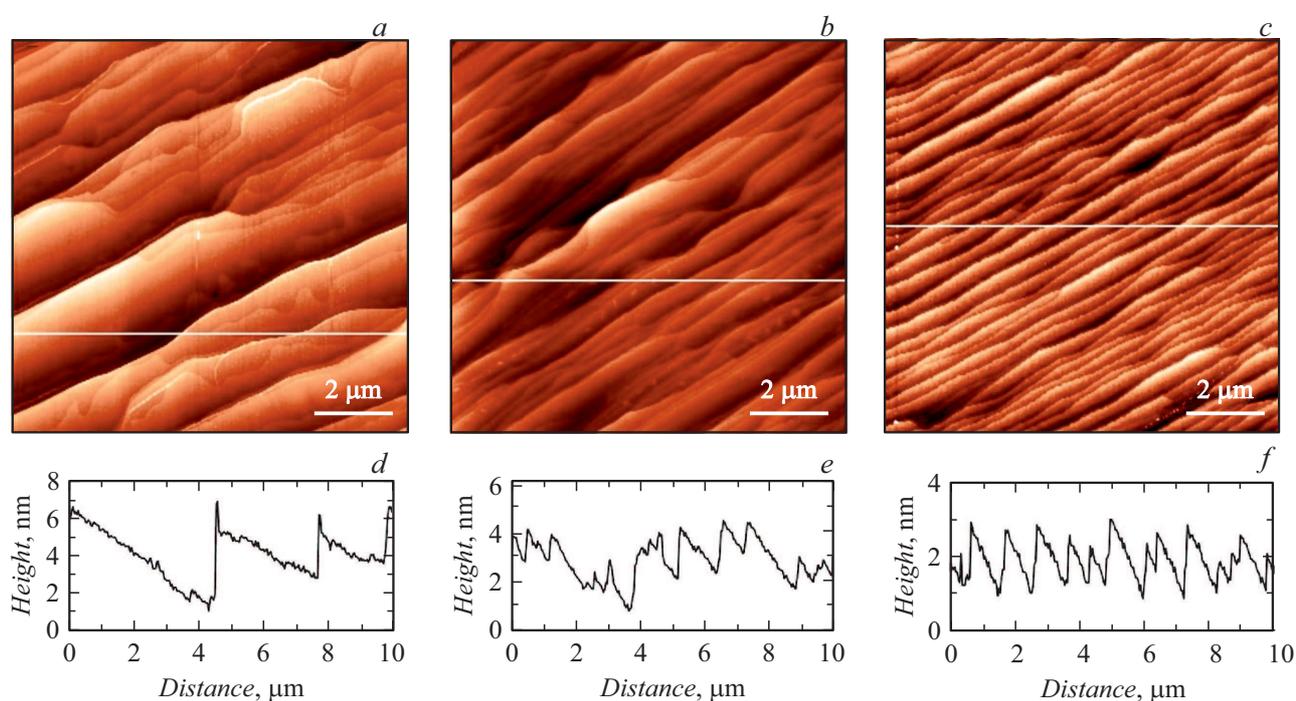


Рис. 4. Топография поверхности подложки после роста графена: a — на исходной подложке, d — соответствующий профиль; b — на подложке после водородного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, e — ее профиль; c — на подложке после водородного травления при $T = 1600^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ min}$, f — ее профиль.

Все три образца, результаты исследования которых методами АСМ и КЗМ представлены выше, были также исследованы методом спектроскопии КРС. Массивы

спектров, измеренные на этих образцах на площади $10 \times 10 \mu\text{m}$ с шагом в $1 \mu\text{m}$, представлены на рис. 6. В спектрах КРС всех трех образцов наблюдаются осо-

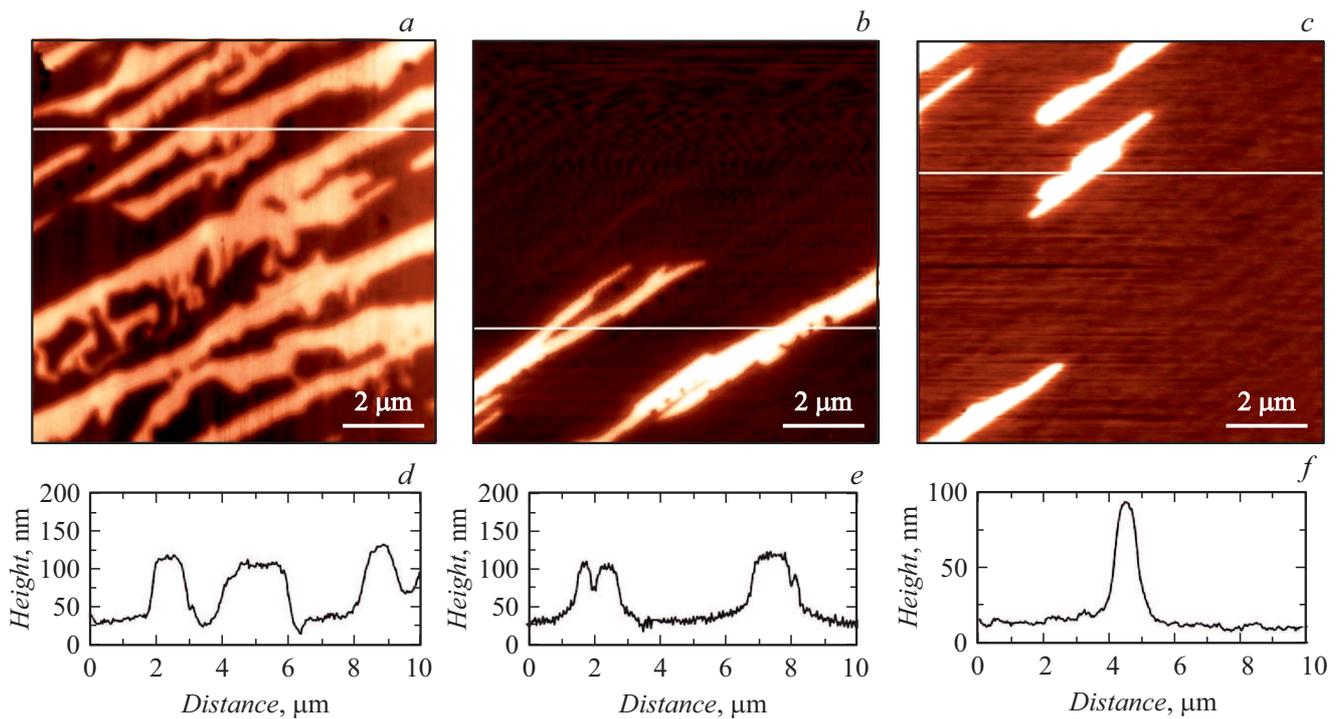


Рис. 5. Карта распределения поверхностного потенциала подложки после роста графена: *a* — на исходной подложке, *d* — соответствующий профиль; *b* — на подложке после водородного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, *e* — ее профиль; *c* — на подложке после водородного травления при $T = 1600^\circ\text{C}$, $t = 1$ min, *f* — ее профиль.

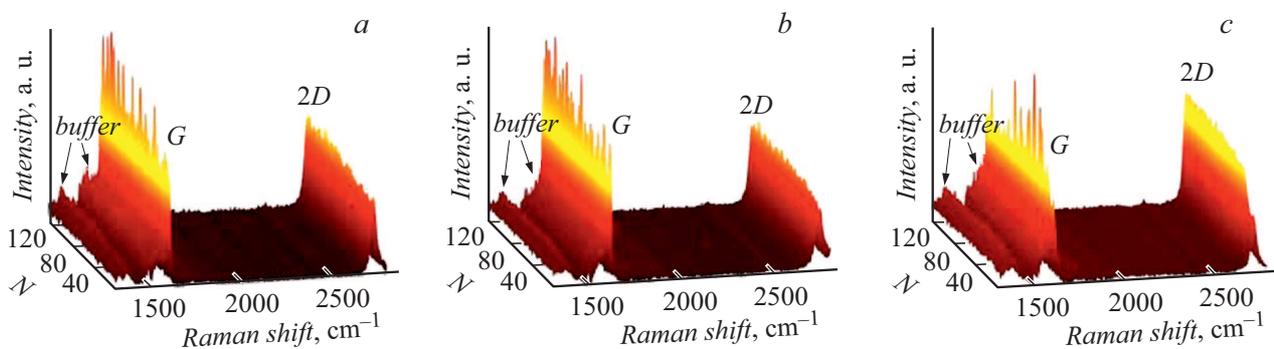


Рис. 6. Массив спектров КРС образцов графена, выращенных на исходной подложке (*a*), на подложке после водородного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 30$ min (*b*), и на подложке после водородного травления при $T = 1600^\circ\text{C}$, $t = 1$ min (*c*).

бенности, характерные для графена, выращенного на Si-границе SiC: линии G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), $2D$ ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), а также широкие полосы в области $1300\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, соответствующие буферному слою между графеном и SiC [12]. На относительно небольшое количество дефектов во всех трех образцах указывает тот факт, что линию D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) во всех массивах спектров невозможно выделить из-за ее малой интенсивности по сравнению с интенсивностью спектра буферного слоя. Тем не менее, как будет показано далее, результаты анализа полученных массивов спектров демонстрируют существенные различия между образцами, выращенными на подложках с различными условиями предостовой обработки.

Метод спектроскопии КРС позволяет определять толщину графеновой пленки путем анализа ширины и формы линии $2D$ в спектре графена. В случае монослойного графена линия $2D$ имеет симметричную форму и хорошо аппроксимируется контуром Лоренца, в то время как формирование второго слоя приводит к появлению в спектрах КРС уширенной линии $2D$ асимметричной формы [9]. На рис. 7, *a–c* представлены карты КРС полной ширины на половине высоты (FWHM) линии $2D$, полученные при обработке массивов спектров, измеренных на образцах графена, выращенного при различных условиях обработки подложки. На всех трех образцах в областях, где FWHM линии $2D$ составляла от 30

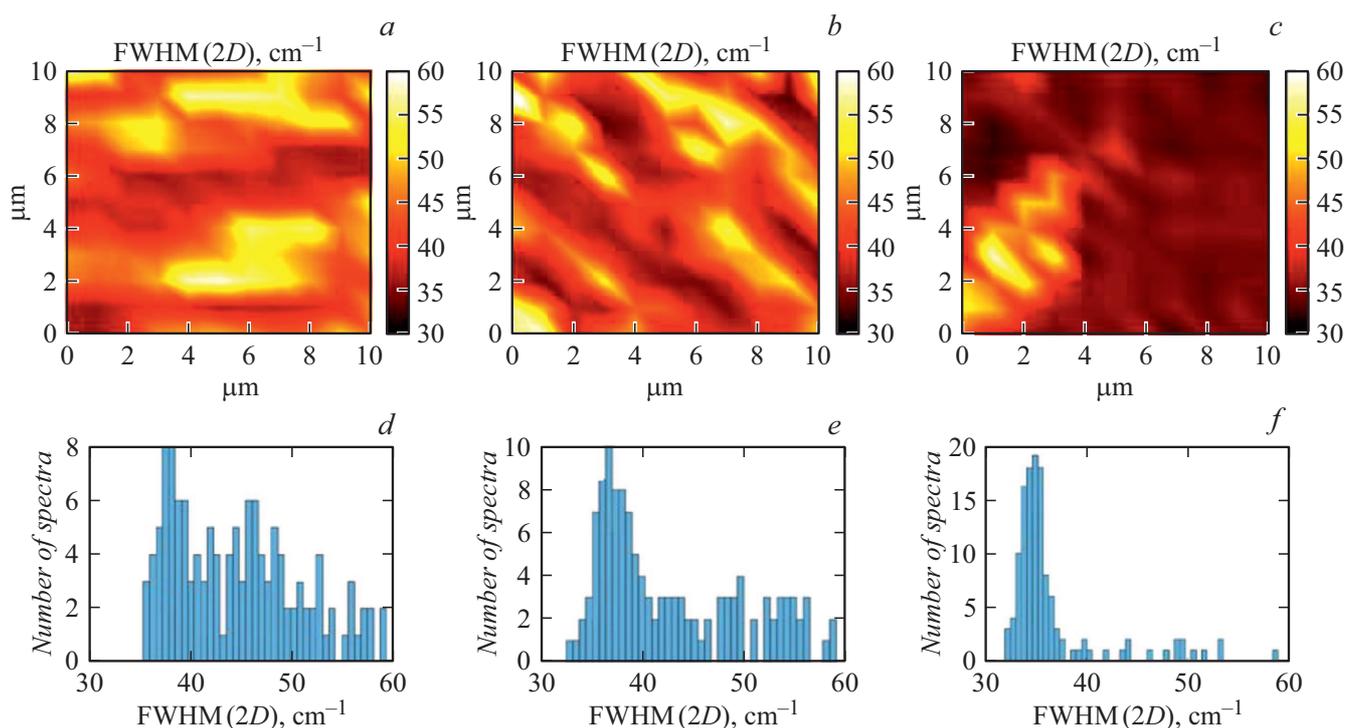


Рис. 7. Карты КРС FWHM линии 2D для образцов графена: *a* — на исходной подложке, *d* — соответствующая гистограмма; *b* — на подложке после водородного травления при $T = 1300^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ min}$; *e* — соответствующая гистограмма; *c* — на подложке после водородного травления при $T = 1600^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ min}$, *f* — соответствующая гистограмма.

до 42 cm^{-1} , ее форма была симметричной, что свидетельствует о наличии в этих областях монослойного графена. В областях, где FWHM была выше 42 cm^{-1} , наблюдалась асимметричная форма линии 2D, указывающая на наличие двуслойного графена.

Анализ гистограмм, представленных на рис.7, *d–f*, позволяет оценить долю двуслойного графена в исследуемых образцах. Для образца, выращенного на исходной подложке, доля двуслойного графена, согласно данным КРС, составила 55%. Предварительная обработка позволила снизить долю двуслойного графена: после травления в водороде при 1300°C в течение 30 min она составила 37%, а повышение температуры травления подложки до 1600°C и уменьшение длительности травления до 1 min уменьшило долю двуслойного графена до 10%.

Таким образом, согласно данным КРС, предостовая обработка подложки в водороде при температуре 1600°C в течение 1 min позволяет достичь наименьшей доли двуслойных включений в графеновых пленках. Данные КРС о процентном соотношении включений двуслойного графена для пленок, выращенных при разных параметрах предостовой обработки подложек, достаточно хорошо совпадают с оценочными данными КЗМ. Небольшие расхождения в оценке вызваны различным разрешением при сканировании поверхности у вышеуказанных методов.

Заключение

В работе представлены результаты исследования процесса травления поверхности монокристаллического карбида кремния в атмосфере водорода при различных технологических режимах, а также влияние данного травления на качество выращиваемого графена. Получены следующие основные результаты:

1. По итогам серии экспериментов по поиску технологических режимов травления поверхности монокристаллического карбида кремния в газовой смеси, содержащей аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%), определены несколько режимов, позволяющих осуществлять травление поверхности подложки без изменения стехиометрического состава поверхности. Возможность осуществления данного травления при различных технологических параметрах обусловлена уравниванием интенсивности процесса диссоциации структуры SiC при нагреве подложки с интенсивностью реакции водорода и атомов углерода на поверхности подложки.

2. Исследовано влияние процесса травления в водороде при различных технологических условиях на структурное совершенство и однородность графена, выращиваемого методом термодеструкции поверхности SiC. Обнаружено, что травление в водороде при $T = 1600^\circ\text{C}$ и длительности 1 min позволяет получать более однородные монослойные графеновые пленки с процентом

включений двуслойного графена на уровне 5–10%, чем травление при $T = 1300^\circ\text{C}$ и длительности 30 min. Очевидно, травление при $T = 1600^\circ\text{C}$ позволяет сформировать поверхность подложки с более совершенной кристаллической структурой, которая при последующем росте графена обеспечивает равномерную диссоциацию структуры SiC по площади поверхности с формированием равномерного монослойного покрытия подложки графеном.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.575.21.0148, уникальный номер проекта RFMEFI57517X0148).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yazdi G.R., Yakimov T., Yakimova R. // Crystals. 2016. Vol. 6. P. 53. DOI: 10.3390/cryst6050053
- [2] Zhou L., Audurier V., Pirouz P., Powell J.A. // J. Electrochem. Soc. 1997. 144. P. 161–163.
- [3] Kumagawa M., Kuwabara H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. Vol. 8. N 4. P. 421–428.
- [4] Dogan S., Johnstone D., Yun F., Sabuktagin S., Leach J., Baski A.A., Morkoc H., Li G., Ganguly B. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 9. P. 1547–1549. DOI: 10.1063/1.1786632
- [5] Sagar A., Lee C.D., Feenstra R.M., Inoki C.K., Kuan T.S. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. N 7. P. 4070–4074. DOI: 10.1063/1.1501749
- [6] Frewin Ch.L., Colleti C.C., Riedi Ch., Starke U., Sadow S. // Mater. Sci. Forum. 2009. Vol. 615–617. P. 589–592. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.589
- [7] Anzalone R., Piluso N., Salanitri M., Lorenti S., Arena G., Coffa S. // Mater. Sci. Forum. 2017. Vol. 897. P. 71–74. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.897.71
- [8] Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю., Смирнов А.Н., Левицкий В.С., Мынбаева М.Г., Кулагина М.М., Hähnlein B., Pezoldt J., Лебедев А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 18. С. 64–72. DOI: 10.21883/PJTF.2017.18.45035.16895 [Lebedev S.P., Eliseyev I.A., Davydov V.Y., Smirnov A.N., Levitskii V.S., Mynbaeva M.G., Kulagina M.M., Hähnlein B. Pezoldt J., Lebedev A.A. // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43. P. 849–852. DOI: 10.1134/S106378501709022]
- [9] Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S. and Geim A.K. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187401. DOI:10.1103/PhysRevLett.97.187401
- [10] Давыдов В.Ю., Усачёв Д.Ю., Лебедев С.П., Смирнов А.Н., Левицкий В.С., Елисеев И.А., Алексеев П.А., Дунаевский М.С., Вилков О.Ю., Рыбкин А.Г., Лебедев А.А. // ФТП. 2017. Т. 51. С. 1116–1124. DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44800.8559 [Davydov V.Y., Usachov D.Y., Lebedev S.P., Smirnov A.N., Levitskii V.S., Eliseyev I.A., Alekseev P.A., Dunaevskiy M.S., Vilkov O.Y., Rybkin A.G., Lebedev A.A. // Semiconductors. 2017. Vol. 51. P. 1072–1080. DOI: 10.1134/S1063782617080073]
- [11] Panchal V., Pearce R., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kazakova O. // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 2597. DOI: 10.1038/srep0259
- [12] Fromm F., Oliveira Jr.M.H., Molina-Sánchez A., Hundhausen M., Lopes J.M.J., Riechert H., Wirtz L., Seyller T. // New J. Phys. 2013. Vol. 15. DOI: 10.1088/1367-2630/15/4/043031