

13,18

Электронно-дифракционное изучение структуры эпитаксиального графена, выращенного методом термодеструкции 6H- и 4H-SiC (0001) в вакууме

© И.С. Котоусова¹, С.П. Лебедев¹, А.А. Лебедев^{1,2,¶}, П.В. Булат²

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

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sura.lebe@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2018 г.)

Методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) проведено исследование структуры графеновых слоев, образованных на поверхности Si-границы проводящих и полужолирующих подложек карбида кремния 6H- и 4H-SiC(0001) путем термодесорбции атомов Si в высоком вакууме, в зависимости от температуры и времени сублимации атомов Si и способа предобработки поверхности подложек. Регистрация дифракционных картин осуществлялась в кристаллографических направлениях подложек $[\bar{1}2\bar{1}0]$ и $[1\bar{1}00]$. Установлено, что во всех проведенных экспериментах образование графеновых слоев происходит с разворотом кристаллической решетки графена на 30° относительно решетки SiC.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.575.21.0148, уникальный номер проекта RFMEF157517X0148).

DOI: 10.21883/FIT.2018.07.46131.016

1. Введение

Настоящая работа посвящена электронно-дифракционному исследованию структуры пленок графена, образованных на поверхности Si-границы подложек карбида кремния (SiC) путем термодесорбции атомов Si в высоком вакууме. Исследовались пленки, сформированные в разных режимах вакуумного отжига, проводимого с целью поиска оптимальных условий, пригодных для создания технологии получения пленок графена на карбиде кремния с перспективой ее применения в приборостроении полупроводниковой электроники.

2. Образцы и методика измерений

Образцами для структурного исследования служили проводящие и полужолирующие подложки 6H- и 4H-SiC(0001) производства компании CREE с механически полированной сингулярной поверхностью (Si-гранью). Синтез слоев графена осуществлялся путем термического разложения поверхности в установке сублимационной эпитаксии в вакууме по предложенной в работе [1] технологии. Условия проведения синтеза графена представлены в таблице. Предварительно перед синтезом графена осуществлялась операция по удалению царапин и других дефектов, всегда остающихся после механической полировки поверхности подложки. Для осуществления данной операции использовался метод предростового отжига подложки в танталовом тигле, обеспечивающий получение чистой

атомно-гладкой поверхности подложки с морфологией из протяженных регулярных террас шириной до 500 Å и высотой ступенек, равной параметру с элементарной ячейки SiC.

Структура поверхности образцов исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) с помощью электронографов ЭМР-102 (при ускоряющем напряжении 75 кВ) и ЭМР-100 (при напряжении 50 кВ).

3. Результаты и обсуждение

Перед проведением операции термодеструкции подложки образцов проходили электронографический контроль, показавший их высокое структурное совершенство.

Типичные электронограммы, полученные в 2-х кристаллографических направлениях поверхности SiC(0001) от образцов после операции термодеструкции в разных условиях отжига (таблица), представлены на рис. 1, *a–e* и рис. 2, *a–e*.

На рис. 1, *a–e* показаны электронограммы (с результатами индирования электронограммы на рис. 1, *a*), полученные от поверхности отожженных образцов в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ относительно подложки SiC; однако следует добавить, что индирование электронограмм от кристаллов с гексагональной структурой не является однозначным. Идентичные картины, представленной в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ картине (рис. 1, *a*), возникают также при

Параметры образцов, использовавшихся для проведения исследований

Образец	Подложка	Предростовой отжиг	Температура роста, °С	Время роста, min
GR-15	6H-SiC проводящая	нет	1350	20
GR-13	6H-SiC проводящая	нет	1430	10
GR-60	6H-SiC полуизолирующая	да	1560	2
GR-105	6H-SiC проводящая	да	1500	30
GR-108	4H-SiC полуизолирующая	да	1570	15

электронографировании поверхности (0001)SiC вдоль направлений $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$ (при последовательном вращении образца относительно электронного пучка на 60°). В таких случаях при индировании электронограммы происходит замена индексов отражений от плоскостей SiC ($h0.l$) (рис. 1, *a*) на ($0k.l$) и ($h\bar{h}.l$) — для азимутов $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$ соответственно.

Анализ представленных на рис. 1, *a–e* электронограмм показал присутствие отражений 11 от графена в плоскости (010) обратной решетки SiC, свидетельствуя о том, что сопрягающиеся плоскости (0001) SiC и (0001) графена развернуты в плоскости подложки на 30° , так что направления $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ SiC параллельны $\langle 1\bar{1}00\rangle$ графена. Это находится в соответствии с эпитаксиальным соотношением между кристаллической решеткой графена и решеткой SiC(0001), впервые установленным благодаря использованию методов дифракции медленных электронов и Оже-спектроскопии [3] в процессе образования монослоя графита при высоковакуумном отжиге SiC.

Рефлексы от графена 11 на картинах дифракции рис. 1, *a–c* имеют вид непрерывных вертикальных стержней, что является характерным признаком двумерной дифракции.

На электронограмме рис. 1, *a*, кроме интенсивных отражений от графена, наблюдаются также стержнеобразные рефлексы, соответствующие интенсивным отражениям $(10.l)$ SiC и слабоинтенсивными отражениями $(20.l)$ SiC с сопутствующими им слабоинтенсивными рефлексами—сателлитами, которые вкуче отвечают картине дифракции от реконструкции поверхности SiC $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ (сокращенно $6\sqrt{3}$) [4,5]. Таким образом, электронограммы на рис. 1, *a*, а также на рис. 1, *b, c* (с менее богато представленными рефлексами от реконструкции) являются суперпозицией дифракционных картин от графена и реконструкции $6\sqrt{3}$, или буферного слоя графена. Было проведено сопоставление относительной интенсивности отражений на электронограммах рис. 1, *a–c* с относительной интенсивностью отражений на картине дифракции от чистой реконструкции

$6\sqrt{3}$, полученной методом RHEED также в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ [5]. В результате было установлено, что в образце GR-15 заметную площадь занимает буферный слой (рис. 1, *a*), в образце GR-13 — в основном представлен графен, а электронограмма образца ПК-60 (рис. 1, *c*) имеет больше сходства с картиной дифракции от GR-15, чем от GR-13. Следует отметить, что условия отжига образцов GR-15 и GR-60 весьма разнятся: GR-15 не подвергался предростовому отжигу перед операцией термодеструкции, в отличие от GR-60 (таблица); однако, уже 2-х минутный отжиг с повышением температуры отжига с 1350°C (с длительностью отжига 20 min) до 1560°C показал близкие картины дифракции от поверхности образцов GR-15 и GR-60.

Электронограмма на рис. 1, *d* получена от образца GR-105, подвергнутого отжигу при 1500°C в течение 30 min с применением, как и GR-60, предростового отжига. На электронограмме уже отсутствуют отражения от буферного слоя; стержнеобразные рефлексы (11) от графена не являются непрерывными стержнями, а состоят из коротких тяжей. Рефлексы—тяжи вместе с дифракционными максимумами, наблюдаемыми на центральном рефлексе (001) электронограммы, составляют правильную сетку сечения $(1\bar{1}0)$ обратной решетки графита, и в результате электронограмма приобретает вид, характерный для картины дифракции быстрых электронов на достаточно протяженном пакете единичных слоев (не менее 3-х) графена, с упаковкой слоев по Берналу.

Электронограмма на рис. 1, *e*, зарегистрированная от поверхности образца GR-108, также демонстрирует нарушение непрерывного характера стержнеобразных рефлексов от графена, которое, однако, не приводит к образованию узловой сетки графита, как на электронограмме рис. 1, *d*. В этом случае прерывистый характер рефлексов 11 обусловлен формированием картины электронной дифракции от поверхности графена при съемке в азимуте структуры SiC $[\bar{1}2\bar{1}0]$, что будет продемонстрировано после представления и анализа электроно-

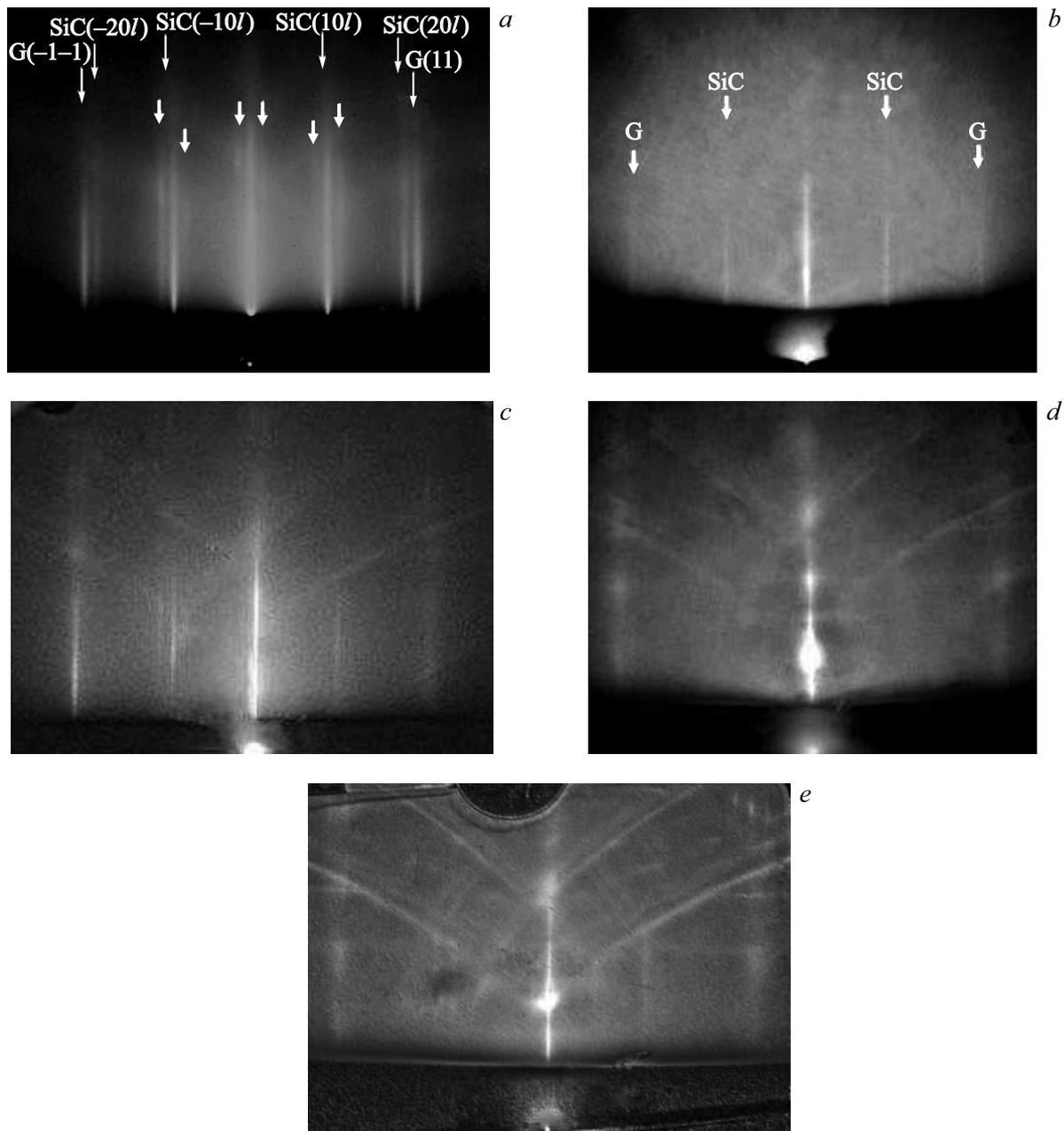


Рис. 1. Электрограммы в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ с углом падения электронного пучка, не превышающим 1.5° , от поверхности 6H-SiC после термодеструкции: (a) — при $T = 1350^\circ\text{C}$ 20 min (GR-15), (b) — при $T = 1430^\circ\text{C}$ 10 min (GR-13); (c) — при $T = 1560^\circ\text{C}$ 2 min (GR-60), (d) — при $T = 1570^\circ\text{C}$ 30 min (GR-105), (e) — при $T = 1570^\circ\text{C}$ 15 min (GR-108). На электрограммах с маркировкой: короткие стрелки без обозначений указывают на рефлексы-сателлиты, отвечающие реконструкции SiC $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, т.е. буферному слою графена. Электрограммы a) и b) снимались на электронографе ЭМП-102, а c–e) — на электронографе ЭМП-100.

грамм с регистрацией в азимуте $[1\bar{1}00]$ и сопоставления полученных результатов в обоих направлениях.

На рис. 2, a–e приведены электрограммы от поверхности образцов в азимуте $[1\bar{1}00]$ относительно подложки SiC с результатами индентирования их на рис. 2, a. Аналогичные картины можно наблюдать для азимуты $[0\bar{1}10]$ $[10\bar{1}0]$ структуры SiC, при этом рефлексы $(11.l)$ SiC (как на электронограмме рис. 2, a) заменяются

на $(2\bar{1}.l)$ и $(\bar{1}2.l)$ на картинах с азимутами $[0\bar{1}10]$ и $[10\bar{1}0]$ соответственно.

В соответствии с эпитаксиальным соотношением между кристаллической решеткой графена и решеткой подложки SiC (0001) представленные на рис. 2, a–e электрограммы демонстрируют присутствие отражений 10 от графена в плоскости $(1\bar{1}0)$ обратной решетки SiC. В азимуте $[1\bar{1}00]$ SiC рефлексы 10 от графена

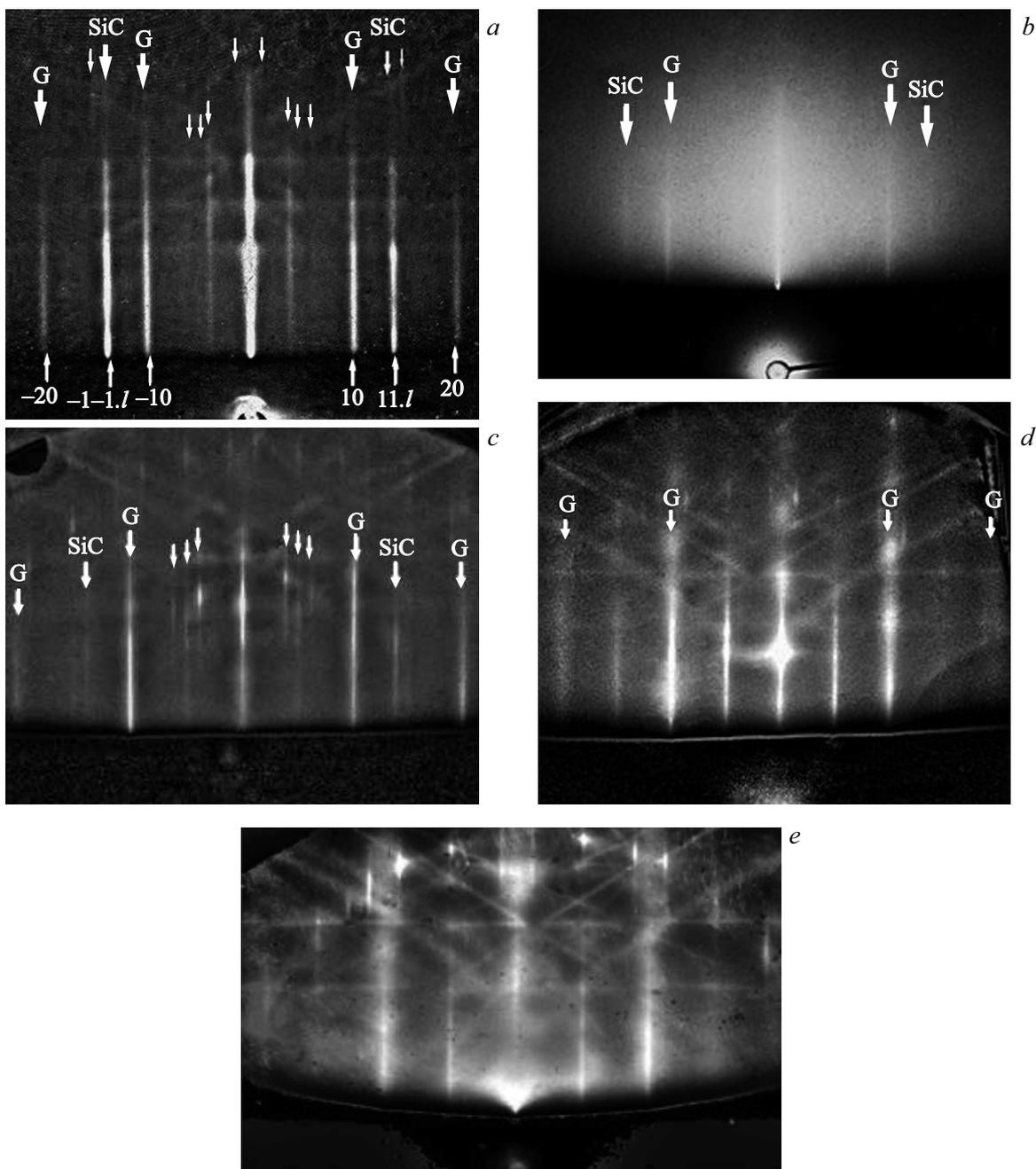


Рис. 2. Электрограммы в азимуте с $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ с углом падения электронного пучка, не превышающим 2° , от поверхности $6H\text{-SiC}$ после термодеструкции: (a) — при $T = 1350^\circ\text{C}$ 20 min (GR-15), (b) — при $T = 1430^\circ\text{C}$ 10 min (GR-13); (c) — при $T = 1560^\circ\text{C}$ 2 min (GR-60), (d) — при $T = 1570^\circ\text{C}$ 30 min (GR-105), (e) — при $T = 1570^\circ\text{C}$ 15 min (GR-108). На электрограммах с маркировкой: стрелки без обозначений указывают на рефлексы-сателлиты, отвечающие реконструкции SiC $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, т. е. буферному слою графена. Электрограммы a) и b) снимались на электронографе ЭМП-102, а c–e) — на электронографе ЭМП-100.

на всех картинах дифракции от всех исследованных образцов (рис. 2, a–e) имеют вид непрерывных вертикальных стержней. Кроме отражений от графена на электрограммах образцов GR-15 и GR-13 наблюдаются отражения от буферного слоя — многочисленные на дифракционной картине от GR-15 (рис. 2, a) и в присутствии только двух укороченных рефлексов-тяжей,

соответствующих отражению SiC типа (11.1) — в случае образца GR-13 (рис. 2, b).

Таким образом на электрограммах рис. 2, a, b, как и на рис. 1, a, b в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$, установлено неполное зарастание буферного слоя графеном на образцах GR-15 и GR-13, прошедших термодеструкцию без предосторожного отжига, но с более полным покрытием

графеном буферного слоя на образце GR-13. Привлекая к полученному результату установленные методом ожеспектроскопии данные о толщине углеродной пленки на образце, синтезированной при 1350°C в течение 20 min, равной 4–5 слоям монокристаллических слоев графита [1], можно сделать вывод о неравномерном росте графена на образцах, выращенных без применения предостого отжига перед операцией термодеструкции.

Электроннограммы от образцов (рис. 2, *c–f*) с предостовым ростом были получены с помощью электронографа ЭМР-100 при ускоряющем напряжении 50 kV (в отличие от картин дифракции на рис. 2, *a, b*, зарегистрированных с помощью ЭМР-102 при 75 kV). Электроннограммы на рис. 2, *c–e* состоят не только из нулевой зоны Лауэ, как рис. 2, *a, b*, но и дробной лауэ-зоны. Дробная лауэ-зона на рис. 2, *c–e* представлена дугообразно расположенными короткими рефлексами–тяжами, отвечающими отражениям от буферного слоя, находящегося под графеном. Подобная картина электронной дифракции наблюдалась в работе [6] от образцов, покрытых однослойным графеном.

Проведенная дополнительная съемка образцов без предостого отжига с помощью ЭМР-100 не выявила появления дробной лауэ-зоны на электроннограммах.

В нулевой лауэ-зоне рис. 2, *c–e* наиболее интенсивными являются стержнеобразные рефлексы от графена 10, разделенные между собой штрихами посередине, создавая картину, напоминающую картину на отражение от реконструкции (2×2) , что является доказательством атомной гладкости поверхности в направлении, в котором зарегистрирована дифракционная картина [7,8].

На картине дифракции от GR-60 (рис. 2, *c*) (температура отжига: 1560°C , время отжига: 2 min) присутствуют как интенсивные отражения 10 от графена, так и отражения от буферного слоя. Отражения от буферного слоя наблюдаются в нулевой зоне Лауэ в форме слабоинтенсивных протяженных стержнеобразных рефлексов, а в дробной зоне Лауэ в виде коротких тяжей. Нулевая зона Лауэ на электроннограмме рис. 2, *c*, как и на рис. 1, *c*, демонстрирует неполное зарастание буферного слоя графеном в образце GR-60.

На электроннограммах (рис. 2, *d*) от образца GR-105, образованного при 1500°C в течение 30 min, на стержнеобразных рефлексах графена 10 и на центральном рефлексе наблюдается присутствие дифракционных максимумов, отвечающих узловой сетке графита (010), что находится в согласии с наблюдаемой в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ картиной дифракции (рис. 1, *d*) и свидетельствует об упорядоченном расположении графеновых слоев в образце GR-105.

Подобного упорядочения не происходит в процессе термодеструкции образца GR-108 при температуре 1570°C в течение 15 min (рис. 2, *e*), и рефлексы 10 от графена на электроннограммах, как упоминалось выше, имеют вид непрерывных тонких стержней, что характерно для дифракции от гладкой поверхности террас,

когда направленность террас совпадает с азимутом съемки монокристаллического образца. С другой стороны, рефлексы 11 от графена на образце GR-108, имеющие прерывистый и несколько размытый характер, которые наблюдаются в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ (рис. 1, *e*), зарегистрированы от участков малого размера террасы, под углом в 30° (либо 90°) к направленности террас, что приводит к уширению стержнеобразного рефлекса.

Прерывание рефлексов 11 (рис. 1, *e*), может быть вызвано изменением морфологии краев террас вдоль эшелона ступеней на определенной стадии сублимации атомов Si, что было установлено методами АСМ и СТМ при термическом разложении Si-границы карбида кремния в вакууме в температурном интервале $1400–1600^{\circ}\text{C}$ многими исследователями и впервые опубликовано в [9]. Рельефная поверхность в свою очередь влияет на формирование картины электронной дифракции: стержнеобразные рефлексы приобретают вид коротких прерывистых тяжей.

4. Заключение

Проведенное электронографическое исследование структуры синтезированных слоев на сингулярной поверхности проводящих подложек $6H\text{-SiC}(0001)$ методом термического разложения в вакууме в температурном интервале $1350–1430^{\circ}\text{C}$ показало, что при данных температурах наблюдается неравномерный рост эпитаксиального графена с неполным зарастанием буферного слоя на подложке графеном.

Исследования, проведенные на образце с применением предостого отжига перед операцией термодеструкции сингулярной поверхности проводящей подложки $6H\text{-SiC}(0001)$, позволили установить, что при температуре термодеструкции 1500°C в течение 30 min происходит полное зарастание буферного слоя эпитаксиальным графеном с упорядоченным расположением не менее 3-х графеновых слоев с упаковкой АВ по Берналу.

Установлено, что повышение температуры термодеструкции до 1570°C и сокращение времени отжига до 15 min поверхности полуизолирующей подложки $4H\text{-SiC}$ (с предварительной предостовой обработкой), приводит к покрытию буферного слоя эпитаксиальным графеном. Процесс синтеза графена в данных условиях происходит, по-видимому, с изменением морфологии ступеней и приводит к появлению рельефа на краях террас, несмотря на первоначально атомно гладкую поверхность подложки.

Во всех проведенных экспериментах образование графеновых слоев происходит с разворотом кристаллической решетки графена на 30° относительно решетки SiC.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института В.П. Рубцу и В.В. Антипову за предоставленную воз-

возможность проведения электронографических работ на электронографе ЭМР-100.

Список литературы

- [1] А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.А. Лаврентьев, С.П. Лебедев, И.В. Макаренко, В.Н. Петров, А.Н. Титков. ФТТ, **51**, 783 (2009).
- [2] S.P. Lebedev, V.N. Petrov, I.S. Kotousova, A.A. Lavrent'ev, P.A. Dement'ev, A.A. Lebedev, A.N. Titkov. Mater. Sci. Forum **679**, 437 (2011).
- [3] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. Surf. Sci. **48**, 463 (1975).
- [4] X.N. Xie, H.Q. Wang, A.T.S. Wee, K.P. Loh. Surf. Sci. **478**, 57 (2001).
- [5] Hoh Hui Ying. Diamond-graphene surface and interfacial adsorption studies. Diss (2010).
- [6] C. Wang, H. Nakahara, Y. Saito. E-J. Surf. Sci. Nanotechnology **15**, 13 (2017).
- [7] Г.Э. Цырлин, В.Н. Петров, Н.К. Поляков, С.А. Масалов, А.О. Голубок, Д.В. Денисов, В.М. Устинов. ФТП **43**, 1158 (1999).
- [8] Т.В. Малин, А.М. Гилинский, В.Г. Мансуров, Д.Ю. Протасов, А.С. Кожухов, Е.Б. Якимов, К.С. Журавлев. ФТП **49**, 1329 (2015).
- [9] M.L. Bolen, S.E. Harrison, L.B. Biedermann, M.A. Capano. Phys. Rev. B **80**, 115433 (2009).

Редактор К.В. Емцев