

18,13

Электроннографическое изучение структуры эпитаксиального графена, сформированного путем термического разложения SiC(0001) в атмосфере Ar и в высоком вакууме

© И.С. Котоусова¹, С.П. Лебедев¹, А.А. Лебедев^{1,2}, П.В. Булат³

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

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

³ Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принята к публикации 2 апреля 2019 г.

Исследована структура эпитаксиального графена, полученного в результате термодеструкции поверхности карбида кремния в условиях вакуумного синтеза и в среде Ar, методом электроннографии на отражение. В результате проведенного исследования установлено значительно более однородное покрытие буферного слоя на поверхности SiC графеном при формировании его в инертной среде на поверхности политипов 4H- и 6H-SiC(0001) по сравнению с синтезом графена в вакууме. Показана зависимость качества покрытия от степени совершенства исходного монокристалла.

Ключевые слова: графен, карбид кремния, термодеструкция, электроннография.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48280.434

1. Введение

Настоящая работа посвящена электроннографическому исследованию структуры образцов графена, полученных в процессе разработки технологии формирования графеновых пленок методом термодеструкции поверхности монокристаллов карбида кремния в высоком вакууме и в атмосфере Ar и является продолжением [1].

Исследовались пленки, сформированные в разных режимах 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 полуизолирующие подложки 6H- и 4H-SiC(0001) (Si-грань) с химико-механической полированной (ХМП) поверхностью — в отличие от образцов, выращенных в вакууме на механически полированных подложках SiC(0001) [1], за исключением одного образца с проводящей подложкой и механически полированной поверхностью.

Предварительно перед синтезом графена осуществлялась операция предростового отжига в замкнутой ячейке ростовой камеры [2].

Условия проведения синтеза графена в вакууме представлены в табл. 1, а среде Ar — в табл. 2.

Структура поверхности образцов исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение. Метод позволяет получать информацию от самого верхнего слоя исследуемых в данной работе образцов при углах скольжения первичного электронного пучка примерно от 1° до 1.5°, а при увеличении угла падения скользящего пучка в формировании дифракционной картины (ДК) принимают участие атомы нижележащего слоя. Структурные исследования проводились с использованием электроннографа ЭМР-100 при ускоряющем напряжении 50 кВ. Электронограммы регистрировались цифровым фотоаппаратом через смотровое окно электроннографа с флуоресцирующего экрана, а в отдельных случаях снимались на фотопластинки.

3. Результаты и обсуждение

Электронограммы поверхности исходных подложек и отожженных образцов в вакууме (табл. 1) и в атмосфере Ar (табл. 2) регистрировались в двух кристаллографических направлениях в плоскости (0001) SiC, угол между которыми равнялся 30°.

Для определения кристаллографических направлений было выполнено индицирование электронограмм. В результате индицирования установлено, что азимуты съемки электронограмм, отвечают $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC и $[\bar{1}100]$ SiC (либо $[11\bar{2}0]$ SiC и $[10\bar{1}0]$ SiC).

Таблица 1. Параметры образцов с вакуумным отжигом, использовавшихся для проведения дифракционных исследований

Образец	Подложка	Вид полирования	Температура, °C	Время, min
Gr 384b Без предростового отжига	6H-SiC	ХМП Вариант 1	1560	2
Gr 384a С предростовым отжигом	6H-SiC	ХМП Вариант 1	1560	2
G 380b С предростовым отжигом	6H-SiC	ХМП Вариант 1	1650	10

Таблица 2. Параметры отожженных в среде Ag образцов, использовавшихся для проведения дифракционных исследований

Образец	Подложка	Вид полирования	Температура, °C Давление, Торр	Время, min
EG 37 С предростовым отжигом	4H-SiC полуизолятор	ХМП Вариант 2	1855 6500–700	15
G 143 С предростовым отжигом	6H-SiC проводящая	Механическое	2000 ~ 760	30
EG 33 С предростовым отжигом	6H-SiC полуизолятор	ХМП Вариант 1	1890 650–700	15

Результаты электронографирования образцов Gr 384 a, Gr 384 b и Gr 380 b, отожженных в вакууме (табл. 1), представлены на рис. 1, *a–c* с регистрацией в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC и на рис. 1 (*a'–c'*) — в азимуте $[\bar{1}100]$ SiC.

Электронограммы на рис. 1, *a–c*, полученные в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$, снимались под углами падения первичного электронного пучка, составляющими 2–3° к поверхности образцов. Электронограммы состоят из стержнеобразных рефлексов, отвечающих отражениям графена (11), и рефлексов, отвечающих отражениям (10)SiC с сателлитами от буферного слоя БС (переходного слоя от поверхности SiC(0001) к графену) $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ [1,3,4]. Сателлит от БС, рядом с (11)G отсутствует, а наблюдаемые отражения от БС являются наиболее интенсивными на ДК от БС, т.о. электронограммы являются суперпозицией ДК от графена и буферного слоя. В указанных условиях съемки электронограмм в формировании ДК принимают участие атомы как верхнего поверхностного, так и нижележащего БС, что не позволяет провести оценку степени непокрытого эпитаксиальным графеном БС.

Слабоконтрастные рефлексы (11) G на ДК от выращенного при температуре 1650° в течение 10 min, образца Gr 380 b (рис. 1, *c*) имеют непрерывный характер — в отличие от (11)G на ДК от образцов Gr 384 a

и b, синтезированных при 1560° за 2 min (рис. 1, *a, b*). Непрерывность рефлексов на картине дифракции от Gr 380 b указывает на формирование более протяженных областей графена на атомно-гладкой поверхности в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC, по сравнению с образцами Gr 384 a и b.

Следует отметить, что съемку в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC образцов Gr 384 a, Gr 384 b и Gr 380 b, выращенных с использованием ХМП (по варианту 1 — см табл. 1) подложки, не удалось осуществить при углах падения первичного электронного пучка, близких к 1°, то есть не удавалось в эксперименте приблизить край тени, создаваемой образцом, к следу первичного пучка на ДК.

Необходимым условием съемки ДК под углами, близкими к 1°, и получения информации о структуре верхнего поверхностного слоя является гладкость поверхности исследуемых образцов. Присутствие даже незначительного микрорельефа в некоторых отдельных участках поверхности является препятствием электронографирования под малыми углами. По-видимому, примененный в качестве финишной полировки поверхности подложки исследуемых образцов метод ХМП (обозначенный в табл. 1 как вариант 1), не является совершенным. Действительно, в ряде работ показано, что после применения стандартной операции ХМП наблюдается

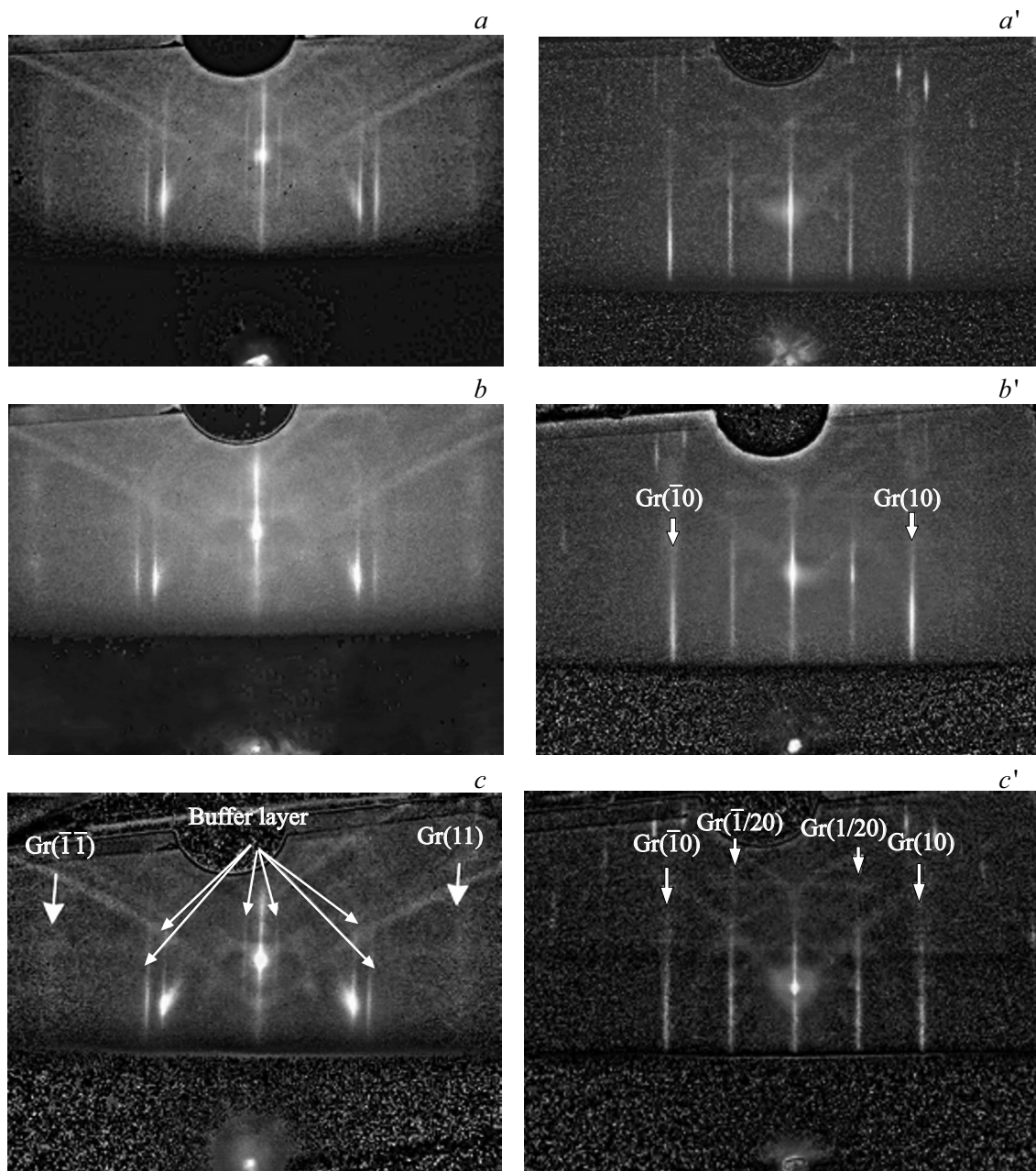


Рис. 1. Электрограммы в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ ($a-c$) и в азимуте $[\bar{1}100]_{\text{SiC}}$ ($a'-c'$) от поверхности SiC (с ХМП по варианту 1) после термодеструкции в вакууме без предостового отжига при температуре термодеструкции 1565° в течение 2 min (Gr 384b) (a и a'); с применением предостового отжига при температуре термодеструкции 1565°C в течение 2 min (Gr 384a) (b и b') и при температуре термодеструкции 1650°C 10 min (Gr 380b) (c и c'); угол падения первичного пучка в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}-]_{\text{SiC}}$ составлял приблизительно 2.5° , а в азимуте $[\bar{1}100]_{\text{SiC}}$ — 1° .

неполное удаление микроцарапин и других дефектов с поверхности пластин карбида кремния SiC, например, в [5,6], где для устранения дефектов представлены эффективные методы планаризации поверхности SiC после стандартной ХМП.

Съемки электрограмм исследуемых образцов в азимуте $[\bar{1}100]_{\text{SiC}}$ (рис. 1, ($a'-c'$)) проведены при углах падения первичного пучка, составляющих приблизительно 2° . На электрограммах наблюдаются контраст-

ные стержнеобразные рефлексы, отвечающие отражениям (10) Gr, и сверхструктурные рефлексы, отвечающие отражениям $(1/20)$ Gr. Отражения от буферного слоя (БС) на электрограммах в пределах нулевой зоны Лауэ (рис. 1, $a'-c'$) отсутствуют. Сверху на электрограммах наблюдаются короткие рефлексы-тяги от нижележащего БС, возникновение которых на ДК вызвано кривизной сферы Эвальда на удаленном от следа первичного пучка краю электрограмм в примененных

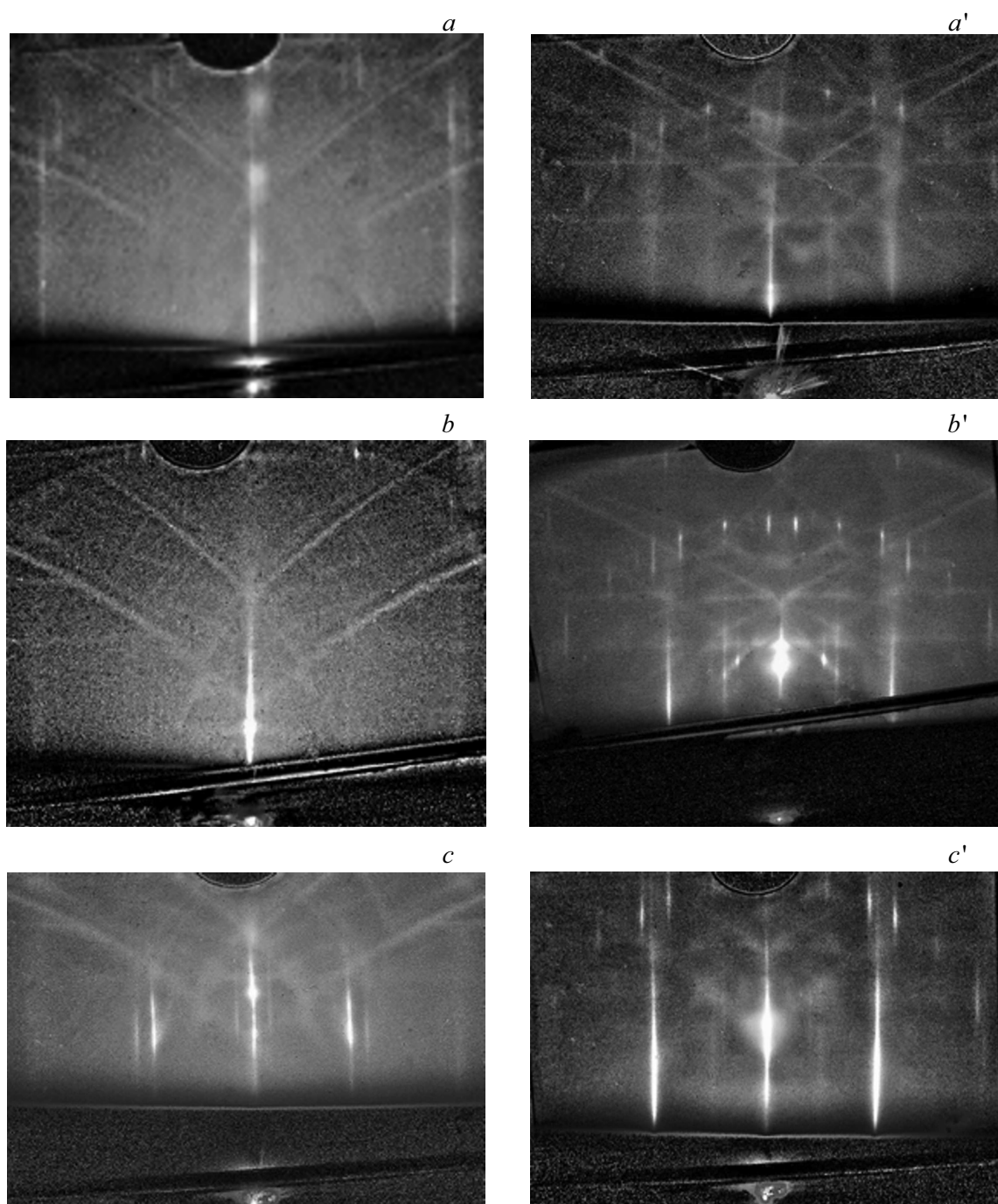


Рис. 2. Электронограммы в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC ($a-c$) и в азимуте $[\bar{1}100]$ SiC ($a'-c'$) от образцов, синтезированных в атмосфере Ag: при $T = 1855^\circ\text{C}$ 15 min (EG 37 с ХМП по варианту 2 полуизолирующей подложкой 4H-SiC) ($a-a'$); при $T = 2000^\circ\text{C}$ 30 min (G 143 с проводящей механически полированной подложкой 6H-SiC) ($b-b'$); при $T = 1890^\circ\text{C}$ 15 min (EG 33 с ХМП по варианту 1 полуизолирующей подложкой 6H-SiC) ($c-c'$); угол падения первичного пучка $\varphi \approx 1^\circ$ ($a-b$); $\varphi \approx 2.5^\circ$ (c); $\varphi \approx 1.5^\circ$ (a'); $\varphi \approx 2^\circ$ (b'); $\varphi \approx 1.5^\circ$ (c').

условиях съемки картин дифракции. Появление на ДК дробных рефлексов $(1/20)$ Gг можно трактовать двояко: либо как подтверждение атомно-гладкой поверхности в направлении съемки электронограмм [7,8], либо как проявление поверхностной реконструкции графена (2×2) неустановленного происхождения.

Электронограммы от трех образцов, синтезированных в атмосфере Ag (табл. 2), показаны на рис. 2, $a-c$ и рис. 3 $a-c$ с регистрацией в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$, а на рис. 2, $a'-c'$ и 3, $a'-c'$ — в азимуте $[\bar{1}100]$.

Съемку в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC под углом падения скользящего пучка электронов около 1° удалось осу-

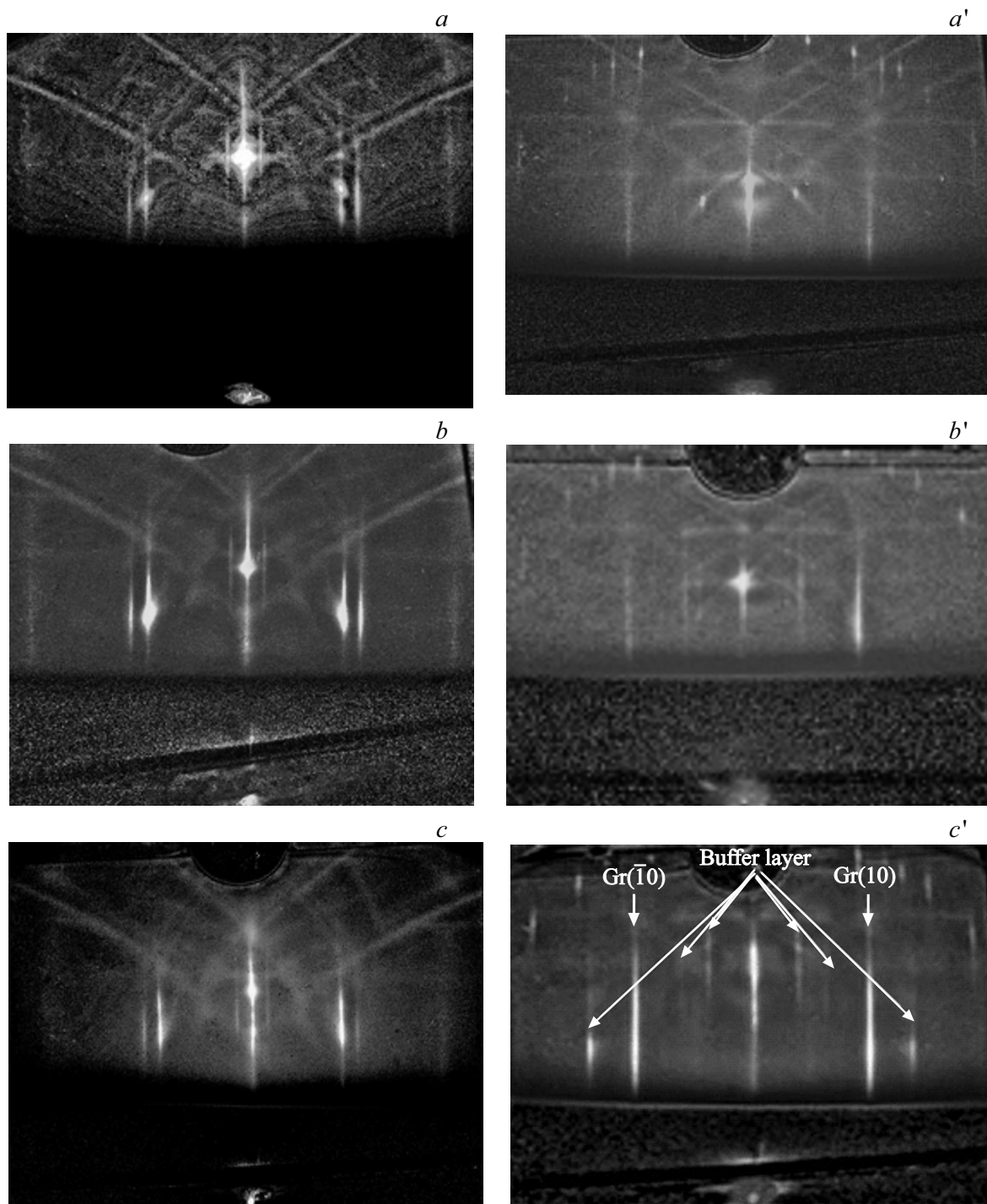


Рис. 3. Электронограммы от образцов, синтезированных в среде Ag, с углом падения первичного пучка от 2° и выше с регистрацией в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC: EG 37 при угле падения $\varphi \approx 4^\circ$ (a), G 143 при $\varphi \approx 2.5^\circ$ (b), EG 33 при $\varphi \approx 3^\circ$ (c); регистрацией в азимуте $[\bar{1}100]$ SiC: EG 37 при угле падения $\varphi \approx 2.5^\circ$ (a'), G 143 при $\varphi \approx 2.5^\circ$ (b'), EG 33 при $\varphi \approx 2^\circ$ (c').

ществить у двух образцов: EG 37 (с ХМП (под вариантом 2) подложкой 4H-SiC) и G 143 (с механически полированной 6H-SiC подложкой), что свидетельствует об отсутствии микрорельефа на поверхности образцов в заданном направлении, в отличие от образцов Gr 380 a, b и Gr 384 с ХМП (под вариантом 1) подложкой.

Электронограммы от поверхности EG 37 и G 143 (рис. 2, a и b) состоят из стержнеобразных рефлексов графена (11) с постоянной интенсивностью по высоте стержня; отражения от буферного слоя (в пределах нулевой зоны Лауэ электронограмм) отсутствуют на ДК от EG 37, а на ДК от G 143 они просматрива-

ются с большим трудом. Узкие, четкие и вытянутые рефлексы (11) Gr и отсутствие отражений от БС на ДК от образца EG 37 (рис. 2, a) указывает на формирование протяженных областей эпитаксиального графена на гладкой поверхности SiC с зарастанием буферного слоя. Отличительной особенностью ДК от EG 37 в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC является присутствие двух типов центрального стержнеобразного рефлекса (00): одного, перпендикулярного краю тени от образца, и второго, наклоненного примерно на 2° по отношению к первому, с модуляцией интенсивности вдоль стержня (рис. 2, a). Первый рефлекс отвечает отражению от эпитаксиального однослойного графена на поверхности (0001) SiC, а второй — от двухслойной пленки, образованной на фасетке с двухградусным наклоном к (0001).

На ДК от образца G 143 (рис. 2, b) подобный эффект в отношении рефлекса (00) не обнаружен, но установлено не абсолютно сплошное зарастание БС графеном в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC, так как на рис. 2, b наряду с рефлексами 11 от графена наблюдаются весьма слабые рефлексы от буферного слоя БС.

Электроннограммы в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC от поверхности образца EG 33 с ХМП подложкой 6H-SiC не удалось зарегистрировать при углах падения, близких к 1° , а только от 2.5° , как при изучении образцов с отжигом ХМП (по варианту 1) подложки 6H-SiC в вакууме Gr 380 b и Gr 384 a, b. ДК от образца EG 33 (рис. 2, c) состоит из рефлексов (11) Gr и рефлексов БС и имеет сходство с ДК от поверхности образцов Gr 380 b и Gr 384 a, b (рис. 1, $a-c$), но отличается несколько более высокой интенсивностью рефлексов (11) Gr относительно рефлексов БС.

Сопоставление относительных интенсивностей рефлексов (11) Gr и рефлексов БС на электроннограммах рис. 3, $a-c$, снятых от поверхности 3-х выращенных в среде Ar образцов с возрастанием угла падения скользящего электронного пучка, показало более низкое зарастание БС эпитаксиальным графеном на образце EG 33 по сравнению с EG 37 и G 143 в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC.

Результаты съемки образцов в азимуте $[\bar{1}100]$ SiC, сформированных в среде Ar, при углах падения первичного пучка электронов в интервале $1.5-2^\circ$ представлены на рис. 2, $a'-c'$, а в интервале $2-2.5^\circ$ — на рис. 3, $a'-c'$.

На электроннограммах, полученных от всех образцов в азимуте $[\bar{1}100]$ SiC наблюдаются стержнеобразные рефлексы (10) эпитаксиального графена. Дробные рефлексы ($1/20$) Gr имеют несколько пониженную интенсивность по сравнению с (10) Gr на ДК от G 143 (рис. 2, b'); на ДК от EG 37 интенсивность рефлексов ($1/20$) Gr еще ниже (рис. 2, a'), причем с увеличением угла съемки образца EG 37 рефлекс ($1/20$) Gr практически не выявляется (рис. 3, a'). На ДК от образца EG 33 (рис. 2, c') отражение ($1/20$) Gr и при малых углах падения первичного пучка различается с трудом при съемке некоторых областей образца, а если наблюдает-

ся, то имеет размытый характер и слабую интенсивность (рис. 2, c' и рис. 3, c').

Отражения на ДК от БС в пределах нулевой зоны Лауэ электроннограмм, зафиксированных от образца EG 33 (рис. 2, $a'-c'$) отсутствуют, однако возникают на ДК с увеличением угла съемки всего с 1.5° (рис. 2, c') до 2° (рис. 3, c'), что указывает на неполное зарастание буферного слоя графеном на поверхности EG 33 в направлении $[\bar{1}100]$ SiC. На электроннограммах от EG 37, G 143 (рис. 2, a', b') отражения от БС представлены только как короткие тяжи в дробной зоне Лауэ $L_{1/6}$ [4] от нижележащего слоя БС под графеновой пленкой. В нулевой зоне Лауэ L_0 отражения от БС отсутствуют на ДК при съемке электроннограмм около 2.5° (рис. 3, a, b) и впрямь до съемок около 4° , в отличие от образца EG 33.

ДК от EG 33 (рис. 2, c' и 3, c'), выделяется не только присутствием отражений от БС в нулевой зоне Лауэ электроннограммы и сильным подавлением интенсивности дробного рефлекса — по сравнению с образцами EG 37, G 143 и образцами с вакуумным отжигом (рис. 1, $a'-c'$). Отличительной особенностью ДК при съемке в направлении $[\bar{1}100]$ SiC является размытие полос и линий Кикучи (рис. 2, c' и 3, c'), что указывает на более низкое совершенство кристаллической структуры подложки образца EG 33 по сравнению с другими образцами, что, по-видимому, и является причиной нарушения однородности роста графена в образце EG 33.

К обнаруженным аномальным явлениям на ДК от образца EG 33, следует добавить наблюдаемые в азимуте $[\bar{1}2\bar{1}0]$ SiC на рис. 2, c и рис. 3, c изломы (под углом приблизительно 0.5°) примерно на половине длины стержнеобразных рефлексов центрального (00) и рефлексов, отвечающих (10) SiC. Подобный феномен отсутствует на картинах дифракции как от образцов с вакуумным отжигом (рис. 1, $a-c$), так и от образцов с отжигом в среде Ar (рис. 2, a, b) и никогда не наблюдалось нами ранее [1,9].

Полученные структурные результаты анализа образца EG 33, резко отличающиеся от исследованных остальных образцов, являются подтверждением установленного ранее факта высокой зависимости качества синтезированного графена от степени совершенства структуры исходного кристалла [5,10,11].

4. Заключение

В результате проведенного структурного изучения методом электроннографии на отражение установлено более качественное покрытие эпитаксиальным графеном поверхности карбида кремния политипов 4H- и 6H-SiC в условиях термической обработки образцов в атмосфере Ar по сравнению с синтезом графена в высоком вакууме.

Подтверждена сильная зависимость показателей однородности покрытия буферного переходного слоя графе-

ном от степени совершенства исходного монокристалла SiC.

Получено подтверждение значимости отсутствия микрорельефа на поверхности монокристаллического объекта для достижения достоверной информации о структуре его верхнего поверхностного слоя методом электронографии на отражение.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института В.П. Рубцу и В.В. Антипову за предоставленную возможность проведения исследований на электронографе ЭМР-100.

Финансирование работы

Статья подготовлена 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] I.S. Kotousova, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, P.V. Bulat. *Phys. Solid State* **60**, 1419 (2018).
- [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] A.N. Hattori, T. Okamoto, S. Sadakuni, J. Murata, K. Arima, Y. Sano, K. Yamauchi. *Surf. Sci.* **605**, 597 (2011).
- [6] Y. Hu, D. Shi, Y. Hu, H. Zhao, X. Sun. *Materials* **11**, 2022 (2018).
- [7] М.Д. Вилисова, И.В. Ивонин, Л.Г. Лаврентьева, С.В. Субач, М.П. Якубеня, В.В. Преображенский, В.В. Чалдышев. *ФТП* **33**, 900 (1999).
- [8] T. Malin, A. Gilinsky, V. Mansurov, D. Protasov, E. Yakimov, K. Zhuravlev. *Phys. Status Solidi C* **12**, 447 (2015).
- [9] 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).
- [10] C. Berger, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, W.A. De Heer. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [11] I.S. Kotousova, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev. *Trans Tech Publicatios. Mater. Sci. Forum* **821**, 945 (2015).

Редактор К.В. Емцев