

Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полуизолирующих подложках 6H-SiC

© Р.В. Конакова, А.Ф. Коломыс, О.Б. Охрименко[¶], В.В. Стрельчук, Е.Ю. Волков*, М.Н. Григорьев*, А.М. Светличный*, О.Б. Спиридонов*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

* Технологический институт «Южного федерального университета», 347928 Таганрог, Россия

(Получена 18 июля 2012 г. Принята к печати 20 августа 2012 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) графена на полуизолирующих и проводящих подложках 6H-SiC, сформированных путем предварительного и дополнительного отжига карбида кремния при различных температурах. Оценены степень совершенства пленок графена и размеры его кластеров. Показано, что для получения слоев графена с аналогичным структурным совершенством на проводящих и полуизолирующих подложках температура дополнительного отжига в первом случае должна быть выше.

1. Введение

Существует несколько способов получения пленок графена: механическое отшелушивание монослоя графита, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, термическое разложение (термодеструкция) поверхности SiC и др. [1]. Достоинством метода термодеструкции карбида кремния является низкая себестоимость и возможность формирования однородных нанолayers большой площади на основе проводящих и полуизолирующих подложек. Возможность получения углеродных пленок на поверхности SiC при его термическом разложении 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 более 1200°C приводит к формированию на его поверхности пленки углерода, т.е. к так называемой «графитизации» SiC. В работе [1] была показана возможность применения технологии сублимационной эпитаксии SiC в вакууме для получения нанолayers на поверхности карбида кремния.

В данной работе исследовались пленки графена на подложках карбида кремния. Пленки графена были получены с использованием метода сублимационной эпитаксии, предложенного в работе [1].

2. Образцы и методика измерения

В качестве подложки были использованы образцы 6H-SiC, легированные азотом до концентрации $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и полуизолирующий 6H-SiC с удельным сопротивлением более $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. С целью удаления с поверхности подложки оксида кремния образец отжигался в течение 2 ч при температуре 900°C (предварительный отжиг). Затем образцы отжигались по 20 мин при

температуре 1250, 1300 и 1350°C в вакууме. Для образцов на проводящей подложке был проведен дополнительный отжиг при температуре 1400°C в течение 5 мин.

Были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исходных подложек проводящего и полуизолирующего 6H-SiC, образцов после предварительного отжига, а также образцов после дополнительного отжига со сформированным на подложках 6H-SiC слоем графена.

Спектры микро-КРС образцов до и после формирования на их поверхности пленки графена были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра T64000 фирмы Horiba Jobin Yvon, с конфокальным микроскопом (100× объектив, диафрагма 0.90) и охлаждаемым ПЗС детектором. Возбуждение спектров КРС осуществлялось Ar-Kr-лазером ($\lambda_{\text{exc}} = 488.0 \text{ нм}$). В КРС исследованиях лазерный луч фокусировался в пучок диаметром менее 1 мкм. Точность определения частотного положения фоновых линий составляла 0.15 см^{-1} .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В спектрах КРС полуизолирующей и проводящей подложек карбида кремния существенных различий не наблюдалось. Типичный спектр микро-КРС подложки 6H-SiC в спектральной области частот $100\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ приведен на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в спектре исходного образца присутствуют линии КРС, которые характерны только для 6H-SiC [2,3].

Спектры КРС графена на проводящих и полуизолирующих подложках 6H-SiC представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Как видно из рис. 2,3, после отжига при температуре свыше 1200°C в спектрах КРС

[¶] E-mail: olga@isp.kiev.ua

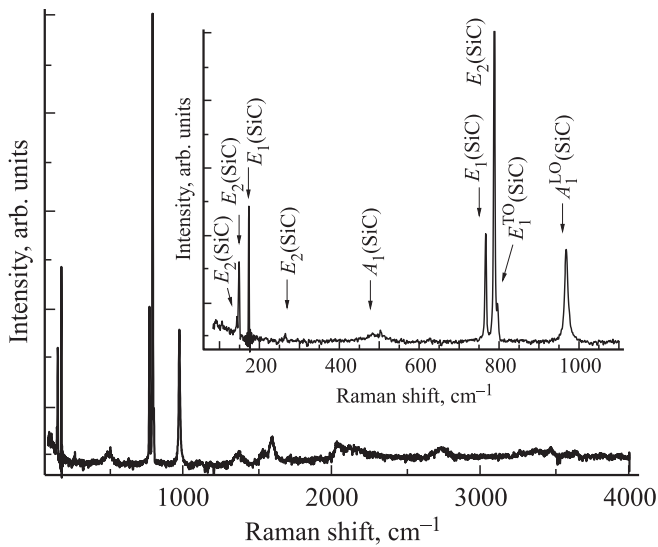


Рис. 1. Типичный спектр микро-КРС подложки 6H-SiC.

появляются линии G и $2D$, характерные для высокоориентированного графита (графена). Кроме того, во всех спектрах наблюдается наличие линии D , что указывает на дефектность структур [4].

Согласно литературным данным [4], в спектрах КРС графита (графена) могут наблюдаться три наиболее интенсивные линии D , G , и $2D$: линия G на частоте $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ связана с дважды вырожденной фононной модой симметрии E_{2g} из центра зоны Бриллюэна.

Линия D на частоте $\sim 1352 \text{ см}^{-1}$ возникает в образцах с большим количеством структурных дефектов. Линия $2D$ ($\sim 2710 \text{ см}^{-1}$) связана с резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса, и дает информацию об упорядочении графитовых (графеновых) слоев. Отношение интенсивностей линий D и G (I_D/I_G) характеризует степень структурного совершенства графеновой пленки [4–6].

Как видно из рис. 2 и 3, даже предварительный отжиг при 900°C приводит к появлению пленки графита на поверхности SiC, что в спектрах КРС проявляется появлением малоинтенсивных полос D и G (рис. 2, 3, кривая 1). Увеличение температуры отжига образцов сопровождается трансформацией графита в графен, о чем свидетельствует появление в спектрах КРС пленок графен/SiC полосы $2D$, а также рост интенсивности и уменьшение полуширины полос D и G . Степень структурного совершенства пленки графена можно оценить по соотношению I_D/I_G , причем уменьшение величины I_D/I_G свидетельствует об увеличении степени совершенства пленки графена [4]. Наименее дефектными являются пленки графена, полученные при температуре отжига 1350°C на проводящей подложке, и при температуре отжига 1250°C на полуизолирующей подложке 6H-SiC (см. таблицу).

В работе [7] предложен метод оценки размеров кластеров графена по соотношению интенсивностей по-

лос D и G . Согласно [7], $I_D/I_G = C/L_a$, где L_a — размер кластера графена, а C — эмпирически определенный коэффициент. В случае $\lambda_{\text{exc}} = 488.0 \text{ нм}$ $C \approx 4.4 \text{ нм}$ [7]. Рассчитанные значения L_a приведены в таблице. Как видно из таблицы, наиболее тонкие слои графена характеризуются наибольшей степенью совершенства.

В отличие от графеновых пленок, полученных методом „отслаивания“ графита, положение линий $2D$ (так же как и линий G и D) в спектрах КРС пленок графен/SiC смещено в высокочастотную область. В работе [4] подобный сдвиг объясняется механическими напряжениями, возникающими из-за рассогласования

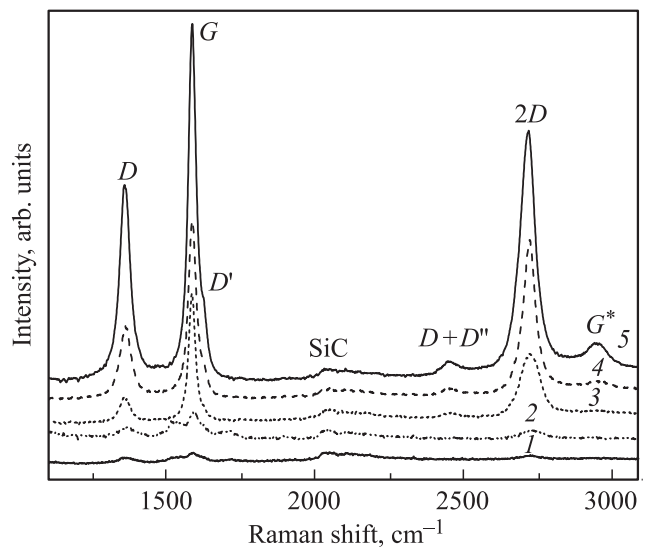


Рис. 2. Спектры КРС графена на проводящей подложке SiC: 1 — предварительный отжиг при 900°C ; 2 — отжиг при 1250°C , 20 мин; 3 — отжиг при 1300°C , 20 мин; 4 — отжиг при 1350°C , 20 мин; 5 — отжиг при 1400°C , 5 мин.

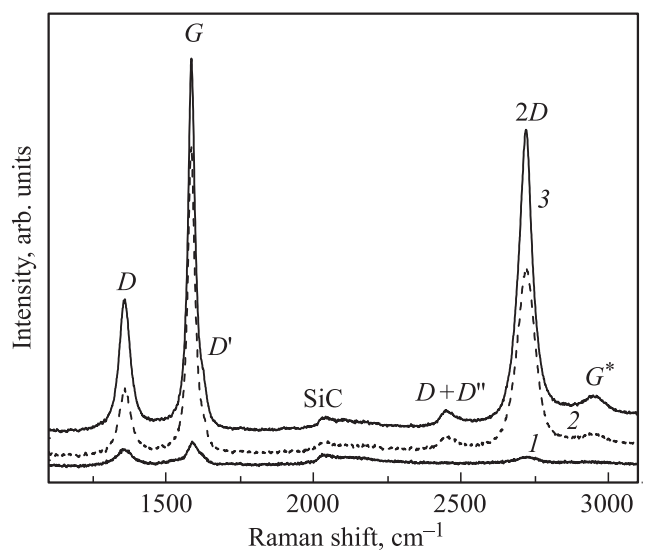


Рис. 3. Спектры КРС графена на полуизолирующей подложке SiC: 1 — предварительный отжиг при 900°C ; 2 — отжиг при 1250°C , 20 мин; 3 — отжиг при 1350°C , 20 мин.

Характеристики слоев графена на подложках SiC, оцененные по спектрам КРС

Температура отжига, °С	Графен на подложке из проводящего 6H-SiC					Графен на подложке из полупроводящего 6H-SiC				
	I_D/I_G	L_a , нм	I_G/I_{2D}	$\Delta\omega$, см ⁻¹	σ , ГПа	I_D/I_G	L_a , нм	I_G/I_{2D}	$\Delta\omega$, см ⁻¹	σ , ГПа
1250	0.43	0.098	3.25	6.6	0.88	0.23	0.052	1.66	3.7	0.49
1300	0.42	0.095	1.15	3.1	0.41	—	—	—	—	—
1350	0.21	0.047	1.88	3.1	0.41	0.36	0.081	1.2	3.7	0.49
1400	0.77	0.175	1.4	4.9	0.65	—	—	—	—	—

параметров решетки SiC и графена, что может привести к деформации графеновых пленок [4,8]. Величину напряжений сжатия σ в графеновом слое можно оценить по сдвигу G -полосы (как полосы, характерной для структуры графита) в спектре КРС структуры графен/SiC, используя соотношение, предложенное в [8],

$$\omega_\sigma - \omega_0 = \Delta\omega = \alpha\sigma, \quad (1)$$

где α — деформационный коэффициент графита, ω_σ и ω_0 — частоты G -полосы в спектре КРС графита при наличии деформаций и при их отсутствии соответственно. Согласно [8], величина α для графита составляет $\alpha = 7.47 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, за значение $\omega_0 = 1580 \text{ см}^{-1}$ принята частота G -полосы в кристаллическом графите. Зная частотное положение G -полосы в спектре КРС структуры графен/SiC, можно оценить величину упругих деформаций в слоях графена (см. таблицу).

Как видно из таблицы, наименее напряженные слои графена можно формировать при температуре дополнительного отжига до 1350°C, причем на подложках полупроводящего 6H-SiC слои графена с более совершенной структурой начинают формироваться при температуре дополнительного отжига 1250°C, в то время как для получения слоев графена аналогичного качества на проводящих подложках температура дополнительного отжига должна быть выше.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при формировании слоев графена на проводящей подложке SiC с ростом температуры дополнительного отжига степень дефектности и размер кластеров графена изменяются немонотонно. При повышении температуры до 1350°C степень совершенства слоев графена возрастает, но при увеличении температуры дополнительного отжига до 1400°C структура слоя графена становится более дефектной. При формировании слоев графена на полупроводящей подложке 6H-SiC при повышении температуры дополнительного отжига наблюдается некоторое уменьшение степени совершенства пленок графена, однако при использовании полупроводящего 6H-SiC в качестве подложки слои графена с более совершенной структурой начинают формироваться при температуре дополнительного отжига, меньшей, чем в случае использования проводящих подложек.

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] Li Xiang-Biao, Shi Er-Wei, Chen Zhi-Zhan, Xiao Bing. Chinese J. Struct. Chem., **26**, 1196 (2007).
- [3] J. Wasyluk, T.S. Perova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. Mater. Sci. Forum, **645–648**, 359 (2010).
- [4] А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.В. Лаврентьев, С.П. Лебедев, П.А. Дементьев, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.Н. Титков. ФТТ, **52**, 799 (2010).
- [5] N. Camara, G. Rius, J.-R. Huntzinger, A. Tiberj, N. Mestres, P. Godignon, J. Camassel. Appl. Phys. Lett., **93**, 123 503 (2008).
- [6] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito. Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 1276 (2007).
- [7] Andrea C. Ferrari. Sol. St. Commun., **143**, 47 (2007).
- [8] 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).

Редактор Т.А. Полянская

The comparative characteristics of the Raman spectra of graphene films on the conductive and semi-insulating substrates of the 6H-SiC

R.V. Konakova, O.F. Kolomys, O.B. Okhrimenko, V.V. Strelchuk, E.Yu. Volkov*, M.N. Grigoriev*, A.M. Svetlichnyi*, O.B. Spiridonov

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

* Taganrog Institute of Technology, Southern Federal University, 347928 Taganrog, Russia

Abstract The spectra of Raman scattering (RS) of the graphen on semi-insulating and conductive substrates 6H-SiC, formed by pre-annealing and additional annealing of the silicon carbide at various temperatures. Evaluated the degree of perfection of graphen films and the size of its clusters. It is shown that for graphen layers with the same structural perfection in the semi-insulating and conductive substrates the temperature of additional annealing in the first case should be higher.