

06:07

Особенности формирования графеновых слоев из аморфных углеродных и кремний-углеродных пленок

© Э.А. Ильичев, Е.П. Кириленко, Г.Н. Петрухин, Г.С. Рычков,
О.А. Сахаров, Э.З. Хамдохов, Е.С. Чернявская,
М.Л. Шупегин, А.А. Щекин

Научно-исследовательский институт физических проблем
им. Ф.В. Лукина, Москва
E-mail: edil44@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.

Обсуждаются результаты формирования на приборных структурах графеновых слоев из аморфных углеродных и кремний-углеродных пленок посредством использования последовательности технологических процедур, включающих процессы термодиффузии атомов углерода, их накопления на гетерогранице слоев с существенно различными коэффициентами диффузии и последующего фазового перехода углеродная квазижидкость—графеновый слой.

В данной статье предлагается и анализируется альтернативный существующим [1–3] метод формирования графеновых пленок для приборных применений. Суть метода состоит в накоплении атомов углерода на гетерогранице, разделяющей слои, значительно отличающиеся коэффициентами диффузии; при этом слой с большим коэффициентом диффузии (Ni) является к тому же каталитическим слоем для процессов формирования твердых углеродных фаз. В качестве исходных структур использовались нами гетероструктуры ASC/Ni/Si₃N₄/SiO₂/Si (подложка) (тип 1) и AC/Ni/Si₃N₄/SiO₂/Si (подложка) (тип 2), либо „обращенные“ структуры — Ni/ASC/Si₃N₄/SiO₂/Si (подложка) (тип 3) и Ni/AC/Si₃N₄/SiO₂/Si (подложка) (тип 4), в которых слой ASC представлял собой аморфную кремний-углеродную пленку, а слой AC — аморфную углеродную пленку. Указанные аморфные пленки осаждались при температуре, близкой к комнатной, на термически окисленную, а затем пассивированную нитридом кремния кремниевую подложку. Осаждение аморфных кремний-углеродных и углеродных

пленок осуществлялось с использованием плазматрона (ASC, родоначальники метода и его модификации в [4,5]), либо электродугового распыления особочистого графита в вакууме (АС, родоначальники метода в [6]) соответственно.

Первый способ состоит в распылении плазмотроном в рабочую камеру ПФМС (полифенилметилсилоксан, 10^{-4} Torr) и последующем осаждении паров силоксанов, содержащих высокую концентрацию углерода. Электрическая прочность получаемых таким способом кремний-углеродных пленок составляет $\sim 10^6$ V/m, модуль упругости $\sim 10^{12}$ N/m², твердость — до 15 GPa. Пленка является плотной и „атомарно“ — гладкой, размер зерна ~ 10 Å, метод осаждения низкотемпературный ($\sim 70^\circ\text{C}$) и легко управляемый (скорость осаждения ~ 1 μm/h, неконтролируемая вариация толщины < 2 nm). В камере используемого оборудования установлено два источника — плазмотрон и магнетрон, что позволяет в одном технологическом цикле (не развакууируя камеру) осадить и углеродную пленку, и пленку катализатора, либо синтезировать металл-углеродную пленку (при одновременной работе обоих источников).

Второй способ осаждения является импульсно-плазменным и реализован на основе генераторов эрозионной плазмы твердофазных веществ. В качестве параметров, управляющих кинетикой процесса осаждения, используются плотность потока плазмы, энергия, приходящаяся на атом (ион), степень ионизации. Метод позволяет проводить процессы в высоком и сверхвысоком вакууме, при отсутствии рабочего газа, что обеспечивает максимальный уровень чистоты пленок и устраняет прямое воздействие электромагнитного излучения из генератора плазмы на подложку. Кроме того, максимальная энергетическая активация конденсируемой среды позволяет достичь $\sim 100\%$ степени ионизации среды, что обуславливает возможность эффективной сепарации продуктов распыления в магнитном поле.

Толщины слоев гетероструктуры выбирались из соображений оптимизации характерных времен процессов диффузии атомов углерода сквозь каталитический слой никеля и их накопления на гетерогранице Ni/Si₃N₄ при термической обработке исходных гетероструктур в диапазоне температур 800–1200°C. В частности, в наших экспериментах толщины аморфных кремний-углеродных либо углеродных слоев составляли ~ 20 –50 nm, толщина каталитического слоя Ni варьировалась в диапазоне 50–200 nm, а толщины барьерных слоев (слои SiO₂ и

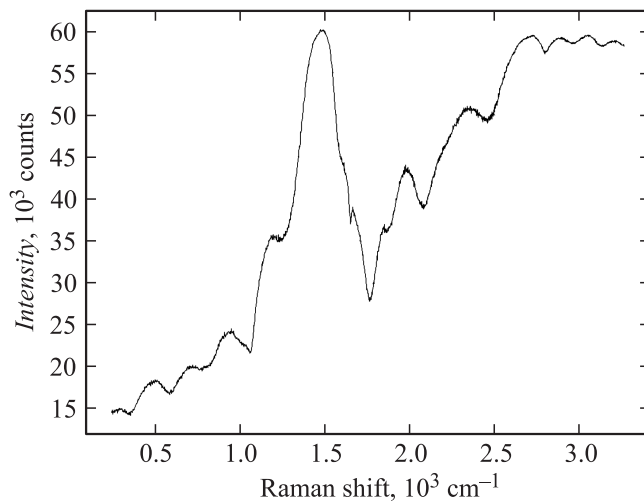


Рис. 1. Спектры КР кремний-углеродного слоя исходной гетероструктуры.

Si_3N_4 с крайне низкими значениями коэффициента диффузии атомов углерода) составляли соответственно 0.3 и 0.12 μm .

Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ), комбинационного рассеяния (КР) и локального рентгеновского микроанализа (РМА) рабочей поверхности гетероструктур позволяют считать, что исходные кремний-углеродная либо углеродная пленки действительно являются аморфными, атомарно-гладкими и содержат множество включений различных углеродных модификаций. Типичные результаты рамановской спектроскопии (спектроскопии КР) поверхностей исходных и термически обработанных гетероструктур представлены рис. 1, рис. 2, *a, b*.

В результате экспериментальных исследований перечисленными методами установлено, что при термической обработке в условиях вакуума в диапазоне температур 1000–1200°C на гетерогранице формируется графеновая пленка. На это, в частности, указывают и результаты исследований спектров КР, представленные на рис. 2, *a* (тип 1), рис. 2, *b* (тип 3), демонстрирующие появление ярко выраженных G ($\sim 1380\text{cm}^{-1}$) и 2D ($\sim 2750\text{cm}^{-1}$) пиков с характерными для графено-

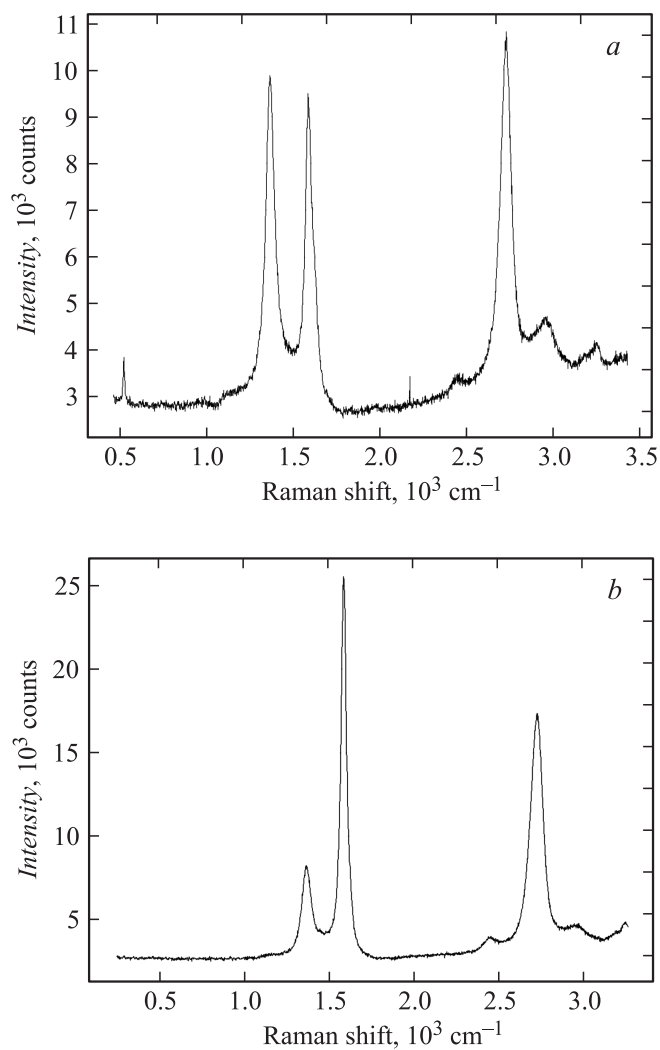


Рис. 2. Спектры КР: *a* — гетероструктуры, *b* — поверхности „обращенной“ гетероструктуры — после обработки при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$ и удалении каталитического слоя никеля.

вой пленки величинами отношений амплитуд пиков G и 2D. Наличие в спектре КР в области значений волнового числа $2200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ пиков малой интенсивности может указывать как на следы от включений в полученные графеновые пленки примесей других аллотропных углеродных форм, так и на возможное присутствие на поверхности термически обработанной гетероструктуры стопки из нескольких графеновых слоев. Наличие в спектрах интенсивной линии D ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) перехода указывает на присутствие sp^3 -гибридизаций.

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований позволяют заключить, что в условиях эксперимента реализуется фазовый переход „углеродная квазижидкость“–пленка графена. Чрезвычайно высокая степень однородности параметров исходных кремний-углеродных пленок, реализуемая представленными методами на подложечном материале большой площади, позволяет утверждать, что предлагаемый подход может быть эффективен при реализации приборных структур на основе графеновых слоев. Следует заметить, что он допускает возможность формирования графеновых слоев непосредственно на диэлектрическом слое (например, на SiO_2/Si подложке), с последующим его „вывешиванием“ с помощью технологий „жертвенных слоев“ над поверхностью подложки. При этом исключается необходимость в использовании сложных процедур отделения графеновой пленки от подложки.

В то же время следует заметить, что результаты исследований с использованием механического профилометра, а также методик и инструментария РЭМ и локального РМА позволяют утверждать, что на данном уровне наших разработок поверхность сформированной пленки все еще морфологически развита, а сама пленка пока еще недостаточно сплошная для приборных применений. Результаты предварительных исследований дают основание предположить, что возможными причинами указанных несовершенств формируемых графеновых пленок являются формирующиеся включения наноразмерных кластеров карбида никеля и морфологическое развитие поверхности оксида кремния, возникающие в условиях высокотемпературного отжига из-за действия капиллярных сил на „размягченный“ слой термического оксида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.514.11.4074).

Список литературы

- [1] *Rollings E., Gweon G.-H., Zhou S.Y.* et al. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. P. 2172–2177.
- [2] *Varchon F., Feng R., Hass J.* et al. // Physical Letters. 2007. V. 99. P. 126 805.
- [3] *Ismach A., Druzgalsk C., Penwell S.* et al. // Nano Lett. 2010. V. 10 (5). P. 1542–1548.
- [4] *Пыпкин Б.Н., Шупегин М.Л.* Патент РФ № 2111292 от 20.05.1998.
- [5] *Dorfman V.F., Pypkin B.N.* // Surf. Coat. Technol. 1991. V. 48. P. 193–198.
- [6] *Coll B.F., Chhowalla M.* // Surf. Coat. Technol. 1996. V. 79. P. 76–86.