

## Электроннографическое исследование стадий формирования графеновой пленки при термодеструкции $6H\text{-SiC}$ (000 $\bar{1}$ ) в вакууме

© И.С. Котоусова<sup>+</sup>, С.П. Лебедев<sup>+,\*</sup>, А.А. Лебедев<sup>+,\*</sup>

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 28 декабря 2015 г. Принята к печати 11 января 2016 г.)

Проведено электроннографическое исследование структуры графеновых слоев, полученных сублимацией на поверхности подложки  $6H\text{-SiC}$  (000 $\bar{1}$ ), в зависимости от температуры сублимации и способа предобработки поверхности подложки. Установлено, что применение полирующего сублимационного травления подложки перед термодеструкцией при температуре 1350°C на поверхности подложки приводит к образованию доменов монокристаллического графена с разворотом его кристаллической решетки на 30° относительно решетки SiC и небольшой доли доменов с аморфной структурой. Повышение температуры до 1500°C приводит к частичному образованию в пленке поликристаллической фазы графена с турбостратной структурой при сохранении преимущественной ориентации кристаллитов графена, как при 1350°C. Применение предростового отжига перед термодеструкцией позволяет вырастить графеновую пленку с более упорядоченной и однородной структурой без включений в нее аморфной и поликристаллической составляющих. Преимущественная ориентация доменов графена в пленке остается неизменной.

### 1. Введение

Как известно, графен, за открытие которого получили Нобелевскую премию по физике 2010 года ученые российского происхождения Андрей Гейм и Константин Новоселов, представляет собой двумерные слои углерода. Графен обладает определенными преимуществами, позволяющими рассматривать его как материал для создания устройств, реализующих принципы баллистической электроники, спинтроники, оптоэлектроники, наноплазмоники и других перспективных альтернатив традиционной полупроводниковой электроники. Существует несколько методов получения графена — „отшелушивание“ от куска графита, выращивание на поверхности SiC методом сублимации, химическое осаждение на поверхности металлов и др.

Наилучшим структурным качеством обладают слои графена, полученные методом отшелушивания. Однако эти слои имеют микрометровые размеры и неправильную геометрическую форму. Это делает их малоприменимыми для промышленного применения.

На втором месте по своим структурному качеству и электрофизическим параметрам находятся пленки графена, полученные на поверхности карбида кремния. Такие пленки могут быть выращены на подложках SiC диаметром 3 дюйма и характеризуются однородностью параметров по всей площади пластины. Подобные пластины могут быть использованы в стандартной технологической линейке для изготовления полупроводниковых приборов. Дополнительным преимуществом данной технологии является возможность получения графеновой пленки на полуизолирующей подложке SiC, что снимает необходимость переносить выращенную пленку на подложку диэлектрика, как это имеет место при росте на Mo и других металлах.

К недостаткам данной технологии можно отнести образование графеновых пленок неоднородной толщины и наличие в них структурных дефектов. Для оптимизации технологии необходимо изучить процесс зарождения и последующего формирования графеновой пленки в ходе термодеструкции карбида кремния.

В последние годы изучению процессов роста эпитаксиальных графеновых пленок посвящено чрезвычайно большое количество работ с привлечением таких методов, как дифракция медленных электронов, поверхностная рентгенодифрактометрия с использованием источников синхротронного излучения, рамановская и фотоэлектронная спектроскопии, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая и просвечивающая микроскопии и др.

Настоящая работа посвящена дифракционному изучению структуры слоев графена, образующихся на одной из полярных граней карбида кремния  $6H\text{-SiC}$  (000 $\bar{1}$ ) (так называемой С-границы) в результате его отжига в вакууме при различных температурах и с различным состоянием поверхности исследуемой грани, методом электроннографии на отражение.

Метод электроннографии на отражение [1,2] (получивший в модифицированном виде другое название: метод дифракции быстрых электронов на отражение, ДБЭО) применяется наряду с методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) для определения структуры монокристаллической поверхности, для изучения характера взаимной ориентации при соприкосновении различных фаз и возникновения переходных структур. Метод ДБЭО имеет ряд преимуществ над методом ДМЭ, а именно: дифракционные картины ДБЭО позволяют оценивать структурное качество монокристаллической поверхности и ее морфологию, в отличие от картин ДМЭ;

кроме того, позволяют дифференцировать отражения, возникающие от двумерных и трехмерных структур, а также с более высокой точностью позволяют определять межплоскостные расстояния в кристаллической решетке.

## 2. Образцы и методика измерений

Образцами для структурного исследования служили применяющиеся в технологии создания полупроводниковых приборов полуизолирующие (удельное сопротивление  $> 10^5$  Ом·см) подложки 6H-SiC производства компании Cree с механически полированной поверхностью С-границы. Синтез слоев графена осуществлялся путем термического разложения поверхности 6H-SiC (000 $\bar{1}$ ) в установке сублимационной эпитаксии в вакууме по предложенной в работе [3] технологии при двух значениях температуры сублимации атомов кремния, 1350 и 1500°C, в течение 5 мин.

Предварительно перед синтезом графена осуществлялась операция по удалению царапин и других дефектов, всегда остающихся после механической полировки поверхности подложки. На первом этапе работы с целью удаления механически поврежденного поверхностного слоя подложки применялся способ полирующего сублимационного травления подложки [3]; впоследствии он был заменен способом [4] предростового отжига подложки в замкнутой ячейке ростовой камеры. Оба указанных способа предобработки, как установлено методом атомно-силовой микроскопии [3,5], приводят к удалению механически поврежденного приповерхностного слоя и формированию поверхности в виде протяженных террас с шириной  $\sim 250$  Å и ступеньками с высотой, равной параметру  $c$  элементарной ячейки SiC. Однако в отличие от первоначально применяемого способа, используемого в работе [3], применение предростового отжига [4,5] обеспечивает получение атомно-гладкой поверхности террас.

Регистрация дифракционных картин от поверхности образцов проводилась на электронографе ЭМР-100 при ускоряющем напряжении 50 кВ на кафедре аналитической химии в Технологическом институте.

Электронографирование поверхности 6H-SiC (000 $\bar{1}$ ) проводилось в направлении падающего на поверхность скользящего пучка электронов, как параллельно кристаллографическим направлениям с низкими индексами в базисной плоскости, так и в угловом интервале между указанными направлениями, которые фиксировались с помощью гониометра.

## 3. Результаты и обсуждение

Типичные полученные электронограммы на отражение от поверхности образцов с результатами индирования электронограмм представлены на рис. 1, *a–4, a* и на рис. 1, *b–4, b* (в азимутах  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$  относительно подложки соответственно), а на рис. 2, *c–4, c* — при отклонении от указанных азимутов.

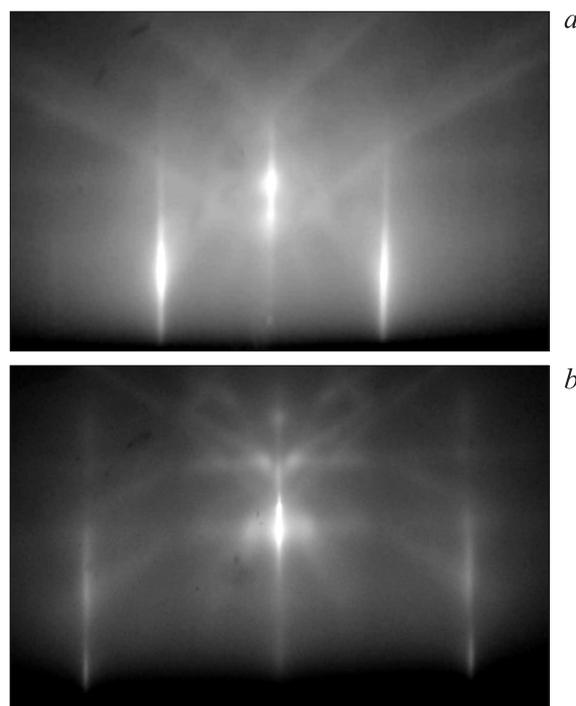
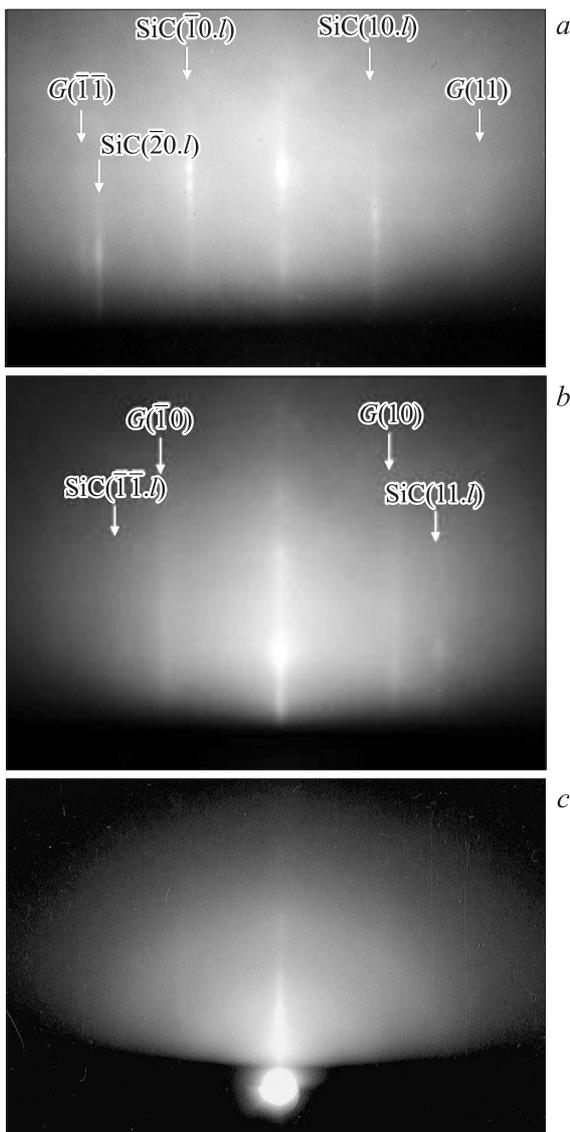


Рис. 1. Электронограммы от поверхности исходной подложки 6H-SiC, снятые в азимуте  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  (*a*) и в азимуте  $[\bar{1}100]$  (*b*).

Электронограммы на рис. 1 показывают исходное состояние поверхности подложки, а на рис. 2–4 — после термодеструкции поверхности.

Электронограммы от поверхности подложки SiC (рис. 1, *a, b*) состоят из вертикальных, стержнеобразных рефлексов, характерных для монокристаллов, и хорошо развитой системы линий Кикучи, что свидетельствует о достаточно высокой степени совершенства структуры поверхности подложки в исходном состоянии.

На электронограммах от поверхности образца, не подвергавшихся предростовому отжигу, после термодеструкции при температуре 1350°C в течение 5 мин (рис. 2, *a, b*) исчезли линии Кикучи (свидетельствуя о нарушении структуры в поверхностном слое SiC), однако появились новые „монокристаллические“ рефлексы (обозначенные на электронограммах как *G*). Так, на электронограмме рис. 2, *a* снятой в азимуте  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и являющейся сечением обратной решетки (010), появились рефлексы, отвечающие отражениям 11.*l* графита, а на электронограмме рис. 2, *b*, полученной в азимуте  $[\bar{1}100]$ , в сечении  $(\bar{1}10)$  обратной решетки SiC возникли рефлексы, отвечающие отражениям 10.*l* графита. Появление отражений графита 11.*l* в сечении (010) обратной решетки SiC и 10.*l* в сечении  $(\bar{1}10)$  возможно лишь в случае разворота на 30° решетки графита относительно решетки SiC. Следует отметить, что возникшие на электронограммах после термодеструкции рефлексы имеют вид непрерывных стержней с однородной интенсивностью по высоте стержня в отличие от стержнеобразных рефлексов SiC, характеризующихся либо неоднородной



**Рис. 2.** Электронограммы от поверхности 6H-SiC после термодеструкции при  $T = 1350^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, без предосторожного отжига, снятые в азимуте  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  (a), в азимуте  $[\bar{1}100]$  (b), с отклонением от указанных азимутов (c).

интенсивностью по высоте стержней (рис. 1, a), либо отсутствием их непрерывности (рис. 1, b). Наблюдаемая дифракционная картина от SiC (рис. 1, a, b) типична для случая дифракции быстрых электронов на отражение от поверхности монокристалла с довольно высокой степенью совершенства согласно теории и практике дифракции электронов [1,2]. С другой стороны, согласно разработанной Лауэ теории дифракции на двумерных кристаллах, наблюдаемые на электронограммах на рис. 1, a, b рефлексы, имеющие вид непрерывных стержней, следует отнести к рефлексам  $hk$  от единичных слоев графита, т. е. графена.

Таким образом, полученные от поверхности отожженного при  $1350^\circ\text{C}$  образца дифракционные картины в

азимутах съемки  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$  свидетельствуют об образовании графена на карбиде кремния с разворотом решетки графена на  $30^\circ$  относительно решетки SiC.

Электронографирование поверхности образца с отклонением от направлений  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$  позволило обнаружить, что вблизи  $[\bar{1}100]$  (с отклонением от указанного азимута на  $2-3^\circ$ ) возникает дифракционная картина, состоящая из диффузных колец, как показано на рис. 2, c. Изредка подобная картина появлялась и от некоторых отдельных участков поверхности исследуемого образца, причем без соблюдения какой-либо азимутальной закономерности. Анализ электронограммы на рис. 2, c показал, что диффузные кольца можно соотнести с отражениями (10.0) и (11.0) графена в аморфном состоянии.

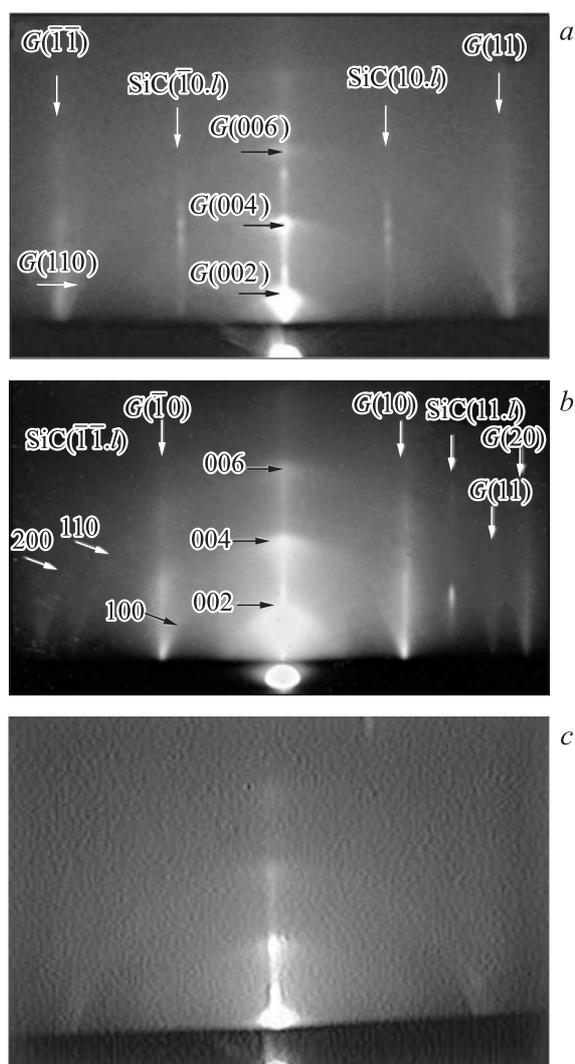
Общее представление о структуре данного образца, выявленное с помощью электронографии на отражение, согласуется с результатами исследования методом ДМЭ структуры графеновых слоев, сформированных на ранних стадиях при термодеструкции поверхности 4H- и 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) в высоком вакууме [6-8].

Результаты электронографирования образца, полученного благодаря термодеструкции поверхности карбида кремния при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в течение 5 мин (который, как и предыдущий образец, не был подвержен перед термодеструкцией карбида кремния предосторожному отжигу), показаны на рис. 3, a-c. Видно, что повышение температуры сублимации привело к существенному изменению картин дифракции.

На электронограммах от поверхности образцов, снятых в азимутах  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$  (рис. 3, a, b), в отличие от электронограмм на рис. 2, a, b, возникшие после отжига стержнеобразные отражения, отвечающие графиту, не являются однородными по высоте, а имеют периодические изменения интенсивности по высоте стержня. Кроме того, на электронограммах рис. 3, a, b выявляются отражения диффузного характера на так называемом рефлексе зеркального отражения (в отличие от электронограмм рис. 2, a, b). Появившиеся диффузные отражения (рис. 3, a, b) отвечают отражениям 00.2, 00.4 и 00.6 графита, но с завышенным для графита значением межслоевого расстояния: для 002 расстояние  $d_{002} = 3.43 \text{ \AA}$  вместо свойственного графиту  $3.354 \text{ \AA}$ .

Следующим отличием электронограмм на рис. 3, a, b от рис. 2, a, b является присутствие на дифракционных картинах рис. 3, a, b слабых отражений, свойственных поликристаллам, и их отсутствие на рис. 2, a, b. Эти отражения отвечают отражениям 100, 110, 200 графита, правда, с уменьшенными по сравнению с графитом значениями межплоскостных расстояний  $d_{100}$  и  $d_{110}$ : 2.12 и 1.125  $\text{\AA}$  вместо 2.13 и 1.232  $\text{\AA}$ , свойственных графиту. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) поликристаллической составляющей в сформированной при температуре  $1500^\circ\text{C}$  графеновой пленке равен  $\sim 100 \text{ \AA}$ .

Таким образом, выявление в исследуемой пленке мелкодисперсной поликристаллической составляющей со структурой, подобной графиту, но с завышенным



**Рис. 3.** Электронограммы от поверхности 6H-SiC после термодеструкции при  $T = 1500^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, без предостового отжига, снятые в азимуте  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  (a), вблизи азимута  $[\bar{1}100]$  (b), с отклонением от указанных азимутов (c).

значением  $d_{002}$  и заниженным значением  $d_{110}$ , установление периодических модуляций интенсивности на стержнеобразных рефлексах  $hk$ , отвечающих отражениям графена, на дифракционных картинах, свидетельствуют о некотором содержании в исследуемой пленке областей с двумерной турбостратной структурой [9,10]. В турбостратной структуре параллельные слои графена находятся в произвольной азимутальной ориентации относительно друг друга.

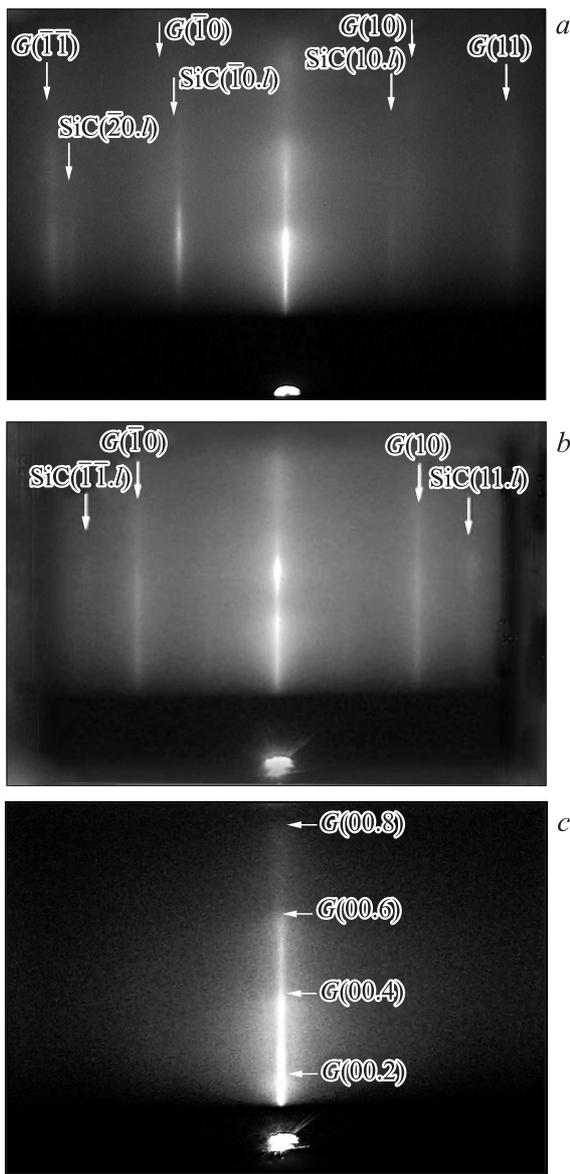
Съемка электронограмм с отклонением от направлений  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$  также показала присутствие поликристаллической составляющей в отдельных участках графеновой пленки (рис. 3, c).

Следует заметить, что зачастую в случае отсутствия на электронограммах „поликристаллических“ отражений анализ зеркального рефлекса позволил установить, что индивидуальным отражениям  $00.l$  отвечают неодинаковые значения межслоевых расстояний. Установлено, что межслоевое расстояние в первом слое составляет  $(3.2 \pm 0.05) \text{ \AA}$ , во втором слое на электронограммах от разных участков образца — от 3.5 до 3.7  $\text{ \AA}$ , а последующие слои имеют межслоевое расстояние  $(3.41 \pm 0.01) \text{ \AA}$ .

Сравнение электронограмм от образцов, образованных при 1300 и 1500 $^\circ\text{C}$  на подложках, не подвергавшихся предостовому отжигу (рис. 2, a, b и рис. 3, a, b), позволяет добавить к вышеперечисленным отличительным особенностям дифракционных картин на рис. 3, a, b появление слабых стержнеобразных рефлексов 10 от графена в сечении обратной решетки (010) и 11 в сечении (110). Данное явление свидетельствует о появлении в пленке, образовавшейся при 1500 $^\circ\text{C}$ , некоторой доли доменов с ориентацией, совпадающей с ориентацией подложки, наряду с доминирующим разворотом доменов графена на угол 30 $^\circ$  относительно подложки, наблюдавшимся в образце с отжигом при 1350 $^\circ\text{C}$ .

На рис. 4, a–c приведены электронограммы от образца, полученного, как и предыдущий, в результате термодеструкции при температуре 1500 $^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, но в отличие от предыдущего, подвергнутого перед термодеструкцией предостовому отжигу. Как и на электронограммах от образца без предостового отжига (рис. 3), на электронограммах рис. 4 наблюдаются отражения  $00.l$  на зеркально отраженном рефлексе, отвечающие графиту с завышенными для графита значениями межслоевых расстояний, однако без сопутствующих отражений от поликристаллической структуры, как на рис. 3; кроме того, отражения  $00.l$  на электронограммах рис. 4 имеют менее заметный диффузный характер, чем на электронограммах от образцов без предостового отжига. Отсутствие колец, свойственных поликристаллам, и менее заметный диффузный характер отражений  $00.l$  на электронограммах от образца, подвергнутого предостовому отжигу до синтеза графеновых слоев при температуре 1500 $^\circ\text{C}$ , свидетельствуют о более упорядоченной структуре графеновой пленки по сравнению со случаем образования пленки на образце без предостового отжига.

Наблюдаемый характер дифракционных картин на рис. 4 говорит об объединении единичных слоев графена в достаточно протяженные пакеты [10]. Вычисленное межслоевое расстояние в пакетах графеновой пленки, за исключением первого слоя, составляет  $(3.40 \pm 0.01) \text{ \AA}$ , что несколько меньше, чем в турбостратной структуре. Для первого слоя значение межслоевого расстояния составляет всего  $(3.2 \pm 0.05) \text{ \AA}$ . Нам известно несколько работ, где приводятся результаты экспериментально найденных значений межслоевых расстояний в графеновой пленке, выращенной на C-границе. С помощью рентгенодифракционного метода в работе [11] установлено значение межслоевого расстояния 3.368  $\text{ \AA}$  — в образцах пленки с подложкой 4H-SiC, изготовленных в высоком вакууме, а в работе [12] было обнаружено сразу 2 значения в одном образце, 3.37 и 3.42  $\text{ \AA}$  — также на политипе 4H, но в атмосфере Ar. Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии



**Рис. 4.** Электронограммы от поверхности 6H-SiC после термодеструкции при  $T = 1500^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, с пред-ростовым отжигом, снятые вблизи азимута  $[12\bar{1}0]$  (a), в азимуте  $[\bar{1}100]$  (b), с отклонением от указанных азимутов (c).

в образцах графена с подложкой 6H-SiC, выращенных в вакууме, в [13] определено значение межслоевого расстояния 3.39 Å, а в [14] на политипе 4H — как 3.40 Å.

Таким образом, вычисленное на основе измерений электронограмм от образца 6H-SiC после термодеструкции при  $1500^\circ\text{C}$  значение межслоевого расстояния 3.40 Å находится в согласии с вышеприведенными результатами.

Увеличение межслоевого расстояния в графеновой пленке, выращенной на С-границе карбида кремния, связано со специфическим механизмом роста пленки, когда каждый новый слой смещается на некоторый определенный угол относительно предыдущего [15–17] —

в отличие от хаотических разворотов или смещений слоев, образующих пакеты турбостратной структуры. В результате многослойная пленка приобретает квазиупорядоченную упаковку при сохранении преимущественной ориентации графена с разворотом его решетки на  $30^\circ$  относительно решетки подложки.

#### 4. Заключение

Проведенное электроннографическое исследование синтезированных слоев на поверхности подложки 6H-SiC (000 $\bar{1}$ ) методом термического разложения в вакууме показало, что в случае применения полирующего сублимационного травления подложки перед термодеструкцией на ранней стадии формирования слоев (при температуре  $1350^\circ\text{C}$ ) наблюдается образование доменов монокристаллического графена с разворотом его кристаллической решетки на  $30^\circ$  относительно решетки SiC и небольшой доли доменов с аморфной структурой. Установлено, что повышение температуры до  $1500^\circ\text{C}$  приводит к частичному образованию поликристаллической фазы графена с турбостратной структурой при сохранении преимущественной ориентации графена, как и при  $1350^\circ\text{C}$ .

Благодаря применению операции предростового отжига перед термодеструкцией синтезированная графеновая пленка приобретает более упорядоченную и однородную структуру.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Технологического института В.П. Рубцу и В.В. Антипову за предоставленную возможность проведения электроннографических работ.

#### Список литературы

- [1] З.Г. Пинскер. *Дифракция электронов* (М., АН СССР, 1949).
- [2] Л.А. Жукова, М.А. Гуревич. *Электроннография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов* (М., Металлургия, 1971).
- [3] 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).
- [4] S.P. Lebedev, V.N. Petrov, A.A. Lavrent'ev, P.A. Dement'ev, A.A. Lebedev, A.N. Titkov. *Mater. Sci. Forum*, **679**, 437 (2011).
- [5] А.А. Лебедев, Н.В. Агринская, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.М. Стрельчук, А.Н. Титков, Д.В. Шамшур. *ФТП*, **45**, 634 (2011).
- [6] C.C. Mathieu, N. Barrett, J. Rault, Y.Y. Mi, B. Zhang, W.A. De Heer, C. Berger, E.H. Conrad, O. Renault. *Phys. Rev. B*, **83**, 235 436 (2011).
- [7] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos. *Materials Today*, **15**, 86 (2012).
- [8] N. Srivastava, G. He, R.M. Feenstra, P.J. Fisher. *Phys. Rev. B*, **82**, 235 406 (2010).
- [9] R.E. Franklin. *Acta Crystallogr.*, **4**, 253 (1951).

- [10] А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [11] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, E.H. Conrad. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 125 504 (2008).
- [12] T.G. Mendes-de-Sa, A.M.B. Goncalves, M.J.S. Matos, P.M. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, R.G. Lacerda. *Nanotechnology*, **23**, 475 602 (2012).
- [13] A.A. Lebedev, N.V. Agrinskaya, V.A. Beresovets, V.I. Kozub, S.P. Lebedev, A.A. Sitnikova. arXiv preprint arXiv:1212.4272 (2012).
- [14] J. Borysiuk, J. Soltys, J. Piechota. *J. Appl. Phys.*, **109**, 093 523 (2011).
- [15] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, H. Tinkey, M.C. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, J. Hass, E.H. Conrad. *J. Physics D: Appl. Phys.*, **43**, 374 006 (2010).
- [16] A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, W. De Heer, C. Berger, E.H. Conrad. *New J. Physics*, **14**, 125 007 (2012).
- [17] J. Kuroki, W. Norimatsu, M. Kusunoki. *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, **10**, 396 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electron diffraction study of the stages of graphene film formation during thermal destruction of 6H-SiC (000 $\bar{1}$ ) in vacuum

I.S. Kotousova<sup>+</sup>, S.P. Lebedev<sup>+,\*</sup>, A.A. Lebedev<sup>+,\*</sup>

<sup>+</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> National Research University of

Information Technologies, Mechanics and Optics,

197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** An electron diffraction study of the structure of the graphene layers produced by sublimation on a 6H-SiC (000 $\bar{1}$ ) substrate depending on the temperature of the sublimation process and pretreatment of the substrate surface were done. It is established that the application of a sublimation polishing etching of the substrate surface before the growth at the temperature of 1350°C results in formation of graphene monocrystal domains with graphene lattice rotated by 30° relative to SiC lattice, and relatively small proportion of amorphous domains. Increasing the temperature to 1500°C leads to partial formation of polycrystalline phase graphene with turbostratic structure and retained the predominant orientation of the graphene as at 1350°C. The application of pregrowth annealing before thermal destruction allows grow of graphene film with more ordered and homogeneously structure without inclusions in it of the polycrystalline and amorphous components. Preferential orientation of graphene domains (30° off the SiC surface) remains invariable.