

13,18

Электронно-дифракционное изучение преобразования реконструкции $6\sqrt{3}$ на поверхности 4H-SiC(0001) в квазисвободный эпитаксиальный графен

© И.С. Котоусова¹, С.П. Лебедев¹, В.В. Антипов², А.А. Лебедев^{1,¶}

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

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 августа 2022 г.

В окончательной редакции 11 августа 2022 г.

Принята к публикации 19 августа 2022 г.

Методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) проведено структурное исследование преобразования реконструкции $6\sqrt{3}$ на поверхности подложки 4H-SiC в среде Ag с коротким временем сублимационного отжига, в квазисвободный эпитаксиальный графен, благодаря применению интеркаляции водорода на границе верхнего слоя SiC с соседним реконструированным слоем. Установлено нарушение однородности в образовании слоя реконструкции $6\sqrt{3}$. Проведено сопоставление результатов структурного исследования кристаллической структуры квазисвободного графена и однослойного графена с буферным слоем без применения интеркаляции.

Ключевые слова: SiC, реконструкция, интеркаляция, графен, ДБЭО.

DOI: 10.21883/FIT.2022.12.53662.458

1. Введение

Среди различных способов получения графена, разработанных с целью использования графена в нанoeлектронных устройствах, важное место занимает подход, основанный на эпитаксиальном синтезе графена в результате термического разложения карбида кремния SiC. Особое внимание уделяется получению однослойного графена с высоким совершенством кристаллической структуры при использовании Si-границ карбидов 4H-SiC и 6H-SiC.

При термодеструкции карбида кремния в высоком вакууме и в атмосфере аргона с повышением температуры отжига происходит сублимация атомов Si с поверхности карбида кремния с образованием на Si-границе на определенных этапах отжига нескольких реконструкций, обогащенных атомами углерода. В результате на последнем этапе Si-грань покрывается полностью углеродным слоем с гексагональной решеткой, представляющим собой реконструкцию $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (сокращенно $6\sqrt{3}$), связанной с подложкой кристаллографическим эпитаксиальным соотношением [1]. Дальнейшее возрастание температуры отжига приводит к росту на поверхности реконструкции $6\sqrt{3}$ сначала однослойной эпитаксиальной графеновой пленки, а затем и многослойной. Таким образом, реконструкция $6\sqrt{3}$ является промежуточным, буферным слоем (БС), между поверхностью SiC и графеном, однако, вследствие влияния сильной ковалентной связи БС с атомами Si в прилежащем к БС верхнем слое подложки происходит ухудшение

транспортных свойств и других характеристик графена [2,3]. Устранить ковалентные связи, как установлено в работе [4], позволяет интеркаляция водорода. При интеркаляции водорода происходит разрыв ковалентной связи буферного слоя с самыми верхними атомами Si подложки и насыщение атомов Si водородными связями, и БС становится теперь первым слоем эпитаксиального графена, который получил название квазисвободного однослойного эпитаксиального графена. Позднее были опубликованы исследования по формированию квазисвободного эпитаксиального графена из БС, выращенного на SiC как в высоком вакууме, так и в среде Ag, с помощью последующей интеркаляции БС водородом, например работы [5–7].

Настоящая работа посвящена структурному изучению преобразования реконструкции $6\sqrt{3}$, возникающей на определенном этапе сублимации атомов Si с поверхности 4H-SiC при кратковременном отжиге в атмосфере Ag, в эпитаксиальный монослой графена. Структурное исследование проводилось методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) с целью получения дополнительной информации о степени совершенства структуры и однородности сформированных углеродных слоев, диагностированных ранее [8,9] при использовании следующих методов исследования: спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифракции медленных электронов, атомно-силовой микроскопии, в том числе с применением Кельвин-зондовой микроскопии, и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2. Образцы и методика измерений

Образцами для структурного исследования служили полуизолирующие подложки 4H-SiC(0001) с химико-механической полированной (ХМП) поверхностью.

Буферный слой со структурой реконструкции $6\sqrt{3}$ был выращен на Si-границе полуизолирующей подложки 4H-SiC с использованием технологии сублимационной эпитаксии. Рост буферного слоя происходил в атмосфере аргона при температуре $1590 \pm 20^\circ\text{C}$, время роста составляло 1 min. Затем, образец выращенным буферным слоем был вынесен на воздух и перенесен в другую ростовую камеру, где осуществлялась интеркаляция буферного слоя в потоке водорода при температуре 800°C в течение 40 min. Как установлено методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [8], в указанном режиме отжига в водороде происходит рост квазисвободного однослойного графена, занимающего приблизительно 70% площади поверхности подложки, с размером доменов графена 100 nm, а остальную поверхность 4H-SiC занимает двухслойный эпитаксиальный графен.

Структура поверхности образцов исследовалась методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) с использованием электронографа ЭМР-100 при ускоряющем напряжении 50 kV. Электронограммы регистрировались цифровым фотоаппаратом через смотровое окно электронографа с флуоресцентного экрана. Картины ДБЭО поверхности регистрировались в направлениях плоскости (0001) подложки $\text{SiC}\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{SiC}}$ и $\langle 1\bar{1}00 \rangle_{\text{SiC}}$.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования ДБЭО образцов представлены на рис. 1–3.

На рис. 1, *a* показана типичная дифракционная картина (ДК), зарегистрированная под углом падения падающего электронного пучка около 1° от поверхности SiC после кратковременного отжига в Ag с целью получения буферного слоя. При малых углах падения пучка в азимуте $[11\bar{2}0]$ хорошо выявляется дробная зона Лауэ первого порядка $L_{1/6}$ реконструкции $6\sqrt{3}$. Кроме того, на ДК наблюдается малозаметный фрагмент лишней для реконструкции $6\sqrt{3}$ дробной зоны Лауэ, который можно приписать дробной зоне первого порядка реконструкции 6×6 , формирующейся при более низкой температуре отжига SiC (согласно [10–11]). В нулевой зоне Лауэ L_0 дифракционная картина от $6\sqrt{3}$ ограничена стержнеобразными рефлексами, отвечающими (10)SiC, и двумя спутниками рядом с центральным рефлексом.

Сканирование поверхности образца с малым углом падения электронного луча в ряде случаев позволило зафиксировать дифракционные картины на протяжении от тонких, выступающих над поверхностью прозрачных для электронов, включений в реконструированном слое

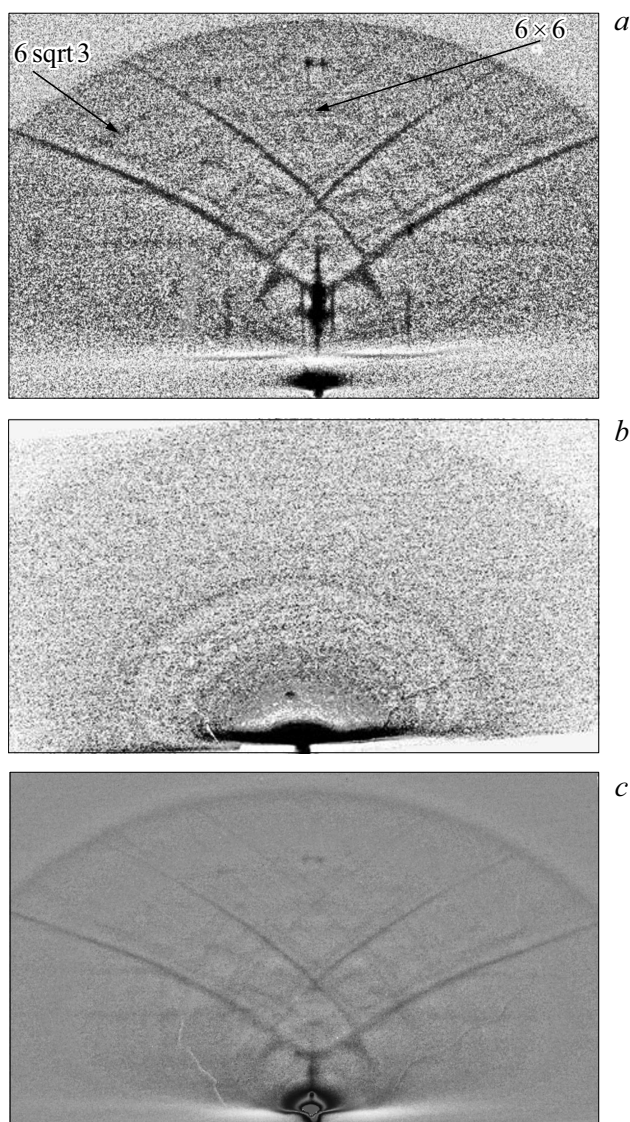


Рис. 1. Дифракционные картины, зарегистрированные в азимуте $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ под малыми углами падения скользящего пучка электронов в разных областях реконструированной поверхности SiC: *a* — под углом около 1° от реконструкции $6\sqrt{3}$ с первой дробной зоной Лауэ и фрагментом дробной зоны реконструкции SiC (6×6); *b* и *c* — ДК, полученные под углом падения луча вблизи 0° в двух разных участках образца от включения окиси Si.

поверхности SiC и отвечающие мелкодисперсной окиси Si, в основном со структурой тридимита (рис. 1, *b–c*).

На рис. 2, *a, b* представлены типичные ДБЭО картины при углах падения электронного пучка на реконструированную поверхность SiC вблизи 2.5° . На ДК рис. 2, *a, b* нулевая зона Лауэ представляет собой более развитую картину реконструкции $6\sqrt{3}$, чем при условии падения пучка около 1° (рис. 1, *a*). На рис. 2, *a* рефлексы реконструкции $6\sqrt{3}$ отмечены стрелками. Необходимо отметить, что на ДК от реконструированной поверхности SiC наблюдается завышенная интенсивность рефлексов

с межплоскостным расстоянием, отвечающим $(11)G$, относительно интенсивности рефлексов, отвечающим $(20)SiC$, что является отступлением от эталонной дифракционной картины реконструкции $6\sqrt{3}$, полученной при контролируемом отжиге проводящей подложки $6H-SiC$ в высоком вакууме [10,11].

Усиление интенсивности рефлекса $(11)G$ на ДК указывает на образование небольшой доли эпитаксиального однослойного графена, по-видимому, в области ступеней террас подложки SiC , так как сублимация атомов Si начинается именно на уступах террас [12].

Незначительное нарушение однородности формирования реконструкции $6\sqrt{3}$ заключается также в присутствии на ДК (рис. 2, *a, b*) в нулевой зоне Лауэ малointенсивных очень коротких рефлексов, по-видимому, принадлежащих неидентифицированной реконструкции. Неотмеченные очень короткие экстра-рефлексы отвечают реконструкции 6×6 .

Обращает на себя внимание присутствие на рис. 2, *b* поликристаллической картины дифракции, отвечающей окиси Si , кроме картины дифракции от $6\sqrt{3}$. ДК в этом случае интерпретируется как наложение 2-х картин: на просвет — от тонкого выступающего над поверхностью включения окиси и на отражение — от реконструированной поверхности.

На рис. 3 представлены ДК, с регистрацией при углах падения пучка на поверхность образцов от 1 до 4° . В левой колонке рис. 3 представлены ДК от отожженной в атмосфере H_2 реконструированной поверхности SiC . В правой колонке показаны ДК от поверхности образца монослоя эпитаксиального графена, выращенного на подложке $4H-SiC(0001)$ с аналогичной предэпитаксиальной подготовкой подложки $4H-SiC(0001)$ в среде аргона в течение 15 min при температуре $1855^\circ C$ без применения интеркаляции [13]. На рис. 3, *a* ДК с регистрацией около 1° демонстрирует протяженные рефлексы (11) графена, что является доказательством преобразования реконструкции $6\sqrt{3}$ в эпитаксиальный графен. Однако наблюдаемая размытость рефлексов (11) (особенно заметная при сопоставлении с ДК рис. 3, *a'*) на диффузном фоне рассеяния электронов указывает на то, что преобразование буферного слоя сопровождается возникновением структурных нарушений в сформированном эпитаксиальном графене.

В случае скольжения пучка электронов, близкого к 1° (рис. 3, *a*) на ДК от интеркалированного образца фиксируются еле видимые рефлексы реконструкции дробной зоны $6\sqrt{3}$ над рефлексами $(11)G$ в нулевой зоне Лауэ, которые в дробной зоне на ДК от монослоя графена с буферным слоем на рис. 3, *a'* явно выделяются. Таким образом, доказано, что слой эпитаксиального графена почти полностью является квазисвободным. Вероятно, присутствие сателлитов над $(11)G$ на ДК рис. 3, *a* связано с неполной интеркаляцией поверхности SiC на границе соприкосновения включений окиси Si в реконструированном слое.

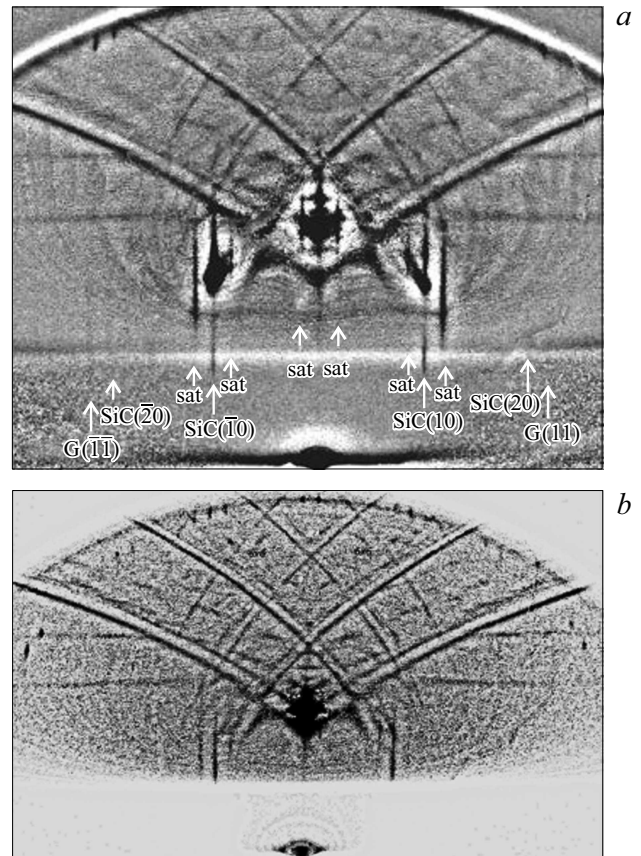


Рис. 2. Дифракционные картины, полученные от реконструированной поверхности под углом падения электронного пучка около 2.5° с регистрацией в разных областях образца в азимуте $[11\bar{2}0]_{SiC}$: *a* — ДК реконструкции $6\sqrt{3}$ с рефлексами, обозначенными стрелками; *b* — ДК от реконструкции $6\sqrt{3}$ и от редко встречающегося включения окиси Si в сформированном реконструированном слое.

Далее на рис. 3, *b, b'* демонстрируются кадры с ДК, когда угол падения пучка составлял приблизительно 2° и около 4° — на рис. 3, *c, c'*. ДК на рис. 3, *b, c* состоят из рефлексов $(11)G$ и $(10)SiC$ в сопровождении сателлита с внешней стороны, а сателлиты реконструкции $6\sqrt{3}$ вокруг центрального рефлекса исчезли, в то время как на рис. 3, *b', c'* они явно выделяются. Сателлит рядом с рефлексом $(10)SiC$ должен исчезать, как и локализованные сателлиты вокруг центрального рефлекса после интеркаляции барьерного слоя. Возможной причиной возникновения сателлита рядом с $(10)SiC$ на ДК может являться наноструктуризация поверхности SiC , соприкасающейся с квазисвободным однослойным графеном [14]. Как установлено в работе [14] с помощью исследования процесса гидrogenизации методами обратной фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии, интеркаляция водородом буферного слоя выше $700^\circ C$ приводит к наноструктуризации поверхности SiC , соприкасающейся с квазисвободным однослойным графеном. Авторы показа-

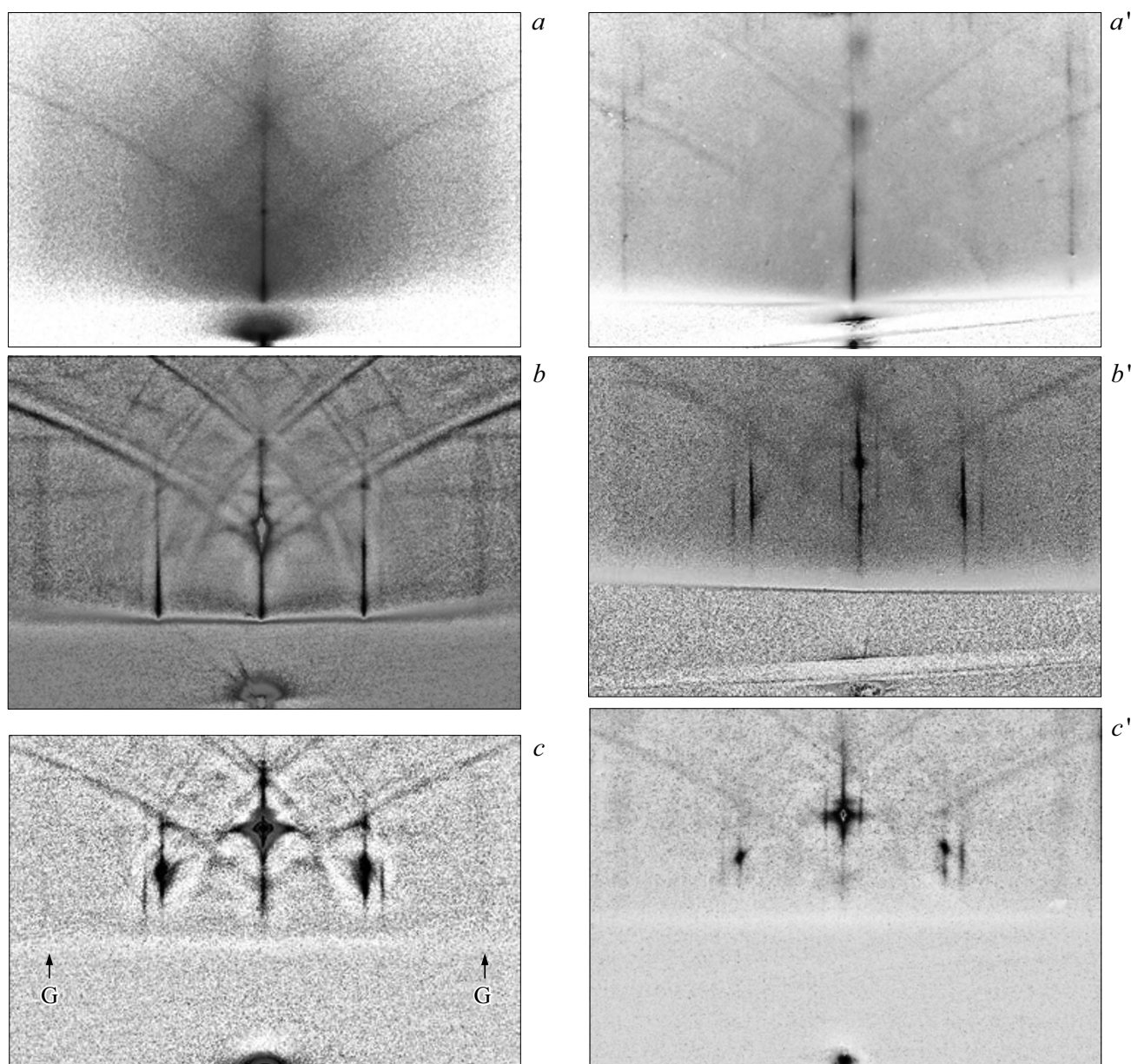


Рис. 3. Сопоставление картин ДБЭО поверхности интеркалированного образца с образцом однослойного графена на барьерном слое: *a* — в азимуте $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ под углом падения электронного пучка около 1° на образец после отжига в Ag, *a'* — в аналогичных условиях регистрации образца монослоя; *b* — под углом падения около 2° в азимуте $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SiC}}$ интеркалированного образца, *b'* — с углом падения около 2.5° в азимуте $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ образца без интеркаляции; *c* — в азимуте $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ с углом падения около 3.5° на интеркалированный образец и *c'* — с углом падения около 4° на монослой графена с барьерным слоем.

ли образование субповерхности SiC с реконструкцией, близкой к $H-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ под однослойным графеном.

На рис. 4 приведены картины ДБЭО с регистрацией в азимуте $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$.

На рис. 4, *a* представлена ДК от поверхности SiC после кратковременного отжига в Ag. ДК отвечает реконструкции $6\sqrt{3}$ в нулевой зоне Лауэ с дробной зоной первого порядка.

На рис. 4, *b* показана ДК от поверхности SiC после кратковременного отжига с последующей интеркаля-

цией. ДК состоит из рефлексов графена с полным отсутствием рефлексов-сателлитов и дробной зоны реконструкции $6\sqrt{3}$.

ДК на рис. 4, *c* получена от поверхности подложки с выращенным однослойным эпитаксиальным графеном на барьерном слое без применения интеркаляции и представляет собой картину дифракции от графена с дробной зоной реконструкции $6\sqrt{3}$.

Сопоставление ДК на рис. 4, *a–c* подтверждает вывод о преобразовании барьерного слоя в эпитаксиальный квазисвободный графен.

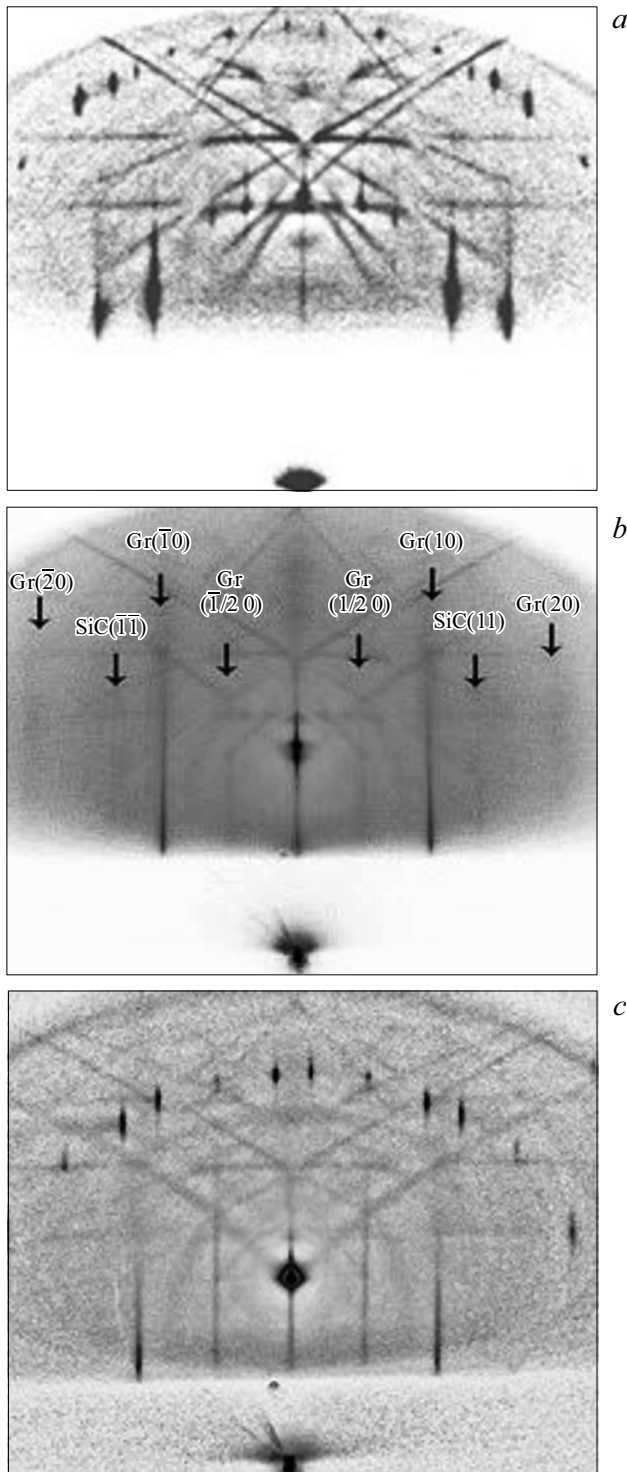


Рис. 4. ДК, зарегистрированные в азимуте $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$: *a* — от поверхности SiC с отжигом в среде аргона, *b* — от поверхности SiC после отжига с последующей интеркаляцией, *c* — от поверхности SiC с выращенным однослойным эпитаксиальным графеном на барьерном слое.

4. Заключение

В результате проведенного изучения методом ДБЭО двух образцов подложки 4H-SiC(0001) с одноминутным

отжигом в атмосфере аргона и с последующей интеркаляцией отожженного образца в потоке водорода установлено следующее.

При малых углах падения скользящего электронного пучка на реконструированную поверхность 4H-SiC(0001) после отжига в среде Ag на дифракционных картинах хорошо выявляется дробная зона Лауэ первого порядка реконструкции $6\sqrt{3}$ и небольшой фрагмент едва различимой дробной зоны реконструкции 6×6 , что свидетельствует о формировании не абсолютно сплошного углеродного покрытия подложки при создании барьерного слоя.

С увеличением угла падения пучка на картины ДБЭО демонстрируют хорошо развитую структуру реконструкции $6\sqrt{3}$ в барьерном слое. Анализ картины реконструкции показал небольшое усиление интенсивности рефлекса, отвечающего (11)G, что указывает на образование некоторой доли эпитаксиального графена даже в условиях кратковременного отжига SiC при 1590°C .

Установлено некоторое включение в БС мелкодисперсной окиси кремния.

После отжига в водороде реконструированной поверхности SiC (поверхности с буферным слоем) ДБЭО-картины образца показали преобразование буферного слоя в квазисвободный эпитаксиальный графен, однако с более низкой степенью совершенства монокристаллической структуры графена по сравнению со структурой однослойного графена на буферном слое.

Высказано предположение об образовании субповерхности SiC с реконструкцией, близкой к $H-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, под эпитаксиальным графеном в результате интеркаляции образца с отжигом в среде аргона.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор . 075-15-2021-1349).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. Surf. Sci. **48**, 2, 463 (1975).
- [2] K.V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, J.D. Riley. Phys. Rev. B **77**, 15, 155303 (2008).
- [3] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D.K. Maude, T. Seyller, H.B. Weber. Phys. Rev. B **81**, 19, 195434 (2010).
- [4] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke. Phys. Rev. Lett. **103**, 24, 246804 (2009).
- [5] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, A. Ouerghi. Sci. Rep. **4**, 1, 1 (2014).

- [6] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H.B. Weber, Th. Seyller. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122106 (2011).
- [7] S. Tanabe, M. Takamura, Y. Harada, H. Kageshima, H. Hibino. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 04EN01 (2014).
- [8] I.A. Eliseyev, A.N. Smirnov, S.P. Lebedev, V.N. Panteleev, P.A. Dementev, J. Pezoldt, G. Hartung, J. Kroger, A.V. Zubov, A.A. Lebedev. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **28**, 4, 316 (2020).
- [9] S.P. Lebedev, I.A. Eliseyev, V.N. Panteleev, P.A. Dementev, V.V. Shnitov, M.K. Rabchinskii, D.A. Smirnov, A.V. Zubov, A.A. Lebedev. *Semiconductors* **54**, 1657 (2020).
- [10] X.N. Xie, H.Q. Wang, A.T.S. Wee, K.P. Loh. *Surf. Sci.* **478**, 1–2, 57 (2001).
- [11] X.N. Xie, K.P. Loh. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3361 (2000).
- [12] M.L. Bolen, R. Colby, E.A. Stach, M.A. Capano. *J. Appl. Phys.* **110**, 074307 (2011).
- [13] И.С. Котоусова, С.П. Лебедев, А.А. Лебедев, П.В. Булат. *ФТТ* **61**, 10, 1978 (2019).
- [14] Y.-P. Lin, Y. Ksari, J.-M. Themlin. *Nano Res.* **8**, 839 (2015).

Редактор К.В. Емцев