

## Низкотемпературные транспортные свойства пленок мультиграфена, сформированных сублимацией на поверхности SiC

© А.А. Лебедев<sup>¶</sup>, Н.В. Агринская, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, В.Н. Петров,  
А.Н. Смирнов, А.М. Стрельчук, А.Н. Титков, Д.В. Шамшур

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Российская академия наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 ноября 2010 г. Принята к печати 8 ноября 2010 г.)

Проведено исследование пленок мультиграфена, полученных сублимацией на поверхности полуизолирующей подложки 6H-SiC. Показано, что использование предростового отжига подложки в квазизамкнутой ростовой ячейке приводит к улучшению структурного совершенства пленки мультиграфена. К пленке были сделаны омические контакты и проведено исследование эффекта Холла при низких температурах. В пленках было обнаружено наличие двумерного дырочного газа. Был сделан вывод, что проводимость пленки определяется дефектами, существующими в слое графена или на интерфейсе между пленкой графена и подложкой SiC.

Графен (GR) в настоящее время рассматривается как реальный кандидат для микроэлектроники будущего [1]. С этой точки зрения интересными оказываются также пленки, состоящие из нескольких слоев графена (мультиграфен) или ультратонкие графитовые пленки на различных подложках, которые могут быть более устойчивыми и легко получаемыми, чем непосредственно графен.

Одним из методов формирования GR является термическое разложение поверхности (термодеструкция) монокристаллического карбида кремния SiC в вакууме или в атмосфере аргона. Суть метода заключается в нестехиометричном испарении кремния с поверхности монокристаллического SiC при высокотемпературном нагреве и образовании гексагональной решетки из остаточных атомов углерода на его поверхности [2]. В предыдущей работе нами было показано, что с использованием технологии и оборудования для сублимационной эпитаксии возможно получение пленок мультиграфена на поверхности SiC [3]. Основной проблемой метода термодеструкции является качество используемых пластин карбида кремния, поскольку все дефекты и неровности поверхности кристалла SiC будут наследоваться графеновой пленкой. Известно, что после механической обработки на поверхности кристалла наблюдаются нанопарципы глубиной от 5 до 15 нм, оставленные зернами абразива во время полировки (рис. 1, а).

Существует несколько методов обработки пластин SiC, которые позволяют удалить нарушенный поверхностный слой. Наиболее распространенным является травление пластин карбида кремния в атмосфере водорода при температуре 1400–1500°C [4]. Однако данный метод неприменим в вакуумной технологии, поскольку постоянное использование газов в вакуумной камере негативно влияет на скорость откачивания и уровень остаточного вакуума. Альтернативой вышеуказанному методу может служить отжиг подложек SiC в вакууме в квазизамкнутой ростовой ячейке, который

позволяет также удалить поверхностный нарушенный слой, но без использования газов.

В данной работе мы исследовали влияние высоковакуумного отжига предростовой обработки на качество и транспортные свойства мультиграфеновых слоев.

Для исследований использовались полуизолирующие пластины 6H-SiC (0001̄). Чтобы удалить нарушенный слой, подложки отжигались в квазизамкнутой ростовой ячейке при температуре 1300–1400°C и остаточном давлении  $\sim 10^{-6}$  мм рт.ст. [5]. Отжиг модифицировал поверхность исходной подложки, а именно в результате отжига дефекты, вызванные механической полировкой, удалялись и наблюдалось образование атомно-гладких ступеней с высотой элементарной ячейки полигона 6H (рис. 1).

Синтез мультиграфена осуществлялся как на механически полированных подложках, так и на подложках, прошедших предростовую термическую обработку. Для получения слоев мультиграфена образцы отжигались теперь уже в открытой ростовой ячейке в высоковакуумной камере при температурах 1400–1500°C.

Наличие мультиграфена пленки после высоковакуумного отжига в открытой ростовой ячейке определялось с использованием методов электронной оже-спектроскопии и комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии). В обоих случаях (пленка мультиграфена на поверхности после механической полировки и на поверхности после предобработки) на оже-спектре присутствовал только пик углерода.

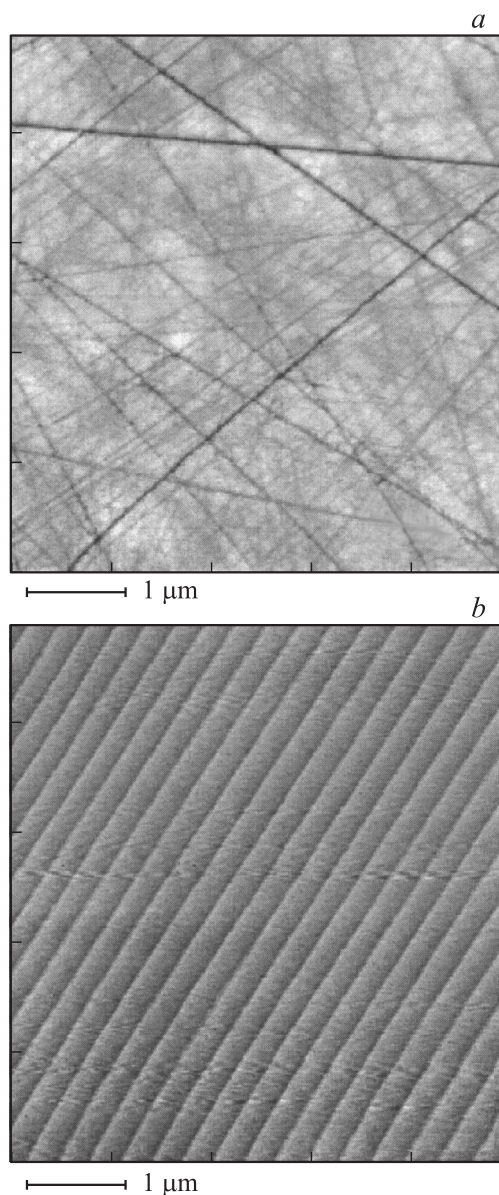
Однако рамановские спектры имели некоторые отличия. Микрорамановские измерения проводились в геометрии обратного рассеяния  $y(xx)y$  на спектрометрической установке Jobin-Yvon T64000 с помощью конфокального микроскопа при комнатной температуре. Спектры возбуждались Ar<sup>+</sup>-лазером ( $\lambda = 514.5$  нм). Для того чтобы исключить влияние локального нагрева, который может приводить к сдвигу фононных линий, мощность лазерного излучения была  $< 1$  мВт на образце. Калибровка спектрометра проводилась по лазерной

<sup>¶</sup> E-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

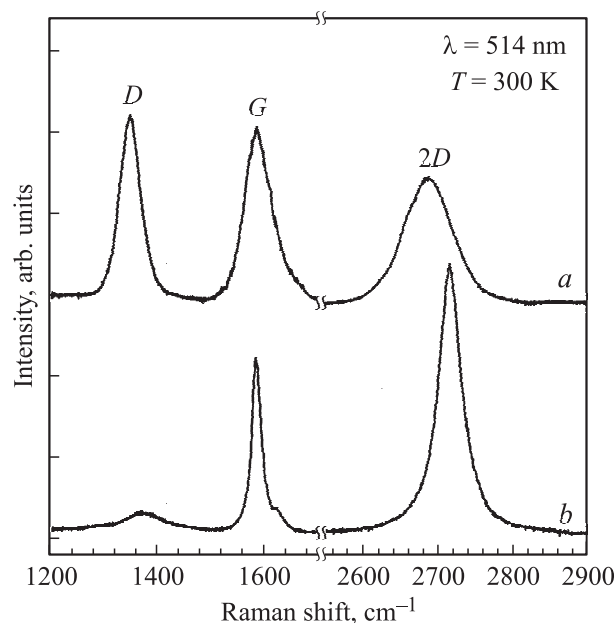
Параметры рамановских спектров исследовавшихся образцов

Образец	<i>D</i> -линия		<i>G</i> -линия		<i>2D</i> -линия		$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_G}{I_{2D}}$	<i>d</i> [11], ML
	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>	$\omega$ , см <sup>-1</sup>	FWHM, см <sup>-1</sup>			
1	1349	48	1588	70	2688	83	1.08	1.28	11
2	1371	89	1587	21	2717	37	0.10	0.65	5

линии и по линии тестового образца Si(111). Известно, что в рамановских спектрах графита (графена) могут наблюдаться три наиболее интенсивные линии [6,7]. Линия *G* на частоте  $\sim 1582$  см<sup>-1</sup> связана с дважды вырожденной фононной модой симметрии  $E_{2g}$  из центра



**Рис. 1.** АСМ-топограмма поверхности SiC: *a* — после механической обработки, *b* — после отжига в квазизамкнутой ростовой ячейке.



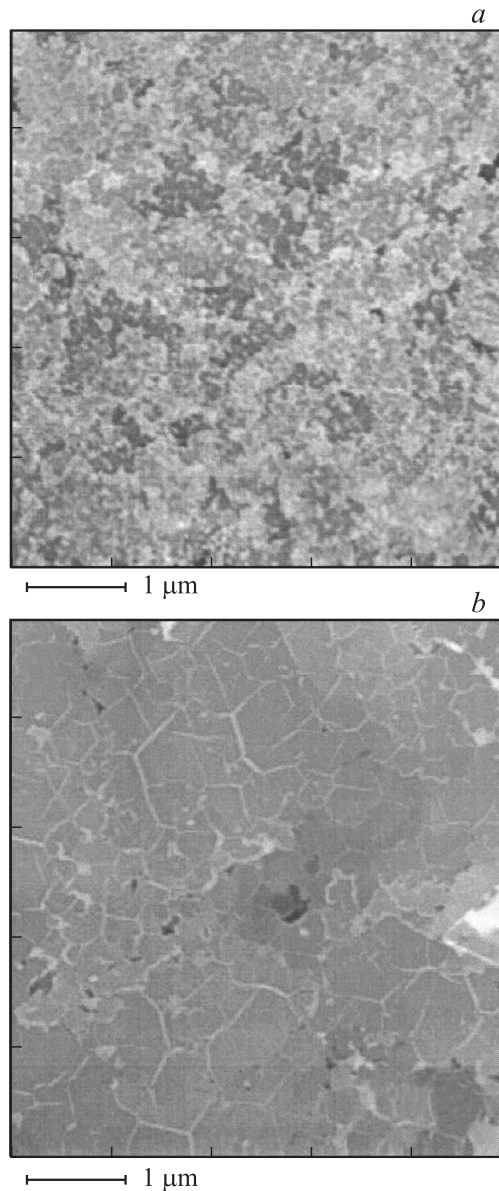
**Рис. 2.** Рамановские спектры пленок мультиграфена: *a* — синтезированных на подложке после механической полировки, *b* — синтезированных на подложке после отжига в квазизамкнутой ростовой ячейке.

зоны Бриллюэна (ЗБ). Линия *D* на частоте  $\sim 1352$  см<sup>-1</sup> возникает в образцах с большим количеством структурных дефектов и связана с фононами вблизи точки *K* границы ЗБ. Линия *2D* ( $\sim 2710$  см<sup>-1</sup>) связана с резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса, и дает информацию об упорядочении графитовых (графеновых) слоев.

На рис. 2 представлены рамановские спектры пленки мультиграфена на поверхности SiC после механической полировки (рис. 2, *a*) и после предростовой обработки (рис. 2, *b*) (за вычетом сигнала от подложки SiC). В таблице представлены данные о частотах и ширинах линий на половине высоты (FWHM), а также данные соотношений интенсивностей линий *D*, *G* и *2D*. Данные из таблицы свидетельствуют о том, что структура образца 1 более дефектная, чем структура образца 2.

Анализ поверхности образцов проводился при помощи атомно-силового микроскопа (АФМ).

Было обнаружено, что на поверхности подложки, не подвергнутой предварительному отжигу, процесс графит-



**Рис. 3.** АСМ-топограмма пленки мультиграфена на поверхности SiC: *a* — после механической обработки, *b* — после отжига в квазизамкнутой ростовой ячейке.

тизации проходил неравномерно по площади пластины. Синтезированная пленка состояла из отдельных кристаллов графена, разориентированных друг относительно друга (рис. 3, *a*). Разориентация кристаллов создает дефекты на границах между кристаллами, которые негативно влияют на электрические свойства пленки.

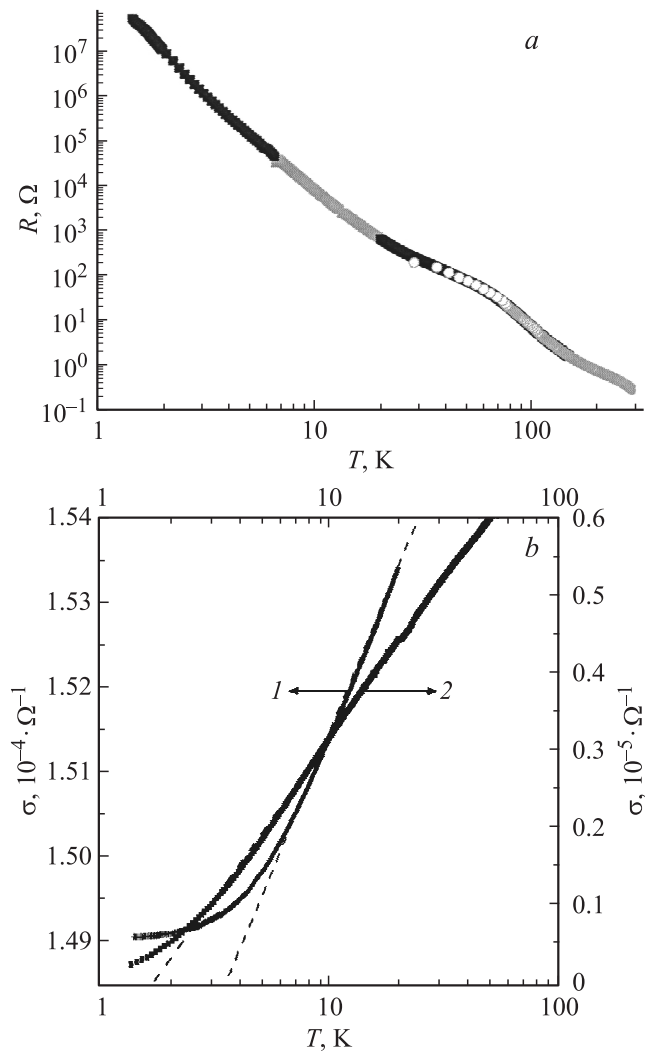
При использовании отожженных пластин карбида кремния (рис. 1, *b*) на поверхности формировался более равномерный слой мультиграфена (рис. 3, *b*). Мы связываем это с тем, что атомно-гладкая поверхность ступеней, образованных в результате предварительного отжига, содержит гораздо меньше дефектов, чем механически обработанная поверхность. Вследствие этого процесс диффузии атомов углерода на атомно-гладкой

поверхности имеет более изотропный характер. Подтверждением того является наблюдаемый на рис. 3, *b* более однородный по площади процесс графитизации.

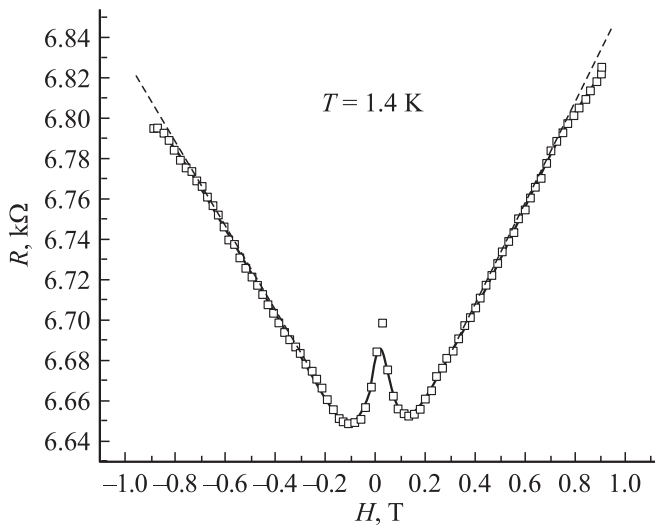
Для проведения электрофизических измерений мультиграфеновых пленок формировались тестовые структуры в геометрии холловского моста (Hall-bar), полученные методом фотолитографии и травления аргоновым пучком, при использовании фоторезистивной маски [8].

Размер мультиграфеновой пленки, на которой проводились измерения, составлял от  $37 \times 10$  до  $114 \times 10$  мкм. В качестве металлизации контактных площадок Hall-bar структур использовалась двухслойная композиция — Ti/Au. Подслой Ti толщиной  $20 \text{ \AA}$  напылялся с целью повышения адгезии основного металлического покрытия (Au), толщина которого составляла 300 нм.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и эффекта Холла проводились в диапазоне температур 1.4–300 К. При комнатной температуре ВАХ контак-



**Рис. 4.** Температурная зависимость проводимости исследованных структур: *a* — после механической обработки, *b* — после отжига в квазизамкнутой ростовой ячейке. Образец 1 — GR-56, образец 2 — GR-53.



**Рис. 5.** Магнетосопротивление образца 1 при температуре 1.4 К.

тов были линейны и сопротивление мультиграфеновой пленки составляло 0.3–13 МОм для разных образцов и увеличивалось пропорционально длине полоска.

На рис. 4, а представлена температурная зависимость сопротивления для пленки графена, которая была выращена на подложке без предварительного отжига. Пленка демонстрирует типично изолирующее поведение (сопротивление возрастает на 7 порядков при уменьшении температуры от 100 до 1.4 К).

На рис. 4, б представлена температурная зависимость проводимости двух образцов — 1 (GR-56) и 2 (GR-53), которые были получены после отжига. Видно, что проводимость меняется слабо с температурой (менее чем в 5 раз при изменении температуры на 2 порядка). Низкотемпературная проводимость образца 1 оказывается на порядок больше, чем образца 2, это связано, по-видимому, с морфологией образцов. При  $T < 40$  К проводимость слабо зависит от температуры и убывает с уменьшением температуры по логарифмическому закону, характерному для двумерных грязных металлов (режим слабой локализации). Согласно теории (см., например, [9]), наклон логарифмической зависимости для двумерных систем является универсальным и определяется как  $e^2/h \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ . Для наших образцов этот наклон почти одинаков и равен  $3 \cdot 10^{-6}$  (образец 1) и  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$  (образец 2), что на порядок меньше универсального значения. Однако в расчетах значений проводимости не был учтен тот факт, что образцы имели форму прямоугольника, а не квадрата. Значение сопротивления на квадрат тогда должно быть уменьшено в 5–10 раз. Соответственно наклон температурной зависимости проводимости необходимо увеличить (при длине образца, в 10 раз превышающей ширину, этот наклон будет равен  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ , что почти соответствует теоретической оценке). В пределе низких температур (1.4 К) проводимость стремится к насыщению для

обоих образцов. Наблюдаемое насыщение низкотемпературной проводимости может быть, с одной стороны, связано с конечностью размера проводящего образца ( $\sim 10$  мкм) по сравнению с длиной слоя фазы  $L_\varphi$ , которая при достаточно низких температурах может сравниваться с размером образца, при этом логарифмическая зависимость исчезает. Для мультиграфена сообщается о значениях  $L_\varphi \approx 1\text{--}10$  мкм при низких  $T$  [10]. С другой стороны, механизм, приводящий к низкотемпературному насыщению проводимости, может быть связан с насыщением зависимости  $\tau_\varphi(T)$  [11].

Холл-эффект, измеренный при 4.2 и 1.4 К, дает одинаковое значение концентрации носителей ( $R_H = 1/ne$ ),  $n \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . При этом значение холловской подвижности, вычисленное из проводимости  $\mu = \sigma/ne$ , оказывается малым — около  $100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

На рис. 5 показан низкотемпературный ход магнетосопротивления (МС). Виден пик отрицательного магнетосопротивления, связанный со слабой локализацией (он проявляется также и при 4.2 К, так что не может быть связан со сверхпроводимостью контактов). При более высоких полях наблюдается линейное по полю положительное МС, которое часто наблюдается в неоднородных металлах и связано с так называемым эффектом параллельной проводимости, когда электрический ток перераспределяется увеличением магнитного поля, концентрируясь в слоях с низкой подвижностью [12].

Таким образом, использование предростового отжига подложек SiC в квазизамкнутой ростовой ячейке позволило синтезировать однородные мультиграфеновые пленки увеличенной площади на поверхности монокристалла SiC. Рамановские исследования показали, что при одинаковых условиях роста температурная предростовая обработка поверхности подложки приводит к снижению количества поверхностных дефектов у получаемой мультиграфеновой пленки в сравнении со случаем использования только механически полированных подложек. АСМ-исследования непосредственно подтвердили большую однородность и снижение количества дефектов мультиграфеновой пленки в первом случае. Таким образом, отжиг подложек SiC в квазизамкнутой ростовой ячейке может быть использован в качестве обработки *in situ* перед ростом графеновых пленок.

Результаты исследования транспортных свойств полученных образцов при низких температурах свидетельствуют о существовании двумерного дырочного газа. Относительно высокая концентрация носителей ( $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) и низкая подвижность,  $100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , позволяют предположить, что носители не являются собственными, а связаны с дефектами в области интерфейса SiC–мультиграфен или же остаточными дефектами самого мультиграфена.

Работа поддержана программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009).



## Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, D. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306**, 666 (2004).
- [2] J. Hass, W.A. de Haer, E.H. Conrad. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 323 202 (2008).
- [3] 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).
- [4] V. Ramachandran, M.F. Brady, A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve. *J. Electron. Mater.*, **27** (4), (1998).
- [5] S.P. Lebedev, V.N. Petrov, A.A. Lavrent'ev, A.V. Nashchekin, A.A. Lebedev, A.N. Smirnov, A.N. Titkov. Abstract 8th European Conf.: SiC and Related Materials, 29 Aug.-3 Sept. 2010 (Oslo, Norway), p. 57.
- [6] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187 401 (2006).
- [7] A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood. *Bull. Mater. Sci.*, **31**, 579 (2008).
- [8] А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, Д.В. Шамшур, Г.А. Оганесян, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, А.В. Садохин. *ФТП*, **44**, 1436 (2009).
- [9] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах* (М., Физматлит, 2003).
- [10] N. García, P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, B. Ming, D. Spoddig. *Phys. Rev. B*, **78**, 035 413 (2008).
- [11] P. Mohanty, E.M.Q. Jariwala, R.A. Webb. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3366 (1997).
- [12] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A.A. Firsov, A.K. Geim. *Phys. Rev. B*, **72**, 201 401 (2005).

*Редактор Л.В. Беляков*

## Low temperature transport properties of multi-graphen films grown by sublimation on SiC surface

*A.A. Lebedev, N.V. Agrinskaya, S.P. Lebedev, M.G. Mynbaeva, V.N. Petrov, A.N. Smirnov, A.M. Strel'chuk, A.N. Titkov, D.V. Shamshur*

**Abstract** The investigation of multi-graphene films obtained by vacuum sublimation of the surface of insulating substrates 6H-SiC was done. It was shown, that using pre-growth annealing of the substrate in quasi-closed growth cell can improve structural perfection of the multi-graphen film. Ohmic contacts were formed to the films, and the Hall-effect measurements at low temperatures were performed. Two-dimensional hole gas was detected in the films. It was concluded that the conductivity in the films was determined by defects, which were located either in the graphene layers or at the interface between the SiC substrate and the films.