



УДК 538.911

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ НА ПРОВОДЯЩЕЙ И ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕЙ ПОДЛОЖКАХ 6H-SiC(0001)

И.С. Котоусова^а, С.П. Лебедев^а, А.А. Лебедев^а^а Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

Адрес для переписки: koti@mail.ioffe.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 21.01.15, принята к печати 09.02.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-2-260-266

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Котоусова И.С., Лебедев С.П., Лебедев А.А. Электронографическое изучение структуры графеновых слоев на проводящей и полупроводящей подложках 6H-SiC(0001) // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 2. С. 260–266.**Аннотация****Предмет исследования.** Приведены результаты исследований структуры поверхности проводящей и полупроводящей подложек 6H-SiC(0001) и выращенных на них эпитаксиальных графеновых слоев.**Материалы и методы.** В качестве подложки использовались два типа кристаллов карбида кремния поли типа 6H: проводящие (удельное сопротивление менее 10^3 Ом·см) и полупроводящие (удельное сопротивление более 10^5 Ом·см). Синтез слоев графена на подложках осуществлялся путем термического разложения при температуре 1350 °С в течение 20 мин поверхности SiC в установке сублимационной эпитаксии в вакууме. Регистрация картин дифракции быстрых электронов на отражение проводилась с использованием двух приборов: электронографа ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 75 кВ и электронного дифрактометра, встроенного в установку молекулярно-лучевой эпитаксии Comrast 21T (Riber France), при ускоряющем напряжении 30 кВ.**Основные результаты.** Установлено, что на проводящей подложке происходит ориентированный рост графена, а на полупроводящей, наряду с ориентированным ростом, наблюдается частичное образование поликристаллической составляющей в графеновых слоях вследствие более низкого структурного совершенства полупроводящей подложки по сравнению со структурой проводящей подложки.**Практическая значимость.** Представленные результаты позволят понять зависимость качества выращенной графеновой пленки от структуры используемой подложки карбида кремния.**Ключевые слова:** ДБЭО, SiC, термодеструкция, графен.**Благодарности.** Работа частично выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF GRAPHENE LAYERS STRUCTURE ON CONDUCTIVE AND SEMI-INSULATING 6H-SiC (0001) SUBSTRATES

I.S. Kotousova^а, S.P. Lebedev^а, A.A. Lebedev^а^а Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

Corresponding author: koti@mail.ioffe

Article info

Received 21.01.15, accepted 09.02.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-2-260-266

Article in Russian

For citation: Kotousova I.S., Lebedev S.P., Lebedev A.A. Electron diffraction study of graphene layers structure on conductive and semi-insulating 6H-SiC(0001) substrates. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 2, pp. 260–266. (in Russian)**Abstract****Subject of study.** Findings for the surface structure of conductive and semi-insulating substrates 6H-SiC(0001) and epitaxial graphene layers grown on them are presented.**Materials and methods.** We used two types of silicon carbide substrates of 6H polytype as a substrate: conductive (with resistivity less than 10^3 Ohm·cm), and semi-insulating (with resistivity greater than 10^5 Ohm·cm). Synthesis of graphene layers on substrates was carried out by thermal decomposition of SiC surface at the temperature of 1350°C for 20 minutes in a vacuum sublimation epitaxy setup. Registration of high-energy electron diffraction (RHEED) patterns for reflection was carried out using two devices: electronograph EMR-102 at an accelerating voltage of 75 kV and electron diffractometer, built into the unit MBE Compact 21T (Riber France), at an accelerating voltage of 30 kV.

Main results. The oriented growth of graphene is observed on the conductive substrate. Both oriented and disordered kinds of graphene grow on the semi-insulating substrate due to the partially formation of the polycrystalline component in the multilayered graphene film which in turn is caused by the lower perfection structure of the semi-insulating substrate surface as compared to the conductive one.

Practical significance. Proposed findings will help to understand the quality dependence of the grown graphene film on the structure of the used silicon carbide substrate.

Keywords: reflected high-energy electron diffraction, SiC, thermal decomposition, graphene.

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 [1], термическое разложение (термодеструкция) поверхности карбида кремния (SiC) [2–9], химическое осаждение на поверхности металлов [например, 10], и др.

Наилучшим структурным совершенством обладают слои графена, полученные методом отшелушивания. Однако эти слои обладают микронными размерами и неправильной геометрической формой. Это делает их малоприменимыми для промышленного применения.

На втором месте по своим структурному совершенству и электрофизическим параметрам находятся пленки графена, полученные термическим разложением поверхности SiC. В работе [11] была показана возможность формирования наноуглеродных пленок на поверхности SiC с использованием технологии сублимационной эпитаксии в вакууме. 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 наноуглеродной пленки в ходе термодеструкции SiC.

В последние годы изучению процессов роста эпитаксиальных графеновых пленок посвящено чрезвычайно большое количество работ; использованы такие методы, как метод дифракции медленных электронов [2–4, 6–9], рентгенодифрактометрия [3], сканирующая туннельная микроскопия [4], просвечивающая [5, 6] и атомно-силовая микроскопия [7], рамановская [7] и фотоэлектронная спектроскопия [8] и др. Настоящая работа посвящена исследованию методом электронографии на отражение структурного совершенства эпитаксиальных графеновых пленок, полученных методом сублимации [11], в зависимости от типа используемой подложки SiC.

Метод электронографии на отражение [12, 13] (второе название – метод дифракции быстрых электронов на отражение, сокращенно ДОбЭ либо 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 перед методом ДМЭ, а именно: дифракционные картины ДБЭО позволяют оценивать структурное совершенство монокристаллической поверхности и ее морфологию, в отличие от ДМЭ-картин, и, кроме того, с более высокой точностью позволяют определять межплоскостные расстояния в кристаллической решетке.

Образцы и методика измерений

Образцами для структурного исследования служили применяющиеся в технологии создания полупроводниковых приборов два типа подложек 6H-SiC с внешней Si-гранью (0001) – проводящие (удельное сопротивление менее 10^3 Ом·см) и полуизолирующие (удельное сопротивление более 10^5 Ом·см) подложки производства компании Cree. Синтез слоев графена на подложках осуществлялся путем термического разложения при температуре 1350 °C в течение 20 мин поверхности SiC в установке сублимационной эпитаксии в вакууме по предложенной в работе [11] технологии. Как показало Оже-спектроскопическое изучение [11] полученных в указанных условиях образцов, на их поверхности формируются ультратонкие углеродные пленки толщиной 1,5 нм, что составляет 4–5 атомных слоев углерода.

Регистрация картин ДБЭО проводилась с использованием двух приборов: электронографа ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 75 кВ и электронного дифрактометра, встроенного в установку молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) Compact 21T (Riber France), при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Результаты и обсуждение

Электронографирование монокристаллической поверхности 6H-SiC(0001) проводилось в направлении падающего на поверхность электронного луча, как параллельно направлениям с низкими индексами, так и с отклонением от них. На рис. 1 демонстрируются электронограммы от образца с проводящей подложкой, а на рис. 2, 3 – от образца с полуизолирующей подложкой.

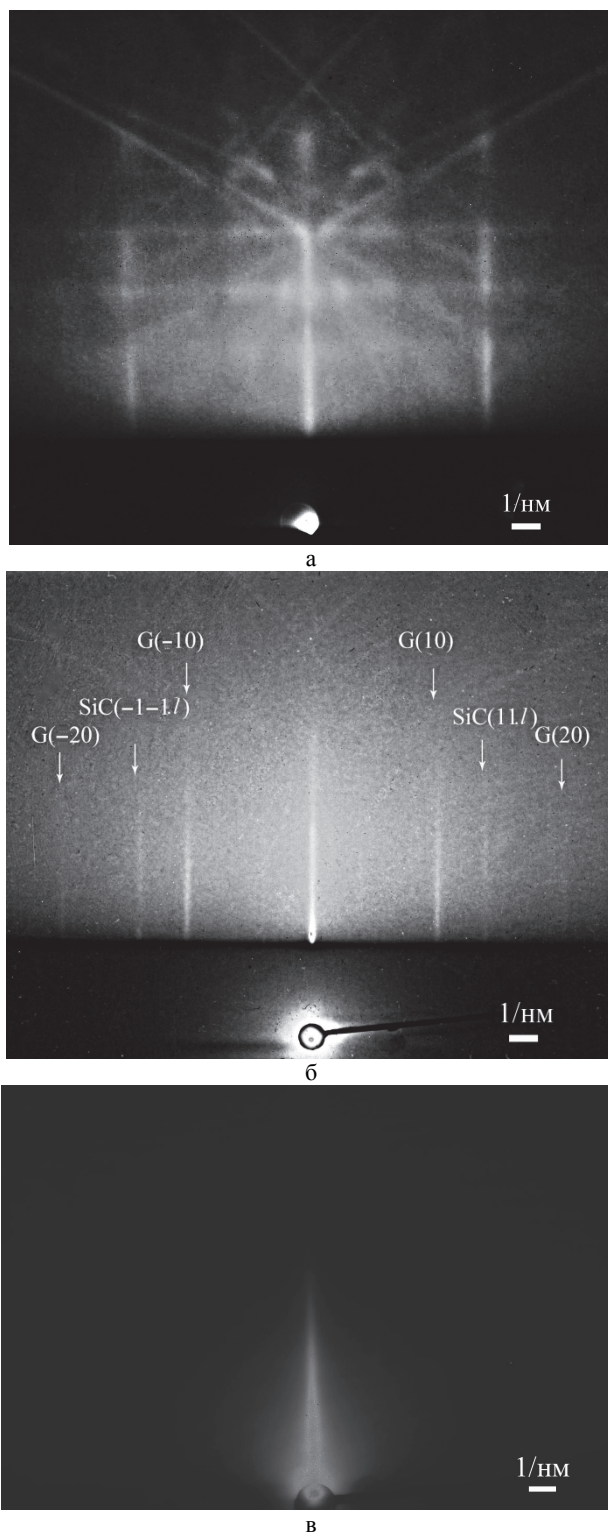


Рис. 1. Электронограммы, снятые на ЭМР-102, от поверхности проводящей подложки при 75 кВ: от исходной подложки в азимуте $[11\bar{2}0]$ с углом скольжения электронного луча, равным приблизительно $2,5^\circ$ (а); от отожженного образца в азимуте $[11\bar{2}0]$ с углом скольжения, приблизительно равным 2° (б); от отожженного образца вне азимута $[11\bar{2}0]$ при угле скольжения электронного луча, близком к 0° (в)

Представленная на рис. 1, а, электронограмма получена от поверхности проводящей подложки в исходном состоянии, а электронограммы на рис. 1, б, в – после термодеструкции поверхности. Электронограмма от исходной поверхности (рис. 1, а) состоит из вертикальных, имеющих дискретный характер, стержнеобразных рефлексов и системы линий Кикучи. Наблюдаемые на электронограмме Кикучи-картина

и характер вертикальных рефлексов свидетельствуют о достаточно высокой степени совершенства структуры поверхностного слоя проводящей подложки в исходном состоянии. Установлено, что вертикальные рефлексы отвечают отражениям от плоскостей $(11\bar{1})$ SiC, а направлением съемки электронограммы является $[11\bar{2}0]$. После термодеструкции на электронограмме, снятой в том же направлении $[11\bar{2}0]$ (рис. 1, б), отмечается появление дополнительных стержнеобразных рефлексов, тогда как линии Кикучи становятся малозаметными, свидетельствуя о нарушении совершенства структуры в поверхностном слое исследуемого образца. Кроме того, в отличие от дифракционных картин от исходной подложки, вертикальные рефлексы на электронограммах от отожженного образца (рис. 1, б) являются непрерывными с однородной интенсивностью по высоте стержней, что указывает на образование на поверхности отожженного образца двумерных кристаллов размером до нескольких десятков нанометров [13, С. 65]. Возникшие дополнительные рефлексы (обозначенные буквой G на электронограмме) (рис. 1, б) отвечают отражениям (10) и (20) графена, сосуществовая на одной электронограмме (рис. 1, б) вместе с отражениями $(11\bar{1})$ от SiC. Таким образом, электронограмма на рис. 1, б, является доказательством того, что решетка графена в углеродных слоях повернута относительно решетки SiC на 30° , что согласуется с опубликованными результатами структурных исследований методом ДМЭ поверхности образцов монокристаллов 4H-SiC и 6H-SiC, отожженных в высоком вакууме [2–4, 9], в атмосфере дисилана [7], Ar [8]. На рис. 1, в, представлена электронограмма, которая была получена с отклонением от азимута $[11\bar{2}0]$; она состоит лишь из одного, зеркально отраженного от поверхности рефлекса. Рассмотрение ее будет полезным при обсуждении электронографических результатов, полученных на отожженной поверхности полуизолирующей подложки.

Результаты электронографирования полуизолирующего образца представлены на рис. 2 и 3. Электронограмма от исходной поверхности SiC (рис. 2, а), полученная в азимуте $[11\bar{2}0]$, демонстрирует несколько мозаичную структуру, заметно менее совершенную по сравнению с проводящим образцом (рис. 1, а).

После термодеструкции на электронограмме (рис. 2, б) появляются стержнеобразные отражения от графена (10) и (20) (обозначенные как G), подобно рефлексам на рис. 1, б, для случая проводящей подложки, и дополнительно к ним еще ряд слабых стержнеобразных экстра-рефлексов, в основном сателлитного характера (они маркированы стрелками без буквенного обозначения). Кроме стержнеобразных рефлексов, на электронограмме (рис. 2, б) наблюдается поликристаллическое отражение, отвечающее $(11\cdot0)$ графена. Поликристаллические отражения графена $(10\cdot0)$ и $(11\cdot0)$ обнаружены также при съемках с отклонением от направлений с низкими значениями индексов Миллера–Браве (рис. 2, в), а также в направлении $[1\bar{1}00]$ (электронограмма не приводится).

Как указывалось выше, электронограммы от отожженной поверхности проводящего образца при регистрации их с отклонением от азимута $[11\bar{2}0]$ (рис. 1, в) не содержат поликристаллических отражений. Таким образом, если в случае термодеструкции поверхности проводящей подложки происходит ориентированный рост графена, то на поверхности полуизолирующей подложки, наряду с ориентированными относительно подложки доменами, наблюдается произвольный рост мелких кристаллов графена размером 12–15 нм. Средний размер кристаллитов D оценивался по формуле [14]

$$D = 1,84 L\lambda/\Delta R,$$

где $L\lambda$ – постоянная электронографа; ΔR – полуширина поликристаллического отражения.

Сообщения об образовании поликристаллической составляющей графена в результате термодеструкции поверхности 6H- и 4H-SiC(0001) в публикациях других авторов нам не встречались.

Возвращаясь к обсуждению дополнительных экстра-рефлексов, возникших на электронограммах от отожженного полуизолирующего образца (рис. 2, б), можно сказать, что их появление вызвано либо дифракцией от поверхностной реконструкции SiC [15], либо двойной дифракцией отражений от решетки SiC и решетки графена, повернутой на 30° относительно SiC-решетки [16].

Была предпринята попытка обнаружить реконструкцию поверхности SiC под графеном. Как правило, она легко выявляется, если электронограмма содержит как нулевую зону Лауэ (подобно электронограмме на рис. 2, б), так и зоны Лауэ более высоких порядков. В связи с этим была произведена регистрация дифракционных картин с помощью дифрактометра, встроенного в МПЭ-установку, конструкция которого позволяет регистрировать несколько зон Лауэ при ускоряющем напряжении 30 кВ. Полученные дифракционные картины в азимуте $[11\bar{2}0]$ и с азимутальным отклонением от $[11\bar{2}0]$ представлены на рис. 3, а, б, соответственно.

Как показано на рис. 3, а, на дифракционной картине в азимуте $[11\bar{2}0]$ наблюдаются нулевая зона Лауэ и часть круга первой зоны Лауэ. Нулевая зона содержит стержнеобразные рефлексы (10) от графена (обозначенные на картине как G) и слабые рефлексы-тяги $(11\bar{1})$ от SiC; точечные рефлексы первой зоны отвечают структуре (1×1) SiC, а дробные Лауэ-зоны, источником которых являются поверхностные реконструкции, отсутствуют в картине дифракции.

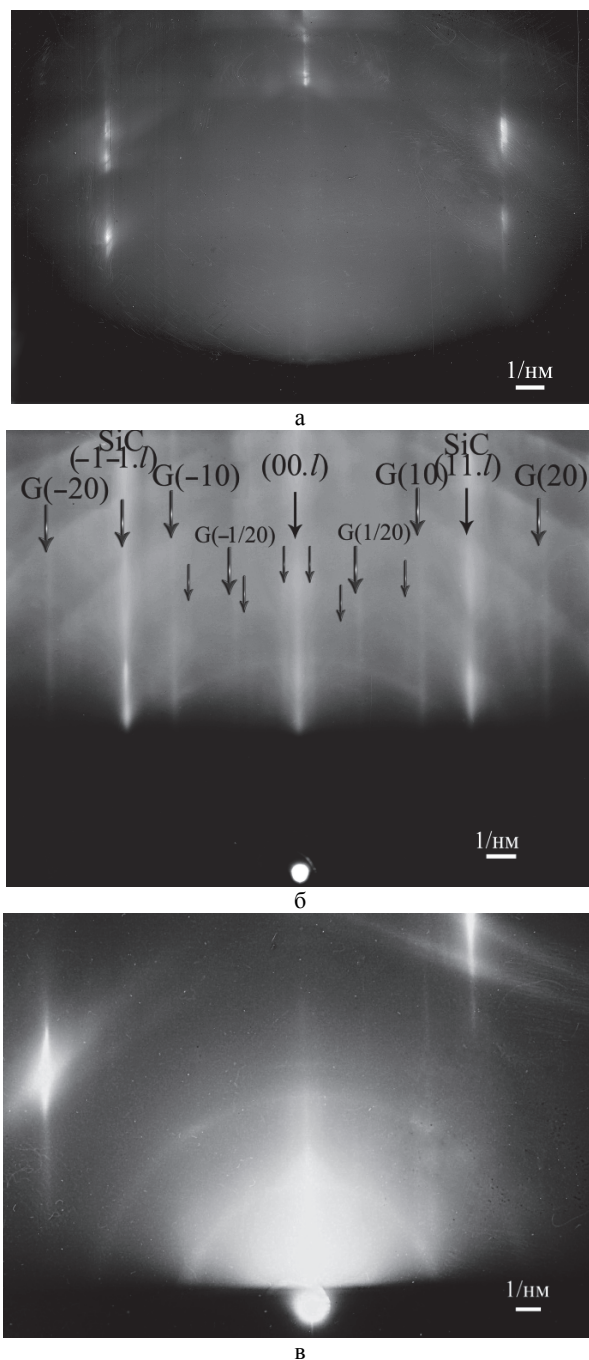


Рис. 2. Электронограммы, снятые на ЭМР-102, от поверхности полуизолирующей подложки при 75 кВ: от исходной подложки в азимуте $[1\bar{1}\bar{2}0]$ с углом скольжения электронного луча, равным приблизительно $2,5^\circ$ (а); от отожженного образца в азимуте $[11\bar{2}0]$ с углом скольжения, приблизительно равным 3° (б); от отожженного образца с отклонением от азимута $[11\bar{2}0]$ при угле скольжения электронного луча, близком к 0° (в)

Таким образом, главной причиной возникновения стержнеобразных экстра-рефлексов на дифракционных картинах от поверхности отожженного полуизолирующего образца SiC (рис. 2, б) можно считать явление двойной дифракции. (Следует отметить, что подобная картина дифракции наблюдалась и в случае проводящего образца, но при термодеструкции с менее продолжительным временем отжига).

Необходимо также отметить отсутствие поликристаллических колец графена на картинах дифракции, полученных с помощью дифрактометра установки МПЭ (рис. 3, а, б), в отличие от электронограмм на рис. 2, а, б, снятых в аналогичных условиях. С одной стороны, данное обстоятельство свидетельствует о более низкой разрешающей способности дифрактометра установки МПЭ, по сравнению с электронографом ЭМР-102, с другой стороны, позволяет считать, что доля поликристаллической составляющей в графеновых слоях на полуизолирующем образце, по-видимому, мала.

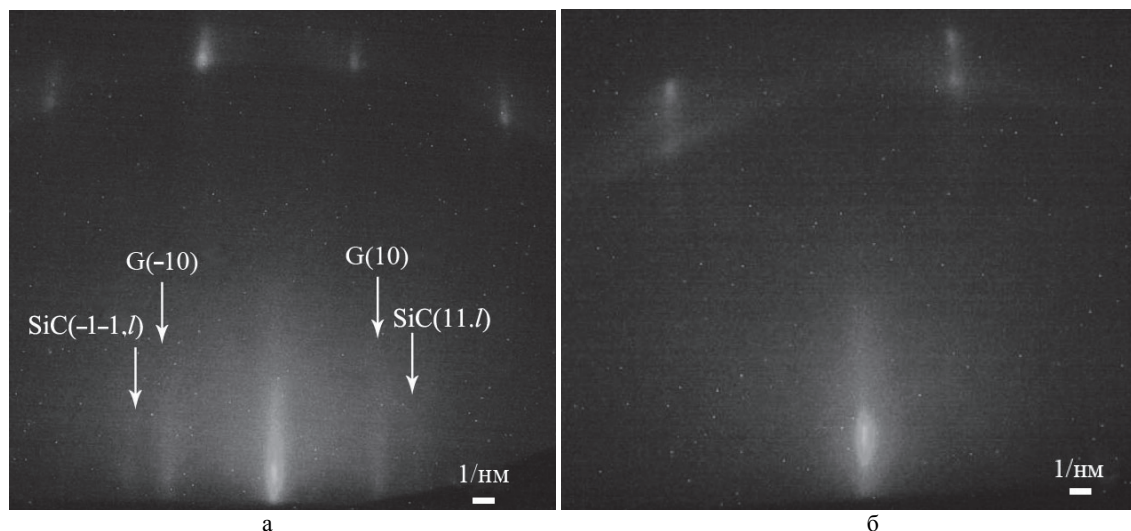


Рис. 3. Картины дифракции, полученные от поверхности полуизолирующей подложки при 30 кВ с помощью дифрактометра, встроенного в МПЭ-установку: от отожженного образца в азимуте $[11\bar{2}0]$ (а), от отожженного образца вне азимута $[11\bar{2}0]$ (б)

Заключение

В результате проведенного электронографического исследования подложек карбида кремния 6H-SiC(0001) двух типов – проводящей и полуизолирующей – и выращенных на них слоев графена установлен ряд различий в структуре поверхности подложек и графеновых слоев. Показано более высокое совершенство структуры поверхности проводящей подложки по сравнению с полуизолирующей. Термодеструкция поверхности проводящей подложки вызывает ориентированный рост графена, тогда как на поверхности полуизолирующей подложки, наряду с ориентированными относительно подложки доменами, наблюдается некоторый рост мелких кристаллов графена размером 12–15 нм с произвольной ориентацией.

References

1. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, vol. 446, no. 7131, pp. 60–63. doi: 10.1038/nature05545
2. Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A.Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A.N., Conrad E.H., First P.N., De Heer W.A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 52, pp. 19912–19916. doi: 10.1021/jp040650f
3. Hass J., Millan-Otoya J.E., First P.N., Conrad E.H. Interface structure of epitaxial graphene grown on 4H-SiC (0001). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 78, no. 20, art. 205424. doi: 10.1103/PhysRevB.78.205424
4. Varchon F., Mallet P., Veuillen J.-Y., Magaud L. Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC (0001) surface. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 77, no. 23, art. 235412. doi: 10.1103/PhysRevB.77.235412
5. Norimatsu W., Michiko K. Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001). *Chemical Physics Letters*, 2009, vol. 468, no. 1–3, pp. 52–56. doi: 10.1016/j.cplett.2008.11.095
6. Virojanadara C., Syvajarvi M., Yakimova R., Johansson L.I., Zakharov A.A., Balasubramanian T. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 78, no. 24, art. 245403. doi: 10.1103/PhysRevB.78.245403
7. Srivastava N., He G., Luxmi, Mende P.C., Feenstra R.M., Sun Y. Graphene formed on SiC under various environments: comparison of Si-face and C-face. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, vol. 45, no. 15, art. 154001. doi: 10.1088/0022-3727/45/15/154001
8. Emtsev K.V., Speck F., Seyller Th., Ley L., Riley J.D. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC (0001) surfaces: a comparative photoelectron spectroscopy study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, vol. 77, no. 15, art. 155303. doi: 10.1103/PhysRevB.77.155303
9. Forbeaux I., Themlin J.-M., Debever J.-M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 1998, vol. 58, no. 24, pp. 16396–16406.

10. Gomez De Arco L., Zhang Y., Kumar A., Zhou C. Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2009, vol. 8, no. 2, pp. 135–138. doi: 10.1109/TNANO.2009.2013620
11. Lebedev A.A., Kotousova I.S., Lavrent'ev A.A., Lebedev S.P., Makarenko I.V., Petrov V.N., Titkov A.N. Formation of nanocarbon films on the SiC surface through sublimation in vacuum. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 4, pp. 829–832. doi: 10.1134/S1063783409040325
12. Pinsker Z.G. *Diffraktsiya Elektronov* [Diffraction of Electrons]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1949, 429 p.
13. Zhukova L.A., Gurevich M.A. *Elektronografiya Poverkhnostnykh Sloev i Plenok Poluprovodnikovyykh Materialov* [Electron Diffraction of Surface Layers and Semiconductor Materials Films]. Moscow, Metallurgiya, 1971, 173 p.
14. Kurdyumov A.V., Pilyankevich, Gnesin G.G. Elektronograficheskoe issledovanie struktury tonkikh plenok nizektemperaturnogo pirografita [Electron diffraction study of the structure of thin films of low-temperature pyrographite]. *Kristallografiya*, 1966, vol. 11, no. 6, pp. 867–870.
15. Xie X.N., Wang H.Q., Wee A.T.S., Loh K.P. The evolution of 3×3 , 6×6 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ and $6 \times \sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ superstructures on 6H-SiC (0001) surfaces studied by reflection high energy electron diffraction. *Surface Science*, 2001, vol. 478, no. 1–2, pp. 57–71. doi: 10.1016/S0039-6028(00)01064-5
16. Hisada Y., Hayashi K., Kato K., Aoyama T., Mukainakano S., Ichimiya A. Reconstructions of 6H-SiC (0001) surfaces studied by scanning tunneling microscopy and reflection high-energy electron diffraction. *Japanese Journal of Applied Physics, part 1*, 2001, vol. 40, no. 4 A, pp. 2211–2216.

- | | |
|--|---|
| <i>Kotousova Irina Sergeevna</i> | – старший инженер, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, koti@mail.ioffe.ru |
| <i>Lebedev Sergey Pavlovich</i> | – научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, lebedev.sergey@mail.ioffe.ru |
| <i>Lebedev Aleksandr Aleksandrovich</i> | – доктор физико-математических наук, профессор, руководитель отделения, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, Shura.lebe@mail.ioffe.ru |
| <i>Irina S. Kotousova</i> | – senior engineer, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, koti@mail.ioffe.ru |
| <i>Sergey P. Lebedev</i> | – scientific researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, lebedev.sergey@mail.ioffe.ru |
| <i>Alexander A. Lebedev</i> | – D.Sc., Professor, Section head, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, Shura.lebe@mail.ioffe.ru |