УДК 53.08:538.9:539.2:535.375.54.

ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ SiC

© 2019 г. Е. В. Гущина^{1, *}, М. С. Дунаевский¹, С. П. Лебедев¹, И. А. Елисеев¹, А. А. Лебедев¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия

**E-mail: katgushch@yandex.ru* Поступила в редакцию 14.04.2018 г. После доработки 17.05.2018 г. Принята к публикации 20.05.2018 г.

С использованием методов кельвин-зонд-микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы области однослойного и двухслойного графена на поверхности термически обработанных подложек 4*H*-SiC. Экспериментально определены основные параметры роста, позволяющие минимизировать количество двухслойного графена и получать образцы с долей однослойного графена до 95%.

Ключевые слова: графен, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, высокотемпературный отжиг, однослойное и двухслойное графеновое покрытие. **DOI:** 10.1134/S0207352819010098

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические свойства графена вызывают большой интерес и являются предметом интенсивных исследований. В настоящее время графен рассматривается в качестве перспективного материала для использования в приборах микро-и оптоэлектроники, сенсорики [1-4]. Для широкого внедрения в массовое производство структур на основе графена необходимо уметь выращивать монослойный графен с малым количеством дефектов на подложках большой площади. Одним из способов приготовления таких структур является высокотемпературный отжиг подложек политипов карбида кремния (SiC) [3-6]. Рост на подложке SiC по сравнению с другими методами обладает большим преимуществом при получении и применении графена в электронике. Это преимущество заключается в отсутствии необходимости переносить выращенную пленку на подложку диэлектрика, как это делается в случае синтеза графена на металлах. Следует отметить, что для получения более однородных и структурно совершенных пленок графена предпочтительно использовать Si-грань подложки SiC (ориентация поверхности (0001)). В случае роста графена на этой грани образуется пленка, состоящая из однослойных и двухслойных областей [2, 3]. Актуальной задачей является поиск оптимальных технологических условий для минимизации доли поверхности, занимаемой двухслойным графеном, и получения структур, содержащих лишь однослойный графены. Известно, что однослойный и двухслойный графены обладают различными поверхностными потенциалами [7]. В рамках настоящей работы проводили диагностику выращенных графеновых пленок с помощью сканирующей зондовой микроскопии, кельвин-зонд-микроскопии, а также измеряли спектры комбинационного рассеяния света для установления связи между технологическими параметрами роста и распределением однослойного и двухслойного графена на поверхности.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Рост исследуемых в настоящей работе структур графен/SiC проходил в установке сублимационной эпитаксии карбида кремния [5, 6]. В качестве подложек использовали высокоомные пластины 4*H*-SiC(0001). Рост пленок графена осуществлялся в атмосфере аргона, давление газа в ростовой камере составляло 700–750 Торр. Температура роста варьировалась в диапазоне 1700– 1900°С, а время роста изменялось от 5 до 20 мин.

Образцы исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Все СЗМ-измерения проводили с использованием микроскопов NTegra-Aura, SolverP47 PRO (NT-MDT) и зондов NSG01 (NT-MDT). СЗМ-метод, который позволяет измерять потенциал поверхности, носит название метода кель-



Рис. 1. Участок поверхности образца графен/4*H*-SiC, полученного отжигом при 1900°C в течение 5 мин: а – C3M-изображение; б – K3M-потенциал; в, г – соответствующие профили.

вин-зонд-микроскопии (K3M). Он реализуется в двухпроходном режиме работы микроскопа. Во время первого прохода записывают СЗМ-изображение поверхности, а во время второго зонд отводится от поверхности на некоторое расстояние (в экспериментах оно составляло 10 нм) и, повторяя рельеф, полученный в первом проходе, двигается вдоль заданной поверхности. Все КЗМ-исследования проводились в атмосферных условиях.

Спектры КРС измеряли при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометрической установке T64000 (Horiba-Jobin-Yvon), укомплектованной конфокальным микроскопом, что позволяло получать информацию об области графеновой пленки диаметром ~1 мкм. Спектральное разрешение установки составляло 2.8 см⁻¹. Для возбуждения спектров КРС использовали твердотельный лазер YAG:Nd с длиной волны 532 нм. Мощность лазерного излучения на образце составляла 4 мВт при диаметре пятна 1 мкм. Наряду с локальной диагностикой анализировали площади образцов размером 8.5 × × 13 мкм с последующим построением карт параметров спектральных линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено типичное C3M-изображение поверхности пленки 4*H*-SiC после высокотемпературного отжига. На поверхности возникают атомарно гладкие террасы, разделенные ступенями высотой 2-3 нм (рис. 1б). Стоит отметить, что сами по себе СЗМ-топограммы поверхности не позволяют визуализировать области однослойного и двухслойного графена. Однако известно, что потенциал поверхности однослойного графена отличается от потенциала поверхности двухслойного графена примерно на 100-150 мВ [5]. Метод КЗМ позволяет идентифицировать потенциалы этих областей с точностью до 10 мВ. Для выявления слоев однослойного и двухслойного графена поверхностный потенциал измеряли в режиме КЗМ (рис. 1в). На КЗМ-изображении видны области, потенциал которых отличается на 100-140 мВ (рис. 1г). Области повышенного потенциала должны соответствовать островкам двухслойного графена, они занимают около 25% всей поверхности образца (T_{роста} = 1900°С). Для всех исследуемых образцов определяли долю поверхности, занимаемой двухслойным графеном S2/Stotal. Исследовали зависимость этого параметра от технологических параметров роста с целью поиска оптимальных условий получения однослойного графена.

Метод спектроскопии КРС не только позволяет различать однослойный и двухслойный графен, но и дает информацию об их структурных характеристиках. В спектрах КРС (рис. 2в) присутствуют линии, характерные для графена: *G*, 2*D* и слабая линия *D*. Линия *G* соответствует нерезо-



Рис. 2. Участок образца графен/4*H*-SiC, полученного отжигом при 1750°С в течение 5 мин: а – K3M-изображение; б – карта КРС ширины 2*D*-линии; в – спектры, снятые в точках *p.1* и *p.2*, отмеченных на карте (спектр подложки 4*H*-SiC вычтен); г, д – разложение 2*D*-линии спектров, снятых в точках *p.1* (1) и *p.2* (2) (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты аппроксимации).

нансному рассеянию света при участии фонона с малым волновым вектором. Появление линии D в спектрах объясняется резонансным рассеянием с участием электронных состояний в двух неэквивалентных К- и К'-точках зоны Бриллюэна и оптического фонона с большим волновым вектором. Этот процесс запрещен правилом отбора по квазиимпульсу, однако условие его сохранения может быть выполнено, если в процессе рассеяния участвует также дефект кристаллической решетки. Линия 2D – обертон линии D. В ее формировании, в отличие от *D*-линии, участвуют два оптических фонона с противоположно направленными волновыми векторами, благодаря чему выполняется условие сохранения квазиимпульса. Таким образом, линия 2D будет присутствовать в спектре КРС графена вне зависимости от линии D. Диагностика графеновых слоев с использованием данных спектроскопии КРС основана на анализе частотного положения, формы и отношения интенсивностей линий G, 2D и D в спектрах [3].

Для подтверждения выводов о наличии и распределении по поверхности монослойного и двухслойного графена, сделанных на основе данных K3M, измерения методом спектроскопии КРС были проведены в той же области образца размером 8.5 × 13 мкм (рис. 2а, 2б). По результатам обработки массива спектров, полученных после сканирования данной области, можно сделать выводы о структурном совершенстве и свойствах образца.

Уширение спектральных линий является одним из основных признаков дефектов в образцах. В рассматриваемом случае характерная ширина на половине высоты линии *G* составила около 15 см⁻¹, что совпадает со значением, приводимым в литературе для структурно совершенного графена [8]. Отношение интегральных интенсивностей линий *D* и *G* (I_D/I_G) используется в качестве оценки размера кристаллитов L_D в графене. Характерное значение I_D/I_G составило 0.09, что, согласно формуле, приведенной в [9]:

$$L_D \approx ((490)/E_L^4)(I_D/I_G)^{-1},$$

где $E_L = 2.33 \ \text{эB}$ — энергия кванта лазерного излучения, соответствует размеру кристаллитов ~190 нм.

Анализ формы линии 2*D* в спектре КРС графена широко применяется для оценки его толщины

Температура, °С	<i>t</i> , мин	<i>S</i> 0, %	<i>S</i> 1, %	<i>S</i> 2, %	Средняя толщина покрытия графеном, МС
1900 ± 20	5	0	75	25	1.25
1800 ± 20	5	0	78	22	1.22
1750 ± 20	5	1	95	4	1.04
1700 ± 20	10	5	95	—	0.95

Таблица 1. Процентное распределение областей однослойного (*S*1) и двухслойного (*S*2) графена и средняя толщина графенового покрытия в зависимости от температуры и времени роста образцов

Примечание: S0 – не покрытые графеном области подложки, МС – монослой.

[10–12]. В случае однослойного графена линия 2D представляет собой лоренцевский контур. С ростом числа слоев линия 2D уширяется, и ее контур описывается несколькими лоренцевскими компонентами [10, 11]. Таким образом, полную ширину на половине высоты (ПШПВ) 2D-линии можно использовать в качестве грубой оценки толщины пленки графена: в местах с более толстой графеновой пленкой ширина линии 2D больше [12].

На рис. 2б представлена карта распределения ширины линии 2D (ПШПВ_{2D}), построенная по результатам обработки массива спектров, полученных после сканирования той же области образца, которая была исследована методом K3M и представлена на рис. 2а. На карте ПШПВ_{2D} наблюдаются характерные островки с большой шириной линии 2D, аналогичные по форме островкам на КЗМ-изображении, соответствующим двухслойному графену. Для более точного определения числа слоев графена на островках и на основной части исследуемой области были изучены типичные спектры областей с широкой и узкой линией 2D. На рис. 26 представлены типичные отдельные спектры, снятые в точках *p*.1 и *p*.2. отмеченных на карте. Точка р.1 соответствует основной площади, а точка *р.2* – островку. На основной площади образца (рис. 2г) линия 2D в спектрах КРС хорошо описывается одним контуром Лоренца, что является признаком однослойного графена [11]. В области 2*D*-линии спектра графена, снятого в точке *р.2* (на островке), наблюдается линия, описываемая четырьмя контурами Лоренца. Согласно литературным данным,



Рис. 3. Участок поверхности образца графен/4*H*-SiC, полученного при температуре роста 1750 ± 20°С в течение 5–10 мин: а – СЗМ-изображение; б – КЗМ-потенциал поверхности; в, г – соответствующие профили.

форма линии, описываемая четырьмя контурами Лоренца, свидетельствует о наличии двухслойного графена [11]. Таким образом, данные спектроскопии КРС о распределении по поверхности однослойного и двухслойного графена, согласуются с данными КЗМ.

На основании данных КЗМ можно достаточно точно определить доли поверхности, занимаемой олнослойным (S1) и двухслойным (S2) графеном. Параметры, представленные в табл. 1, указывают на то, что при заданной длительности роста и с уменьшением температуры доля двухслойного графена уменьшается, а соответствующая доля однослойного графена на поверхности увеличивается, что также проявляется в уменьшении средней толшины графенового покрытия. Оптимальная температура, при которой достигается максимальное содержание однослойного графена на поверхности, $1750 \pm 20^{\circ}$ С (рис. 3). В случае использования более низких температур роста наблюдается неполное покрытие поверхности подложки однослойным графеном. Непокрытые графеном области подложки (S0) представляют собой переходный (буферный) слой, состоящий из атомов углерода, связанных ковалентными связями с подложкой карбида кремния. Типичная разница поверхностных потенциалов графена и буферного слоя составляет 300 мВ. Увеличение времени роста до 10 мин не приводит к уменьшению количества непокрытых графеном областей, хотя средняя толщина графенового покрытия и составляет 0.95 монослоя. Таким образом, можно утверждать, что время отжига не улучшает качество получаемых слоев, а основную роль в равномерном формировании однослойного графена на поверхности SiC играет температура.

выводы

Совместное использование методов КЗМ и КРС позволяет идентифицировать области однослойного и двухслойного графена на поверхности SiC. Выполненные исследования показали, что основным технологическим параметром, влияющим на количество островков двухслойного графена, является температура роста. Были определены оптимальные значения технологических параметров (температура роста $1750 \pm 20^{\circ}$ С, время роста 5-10 мин), позволяющие минимизировать количество двухслойного графена на поверхности.

Полученные графеновые покрытия содержат малое количество структурных дефектов и могут применяться в приборах нового поколения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания (Те-ма 8.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 4598.
- Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 183.
- Hass J., Feng R., Li T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 143106.
- 4. *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K. et al.* // Nature Mater. 2009. V. 8. P. 203.
- 5. Давыдов В.Ю., Усачев Д.Ю., Лебедев С.П. и др. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 8. С. 1116.
- 6. Лебедев А.А., Лебедев С.П., Новиков С.Н. и др. // Журн. техн. физики. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 135.
- Panchal V., Pearce R., Yakimova R. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 2597.
- Casiraghi C., Pisana S., Novoselov K.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 233108.
- Ribeiro-Soares J., Oliveros M., Garin C. et al. // Carbon. 2015. V. 95. P. 646.
- 10. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
- 11. Lee D., Riedl C., Krauss B. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 12. P. 4320.
- 12. Nyakiti L.O., Myers-Ward R.L., Wheeler V.D. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 1749.

Studies of Monolayer Graphene Layers on the SiC Surface E. V. Gushchina, M. S. Dunaevskiy, S. P. Lebedev, I. A. Eliseyev, A. A. Lebedev

The areas of monolayer and double-layer graphene on the thermally treated 4*H*-SiC substrates have been investigated using Kelvin probe force microscopy and Raman spectroscopy. The main growth parameters that allow minimizing the amount of double-layer graphene and obtaining samples with a fraction of monolayer graphene up to 95% have been determined experimentally.

Keywords: graphene, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, high-temperature annealing, monolayer and double-layer graphene coatings.