

**Контролируемое формирование слоев графена термодеструкцией SiC
в потоке атомов железа**

А. В. Буташин, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский

В работе проведено исследование влияния потоков атомов железа на формирование слоев графена на поверхности монокристаллов карбида кремния в процессе его вакуумной термодеструкции. Установлены скорости встречных потоков железа позволяющих формировать композитные графеновые слои различной структуры с внедренными атомами железа. Показано, что в отсутствие потоков железа в процессе вакуумной термодеструкции на поверхности карбида кремния формируется только многослойный графен (островки с линейными размерами 3–5 мкм) с разным содержанием дефектов.

Ключевые слова: карбид кремния, графен, термодеструкция.

Введение

Выпуск устройств на основе графена с заданной структурой и физико-химическими свойствами пока остается серьезной проблемой. Вследствие двумерности структуры свойства графена могут существенно зависеть от метода получения, используемой подложки, присутствия примесей и дефектов. Наиболее распространенными являются подложки карбида кремния SiC различных политипов, на которых формируются графеновые структуры методами химической газовой эпитаксии [1–3], электронно-лучевого облучения [4, 5] и термодеструкции [6, 7].

Метод вакуумной термодеструкции поверхности кристаллов карбида кремния [9–12], в процессе которой формируются графеновые структуры, отличается слабым управлением количеством слоев в ней. Контролируемо выращивать от одного до нескольких листов графена позволяет термодеструкция отполированной пластины карбида кремния в водороде в интервале температур 1250–1450 °С в течение нескольких минут (от 1 до 20 мин) [13], при этом число слоев зависит от температуры разложения [14]. Однако данный метод существенно усложняет процесс получения, поскольку

требует постоянного использования активных газов в вакуумной камере.

Как альтернатива существующим методикам получения графена на поверхности карбида кремния в настоящей работе предлагается методика высокотемпературной термодеструкции карбида кремния в вакууме в процессе встречного нанесения малых потоков атомов железа. Предложенная методика перспективна в процессах формирования композитных материалов на основе наночастиц, ассоциированных с графеновыми слоями.

Эксперимент

В качестве подложек использовались кристаллы карбида кремния с примесью азота (политип 6H-SiC, проводимость *n*-типа – образцы типа I). Образцы помещали в камеру вакуумной установки, после чего она вакуумировалась ($P_{\text{ост.}} \sim 1 \times 10^{-7}$ мбар). Обжиг образцов проводили в течение 10 мин при температуре 1300 °С без напыления (тип II), а также во встречном потоке атомов железа: скорость напыления железа задавалась в 2 режимах – 1,2 нм в минуту (тип III) и 5,6 нм в минуту (тип IV). Скорость напыления железа градуировалась с использованием кварцевого датчика толщины КИТ 5.

Для фазового анализа тонких поверхностных слоев использовали метод комбинационного рассеяния света с диаметром зондирующего лазерного пятна на образце около 3 мкм и мощностью лазера на образце не более 1 мВт для предотвращения его перегрева. Элементный состав образцов изучали методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на растровом элек-

Буташин Андрей Викторович, зав. лабораторией, к.ф.-м.н.
Муслимов Арсен Эмирбекович, старший научный сотрудник,
к.ф.-м.н.

Каневский Владимир Михайлович, зав. лабораторией,
д.ф.-м.н.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.
Тел. (499) 135-53-91. E-mail: amuslimov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 января 2018 г.

тронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000). Исследования морфологии поверхности образцов и их электропроводности выполняли методом туннельной и зондовой микроскопии на микроскопе «Ntegra Aura» (НТ-МДТ, г. Зеленоград).

Результаты и их обсуждение

Для исследований топографии поверхности образцов до отжига и после него предполагалось использовать сканирующую туннельную микро-

скопию (СТМ), однако вследствие сравнительно высокого поверхностного сопротивления исходного кристалла карбида кремния (тип I), получить стабильное микроскопическое изображение его поверхности не удалось. Даже при полном контакте зонда с поверхностью карбида кремния, т. е. без туннельного зазора, ток наблюдался при напряжениях более 1 В.

На спектре комбинационного рассеяния образца типа 1 (рис. 1, а) имеются характерные 6H-SiC пики на частотах 771, 787, 970 см⁻¹ [15].

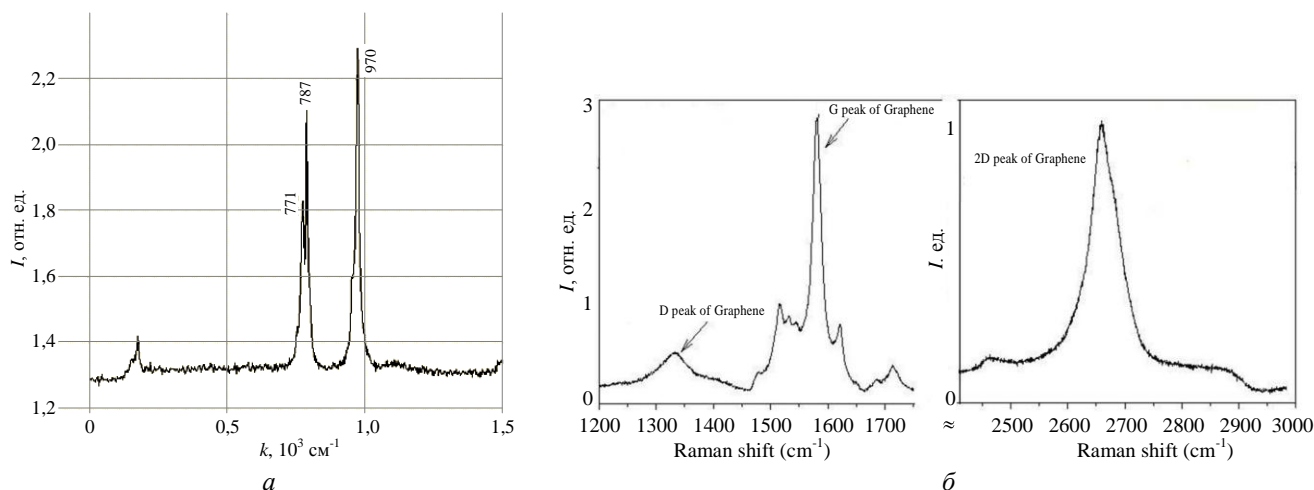


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния с поверхности образцов: а) для типа I; б) для типа II ((б) в области волновых чисел k , равных 1500 см⁻¹ и 2700 см⁻¹).

В процессе вакуумного отжига кристалла карбида кремния (тип II) наблюдается многократное увеличение поверхностной проводимости, о чем свидетельствует протекание туннельного тока при сканировании в режиме туннельной микроскопии при напряжении менее 0,1 В. С учетом возможного влияния на результаты измерений методом туннельной микроскопии водно-воздушной прослойки на поверхности карбида кремния (тип II), дополнительно проводились измерения вольт-амперных характеристик в полном контакте зонда с поверхностью, которые также продемонстрировали снижение сопротивления в приповерхностном слое.

Идентификация спектров комбинационного рассеяния (КР) образцов типа II, III проводилась по констатации D, G и 2D пиков графена и графита. G-пик соответствует колебаниям атомов С в плоскости графена (растяжение–сжатие sp² связей). Исследования для образца типа II обнаружили только многослойный графен (островки с линейными размерами 3–5 мкм) с разным содержанием дефектов и разным количеством слоев (см. рис. 1, б). Интенсивность G-пика увели-

чивается с увеличением количества слоев и, в данном случае интенсивнее 2D-пика. 2D-пик имеет также значительную ширину. Сканированием в различных участках поверхности образца типа III (см. рис. 2), полученного при использовании встречного потока атомов железа (скорость осаждения 1,2 нм/минуту), обнаружены островки сформировавшегося монослойного (рис. 2, а) и многослойного графена (рис. 2, в) с линейными размерами 2–6 мкм. Предположительно, потоки атомов железа, как осаждающихся, так и диффундирующих по поверхности образца карбида кремния, соударяясь, частично разбивают слоистую структуру графеновой решетки, формируя монослой графена. Об ориентированности некоторых графеновых островков можно судить по оптическому изображению рис. 2, в. Пик оксида железа на КР-спектрах не наблюдали (рис. 2, а, б), и, по всей видимости, атомы железа растворяются в слоях графена. Об этом свидетельствуют исследования магнитного отклика (рис. 2, г, д). На поверхности наблюдаются области намагниченности различных размеров.

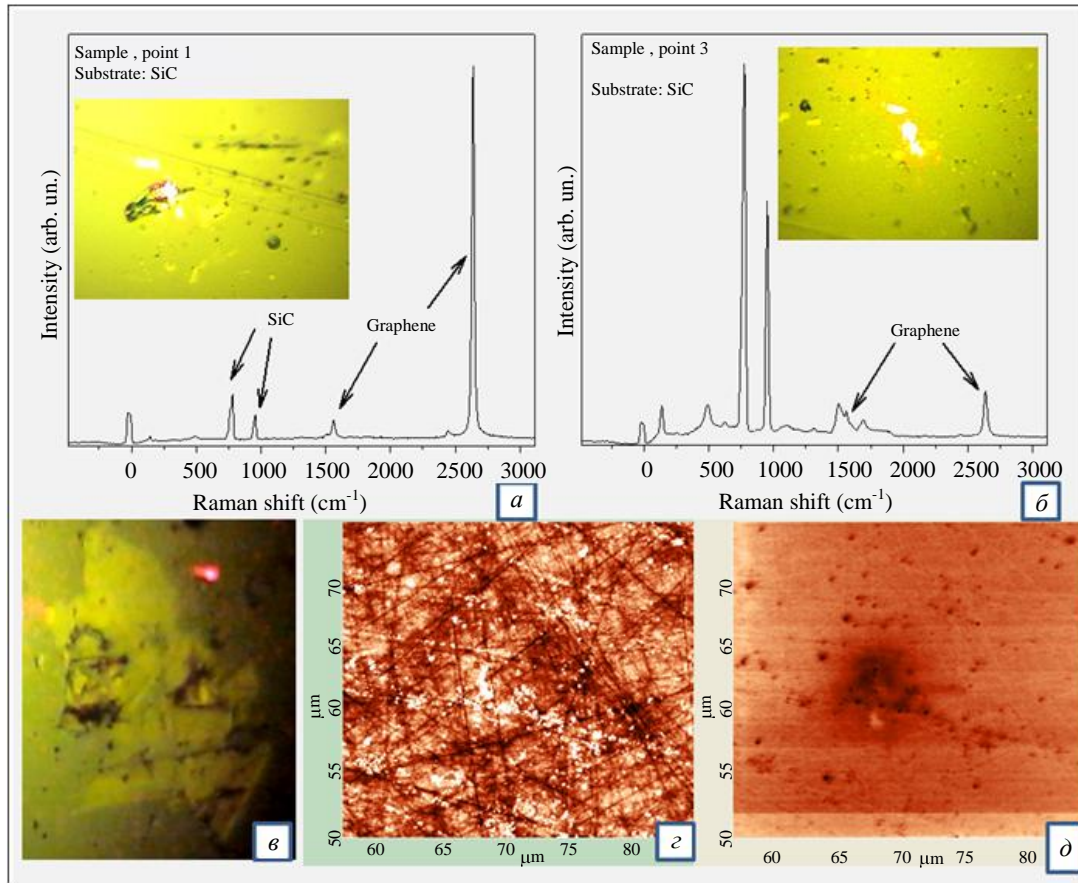


Рис. 2. Типичные спектры КР с участков поверхности образца типа III (а, б). Оптическое изображение графенового слоя (в). Магнитно-силовые измерения: топография (г), магнитный контраст (д).

Слабые следы железа были обнаружены с использованием метода прецизионного рентгеновского микроанализа, причем при большом времени сканирования (рис. 3).

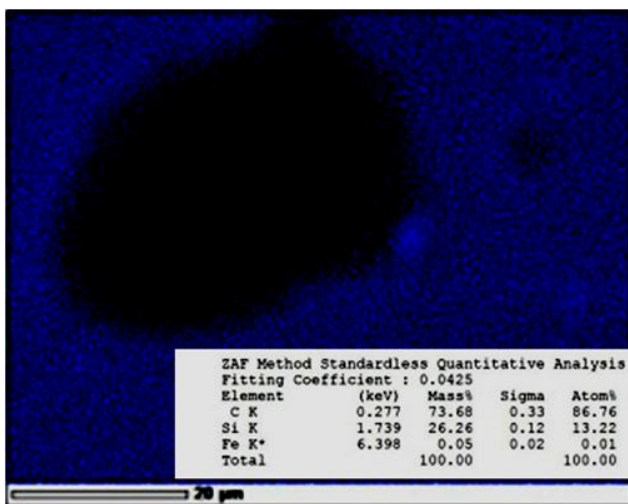


Рис. 3. РЭМ-изображение и результаты микроанализа с поверхности островка графена на карбиде кремния.

Результаты СТМ-исследований поверхности образцов карбида кремния, полученных термодеструкцией в вакууме с использованием более

интенсивных потоков железа (тип IV), демонстрируют формирование на поверхности образца типа IV сплошной пленки Fe, имеющей вольт-амперной характеристики типа «короткое замыкание» при приложении контактов вдоль поверхности.

Заключение

В работе проведено исследование влияния потоков атомов железа на формирование слоев графена на поверхности монокристаллов карбида кремния в процессе его вакуумной термодеструкции. Установлено, что при небольшой интенсивности потока железа (~1 нм/мин.) формируются моно- или бислои графена, в которых железо частично растворяется, причем без образования нанокристаллов, кластеров и т. п. При более интенсивных потоках железа (~6 нм/мин.) слои графена не образуются: поверхность кристаллов карбида кремния оказывается покрытой металлической пленкой железа.

В отсутствие потоков железа в процессе термодеструкции на поверхности карбида кремния обнаружен только многослойный графен (островки с линейными размерами 3–5 мкм) с разным содержанием дефектов и разным количеством слоев.

Работа выполнена при поддержке
Федерального агентства научных организаций
(соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rajput S., Chen M. X., Liu Y., Li Y. Y., Weinert M., Li L. // Nat. Commun. 2013. Vol. 4, P. 2752. doi:10.1038/ncomms3752
2. Tomer D., Rajput S., Hudy L. J., Li C. H., Li L. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, P. 021607. doi:10.1063/1.4890405
3. Tongay S., Lemaitre M., Miao X., Gila B., Appleton B. R., Hebard A. F. // Phys. Rev. X. 2012. Vol. 2, P. 011002. doi:10.1103/PhysRevX.2.011002
4. Dharmaraj P., Jeganathan K., Parthiban S., Kwon J. Y., Gautam S., Chae K. H., Asokan K. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, P. 181601. doi:10.1063/1.4901074
5. Dharmaraj P., Jesuraj P. J., Jeganathan K. // Appl. Phys. Lett. 2016. Vol. 108, P. 051605. doi:10.1063/1.4941229
6. Shivaraman S., Herman L. H., Rana F., Park J., Spencer M. G. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, P. 183112. doi:10.1063/1.4711769
7. Hertel S., Waldmann D., Jobst J., Albert A., Albrecht M., Reshanov S., Schöner A., Krieger M., Weber H. B. // Nat. Commun. 2013. Vol. 3, P. 957. doi:10.1038/ncomms1955
8. Beilstein J. // Nanotechnol. 2016. Vol. 7, P. 1800. doi:10.3762/bjnano.7.173
9. Bostwick A., McChesney J., Ohta T., Rotenberg E., Seyller T., Horn K. // Progress in Surface Science. 2009. Vol. 84, P. 380.
10. Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kelllogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T. // Nature Mater. 2009. Vol. 8, P. 203.
11. Forbeaux I., Themlin J. M., Debever J. M. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, P. 16396.
12. Varchon F., Feng R., Hass J., Li X., Ngoc Nguyen B., Naud C., Mallet P., Veuillen J.-Y., Berger C., Conrad E. H., Magaud L. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99, P. 126805.
13. Yu X. Z., Hwang C. G., Jozwiak C. M., Kohl A., Schmid A. K., Lanzara A. // J. Elec. Spec. Relat. Phenom. 2011. Vol. 184, P. 100.
14. Camara N., Jouault B., Jabakhanji B., Caboni A., Tiberj A., Consejo C., Godignon P., Camassel J. // Nanoscale Res. Lett. 2011. Vol. 6, P. 141.
15. Harris, Gary Lynn Properties of silicon carbide. 1995.

PACS: 81.15.Cd

Controlled formation of graphene layers by thermodestruction of SiC in the stream of iron atoms

A. V. Butashin, A. E. Muslimov, and V. M. Kanevski

Crystallography and Photonics, a Federal Science Center of the RAS
59 Leninskii av., Moscow, 117333, Russia
E-mail: amuslimov@mail.ru

Received January 9, 2018

The influence of iron fluxes on the formation of graphene layers at the surface of silicon carbide single crystals in the process of its vacuum thermal destruction is studied. The velocities of counter iron fluxes that allow forming composite graphene layers of different structures with embedded iron atoms are established. It is shown that, in the absence of iron fluxes, only multilayer graphene (islets with linear dimensions of 3–5 μm) with different defect content is formed on the surface of silicon carbide during the vacuum thermal destruction.

Keywords: silicium carbide, films, graphene, thermodestruction.

REFERENCES

1. S. Rajput, M. X. Chen, Y. Liu, Y. Y. Li, M. Weinert, and L. Li, Nat. Commun. **4**, 2752 (2013). doi:10.1038/ncomms3752
2. D. Tomer, S. Rajput, L. J. Hudy, C. H. Li, and L. Li, Appl. Phys. Lett. **105**, 021607 (2014). doi:10.1063/1.4890405
3. S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, Phys. Rev. X **2**, 011002. (2012). doi:10.1103/PhysRevX.2.011002
4. P. Dharmaraj, K. Jeganathan, S. Parthiban, J. Y. Kwon, S. Gautam, K. H. Chae, and K. Asokan, Appl. Phys. Lett. **105**, 181601 (2014). doi:10.1063/1.4901074.
5. P. Dharmaraj, P. J. Jesuraj, and K. Jeganathan, Appl. Phys. Lett. **108**, 051605 (2016). doi:10.1063/1.4941229

6. S. Shivaraman, L. H. Herman, F. Rana, J. Park, and M. G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183112 (2012). doi:10.1063/1.4711769
7. S. Hertel, D. Waldmann, J. Jobst, A. Albert, M. Albrecht, S. Reshanov, A. Schöner, M. Krieger, and H. B. Weber, *Nat. Commun.* **3**, 957 (2013). doi:10.1038/ncomms1955
8. J. Beilstein, *Nanotechnol.* **7**, 1800 (2016). doi:10.3762/bjnano.7.173
9. A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta, E. Rotenberg, T. Seyller, and K. Horn, *Progress in Surface Science* **84**, 380 (2009).
10. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, *Nature Mater.* **8**, 203 (2009).
11. I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever, *Phys. Rev. B.* **58**, 16396 (1998).
12. F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, Nguyen B. Ngoc, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuille, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
13. X. Z. Yu, C. G. Hwang, C. M. Jozwiak, A. Kohl, A. K. Schmid, and A. Lanzara // *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **184**, 100 (2011).
14. N. Camara, B. Jouault, B. Jabakhanji, A. Caboni, A. Tiberj, C. Consejo, P. Godignon, and J. Camassel, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 141 (2011).
15. Harris, Gary Lynn, *Properties of silicon carbide* (1995).