

На правах рукописи

Лебедев Сергей Павлович

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ДИССОЦИАТИВНОГО
ИСПАРЕНИЯ (СУБЛИМАЦИИ) ПОВЕРХНОСТИ SiC И ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ СТРУКТУР ГРАФЕН/SiC**

Специальность
01.04.10—физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель:

Лебедев Александр Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделением твердотельной электроники, заведующий лабораторией физики полупроводниковых приборов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Мохов Евгений Николаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией электроники полупроводников с большой энергией связи, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Образцова Елена Дмитриевна, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующая лабораторией спектроскопии наноматериалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится _____ в _____ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Автореферат разослан «___» 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исключительный интерес к графену обусловлен его замечательными свойствами, такими как высокая подвижность носителей заряда при комнатной температуре, оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, высокая прочность и теплопроводность, возможность изменения типа носителей заряда и их концентрации приложением внешнего напряжения к подложке и др. [1]. С точки зрения практического применения подобные свойства открывают широкие возможности для создания приборов и устройств с уникальными характеристиками, недоступными для современных приборов на основе традиционных полупроводниковых структур. Спустя всего несколько лет после выхода в свет первой публикации о получении лабораторных образцов отделенного графена [2], был продемонстрирован первый транзистор на его основе [3]. На сегодняшний день в лабораторных условиях уже получены следующие типы графеновых устройств: транзисторы, диоды, ячейки памяти, интегральные схемы, термоэлектрические устройства, солнечные элементы, фотодетекторы, сенсоры и др. [4]. Для успешного развития графеновой электроники и перехода к промышленному производству требуется разработка технологии получения однородного материала большой площади с высоким структурным совершенством и заданными электрофизическими характеристиками. Метод микромеханического отшелушивания отдельных листов от объемного графита, с помощью которого были получены первые лабораторные образцы графена, не имеет перспектив промышленного применения. Рост графена на меди методом осаждения из газовой фазы [5] требует последующего переноса материала на диэлектрическую подложку [6]. Данная процедура увеличивает цепочку технологических операций создания конечного прибора, а также может негативно сказаться на структурном совершенстве перенесенного графена. Альтернативой озвученным выше методам получения является сублимация поверхности карбида кремния (SiC). Использование высокоомных подложек SiC с удельным сопротивлением более 10^8 Ом·см для получения графена снимает необходимость его последующего переноса на другие диэлектрические подложки. Размеры современных коммерческих подложек SiC, а также объемы промышленного производства данного материала позволяют наладить серийное производство графеновых приборов и структур в случае успешной разработки контролируемой технологии получения однородного графена методом сублимации поверхности SiC.

Цель работы: разработка технологии получения пленок графена с использованием метода диссоциативного испарения (сублимации) поверхности SiC и исследование возможности приборных применений полученных структур.

Задачи работы

1. Разработка конструкции технологической установки для роста графена методом сублимации поверхности SiC.
2. Определение степени влияния технологических параметров, а также параметров подложки на структурные характеристики углеродных пленок, образующихся при сублимации поверхности SiC.
3. Определение оптимального набора параметров роста, обеспечивающего получение однородного графенового покрытия поверхности подложки SiC.
4. Исследование электрофизических характеристик полученных пленок графена.
5. Исследование возможности использования полученных структур графен/SiC для приборных применений.

Объект, предмет и методы исследования

Объектом исследований являлись углеродные пленки, выращенные методом сублимации поверхности монокристаллических пластин SiC. Предметом исследований являлась зависимость структурных и электрофизических характеристик углеродных пленок от параметров ростового процесса, а также от параметров подложки. Структурные исследования осуществлялись методами оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), Кельвинзондовой силовой микроскопии (КЗСМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Электрофизические характеристики графена определялись путем изучения гальваномагнитных явлений в магнитных полях в интервале температур от 4.2 до 300 К.

Научная новизна полученных результатов

1. Изучена эволюция морфологии поверхности монокристаллической подложки SiC во время ее высокотемпературного отжига с использованием разных механизмов управления процессом сублимации поверхности SiC. Обнаружена трансформация исходной полированной поверхности с образованием атомно-гладких террас и сохранением исходного стехиометрического состава SiC в поверхностном слое. Выявлены преимущества использования поверхности SiC с регулярными атомно-гладкими террасами для получения однородных монослойных графеновых покрытий подложки.
2. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование влияния температуры нагрева подложки, времени нагрева, скорости нагрева, а также давления инертного газа в зоне роста на однородность и структурное совершенство графена, выращиваемого методом сублимации поверхности SiC.

Определены оптимальные значения каждого параметра, позволяющие получать однородные монослойные пленки графена на подложке SiC: кристаллографическая ориентация поверхности – (0001), температура роста – 1750 ± 10 °C, время роста – 2–5 мин, скорость нагрева образца – $3.5\text{--}4.5$ °C/с., давление аргона в зоне сублимации 760 ± 20 торр.

3. Установлено влияние скорости нагрева образца на морфологию поверхности, которая формируется в процессе роста графена в среде аргона. Использование больших скоростей нагрева образца до температуры роста графена (более 3 °C/с.) приводит к перегруппировке террас, сформированных на стадии предростового отжига подложек. Малые скорости нагрева (менее 1.5 °C/с.) незначительно изменяют исходную морфологию поверхности.

4. Установлена взаимосвязь характера морфологии поверхности SiC после роста графена с формой и размером включений двухслойного графена в графеновой пленке. В случае образования широких террас (ширина более 1 мкм) после роста графена, двухслойные включения имеют вид узких длинных полос и располагаются вдоль края всей террасы. Формирование узких террас (ширина менее 0.5 мкм) сопровождается образованием отдельных «островков» двухслойного графена, ширина которых совпадает с шириной террасы, а их длина занимает лишь малую часть протяженной террасы.

5. Установлено, что различие в кристаллической структуре политипов 6H-SiC и 4H-SiC не оказывает значительного влияния как на морфологию поверхности подложки после роста графена, так и на среднюю толщину графеновой пленки.

6. Проведены исследования транспортных свойств структур графен/SiC в магнитных полях от 0 до 30 Тл в температурном диапазоне 4.2–300 К. В слабых магнитных полях (менее 1 Тл) и при температурах ниже 100 К обнаружен эффект отрицательного магнетосопротивления графена, являющийся следствием слабой локализации. Впервые в структурах графен/SiC в магнетосопротивлении при повышении температуры наблюдался переход от слабой локализации к слабой антилокализации. В сильных магнитных полях (10–30 Тл) наблюдалась выраженная картина осцилляций Шубникова – де-Гааза (ШдГ), которая демонстрирует проявление фазы Берри и четырехкратное вырождение спектра носителей вследствие двойного спинового и двойного долинного вырождений.

Практическая значимость

1. Разработана конструкция экспериментальной установки роста графена на поверхности SiC методом сублимации. Подобная конструкция с незначительными изменениями может быть использована в качестве основы для производства промышленных установок роста графена на подложках SiC больших размеров (4 и 6 дюймов).

2. Разработано два способа изменения морфологии полированной поверхности коммерческих подложек SiC, позволяющих получать на ее поверхности регулярные атомно-гладкие террасы без изменения исходной стехиометрии SiC. Первый способ заключается в отжиге подложки в высоком вакууме при температуре 1400–1500 °C с использованием закрытой танталовой ячейки. Второй способ заключается в отжиге подложек SiC при температурах 1300–1600 °C в газовой смеси, содержащей аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%). Данные методы могут быть использованы как для подготовки подложки SiC к росту графена, так и в других технологиях, где требуется высокое качество и однородность поверхности SiC (гомо- и гетероэпитаксиальный рост, создание омических барьеров Шоттки к SiC и др.).

3. Разработана контролируемая технология получения однородных монослойных графеновых пленок методом сублимации поверхности монокристаллического SiC с использованием коммерчески-доступных подложек. Определены оптимальные параметры роста графена. Данные сведения могут быть использованы при развитии промышленного производства графена на поверхности SiC.

4. С использованием структур графен/SiC, полученных методом сублимации, изготовлены чувствительные сенсорные элементы, сопротивление которых меняется при адсорбции на поверхности графена различных молекул. Данные элементы могут быть использованы в качестве основы при создании газовых сенсоров и биосенсоров.

5. Продемонстрирована чувствительность графеновых газовых сенсоров к концентрации газообразного NO₂ в 5 *ppb* (0.00954 мг/м³) в чистом воздухе (N₂ + O₂). Подобная чувствительность демонстрирует перспективность использования технологии роста графена на SiC для создания сверхчувствительных газовых сенсоров, предел чувствительности которых как минимум на порядок превосходит значение данного параметра у современных коммерческих аналогов.

6. Продемонстрирована чувствительность графеновых биосенсоров к концентрациям флуоресцеина на уровне 0.001–0.01 нг/мл с временем детектирования порядка 100–120 с. Подобные параметры открывают широкие возможности для применения биосенсоров на основе структур графен/SiC при ранней диагностике социально-значимых заболеваний человека, характеризующихся наличием в биологических жидкостях определенных биологических молекул с низкими концентрациями.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Высокотемпературный отжиг в интервале температур 1300–1600 °C приводит к изменению морфологии полированной поверхности (0001) монокристаллических подложек SiC. Управление процессом сублимации при

отжиге позволяет сформировать на поверхности подложки массив регулярных атомно-гладких террас с сохранением исходного стехиометрического состава SiC в поверхностном слое.

2. При температуре нагрева монокристаллической подложки SiC выше 1650 °С сублимация поверхности подложки (0001) в среде аргона с давлением ~ 1 атм. сопровождается формированием углеродных кластеров с кристаллической структурой графена. Сплошное покрытие подложки SiC графеновой пленкой формируется при температуре нагрева 1750±10 °С.

3. Исходная морфология поверхности (0001) монокристаллической подложки SiC и скорость нагрева подложки до температуры роста определяют форму и размеры включений двухслойного графена в монослойной графеновой пленке, выращенной методом сублимации. Однородное монослойное графеновое покрытие с минимальными размерами включений достигается при использовании поверхности подложки с регулярными атомно-гладкими террасами шириной 2–3 мкм и скорости нагрева образца от 3.5 до 4.5 °С/с.

4. Электрофизические и структурные характеристики монослойных пленок графена, полученных сублимацией поверхности (0001) высокоомных монокристаллических подложек SiC, позволяют изготавливать на основе структур графен/SiC чувствительные сенсорные элементы, принцип работы которых основан на изменении сопротивления графена при адсорбции на его поверхности молекул различных химических соединений.

Апробация работы

Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались на международных конференциях:

- 10я, 11я, 13я, 14я Международные конференции «Передовые углеродные наноструктуры» (ACNS), Санкт-Петербург, 2011, 2013, 2017 и 2019 годы.

- 28й международный симпозиум «Наноструктуры: физика и технология», Беларусь, Минск 2018 г.

- 6-й международный симпозиум по графеновым приборам (ISGD-6), Санкт-Петербург 2018 г.

- II Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение», Тамбов 2017 г.

- 8я, 9я, 10я, 12я Европейские конференции «Карбид кремния и родственные материалы» (ECSCRM), Осло 2010, Санкт-Петербург 2012, Гренобль 2014, Бирмингем 2018.

Работа автора «Разработка технологии получения эпитаксиального графена на монокристаллическом карбиде кремния» была удостоена премии за 2-е место на конкурсе лучших работ молодых ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе в 2016 г

В 2017 г. на конкурсе лучших работ ФТИ им. А.Ф. Иоффе в составе коллектива сотрудников автор был удостоен премии за работу «Графен на SiC: рост, комплексные исследования свойств, прототипы приборов на его основе».

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 19 научных статьях, из них 11 в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК, 2 в рецензируемых международных журналах, 6 в статьях, опубликованных по материалам докладов конференций.

Личный вклад автора

Вклад автора диссертации заключался в разработке конструкции технологической установки и ее сборке, проведении теоретических исследований зависимости толщины углеродной пленки от технологических параметров ростового процесса, разработке технологий отжига подложек SiC и получения графена методом сублимации поверхности SiC, анализе и обсуждении результатов исследований, представлении результатов на конференциях и семинарах, подготовке статей к публикации.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Диссертационная работа полностью соответствует специальности 01.04.10 «физика полупроводников», а именно пункту 1 – «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности и полупроводниковых приборов и интегральных устройств на их основе».

Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка основных публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 164 страницы. Работа содержит 62 рисунка и 11 таблиц. Список цитируемой литературы составляет 126 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, перечислены цели и задачи работы, показана новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена изложению свойств графена и физико-химических основ получения графена на поверхности SiC методом сублимации. В **разделе 1.1** представлено описание уникальных структурных и транспортных свойства графена. Также в данном разделе перечислены различные методы получения графеновых структур. В **разделе 1.2** приводится подробное описание свойств SiC,

а также процесса диссоциативного испарения (сублимации) SiC при высокотемпературном нагреве. Сублимация SiC - один из важнейших процессов, определяющих рост кристаллов и эпитаксиальных пленок данного материала из собственных паров [7]. Данный процесс представляет собой диссоциацию твердой фазы SiC с образованием газообразных компонент Si, SiC, Si₂C, SiC₂ и твердой фазы C [8]. Поскольку данный процесс при определенных условиях сопровождается выделением углерода в твердой фазе на поверхности кристалла (графитизация поверхности), точный контроль параметров сублимации SiC позволяет получать на поверхности SiC моноатомные углеродные покрытия, которые будут проявлять свойства графена. В **разделе 1.3** сформулирован перечень задач, реализация которых позволит разработать контролируемую технологию получения графена на поверхности SiC, пригодного для приборных применений.

Во **второй главе** дано подробное описание методологии исследования процесса роста графена на поверхности SiC. В **разделе 2.1** представлено описание конструкции технологической установки, которая специально была разработана для роста графена на SiC. Большое внимание уделяется исследованию специфики нагрева и охлаждения ростовой ячейки, а также распределению температурного поля в зоне роста. При помощи пакета программ COMSOL Multiphysics была построена компьютерная модель ростовой камеры и осуществлен расчет вариации температурных полей при нагреве ростовой ячейки до температуры роста графена. Определен разброс значений температуры по поверхности подложки во время роста графена. Для подложки SiC с латеральными размерами 5×5 мм² разброс между центральной точкой и вершинами квадрата составляет примерно 1–2 °C, а для подложки размером 11×11 мм² – 5–7 °C. Полученные результаты использовались при анализе однородности графеновых покрытий поверхности SiC.

В **разделе 2.2** описаны критерии выбора подложек SiC для проведения исследований по росту графена методом сублимации. Предпочтение отдано коммерческим монокристаллическим высокоомным подложкам SiC с химико-механической полировкой (ХМП) поверхности. Стоит отметить, что современные коммерческие пластины SiC изготавливаются с кристаллографической ориентацией плоскости одной из граней (0001) (Si-грань) и, соответственно, с ориентацией противоположной грани (000 $\bar{1}$) (C-грань).

В **разделе 2.3** представлено краткое описание выбранных методик исследования поверхности SiC после процесса графитизации, а также методов исследования параметров графеновой пленки.

Третья глава посвящена разработке методов подготовки поверхности подложек SiC к росту графена, а также улучшению их поверхностной структуры.

В разделе 3.1 описан процесс очистки поверхности подложки от органических и неорганических загрязнений с использованием различных химических реактивов. Методами оптической микроскопии и АСМ подтверждена эффективность подобранной последовательности операций удаления загрязнений.

Раздел 3.2 содержит результаты исследований высокотемпературного отжига поверхности подложки SiC в закрытой танталовой ячейке в условиях высокого вакуума (10^{-6} торр). В результате отжига происходит изменение морфологии исходной полированной поверхности подложки. Начало данного процесса наблюдается при температуре ~ 1300 °С. Температурный диапазон 1400–1500 °С характеризуется образованием регулярных атомно-гладких террас, разделенных ступенями одинаковой высоты. При температуре отжига $T=1400\pm 10$ °С и продолжительности отжига $t=30$ мин. формируется террасированная поверхность с высотой ступени равной $\frac{1}{2}$ высоты элементарной ячейки SiC в направлении [0001] (рис. 1а). При $T=1500\pm 10$ °С и $t=10$ мин. формируются ступени со значением высоты равной высоте полной ячейки SiC в направлении [0001] (рис. 1б). Температура отжига выше 1550–1600 °С приводит к постепенному разрушению ровного края террасы и началу графитизации поверхности SiC.

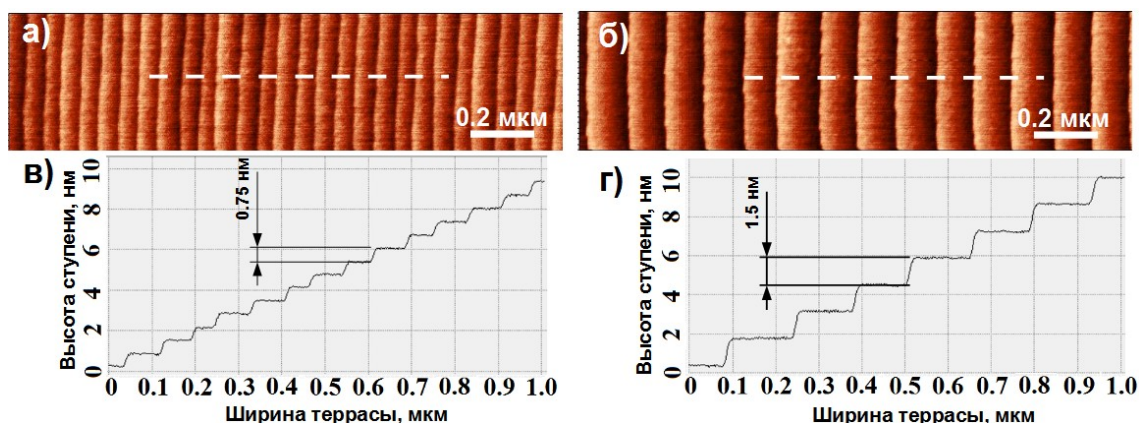


Рисунок 1 – АСМ карты рельефа террасированной поверхности подложки 6H-SiC с высотой ступеней равной: (а) – $\frac{1}{2}$ высоты элементарной ячейки 6H-SiC (0.75 нм), (б) – полной высоте элементарной ячейки 6H-SiC (1.5 нм). (в) и (г) – Профили соответствующих поверхностей, полученные вдоль штриховой линии

Совместно с сотрудниками лаборатории оптики поверхности ФТИ им. А.Ф.Иоффе была проведена исследовательская работа, демонстрирующая перспективность использования подобных структур с точным значением высоты ступени (0.75 нм и 1.5 нм) в качестве калибровочных эталонов высоты для сканирующих зондовых микроскопов.

В Разделе 3.3 представлены результаты разработки альтернативного способа получения атомно-гладких террас путем высокотемпературного отжига подложки SiC в водородсодержащей среде. Отжиг подложек осуществлялся при

атмосферном давлении (760 ± 20 торр) в газовой смеси аргона (объемная доля 95%) и водорода (объемная доля 5%). Преимуществом данного способа отжига является возможность его использования «*in situ*» при росте графена. Для этого сначала осуществляется напуск смеси аргона и водорода в камеру и происходит отжиг подложки, а затем, после откачки данной смеси, в камеру напускается чистый аргон и происходит рост графена. Установлено, что управление режимами отжига также позволяет контролировать ширину атомно-гладких террас и высоту ступеней (рис. 2). Узкие террасы с малой высотой ступени (рис. 2б) формируются при $T=1300 \pm 10$ °C и $t=30$ мин. Широкие террасы, разделенные высокими ступенями (рис. 2в), образуются при $T=1550\text{--}1600$ °C и $t=1$ мин.

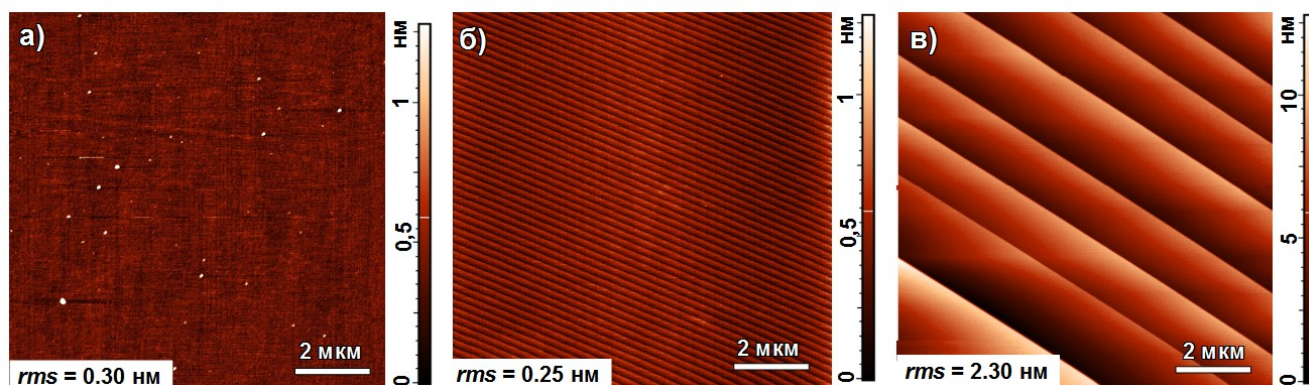


Рисунок 2 – АСМ карты рельефа поверхности 4H-SiC (а) – исходная ХМП поверхность, (б) – после отжига при $T=1300 \pm 10$ °C и $t=30$ мин., (в) – после отжига при $T=1550\text{--}1600$ °C и $t=1$ мин.

Исследование кристаллической структуры и стехиометрического состава поверхности подложки SiC после высокотемпературного отжига представлено в **разделе 3.4**. Результаты исследований методами ДБЭ и РФЭС подтверждают отсутствие реконструкции поверхностной структуры SiC и образования новых фаз. Таким образом, высокотемпературный отжиг подложек SiC описанными выше способами не приводит к изменению стехиометрического состава SiC в поверхностном слое подложки.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса графитизации поверхности SiC при сублимации и степени влияния технологических параметров и параметров подложки на данный процесс.

В **разделе 4.1** представлены теоретические расчеты и результаты экспериментальных исследований влияния технологических параметров на процесс графитизации поверхности SiC. В рамках теоретических расчетов, с использованием данных термодинамического анализа равновесных процессов в газовой фазе при сублимации SiC [9] и данных процесса графитизации затравочных кристаллов SiC на начальных стадиях роста подложек методом сублимации [10], было получено выражение, связывающее толщину углеродной

пленки (S_{GR}) с технологическими условиями протекания процесса сублимации поверхности SiC в установке роста графена:

$$S_{GR} = 3.36 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T_{SiC}^{0.8}}{P_{AR} + \sum P_i(T_{SiC})} \cdot \sum P_i(T_{SiC}) \cdot t \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma(T_{SiC})}\right) \quad (1)$$

где T_{SiC} – температура подложки SiC, P_{AR} – давление аргона в ростовой камере, $P_i(T_{SiC})$ – парциальные давления компонент сублимации над SiC, t – продолжительность процесса сублимации, $\gamma(T_{SiC})$ – коэффициент стехиометрии пара. Используя выражение (1), были построены графики зависимости толщины углеродной пленки от температуры и длительности процесса сублимации, а также от скорости нагрева кристалла (рис. 3). Построенные графики позволили сузить области экспериментального поиска оптимальных параметров получения на поверхности SiC углеродных пленок толщиной 1–2 атомных слоя.

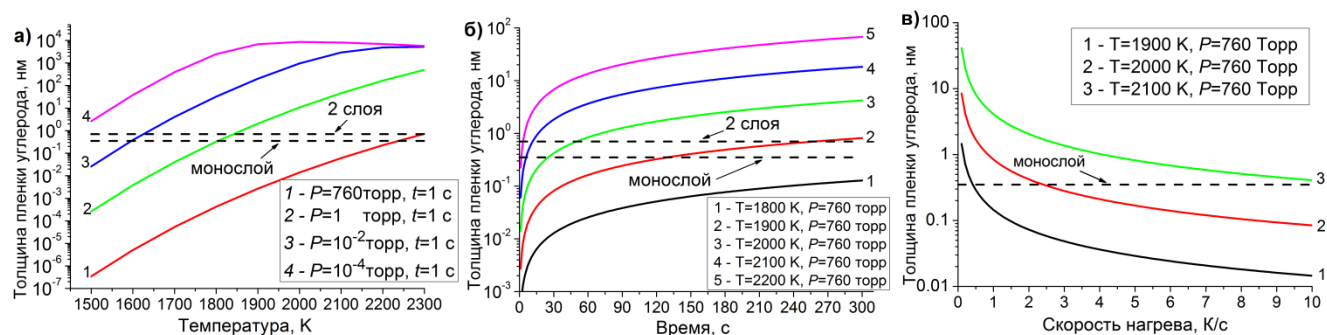


Рисунок 3 – Зависимость толщины углеродной пленки от различных параметров процесса сублимации SiC: (а) – температура, (б) – продолжительность, (в) – скорость нагрева кристалла до температуры сублимации

Экспериментальный поиск оптимальных технологических параметров получения графена на SiC осуществлялся с использованием набора измерительных методик: АСМ, КЗСМ, КРС и ДБЭ. Для роста использовались высококомные подложки 4H-SiC с рабочей Si-гранью, углом разориентации поверхности $\sim 0.25^\circ$ и обработкой поверхности методом ХМП. Рост выполнялся в среде аргона. Методами КЗСМ и КРС установлено несколько этапов формирования графенового покрытия поверхности SiC. На первом этапе происходит образование буферного углеродного слоя, который представляет собой реконструкцию поверхности SiC ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30°. Начало этапа наблюдается при $T \sim 1500$ °С, а его завершение – при $T=1600$ – 1650 °С. Буферный слой связан ковалентными связями с поверхностными атомами Si подложки SiC и не обладает специфическими квантовыми свойствами, присущими графену. Второй этап, протекающий при $T=1650$ – 1750 °С, характеризуется образованием второго углеродного слоя поверх буферного. Согласно данным КРС, второй слой проявляет специфические оптические свойства графена: присутствие в спектрах узких интенсивных линий G (~ 1600 см $^{-1}$) и $2D$ (~ 2700 см $^{-1}$). На третьем этапе

($T=1750\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$), процесс диссоциации SiC значительно замедляется из-за наличия на поверхности подложки сплошного графенового покрытия, которое препятствует интенсивному испарению газообразных компонент Si_xC_y . Данный этап характеризуется медленным разрастанием «островков» третьего углеродного слоя (второй слой графена) на границах графеновых кристаллитов и в областях скопления дефектов кристаллической решетки графенового покрытия. Методом АСМ показано, что углеродное покрытие располагается на поверхности террас, образовавшихся в процессе нагрева подложки SiC до высоких температур.

Были определены оптимальные технологические условия получения однородного монослойного графенового покрытия поверхности SiC: температура роста – $1750\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление аргона в зоне сублимации $\sim 760\pm 20$ торр, время роста – 2–5 мин., скорость нагрева образца – $3.5\text{--}4.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Экспериментальные данные хорошо согласуются с данными теоретических расчетов, представленных на рис.3.

Раздел 4.2 содержит данные исследований влияния параметров подложки на структурное совершенство и однородность пленок графена, выращенных на поверхности SiC. Наибольшее влияние оказывает кристаллографическая ориентация рабочей грани подложки. Была установлена значительная анизотропия скорости графитизации поверхности полярных Si- и C-граней. При температуре роста $1750\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ Si-грань покрывается двумя углеродными монослоями: буферный слой+графен (рис. 4а), в то время как на C-грани наблюдается образование мультиграфенового углеродного слоя толщиной более 10 монослоев (рис. 4б). Из-за больших скоростей графитизации, C-грань не подходит для получения монослойного графенового покрытия SiC. Для контролируемого роста монослойного графена необходимо использовать Si-грань подложки.

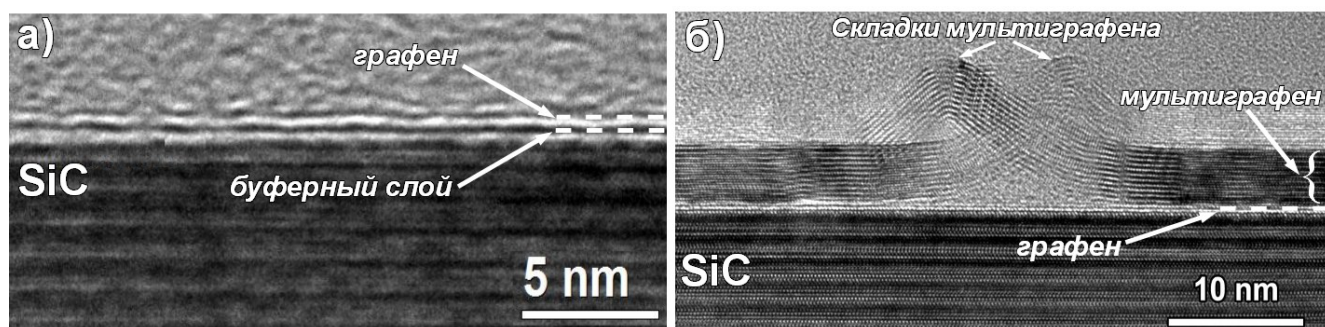


Рисунок 4 – ПЭМ изображения торца подложки SiC с графеном, выращенным: (а) – на Si -грани, (б) – на C-грани

Исходная морфология поверхности подложки также оказывает влияние на однородность графенового покрытия поверхности SiC. Для исследований процесса графитизации использовалось три типа поверхности: исходная ХМП поверхность подложки (рис.2а), поверхность с узкими атомно-гладкими

террасами (рис.2б) и поверхность с широкими атомно-гладкими террасами (рис.2в). Было установлено, что высокая скорость нагрева подложки SiC (более 3 °C/с.) в процессе роста графена приводит к трансформации морфологии исходной поверхности. ХМП поверхность преобразуется в набор нерегулярных террас с различной шириной и высотой ступенек. Узкие террасы группируются с образованием широких террас (рис. 5б), а широкие террасы разделяются на несколько узких (рис.5в). Исходная высота ступеней между террасами также изменяется. Следует отметить, что процесс трансформации поверхности происходит до начала процесса графитизации в интервале температур 1300–1500 °C.

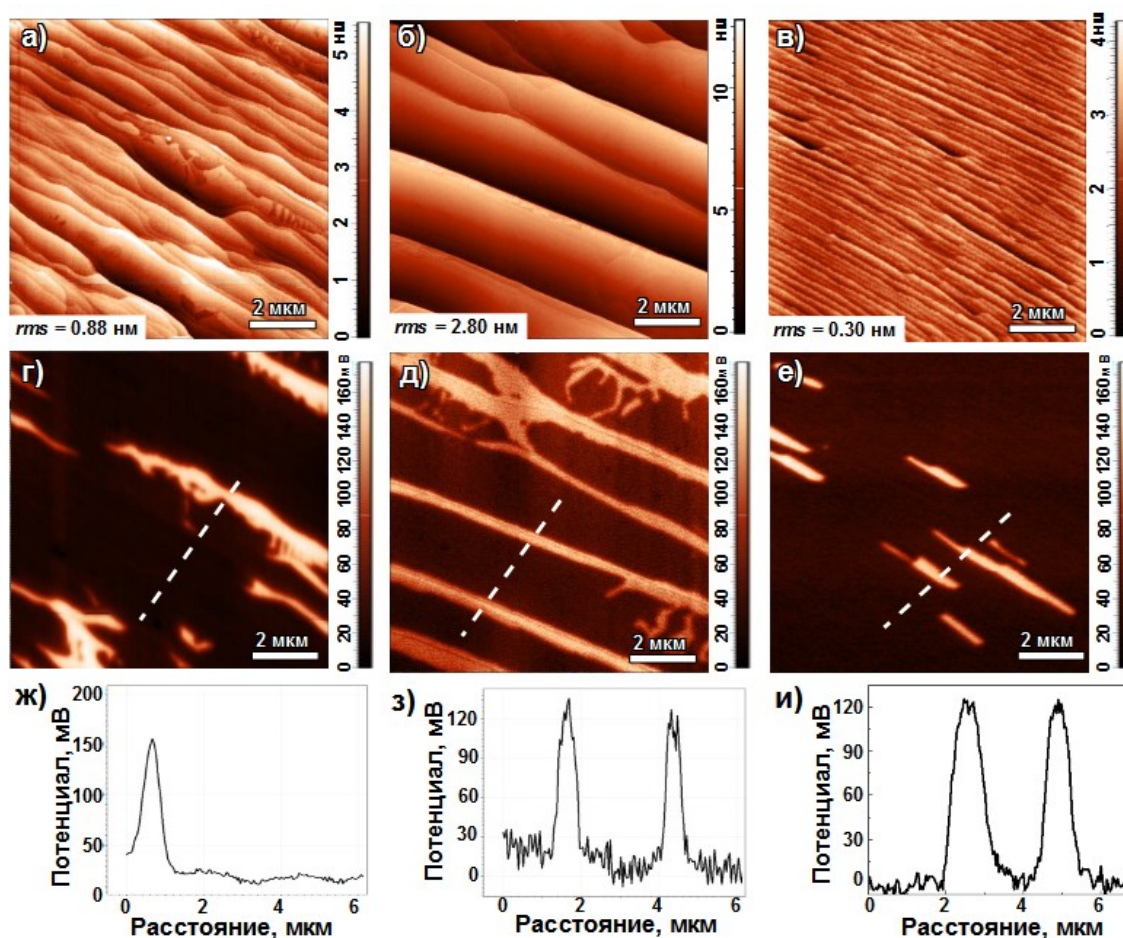


Рисунок 5 – (а) – (в): АСМ карты рельефа поверхности подложки SiC после роста графена на разных типах поверхности, (г) – (е): КЗСМ карты распределения поверхностного потенциала, (ж) – (и): профили соответствующих потенциалов поверхностей, полученные вдоль пунктирной линии.

Морфология поверхности SiC после трансформации определяет форму и процент включений двухслойного графена в образовавшейся графеновой пленке. На карте распределения поверхностного потенциала двухслойные включения имеют более светлый контраст на фоне монослойного графена (рис.5г–е), а разница в величине поверхностного потенциала между двухслойным и однослойным графеном составляет 120–140 мВ (рис.5ж–и). Формирование

нерегулярных террас сопровождается образованием двухслойных включений с различной геометрией и размерами (рис.5г). В случае образования широких террас (ширина более 1 мкм), двухслойные включения, как правило, имеют вид узких длинных полос и располагаются вдоль края всей террасы (рис.5д). Формирование узких террас (ширина менее 0.5 мкм) сопровождается образованием отдельных продольных «островков» двухслойного графена (рис.5е). Наиболее однородное монослойное графеновое покрытие с низким процентом включений двухслойного графена наблюдается при использовании исходной поверхности с широкими атомно-гладкими террасами. Сделан вывод о целесообразности применения предростового отжига подложки для получения более однородного монослойного графена.

Изучалось влияние политипа подложки SiC на структурное совершенство и однородность выращиваемого графена. Для исследований использовались коммерческие подложки политипов 6H-SiC и 4H-SiC от различных производителей из России (ЗАО «Светлана-Электронприбор» и Группа компаний «Нитридные кристаллы»), США («II-VI Inc.») и Европы («Norstel AB»). Методами АСМ, КЗСМ и КРС установлено, что при одинаковых технологических параметрах роста графена различия двух гексагональных политипов не оказывают значительного влияния как на морфологию поверхности подложки после роста графена, так и среднюю толщину графеновой пленки.

В **разделе 4.3** рассмотрен вопрос однородности графеновых пленок, выращенных на Si-границы подложки SiC. Методами АСМ и КЗСМ проведены исследования в разных областях подложки размером 11×11 мм², различающихся между собой разбросом температуры нагрева в 5–7 °С. Во всех областях наблюдается идентичная морфология поверхности образца. В более горячих областях подложки возможно увеличение размеров островков двухслойного графена с возрастанием их суммарной площади до 10–15% от всей площади сканирования. Методом ФЭСУР, который позволяет собирать информацию об объекте исследования в пятне диаметром до 1 мм, произведено изучение структуры валентной зоны системы графен/SiC(0001). Нерасщепленный дираковский конус, который наблюдается в окрестности точки *K* зоны Бриллюэна, подтверждает монослойный характер графеновой пленки и ее высокое структурное совершенство.

В **пятой главе** представлены результаты исследований транспортных свойств структур графен/SiC, а также примеры их применения в качестве чувствительного сенсорного элемента.

В **разделе 5.1** описаны результаты исследований транспортных свойств графеновых пленок, выращенных на SiC. Обнаружено, что углеродная пленка, выращенная на C-границы, обладает дырочным типом проводимости с

подвижностью носителей заряда при комнатной температуре $\sim 100\text{--}300\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Для монослойного графена на Si-границы был установлен электронный тип проводимости, а максимальные достигнутые значения подвижности при комнатной температуре составляли $\sim 6000\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Низкотемпературные транспортные исследования, выполненные в интервале температур 4.2–200 К и магнитных полях от 0 до 30 Тл, позволили наблюдать характерные для графеновых структур квантовые эффекты и явления, такие как слабая локализация и антилокализация, а также осцилляции Шубникова – де-Гааза (ШДГ). Осцилляции ШДГ в сильных магнитных полях (10–30 Тл) наблюдались как в многослойных пленках на C-границы подложки, так и в монослойном графене на Si-границы. Четкая картина осцилляций ШДГ в интервале температур от 4.2 до 100 К наблюдалась в монослойных пленках, выращенных на Si-границы. Установлено 4-х кратное вырождение спектра носителей вследствие двойного спинового и двойного долинного вырождения. Кроме того, было установлено наличие фазы Берри в осцилляциях ШДГ, а также определено значение циклотронной массы $m_c \approx 0.08m_0$ (в единицах массы свободного электрона). Впервые для структур графен/SiC в слабых магнитных полях (менее 1 Тл) в кривых магнетосопротивления наблюдался переход от слабой локализации к слабой антилокализации при повышении температуры до 200 К.

Раздел 5.2 посвящен исследованию возможности применения структур графен/SiC в качестве чувствительного сенсорного элемента. Представлено описание топологии чувствительного элемента (сенсора) и способа ее формирования. Сенсор представляет собой полосу графена, расположенную на изолирующей подложке SiC с двумя омическими контактами по бокам. Латеральные размеры сенсора составляли $2.4 \times 1.1\text{ мм}^2$. Принцип действия графеновых сенсоров основан на изменении проводимости графена при адсорбции на его поверхности различных молекул химических соединений. Работоспособность графеновых сенсоров проверялась с использованием газа диоксида азота (NO_2). Измерения чувствительности газовых сенсоров осуществлялись в герметичной камере, в которую напускался очищенный воздух ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) с малой концентрацией тестируемого газа NO_2 . Графеновые сенсоры продемонстрировали четкую реакцию на концентрацию NO_2 5 *ppb* (parts per billion, миллиардная доля (млрд.^{-1})) (рис.6а). Данное значение как минимум на порядок превышает чувствительность современных коммерческих газовых сенсоров к NO_2 .

Изучалась возможность применения графеновых сенсоров для создания биосенсоров, которые позволяют детектировать определенные биомолекулы в жидкостях. Биосенсор на основе графена использует специфическое взаимодействие согласующихся пар антиген-антитело. В случае протекания

реакции антиген-антитело на поверхности графена, происходит изменение его сопротивления, которое тут же фиксируется по изменению протекающего тока при подаче стабилизированного напряжения 60 мВ на омические контакты сенсора. Прикрепление конкретного антитела к графену осуществлялось при помощи специально разработанной операции функционализации его поверхности, которая создает дополнительные ковалентные связи в графене для химических реакций с другими молекулами. Проверка работоспособности биосенсоров на основе структур графен/SiC осуществлялась с использованием разбавленных растворов флуоресцеина ($C_{20}H_{12}O_5$). Концентрация флуоресцеина в фосфатно-солевом буферном растворе изменялась на 7 порядков, от крайне низкой 0.001 нг/мл до высокой 10000 нг/мл. В результате исследований продемонстрирована чувствительность сенсоров к концентрациям флуоресцеина на уровне 0.001–0.01 нг/мл. Также обнаружена логарифмическая зависимость величины отклика сенсора от концентрации молекул в растворе (рис.6б). Время отклика сенсора составляла 100–120 с. Подобные параметры чувствительности и времени отклика биосенсоров открывают широкие возможности в ранней диагностике различных социально-значимых заболеваний человека, характеризующихся наличием в биологических жидкостях определенных антигенов низкой концентрации.

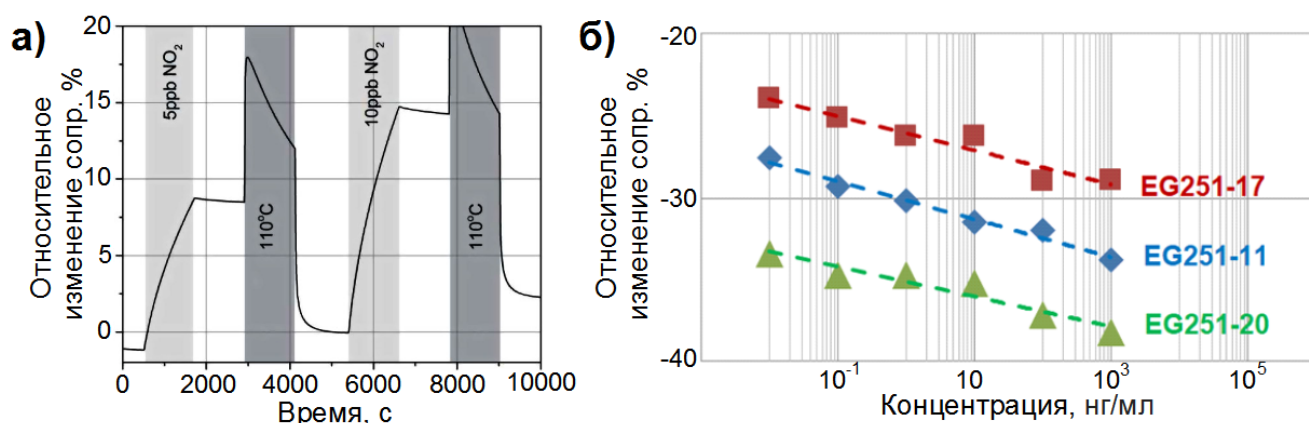


Рисунок 6 – (а) – Отклик графенового сенсора на воздействие газовой смеси, содержащей NO_2 , (б) – Зависимость реакции графенового биосенсора от концентрации флуоресцеина в буферном растворе

В **заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Произведена разработка конструкции экспериментальной установки роста графена методом сублимации поверхности SiC. Изучена специфика нагрева и охлаждения ростовой ячейки, а также зависимость скорости нагрева ячейки от мощности ВЧ генератора. Методом математического моделирования в пакете программ COMSOL Multiphysics изучены особенности распределения теплового поля в зоне роста.

2. Обнаружено, что высокотемпературный отжиг подложки SiC при определенных условиях, поддерживающих стехиометрическое соотношение

атомов Si/C $\approx$ 1 в поверхностных слоях подложки, позволяет изменять морфологию полированной поверхности SiC с образованием регулярных атомно-гладких террас. Данная операция может быть использована для удаления нарушенного поверхностного слоя подложки и подготовки поверхности к росту графена.

3. Разработано два способа высокотемпературного отжига подложек SiC. Первый способ заключается в отжиге подложки в высоком вакууме при температуре 1400–1500 °C с использованием закрытой танталовой ячейки. Второй способ заключается в отжиге подложки SiC в газовой смеси, содержащей аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%) в интервале температур 1300–1600 °C.

4. Произведены теоретические расчеты влияния таких технологических параметров, как температура роста, время роста, давление в камере, скорости нагрева и охлаждения образца, на толщину углеродного слоя, образующегося в процессе сублимации поверхности подложки SiC. Полученные данные позволили сузить области экспериментального поиска оптимальных параметров получения на поверхности SiC углеродных пленок толщиной 1–2 атомных слоя

5. Экспериментально определены оптимальные условия получения сплошного монослойного графенового покрытия подложки SiC: кристаллографическая ориентация поверхности - (0001), температура роста – 1750 $\pm$ 10 °C, продолжительность роста – 2–5 мин, скорость нагрева образца – 3.5–4.5 °C/с., давление аргона в зоне сублимации 760 $\pm$ 20 торр.

6. Определена зависимость морфологии поверхности SiC, которая формируется в процессе роста графена в среде аргона от скорости нагрева образца. Использование больших скоростей нагрева образца (более 3 °C/с.) до температуры роста графена приводит к перегруппировке террас, сформированных на стадии предростового отжига подложек. Малые скорости нагрева (менее 1.5 °C/с.) незначительно изменяют исходную морфологию поверхности.

7. Установлена взаимосвязь характера морфологии поверхности SiC после роста графена с формой и размером включений двухслойного графена в графеновой пленке. В случае образования широких террас (ширина более 1 мкм) после роста графена, двухслойные включения имеют вид узких длинных полос и располагаются вдоль края всей террасы. Формирование узких террас (ширина менее 0.5 мкм) сопровождается образованием отдельных «островков» двухслойного графена, ширина которых совпадает с шириной террасы, а их длина занимает лишь малую часть протяженной террасы.

8. Установлено, что различия в кристаллической структуре политипов 6H-SiC и 4H-SiC не оказывают значительного влияния как на морфологию поверхности подложки после роста графена, так и среднюю толщину графеновой пленки.

9. Проведены исследования транспортных свойств графена в магнитных полях от 0 до 30 Тл в температурном диапазоне 4.2–300 К. В слабых магнитных полях (менее 1 Тл) и при температурах ниже 100 К наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, являющееся следствием слабой локализации. Впервые в структурах графен/SiC в магнетосопротивлении при повышении температуры наблюдался переход от слабой локализации к слабой антилокализации. В сильных магнитных полях (10–30 Тл) наблюдалась выраженная картина осцилляций Шубникова – де-Гааза, которая демонстрирует проявление фазы Берри и четырехкратное вырождение спектра носителей вследствие двойного спинового и двойного долинного вырождений.

10. Изготовлены чувствительные сенсорные элементы (сенсоры) на основе структур графен/SiC для применений в качестве газовых сенсоров и биосенсоров. Продемонстрирована чувствительность графеновых газовых сенсоров к концентрации газообразного NO₂ в 5 *ppb* (0.00954 мг/м³) в чистом воздухе (N₂ + O₂).

11. Проведены исследования чувствительности графеновых биосенсоров к раствору флуоресцеина в буферном фосфатно-солевом растворе в интервале концентраций от 0.001 нг/мл до 10000 нг/мл с шагом в один порядок величины. Продемонстрирована чувствительность биосенсоров к концентрациям флуоресцеина на уровне 0.001–0.01 нг/мл. Время детектирования сенсора составило 100–120 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

A1. Lebedev S. P. Formation of Periodic Steps on 6H-SiC (0001) Surface by Annealing in a High Vacuum / S. P. Lebedev, V. N. Petrov, I. S. Kotousova, A. A. Lavrent'ev, P. A. Dement'ev, A. A. Lebedev, A. N. Titkov // Materials Science Forum. – 2011. – Vols. 679–680. – P. 437–440.

A2. Дунаевский М. С. Применение структурированных атомными ступенями поверхностей 6H-SiC (0001) для калибровки наноперемещений в сканирующей зондовой микроскопии / М. С. Дунаевский, И. В. Макаренко, В. Н. Петров, А. А. Лебедев, С. П. Лебедев, А. Н. Титков // Письма ЖТФ. – 2009. – т.35, – С. 98–104.

A3. Лебедев С. П. Исследование влияния водородного травления поверхности SiC на последующий процесс формирования пленок графена / С. П. Лебедев, И. С. Бараш, И. А. Елисеев, П. А. Дементьев, А. А. Лебедев, П. В. Булат // ЖТФ. – 2019. – т. 89, вып. 12. – С. 1940–1946.

A4. Лебедев А. А. Формирование наноуглеродных пленок на поверхности SiC методом сублимации в вакууме / А. А. Лебедев, И. С. Котоусова, А. А. Лаврентьев, С. П. Лебедев, И. В. Макаренко, В. Н. Петров, А. Н. Титков // ФТТ.– 2009.– т.51, вып.4. – С. 783–786.

A5. Лебедев А. А. Исследование пленок мультиграфена, получаемых на поверхности SiC методом сублимации / А. А. Лебедев, И. С. Котоусова, А. В.

Лаврентьев, С. П. Лебедев, П. А. Дементьев, В. Н. Петров, А. Н. Смирнов, А. Н. Титков // ФТП. – 2010. – т.52, 4. – С. 799–805.

A6. Давыдов В. Ю. Исследование кристаллической и электронной структуры графеновых пленок, выращенных на 6H-SiC (0001) / В. Ю. Давыдов, Д. Ю. Усачев, С. П. Лебедев, А. Н. Смирнов, В. С. Левицкий, И. А. Елисеев, П. А. Алексеев, М. С. Дунаевский, О. Ю. Вилков, А. Г. Рыбкин, А. А. Лебедев // ФТП. – 2017. – т.51, вып. 8. – С. 1116–1124.

A7. Lebedev A. A. High Quality Graphene Grown by Sublimation on 4H-SiC (0001) / A. A. Lebedev, V. Yu. Davydov, D. Yu. Usachov, S. P. Lebedev, A. N. Smirnov, I. A. Eliseyev, M. S. Dunaevskiy, E. V. Gushchina, K. A. Bokai, and J. Pezold // Semiconductors. – 2018. – Vol.52, No. 14. – P. 1882–1885.

A8. Котоусова И. С. Электронографическое изучение структуры эпитаксиального графена, сформированного путем термического разложения SiC(0001) в атмосфере Ar и в высоком вакууме/ И. С. Котоусова, С. П. Лебедев, А. А. Лебедев, П. В. Булат // ФТП. – 2019. – т.61, вып. 10. – С. 1978–1984.

A9. Lebedev S. P. Surface morphology control of the SiC (0001) substrate during the graphene growth / S. P. Lebedev, D. G. Amel'chuk, I. A. Eliseyev, I. S. Barash, P. A. Dementev, A. V. Zubov, A. A. Lebedev // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, issue 4. – P. 281–285.

A10. Lebedev S. P. Comparison of graphene films grown on 6H-SiC and 4H-SiC substrates / S. P. Lebedev, D. G. Amel'chuk, I. A. Eliseyev, I. P. Nikitina, P. A. Dementev, A. V. Zubov, A. A. Lebedev // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, issue 4. – P. 321–324.

A11. Лебедев А. А. Низкотемпературные транспортные свойства пленок мультиграфена, сформированных сублимацией на поверхности SiC / А. А. Лебедев, Н. В. Агринская, С. П. Лебедев, М. Г. Мынбаева, В. Н. Петров, А. Н. Смирнов, А. М. Стрельчук, А. Н. Титков, Д. В. Шамшур // ФТП. – 2011. – т. 45, вып. 5. – С. 634–638.

A12. Лебедев С. П. Транспортные свойства пленок графена, выращенных методом термодеструкции поверхности SiC (0001) в среде аргона / С. П. Лебедев, И. А. Елисеев, В. Ю. Давыдов, А. Н. Смирнов, В. С. Левицкий, М. Г. Мынбаева, М. М. Кулагина, В. Hahnlein, J. Pezoldt // Письма в ЖТФ. – 2017. – т. 43, вып. 18. – С. 64–72.

A13. Агринская Н.В. Структура и транспортные свойства наноуглеродных пленок, полученных сублимацией на поверхности на 6H-SiC / Н. В. Агринская, В. А. Березовец, В. И. Козуб, И. С. Котоусова, А. А. Лебедев, С. П. Лебедев, А. А. Ситникова // ФТП. – 2013. – т. 47, вып. 2. – С. 267–272.

A14. Agrinskaya N. V. Characteristic features of the magnetoresistance related to structured defects in graphene on SiC (0001)/ N. V. Agrinskaya, A. A. Lebedev, S. P. Lebedev, M. A. Shakhov, E. Lahderanta // Mater. Res. Express. – 2019. – Vol.6. – 035603.

A15. Lähderanta E. Low-temperature quantum magnetotransport of graphene on SiC (0001) in pulsed magnetic fields up to 30 T / E. Lähderanta, A. A. Lebedev, M. A. Shakhov, V. N. Stamov, K. G. Lisunov, S. P. Lebedev // J. Phys.: Condens. Matter. – 2020. – Vol. 32. – 115704.

A16. Лебедев А.А. Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена / А. А. Лебедев, С. П. Лебедев, С. Н. Новиков, В. Ю. Давыдов, А. Н. Смирнов, Д. П. Литвин, Ю. Н. Макаров, В. С. Левицкий // ЖТФ. – 2016. – т. 86, вып. 3. – С. 135–139.

A17. Novikov S. Highly sensitive NO₂ graphene sensor made on SiC grown in Ta crucible / S. Novikov, Yu. Makarov, H. Helava, S. Lebedev, A. Lebedev, V. Davydov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 858. – P. 1149–1152.

A18. Usikov A. Graphene/SiC Functionalization for Blood Type Sensing Applications / A. Usikov, K. Borodkin, S. Novikov, A. Roenkov, A. Goryachkin, M. Puzyk, I. Barash, S. Lebedev, A. Zubov, Y. Makarov, A. Lebedev // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 924. – P. 909–912.

A19. Усиков А.С. Исследование чувствительной способности графена для применений в качестве биосенсоров / А. С. Усиков, С. П. Лебедев, А. Д. Роенков, И. С. Бараш, С. В. Новиков, М. В. Пузык, А. В. Зубов, Ю. Н. Макаров, А. А. Лебедев // Письма в ЖТФ. – 2020. – т. 46, вып. 10. – С. 3–6.

Список цитируемой литературы:

1. Geim A.K. Graphene Exploring carbon flatland / A. K. Geim, A. H. MacDonald // Physics Today. – 2007. – Vol. 60. – P. 35–41.

2. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // Science. – 2004. – 306. – P. 666–669.

3. Lemme M. C. A Graphene Field-Effect Device / M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, H. Kurz // IEEE Electron Device Letters. – 2007. – Vol. 28, №4. – P. 282–284.

4. Ратников П. В. Двумерная графеновая электроника: современное состояние и перспективы / П. В. Ратников, А. П. Силин // УФН. – 2018. – 188. – Стр. 1249–1287.

5. Rusakov P. S. Chemical vapor deposition of graphene on copper foils / P. S. Rusakov, I. I. Kondrashov, M. G. Rybin, A. S. Pozharov, E. D. Obratsova // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2013. – Vol. 8, №1. – P.78–81.

6. Yu Q. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators / Q. Yu, S. Siriponglert, L. Hao, Y. P. Chen, S. Pei // Appl. Phys. Lett. – Vol. 93. – 113103.

7. Mokhov E. N. Growth of Silicon Carbide Bulk Crystals by the Sublimation Sandwich Method / E.N.Mokhov, M.G.Ramm, A.D.Roenkov, Yu.A.Vodakov. // Mat.Sci.& Engineering B. – 1997. – Vol.46, Issues 1–3. – P.317–323.

8. Drowart J. Thermodynamic study of SiC utilizing a mass-spectrometer / J. Drowart, G. De Maria, M. G. Inghram // J.Chem.Phys. – 1958. – Vol.29. – P. 1015–1021.
9. Lilov S. K. Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation / S. K. Lilov // Materials Science and Engineering B. – 1993. – Vol. 21, Issue 1. – P. 65–69.
10. Drachev R. V. Graphitization of the seeding surface at the furnace heat up stage of SiC PVT bulk growth / R. V. Drachev, D. I. Cherednichenko, I. I. Khlebnikov, Y. I. Khlebnikov, T. S. Sudarshan // Mat. Sci. Forum. – 2003. – Vol. 433–436. – P. 99–102