

**Лебедев Сергей Павлович**

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

Специальность 01.04.10–физика полупроводников

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико–математических наук,

профессор Александр Александрович Лебедев

Санкт-Петербург

2021

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. Физико-химические основы метода получения графена на поверхности SiC</b> .....	13
1.1 Структура, свойства и методы получения графена .....	13
1.2.1 Кристаллическая и зонная структуры графена.....	13
1.1.2 Транспортные свойства графена .....	17
1.1.3 Методы получения графеновых структур .....	21
1.2 Получение графена на поверхности SiC методом сублимации .....	25
1.2.1 Кристаллическая структура и политипизм SiC .....	27
1.2.2 Диссоциативное испарение (сублимация) SiC .....	30
1.2.3 Графитизация поверхности SiC в результате диссоциативного испарения.....	36
1.3 Выводы к главе 1 .....	39
<b>Глава 2. Методика проведения исследований</b> .....	41
2.1 Технологическая установка роста графена на SiC .....	41
2.1.1 Описание конструкции установки .....	41
2.1.2 Определение особенностей нагрева и охлаждения ростовой ячейки внутри установки .....	45
2.1.3 Моделирование нагрева ростовой ячейки в программе COMSOL Multiphysics .....	47
2.2 Выбор типа подложек для роста графена методом сублимации поверхности SiC .....	53
2.3 Описание методик исследования полученных образцов.....	56
2.3.1 Методики исследования морфологии поверхности .....	57
2.3.2 Методики исследования химического состава и кристаллической структуры поверхностного слоя подложки SiC .....	59
2.3.3 Методики исследования электрофизических и транспортных свойств графена.....	61
2.4 Выводы к главе 2.....	62

<b>Глава 3. Разработка технологии подготовки поверхности подложек SiC к росту графена .....</b>	<b>64</b>
3.1 Химическая очистка поверхности подложек SiC .....	64
3.2 Отжиг поверхности подложки SiC в закрытой танталовой ячейке .....	67
3.3 Отжиг подложек SiC в водородсодержащей среде .....	74
3.4 Исследование кристаллической структуры и стехиометрического состава поверхностного слоя подложки SiC после отжига .....	80
3.5 Выводы к главе 3 .....	84
<b>Глава 4. Разработка технологии получения графена методом контролируемой сублимации поверхности SiC .....</b>	<b>86</b>
4.1 Влияние технологических параметров на процесс графитизации поверхности SiC .....	86
4.1.1 Теоретические оценки влияния технологических параметров на толщину углеродного слоя .....	86
4.1.2 Экспериментальная проверка теоретических оценок .....	96
4.2 Влияние параметров подложки SiC на процесс графитизации ее поверхности .....	116
4.3 Однородность пленок графена, выращенных на поверхности SiC .....	123
4.4 Выводы к главе 4 .....	127
<b>Глава 5. Исследование электрофизических свойств структур графен/SiC, полученных методом сублимации, и их практическое применение .....</b>	<b>129</b>
5.1 Исследование транспортных свойств структур графен/SiC .....	129
5.1.1 Топология измерительных структур и способ ее формирования .	129
5.1.2 Концентрация носителей заряда и их подвижность .....	131
5.1.3 Низкотемпературные транспортные свойства носителей заряда в графене .....	132
5.2 Применение структур графен/SiC в качестве чувствительного сенсорного элемента .....	137
5.2.1 Топология сенсора на основе структуры графен/SiC и способ ее формирования .....	137
5.2.2 Газовые сенсоры на основе структур графен/SiC .....	139
5.2.3 Биосенсоры на основе структур графен/SiC .....	142

5.3 Выводы к главе 5.....	146
<b>Заключение.....</b>	<b>148</b>
<b>Список сокращений.....</b>	<b>152</b>
<b>Список публикаций по теме диссертации.....</b>	<b>153</b>
<b>Список цитируемой литературы .....</b>	<b>155</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### 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), Кельвин-зондовой 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 –  $1750 \pm 10$  °С, время роста – 2–5 мин, скорость нагрева образца – 3.5–4.5 °С/с., давление аргона в зоне сублимации  $760 \pm 20$  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 °С/с.) приводит к перегруппировке террас, сформированных на стадии предростового отжига подложек. Малые скорости нагрева (менее 1.5 °С/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 °С с использованием закрытой танталовой ячейки. Второй способ заключается в отжиге подложек SiC при температурах 1300–1600 °С 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 NO<sub>2</sub> в 5 *ppb* (0.00954 мг/м<sup>3</sup>) в чистом воздухе (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). 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 °С 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  $1750 \pm 10$  °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.

## **Глава 1. Физико-химические основы метода получения графена на поверхности SiC**

### **1.1 Структура, свойства и методы получения графена**

Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решётку. Подобная структура является составным элементом кристаллического графита, именно поэтому теоретическое изучение данного материала началось задолго до получения графена в лабораторных условиях. Однако теоретические расчеты, произведенные Ландау и Пайерлсом предсказывали невозможность существования упорядоченных двумерных кристаллов в силу их термодинамической неустойчивости [7, 8]. Из аргументов Ландау и Пайерлса следовало, что в чисто двумерной системе не может быть дальнего кристаллического порядка ввиду расходимости длинноволновых флуктуаций двумерных смещений атомов из узлов решетки. Получение в лабораторных условиях моноатомного слоя атомов углерода – графена заставило ученых пересмотреть данные предположения. Возможность существования графена объясняется, по-видимому, тем, что заключения о неустойчивости двумерных кристаллов были получены при использовании ряда упрощений. Одним из них является предположение об абсолютно плоском двумерном кристалле. Однако, как показывают экспериментальные исследования, графен, находящийся в свободном подвешенном состоянии, имеет волнистую структуру, т.е. не является абсолютно плоской структурой [9]. По-видимому, именно волнистая структура снимает теоретический запрет на существование двумерных кристаллов.

#### **1.2.1 Кристаллическая и зонная структуры графена**

Углерод является одним из наиболее интересных химических элементов. Он не только служит основой для образования различных органических веществ, но и сам может образовывать различные кристаллические формы, такие как алмаз, графит, углеродные нанотрубки, фуллерены и графен. Такое разнообразие форм и

соединений обусловлено способностью атомов углерода различным образом соединяться между собой, создавая при этом различные решетки и цепочки.

Атом углерода имеет 6 электронов, а его электронное строение имеет следующий вид  $1s^2 2s^2 2p^2$  (Рисунок 1.1). Два электрона, занимающие  $1s$ -орбиталь, находятся близко к ядру и не участвуют в образовании химической связи с другими атомами. Оставшиеся четыре электрона содержатся на последнем энергетическом уровне, два из них занимают  $2s$ -орбиталь, имеющую сферическую форму, два других занимают  $2p$ -орбитали, имеющие гантелеподобную форму. При возбуждении один электрон из  $2s$ -орбитали может переходить на одну из вакантных  $2p$ -орбиталей (Рисунок 1.1). В результате гибридизации  $s$ - и  $p$ -орбиталей четырех валентных электронов атом углерода способен образовывать четыре ковалентные связи со своими соседями, причем разные способы гибридизации приводят к различной ориентации и числу связей.

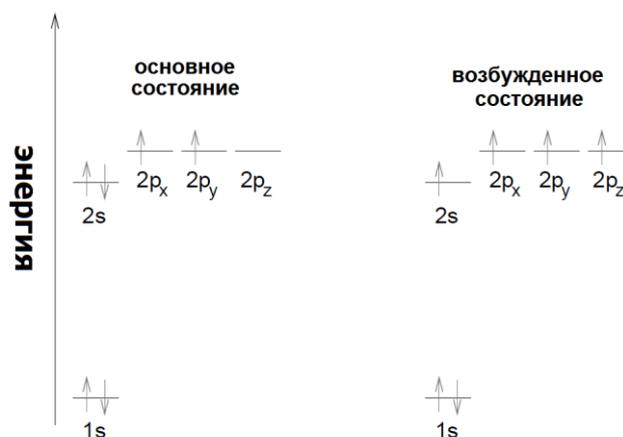


Рисунок 1.1 – Электронное строение атома углерода в основном и возбужденном состоянии.

Кристаллическая решётка графена (Рисунок 1.2) представляет собой плоскость, состоящую из шестиугольных ячеек, то есть является двумерной гексагональной кристаллической решёткой [1]. Каждый атом углерода в графене находится в окружении трех ближайших соседей и обладает четырьмя валентными электронами. Три электрона образуют ориентированные в одной плоскости  $sp^2$ -гибридизированные орбитали, направленные под углами  $120^\circ$  друг к другу и составляющие сильные ковалентные связи с соседними атомами.

Четвертый электрон, представленный направленной перпендикулярно к плоскости решетки  $2p_z$ -орбиталью, может перескакивать с одного атома углерода на другой и формирует наполовину заполненную  $\pi$ -орбиталь, которая отвечает за электронные свойства графена.

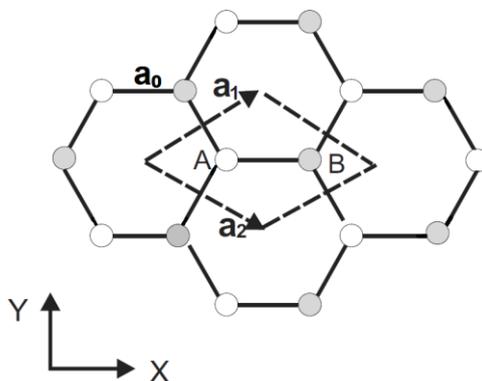


Рисунок 1.2 – Изображение гексагональной решётки графена. Серым и белым цветами показаны узлы различных подрешёток кристалла,  $a_1$  и  $a_2$  — вектора трансляций

Гексагональная решетка не является решеткой Браве, поскольку два соседних положения атомов не являются эквивалентными. В элементарной ячейке кристалла находятся две подрешетки с атомами, обозначенными  $A$  и  $B$ . Каждый из этих атомов при сдвиге на вектора трансляций (любой вектор вида  $r_A = ma_1 + na_2$ , где  $m$  и  $n$  — любые целые числа) образует подрешётку из эквивалентных ему атомов, то есть свойства кристалла независимы от точек наблюдения, расположенных в эквивалентных узлах кристалла. Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках, обозначенное  $a_0$ , составляет  $1.42 \text{ \AA}$ . [9].

Зонная структура графена впервые была рассчитана Уоллесом в 1947 году [10], задолго до первых экспериментов по получению графена в лабораторных условиях. В простом приближении сильной связи с учетом взаимодействия ближайших соседей Уоллес показал, что дисперсия электронов в графене вблизи уровня Ферми является линейной, а щель в спектре отсутствует. Энергетический спектр электронов в графене имеет следующий вид (здесь учтены только ближайшие соседи):

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2}} \quad (1.1),$$

где  $a = a_0 \sqrt{3}$ ,  $k_x$  и  $k_y$  – проекции момента электрона  $\vec{k}$  в плоскости  $(k_x, k_y)$ ,  $\gamma_0$  – интеграл перекрытия между двумя соседними  $\pi$ -орбиталями, знак «+» соответствует зоне проводимости  $\pi^*$ , а «-» – валентной зоне  $\pi$ .

На Рисунке 1.3 представлена трехмерная зонная структура графена. Вблизи точек  $K$  и  $K'$  обратного пространства гексагональной ячейки (вставка на рисунке) распределение энергии имеет линейных характер

$$E = \hbar v_F |k| \quad (1.2)$$

где  $v_F = \sqrt{3} \gamma_0 a / 2 \hbar$  – скорость Ферми ( $\sim 10^6$  м/с),  $\hbar$  – постоянная Планка.

Таким образом, графен проявляет электронные свойства, характерные для двумерного газа частиц, которые описываются релятивистским уравнением Дирака, а не нерелятивистским уравнением Шредингера, которое описывает поведение нерелятивистских электронов с конечной массой [11]. Уникальная линейная дисперсия означает, что вблизи уровня ферми ( $E_F$ ) эффективная масса электронов равняется нулю. Поскольку в точках  $K$  и  $K'$  дисперсия электронов в графене напоминает дисперсию релятивистских электронов Дирака, то эти точки обратного пространства называют “точками Дирака”.

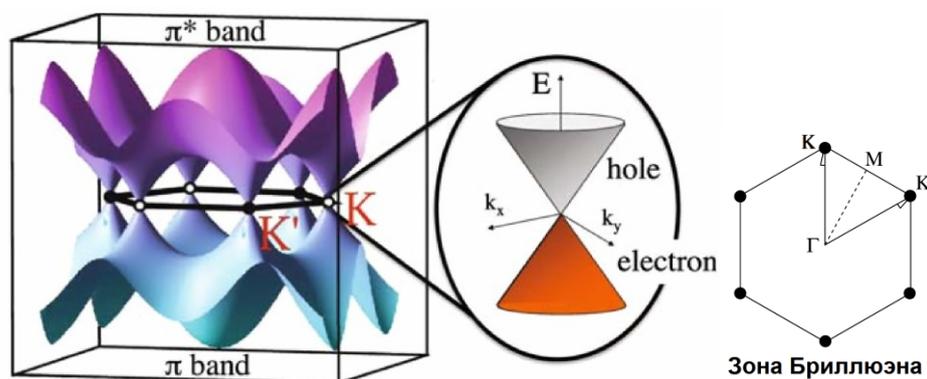


Рисунок 1.3 – Зонная структура графена [11]

Помимо особой природы носителей заряда и уникального энергетического спектра графен обладает так же рядом других, не менее интересных физических свойств. Графен обладает большой механической жесткостью, теоретические и

экспериментальные исследования показывают, что модуль юнга для графена составляет  $\sim 1$  ТПа [12]. Для сравнения, у алмаза модуль Юнга равняется 0.9 ТПа, а у карбида кремния (SiC) – 0.4 ТПа. Также графен обладает отличными теплопроводными свойствами, согласно экспериментальным данным графен имеет самую высокую теплопроводность среди твердых тел. При комнатной температуре значение теплопроводности колеблется от  $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$  Вт/(м·К) до  $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$  Вт/(м·К) [13], эти показатели превосходят значения теплопроводности у чистого алмаза ( $3.3 \times 10^3$  Вт/(м·К)) и углеродных нанотрубок ( $3.5 \times 10^3$  Вт/(м·К)).

### **1.1.2 Транспортные свойства графена**

Изучение транспортных свойств графена стало одной из основных целей огромного количества исследований, которые начались после первых публикаций о возможности получения однослойного графена. За последние годы было выпущено множество научных статей об исследовании проводимости, подвижности носителей заряда и различных квантовых эффектов на графене, полученном различными методами роста.

Первые исследования транспортных свойств проводились на механически отшелушенном графене [2, 14]. Для этого монослой графена отделяли от объемного графита и помещали на слой диэлектрика SiO<sub>2</sub> с толщиной 300 нм, который в свою очередь располагался на проводящей подложке кремния. Далее при помощи электронно-лучевой литографии и плазменного травления создаются графеновые структуры в геометрии холловского моста с последующим напылением контактов из композиции различных металлов. Измерения проводятся в магнитном поле с различным направлением относительно плоскости графена. Кремниевая подложка используется как обратный затвор, при помощи которого можно изменять тип и плотность носителей заряда в графене. Транспортные свойства графена исследовались в интервале температур от 4.2 до 300К.

При отсутствии внешнего магнитного поля, напряжение, приложенное к затвору, индуцирует поверхностную плотность заряда  $n$

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon V_g}{te}, \quad (1.3)$$

где  $\epsilon_0 \epsilon$  – диэлектрическая проницаемость кремния,  $V_g$  – напряжение на затворе между легированной кремниевой подложкой и графеном,  $t$  – толщина оксида кремния, а  $e$  – заряд электрона. Эта плотность заряда смещает положение уровня Ферми ( $E_F$ ) в зонной структуре графена (Рисунок 1.4).

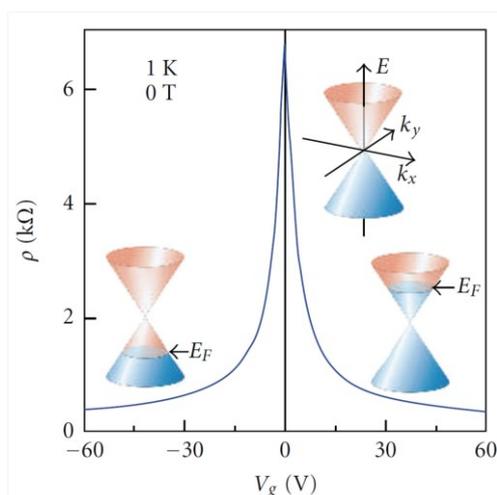


Рисунок 1.4 – Изменение положения уровня Ферми ( $E_F$ ) в зависимости от приложенного к нему напряжения затвора ( $V_g$ ) [15]

Максимальное сопротивление графена имеет значение порядка нескольких  $k\Omega$  и снижается до значения нескольких сотен  $\Omega$  при приложении напряжения  $V_g$  [15]. Для чистого (нелегированного) графена максимум сопротивления (минимальная проводимость), которое наблюдается в точке Дирака, локализовано в области  $V_g = 0$ . Теоретически, проводимость в точке Дирака должна исчезать полностью, однако из-за термически генерируемых носителей заряда и электростатической пространственной неоднородности наблюдается некое конечное сопротивление [16]. Положительное приложенное напряжение на затворе дает  $n$ -тип проводимости в графеновом листе, а отрицательное напряжение –  $p$ -тип проводимости. При этом концентрация носителей заряда в графене (для графена, расположенного на поверхности оксида кремния) может

превосходить значение  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Значение подвижности носителей заряда в графене зависит от нескольких факторов, таких как: совершенство графенового листа и плотность собственных дефектов, влияние подложки на носители заряда в графене, наличие адсорбированных атомов на поверхности. В Таблице 1.1 приведены значения подвижностей в графене, полученном разными способами на разных подложках.

Таблица 1.1 – Значение подвижности для графена, произведенного разными методами на разных подложках

Подложка	Метод получения	Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Ссылка
$\text{SiO}_2/\text{Si}$	отшелушивание	15 000	[15]
подвешенный (без подложки)	отшелушивание	200 000	[17]
нитрид бора	CVD	37 000	[18]
SiC	CVD	9 010	[19]

Для наблюдения квантовых явлений в графене, в частности квантового эффекта Холла, слабой локализации и антилокализации, осцилляций Шубникова – де Гааза (ШдГ) и пр., необходимо выполнение нескольких условий [20]:

1. При исследованиях должны использоваться высококачественные образцы с малым количеством структурных дефектов, чтобы увеличить максимальное время рассеяния импульса электрона  $\tau_q$

2. Необходимы большие магнитные поля, чтобы циклотронный период был как можно меньше времени рассеяния  $\tau_q$ . Иными словами, это означает, что циклотронная частота электрона  $\omega_c$  должна быть намного выше, чем уширение энергетических уровней носителей заряда (Уровни Ландау):  $\omega_c \tau_q \gg 1$

3. Необходимы низкие температуры для того чтобы тепловая энергия  $k_B T$  была намного меньше расстояния между уровнями Ландау  $\hbar\omega_c$ :  $k_B T \ll \hbar\omega_c$

Для наблюдения квантового эффекта Холла (КЭХ) на графене необходимо направление магнитного поля перпендикулярное плоскости графена. В

монослойном графене КЭХ наблюдается в виде непрерывных эквидистантных ступеньках в холловской проводимости  $\sigma_{xy}$ , которая проходит через 0 в точки электронейтральности (дираковской точке), где тип проводимости меняется с дырочного на электронный (Рисунок 1.5). Холловская проводимость выражается в виде [21]:

$$\sigma_{xy} = 4 \frac{e^2}{h} \left( N + \frac{1}{2} \right) \quad (1.4),$$

где  $N$  – целое число, а множитель 4 обусловлен двукратным спиновым и двукратным долинным вырождением. Таким образом, в монослойном графене возникает «полуцелый» КЭХ, что обусловлено спецификой квантования дираковских фермионов в графене с линейным законом дисперсии в магнитном поле. Главное отличие графена от двумерного электронного газа в полупроводниковых квантовых ямах заключается в существовании у графена при  $E=0$  нулевого уровня Ландау, принадлежащего одновременно электронам и дыркам. Это приводит к смещению ступенек холловской проводимости относительно значений для полупроводникового двумерного газа (Рисунок 1.5).

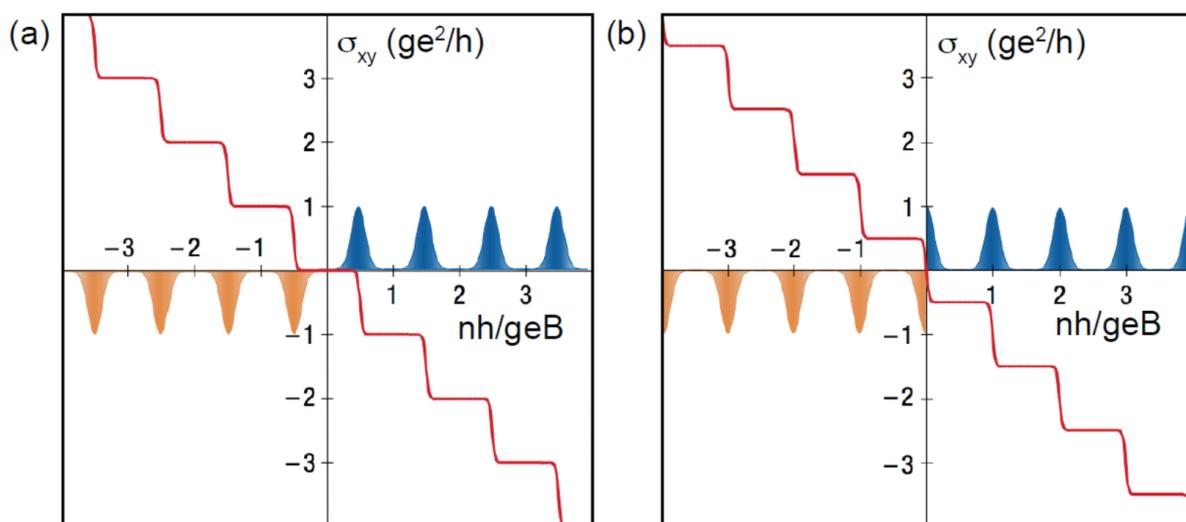


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение уровней Ландау и холловской проводимости: (а) – для двумерной полупроводниковой системы, (б) – для графена

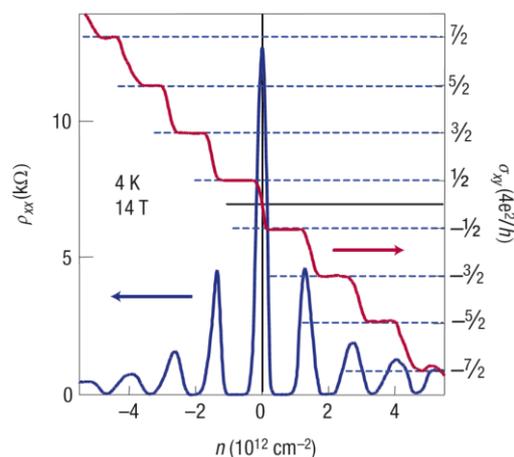


Рисунок 1.6 – Продольное магнетосопротивление и холловская проводимость в графене как функции напряжения на затворе [21]

Для наблюдения КЭХ в графене при температуре жидкого гелия (4К) необходимо магнитное поле 1 Тл или выше. Более сильные магнитные поля позволяют наблюдать КЭХ при более высоких температурах. Линейный спектр в графене и большая величина скорости Ферми приводят к огромному орбитальному расщеплению. Расстояние между уровнями Ландау с  $N=0$  и  $N=1$  равно  $\Delta E \approx 400K\sqrt{B}$ , где  $B$  – магнитное поле в теслах. Это означает, что при  $B=30$  Тл расщепление первых уровней примерно равно 2200 К, что почти на порядок превышает комнатную температуру. Более того, слабая зависимость подвижности носителей в графене от температуры приводит к тому, что соотношение  $\mu B \gg 1$  выполняется уже при величине  $B$ , исчисляемой несколькими тесла. Это позволило наблюдать КЭХ в графене даже при комнатной температуре [22].

### 1.1.3 Методы получения графеновых структур

С момента первой публикации о получении и исследовании графена, выпущенной в 2004 году, было предложено множество методов получения этого материала. Все эти методы имеют свои достоинства и недостатки, как в плане простоты и доступности их технического исполнения, так и в плане качества получаемого материала. Среди множества методов получения графена можно отметить наиболее популярные на сегодняшний день:

**Метод микромеханического расслоения графита** – первый метод, с помощью которого был экспериментально получен монослой графена [2, 16, 17]. Суть метода заключается в отделении графеновых листов от кристаллического графита при помощи адгезионной пленки. При этом образуется большое количество чешуек графена с различным количеством слоев (от одного монослоя до сотни). Для определения количества слоев чешуйки переносят на пластину кремния, покрытую слоем  $\text{SiO}_2$  с толщиной 300 мкм. Благодаря силам Ван-дер-Ваальса графеновые чешуйки хорошо пристают к поверхности оксида кремния. Затем, при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) происходит идентификация количества слоев в чешуйках графена и отбор однослойных чешуек для дальнейших исследований.

Метод микромеханического отшелушивания позволяет получать монослой графена с упорядоченной структурой и латеральными размерами до  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. Однако главным недостатком данного метода является небольшое количество однослойных чешуек графена среди общего числа чешуек. Поэтому данный метод применим только для экспериментальных исследований физических и транспортных свойств графена.

**Жидкофазное расслоение графита.** Данный метод, как и предыдущий, основан на отделении графена от кристаллического графита. Однако вместо клейкой ленты используется химическая интеркаляция [23]. Молекулы интеркалирующего вещества проникают в пространство между слоями графита, что приводит к увеличению расстояния и ослаблению связей между соседними графеновыми слоями. Термодинамически такая возможность обусловлена более высокой энергией взаимодействия молекул интеркалирующего вещества с поверхностью графенового листа, чем энергия взаимодействия соседних слоев графена друг с другом. Дальнейшее разделение графита на графеновые листы может производиться различными методами: обработка в ультразвуке, температурная обработка или механическое отщепление. Недостатками метода

являются небольшие размеры отдельных листов графена, а также неполное испарение интеркалирующего вещества после расслоения листов графена.

**Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD)** основан на возможности разложения газообразных углеводородов на поверхности подложки с образованием углеродных наноструктур. Данный метод применяется не только для получения графена, но и других углеродных форм, например, углеродных нанотрубок [24]. В качестве подложки для роста графена методом CVD используются в основном металлы. В работе [25] в качестве подложки для роста графена использовалась никелевая фольга. Также, в качестве подложки для роста графена подходит медная фольга [5, 26]. При этом фольга не обязательно должна иметь плоский вид. В работе [27] продемонстрирована возможность роста графена на медной фольге, свернутой в цилиндр, что позволяет значительно увеличить площадь роста графенового листа. В данной статье размер медной фольги составлял 30 дюймов (75 см) по диагонали. Таким образом, продемонстрирована возможность получения пленок графена больших размеров.

Еще одним достоинством метода CVD является возможность перенесения синтезированного графена на гибкую подложку из полимера, которая является изолятором [28]. Для этого пленка из полимера прижимается к металлической фольге с выращенным графеном, а затем фольга стравливается, а графеновая пленка оказывается прикрепленной к полимеру за счет сил Ван-дер-Ваальса.

**Эпитаксиальный рост графена на поверхности металлов.** В отличие от метода CVD, здесь не используются газы в качестве источника углерода. В основе данного метода лежит возрастающая температурная зависимость растворения углерода в переходных металлах. При высоких температурах, когда растворимость высока, металл насыщается углеродом. Дальнейшее медленное охлаждение металла приводит к уменьшению растворимости углерода, в результате чего на поверхности металла происходит выделение избыточного углерода, и поверхность металла покрывается графеновыми островками.

Примером данного метода может служить работа [29], в которой в качестве металлической подложки использовался рутений Ru(0001). Синтез графена

происходил в условиях высокого вакуума. Особенность синтеза графена таким методом является то, что первый слой графена находится в сильном взаимодействии с подложкой, тогда как второй слой графена испытывает слабое влияние подложки и, следовательно, сохраняет все свойства, присущие электронной структуре графена.

**Эпитаксиальный рост графена на поверхности карбида кремния.** Метод получения графена на карбиде кремния (SiC) основан на диссоциативном испарении (сублимации) компонентов SiC с поверхности монокристаллического кристалла и образовании графеновой пленки из остаточных атомов углерода [30]. Явление образования углеродной пленки на поверхности SiC известно достаточно давно [31]. Однако до момента публикации К. С. Новоселова об успешном отделении графеновых чешуек от объемного графита, не предпринималось серьезных попыток получения моноатомных углеродных пленок с кристаллической структурой графена на поверхности SiC. В литературе встречается всего несколько научных статей, посвященных наноуглеродным пленкам на SiC и исследованию их структуры [32, 33]. Только после появления статьи К. С. Новоселова, ученые, занимающиеся исследованиями SiC и его свойств, обратили свое внимание на новый материал и возможность его получения методом сублимации.

На момент начала работ (2007–2008 гг.), которые легли в основу данной диссертации, получение графена методом сублимации поверхности SiC не имел широкого распространения. Отдельными исследовательскими группами предпринимались первые шаги на пути освоения данного метода получения нового уникального материала. Одним из первых исследователей, обративших внимание на возможный способ получения графена методом сублимации SiC, был ученый из США Уолт де Хеер (Walt de Heer). Цикл его работ, посвященный получению пленок графена на поверхности SiC [34], исследованию их электронной структуры [35, 36] и транспортных свойств [37, 38] был опубликован в соавторстве с другими учеными в 2006–2007 годах. К «первопроходцам» можно отнести и научную группу из Германии во главе с

Томасом Сейлером, который в 2006–2008 годах опубликовал ряд работ по исследованию структурных и электронных особенностей графена, выращенного на SiC [39–42]. На первых этапах исследований Уолт де Хеер и Томас Сейлер использовали технику роста графеновых слоев на поверхности SiC в высоком вакууме, что определяло плохую однородность толщины выращиваемых пленок графена и малые размеры отдельных графеновых доменов. В 2008 году Томасом Сейлером и его коллегами была опубликована статья, демонстрирующая преимущества роста графена в среде аргона [43] по сравнению с ростом в вакууме. Стоит также отметить успехи профессора из Швеции Роситцы Якимовой, которая в 2008 году вместе со своим научным коллективом продемонстрировала возможности получения однородного высококачественного графена большой площади с использованием среды аргона при атмосферном давлении [44]. Спустя всего несколько лет с момента первой научной статьи, Р. Якимовой была организована первая в мире компания по продаже высококачественных образцов эпитаксиального графена на SiC [45].

К главным достоинствам метода роста графена на SiC можно отнести высокое структурное совершенство получаемого материала и отсутствие необходимости последующего переноса выращенной пленки на изолирующую подложку, поскольку рост можно производить на высокоомных подложках SiC с удельным сопротивлением  $> 10^8$  Ом·см. Полученные структуры графен/SiC можно сразу без дополнительных манипуляций использовать для формирования топологии будущих графеновых приборов. В разделе 1.2 будет подробно описан механизм образования на поверхности SiC углеродной пленки при диссоциативном испарении (сублимации).

## **1.2 Получение графена на поверхности SiC методом сублимации**

Карбид кремния (англ. silicon carbide, SiC) – широкозонный полупроводник, история исследований которого насчитывает уже более 100 лет. Первые кристаллы SiC обнаружил Муассан в конце XIX века при исследовании метеоритов в каньоне Дьявола (Diablo Canyon) в Аризонской пустыне [46]. В

природе карбид кремния встречается чрезвычайно редко, поэтому активная исследовательская деятельность по изучению данного материала стала возможна только после синтеза SiC искусственными методами. Первый метод был запатентован Эдвадом Ачесоном в 1893 году [47], в настоящее время данным методом получают порошкообразный SiC. Первые кристаллы карбида кремния, пригодные для исследований полупроводниковых свойств материала, были получены методом Лэли [48] в 50-х годах 20 века. В конце 70-х годов впервые В.Ф. Цветковым и Ю.М. Таировым был предложен метод роста SiC, который заключается в конденсации пересыщенного пара, возникающего при нагреве порошкообразного SiC, на монокристаллическую подложку. Данный метод получил название «модифицированный метод Лэли» или «метод ЛЭТИ» [49], и в настоящее время он используется для промышленного производства монокристаллических слитков карбида кремния. В это же время в ФТИ им. А.Ф.Иоффе Ю.А.Водаковым, и Е.Н.Моховым был разработан сублимационный сэндвич-метод, где источником паров служат пластины из моно- или поликристаллического SiC. Данный универсальный метод позволяет осуществлять рост эпитаксиальных слоев и объемных кристаллов не только SiC [50, 51], но также GaN и AlN [52].

Основные достоинства SiC – высокая химическая стабильность, высокая теплопроводность, высокая температура Дебая, высокое поле пробоя. Карбид кремния, как представитель семейства широкозонных полупроводников, имеет ряд преимуществ перед узкозонными материалами, такими как Si и GaAs [53]:

- увеличение области рабочих температур
- возможность создания светоизлучающих приборов для видимой области спектра
- высокое значение критического поля пробоя
- большая радиационная стойкость

Помимо вышперечисленных достоинств SiC обладает возможностью легирования акцепторными и донорными примесями, что позволяет получать кристаллы *n*- и *p*-типа проводимости. Наличие коммерческих подложек карбида

кремния больших размеров (6 дюймов), в совокупности с возможностью получения эпитаксиальных слоев *n*- и *p*-типа проводимости с различным уровнем легирования, открывает широкие возможности по промышленному изготовлению всех типов полупроводниковых приборов на основе данного материала.

### 1.2.1 Кристаллическая структура и политипизм SiC

Карбид кремния – единственное бинарное неорганическое химическое соединение углерода с кремнием. SiC кристаллизуется по законам плотной шаровой упаковки и представляет собой бинарную структуру (Si-C), состоящую из идентичных чередующихся слоев. Базисным составным блоком карбида кремния является тетраэдр, состоящий из четырех атомов углерода (C) и одного атома кремния (Si) в центре (Рисунок 1.7) и наоборот, из четырех атомов кремния и одного атома углерода в центре [54]. Расстояние между соседними атомами C и Si составляет 1.89 Å, а между двумя атомами углерода – 3.08 Å.

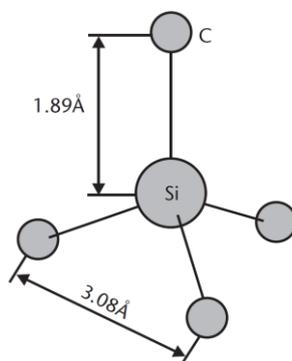


Рисунок 1.7 – Базисный составной блок (тетраэдр) карбида кремния, состоящий из четырех атомов углерода и атома кремния

SiC обладает способностью кристаллизоваться в различных модификациях, которые имеют одинаковый стехиометрический состав, но разную кристаллическую структуру. Эти модификации называются политипами. Атомы всех политипов SiC имеют одинаковое расположение соседних атомов (см. рис. 1.7), но расположение более дальних соседей отличается, что приводит к наличию кристаллографически неэквивалентных положений в решетке SiC. На Рисунке 1.8 схематично изображены положения центров атомов при плотной шаровой

упаковке. Если в первом слое центры всех шаров находятся в точках  $A$ , то для второго слоя уже возможно положение центров в точках  $B$  или  $C$ . Какое из возможных положений займут атомы во втором и последующих слоях, определяет структуру политипа [55]. Таким образом, каждый политип имеет свою уникальную последовательность упаковки атомов:  $AB$ ,  $ABC$ ,  $ABCB$  и так далее (рис. 1.9).

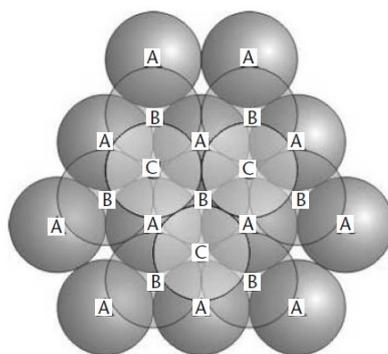


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение положения атомов для плотной шаровой упаковки. Возможны три положения атома: центр атома лежит в точке  $A$ ,  $B$  или  $C$

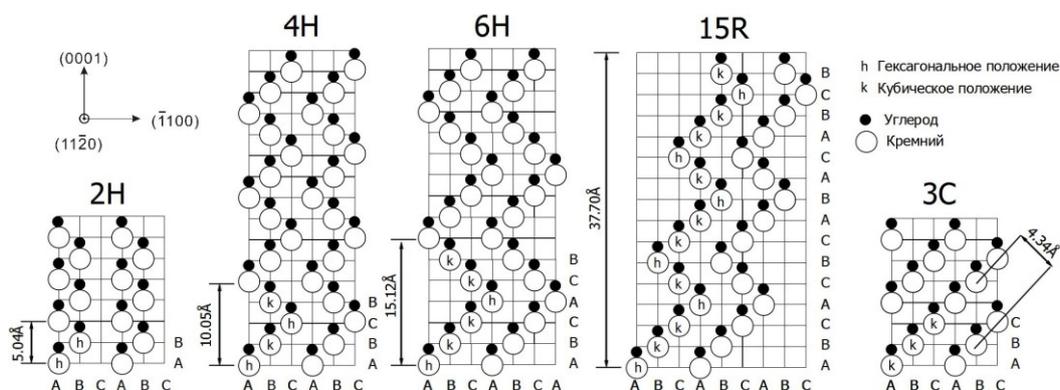


Рисунок 1.9 – Положение атомов кремния и углерода в плоскости (1120) для различных политипов карбида кремния

Для характеристики политипа также часто используют обозначения Рамследа [56], состоящие из натурального числа, равного числу слоев в периоде, в направлении перпендикулярном базовой плоскости (0001), и буквенного символа, характеризующего сингонию решетки Браве:  $C$  – кубическая,  $H$  – гексагональная,  $R$  - ромбоэдрическая. Наиболее распространенными являются политипы  $6H$ ,  $4H$ ,

15R, 3C. Всего, на сегодняшний день, известно более 200 политипов карбида кремния.

Для характеристики политипов карбида кремния удобно использовать понятие «степень гексагональности»  $\alpha$ , которое определяется как отношение числа атомов в гексагональных положениях к общему числу атомов в элементарной ячейке [57]

$$\alpha = \frac{N_h}{N_h + N_k} \quad (1.5),$$

где  $N_h$  – гексагональное положение атома,  $N_k$  – кубическое положение атома.

На Рисунке 1.9 атомы кремния, отмеченные символами “ $h$ ” и “ $k$ ”, занимают квази-гексагональные и квази-кубические положения в кристаллической решетке карбида кремния по отношению к их ближайшим соседям из верхних и нижних бислоев. Например, у политипа  $4H$  с последовательностью расположения атомов  $ABCBA$  все положения атомов  $A$  и  $C$  являются квази-гексагональными, а положения атомов  $B$  являются квази-кубическими. У политипа  $6H$  ( $ABCACB$ ) только положения атомов  $A$  являются квази-гексагональными, а положения атомов  $B$  и  $C$  являются квази-кубическими. Таким образом, используя формулу (1.5), можно вычислить степень гексагональности для политипов  $4H$  и  $6H$ , которая составляет 50% и 33% соответственно. Только в двух политипах SiC положения всех атомов эквивалентны и соответствуют либо квази-кубическим (3C-SiC), либо квази-гексагональным (2H-SiC) узлам кристаллической решетки.

Благодаря различному расположению атомов кремния и углерода в кристаллической решетке SiC, различные политипы обладают набором уникальных электрических и оптических свойств. Например, чистые (без примесей) кристаллы SiC всех политипов будут прозрачными, однако при наличии примесей в объеме кристалла цвет кристаллов различных политипов будет отличаться.

По электрическим характеристикам политипы SiC различаются в основном по ширине запрещенной зоны и по подвижности носителей заряда в

полупроводнике. В Таблице 1.2 представлены основные параметры для самых распространенных политипов карбида кремния:  $3C$ -SiC,  $2H$ -SiC,  $4H$ -SiC,  $6H$ -SiC,  $15R$ -SiC. Из таблицы видно, что ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением степени гексагональности (см. формулу 1.5), например кубический политип  $3C$  имеет ширину запрещенной зоны равную  $2.3\text{эВ}$ , тогда как ширина запрещенной зоны гексагонального политипа  $2H$  составляет  $3.33\text{эВ}$ .

Таблица 1.2 – Параметры различных политипов карбида кремния [57–62]

Параметр	$2H$ -SiC	$4H$ -SiC	$15R$ -SiC	$6H$ -SiC	$3C$ -SiC
Порядок упаковки	$AB$	$ABCB$	$ABCACBCA$ $BACABCB$	$ABCACB$	$ABC$
Процент гексагональности	100	50	40	33	0
Постоянная решетки, Å	$a=3.0763$ $c=5.048$	$a=3.0730$ $c=10.053$	$a=3.0806$ $c=37.70$	$a=12.69$ $c=15.117$	4.34
Ширина запрещенной зоны (эВ), 300К	3.33	3.23	2.98	3.0	2.36
Теплопроводность, Вт/(см $^{\circ}$ С)	–	3–4	3–4	3–4	3–4
Критическое поле пробоя, $E_{cr}$ , мВ/см при $N_D=10^{17}\text{см}^{-3}$ (300К)	–	оси $c$ : 3	–	оси $c$ : 3.2 ⊥ оси $c$ : >1	>1.5
Подвижность электронов $\mu_n$ , см $^2$ /В·с при $N_D=10^{16}\text{см}^{-3}$ (300К)	–	оси $c$ :800 ⊥ оси $c$ :800	–	оси $c$ : 60 ⊥ оси $c$ :400	900
Подвижность дырок $\mu_p$ , см $^2$ /В·с при $N_A=10^{16}\text{см}^{-3}$ (300К)	–	115	–	90	40
Скорость Насыщения $V_s$ , $10^7\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$	–	2	–	2	2.7
Энергия ионизации донорной примеси, мэВ, (300К)	–	N: 81-142 P:54-93	N: 52	N: 52-102 P:80-110	N: 57
Энергия ионизации акцепторной примеси, мэВ, (300К)	–	Al:200 B:285	–	Al:240 B:300	Al: 270

### 1.2.2 Диссоциативное испарение (сублимация) SiC

Диссоциативное испарение или сублимация SiC представляет собой один из важнейших процессов, определяющих рост кристаллов и эпитаксиальных пленок данного материала из собственных паров. Большинство современных

высококачественных подложек SiC получают посредством технологии, основанной на данном процессе. В современной литературе данная технология роста получила название метод физического транспорта паров (англ. PVT - Physical transport method) [63, 64]. В качестве источника паров выступает либо мелкозернистая шихта SiC, либо поликристаллический спек. Структурное совершенство SiC кристаллов, выращенных методом PVT, зависит от интенсивности потока паров от источника, а также от его состава и стехиометрии. Поэтому детальный физико-химический анализ процессов диссоциативного испарения SiC представляют крайне важную задачу для технологии.

Согласно данным, полученным при помощи масс-спектрологии [65], основными компонентами газовой фазы при сублимации SiC являются Si, SiC, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub>. Содержание других компонент (, Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и др.) пренебрежимо мало.

В работе С.К. Лилова [66] представлен подробный термодинамический анализ равновесных процессов в газовой фазе при сублимации SiC в интервале температур 1500–3150 К. В случае, когда давление окружающей среды больше давления насыщения паров кремния, реакцию диссоциации SiC можно записать в виде выражения:



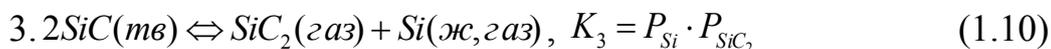
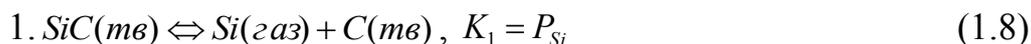
Поскольку все компоненты данной реакции находятся в конденсированном состоянии, возможность протекания реакции обуславливается значением величины изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T^0$ . Другое название данного потенциала, изменение которого определяется выражением (1.7), свободная энергия Гиббса.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (1.7),$$

где  $\Delta H_T^0$  - суммарное изменение энтальпии реакции, а  $\Delta S_T^0$  – изменение энтропии.

При температуре 3150 К  $\Delta G_T^0 < 0$ , что означает полное и необратимое разложение SiC на кремний и углерод. При более низких температурах процесс

диссоциативного испарения карбида кремния протекает в основном в газовой фазе и представляется с помощью системы химических реакций:



где  $K_i$  – константы равновесного состояния,  $P_i$  – парциальное давление равновесного состояния  $i$ -компонента. Для нахождения величины парциального давления необходимо знать константы равновесия. Константы равновесного состояния реакций (1.8) – (1.1) вычисляются из уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_i \quad (1.12)$$

где  $\Delta G_T^0$  - изменение свободной энергии Гиббса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура.

Изменение свободной энергии Гиббса находится по формуле (1.7). Значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  можно вычислить, используя данные справочников или научных публикаций [67, 68]. Рассчитанные значения парциальных давлений компонент Si, SiC, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub> в интервале температур 1500–3150 К представлены в работе [66] (см. Таблицу 1.3).

Анализируя данные, представленные в таблице 1.3, можно сделать вывод о процессах, протекающих при высоких температурах над поверхностью SiC. В диапазоне температур 1500–2546 К парциальное давление паров кремния превышает парциальное давление молекул SiC. Кроме этого преобладающей реакцией образования атомарного кремния в данном температурном диапазоне является реакция (1.8), поскольку парциальное давление  $P_{Si}$  выше, чем  $P_{SiC}$  реакции (1.10). Поскольку в интервале температур 1500–2546 К реакции (1.8) и (1.10) протекают одновременно, парциальное давление  $P_{SiC_2}$  определяется с учетом констант равновесия  $K_1 = P_{Si}$  и  $K_3 = P_{Si} \cdot P_{SiC_2}$ .

Таблица 1.3 – Значения парциальных давлений компонентов Si, SiC, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub> и давление насыщения паров кремния [66]

$T$ , К	$P_{Si}^{(sat)}$ , Па	$P_{Si}$ , Па реакция (1.8)	$P_{Si}$ , Па реакция (1.10)	$P_{Si_2C}$ , Па реакция (1.9)	$P_{SiC_2}$ , Па реакция (1.10)	$P_{SiC}$ , Па реакция (1.11)
1500	$2.339 \times 10^{-4}$	$3.007 \times 10^{-6}$	$3.928 \times 10^{-7}$	$2.529 \times 10^{-8}$	$5.131 \times 10^{-8}$	$6.279 \times 10^{-13}$
1600	$2.38 \times 10^{-3}$	$4.238 \times 10^{-5}$	$7.625 \times 10^{-6}$	$6.856 \times 10^{-7}$	$1.372 \times 10^{-6}$	$3.297 \times 10^{-11}$
1700	$1.8 \times 10^{-2}$	$4.359 \times 10^{-4}$	$1.039 \times 10^{-4}$	$1.247 \times 10^{-5}$	$2.473 \times 10^{-5}$	$1.078 \times 10^{-9}$
1800	$9.73 \times 10^{-2}$	$3.451 \times 10^{-3}$	$1.052 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-4}$	$3.207 \times 10^{-4}$	$2.378 \times 10^{-8}$
1900	$3.847 \times 10^{-1}$	$2.191 \times 10^{-2}$	$8.311 \times 10^{-3}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$3.153 \times 10^{-3}$	$3.764 \times 10^{-7}$
2000	1.408	$1.152 \times 10^{-1}$	$5.316 \times 10^{-2}$	$1.256 \times 10^{-2}$	$2.452 \times 10^{-2}$	$4.496 \times 10^{-6}$
2100	4.549	$5.163 \times 10^{-1}$	$2.838 \times 10^{-1}$	$8.006 \times 10^{-2}$	$1.559 \times 10^{-1}$	$4.218 \times 10^{-5}$
2200	13.17	2.012	1.296	$4.281 \times 10^{-1}$	$8.352 \times 10^{-1}$	$3.214 \times 10^{-4}$
2300	34.72	6.96	5.17	1.966	3.839	$2.044 \times 10^{-3}$
2400	84.28	21.67	18.31	7.913	15.47	$1.11 \times 10^{-2}$
2500	190.29	61.44	58.42	28.32	55.56	$5.236 \times 10^{-2}$
2546	270.64	96.522	96.492	49.12	96.492	$1.025 \times 10^{-1}$
2600	402.87	160.7	170.02	91.48	170.02	$2.188 \times 10^{-1}$
2700	805.94	390.5	456.3	269.8	456.3	$8.195 \times 10^{-1}$
2800	1533.04	890.24	1137.9	733.6	1137.9	2.784
2900	2786	1914	2659	1853	2659	8.673
3000	4861	3904	5855	4384	5855	24.98
3100	8177	7604	12250	9811	12250	67.19
3150	10477	10477	17418	14398	17418	107.61

При температуре  $> 2546\text{K}$  парциальное давление  $P_{Si}$  реакции (1.8) становится меньше, чем парциальное давление  $P_{Si}$  реакции (1.10). Изменение свободной энергии Гиббса реакции становится положительным ( $\Delta G_T^0 > 0$ ) и реакция прекращается. При дальнейшем увеличении температуры давление свободного кремния над SiC регулируется только реакцией (1.10). При температуре  $> 2900\text{K}$  парциальное давление кремния становится выше давления насыщенных паров кремния ( $P_{Si \text{ реакция (1.8)}} > P_{Si}^{(sat)}$ ). В результате на поверхности SiC образуется жидкая фаза кремния с растворенным в ней углеродом. При таких условиях парциальное давление кремния над расплавом определяется по закону Генри:

$$P_{Si} = P_{Si}^{(sat)} \cdot a_{Si} \quad (1.13),$$

где  $P_{Si}^{(sat)}$  – давление насыщения кремния,  $a_{Si}$  – константа Генри, которая выражает активность кремния в системе жидкий кремний - углерод. Парциальное давление компоненты SiC<sub>2</sub> вычисляется при помощи формулы (1.14):

$$P_{SiC_2} = \frac{K_4}{P_{Si}^{(sat)} \cdot a_{Si}} \quad (1.14),$$

При температуре 3150K  $a_{Si}$  становится равным единице, а  $P_{SiC_2} = K_4 / P_{Si}^{(sat)}$ , т.е. раствор углерода в жидком кремнии становится насыщенным. С точки зрения термодинамики, существование SiC при данной температуре становится невозможным

В общем виде зависимость парциального давления каждой компоненты пара Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> можно записать при помощи уравнения Ван-Гоффа [66]:

$$\log(P_i) = A_i/T + B_i \quad (1.15),$$

где  $A_i$  и  $B_i$  – коэффициенты, которые представлены в Таблице 1.4. На Рисунке 1.10 приведены температурные зависимости  $P_i(T)$ .

Согласно закону Дальтона, давление смеси газов, не взаимодействующих друг с другом химически, равно сумме парциальных давлений этих газов. Тогда, общее давление пара Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> над SiC будет:

$$P_{Si_xC_y} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (1.16)$$

Таблица 1.4 – Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  для вычисления парциальных давлений компонентов сублимации SiC по формуле (1.15) [66]

$T, K$	Коэф.	Компоненты сублимации					
		Si (sat)	$a_{Si}$	Si	Si <sub>2</sub> C	SiC <sub>2</sub>	SiC
1500-2000	$A$	-22678.67	-4821.83	-27499.8	-34177.2	-34075.8	-41129.4
	$B$	11.4881	1.3235	12.8114	15.1877	15.4274	15.2175
2000-2546	$A$	-21297.12	-5964.16	-27261.32	-33500.33	-33526.61	-40643.59
	$B$	107974	1.8946	12.6921	14.8493	15.1528	14.9746
2546-2900	$A$	-21121.09	-5939.48	-27058.32	-32884.31	-33012.65	-40.197.68
	$B$	10.7282	1.8849	12.6124	14.6073	14.9510	14.7994
2900-3150	$A$	-21017.36	-5914.54	-26930.96	-32534.5	-32734.33	-39962
	$B$	10.6924	1.8763	12.5685	14.4867	14.8550	147182

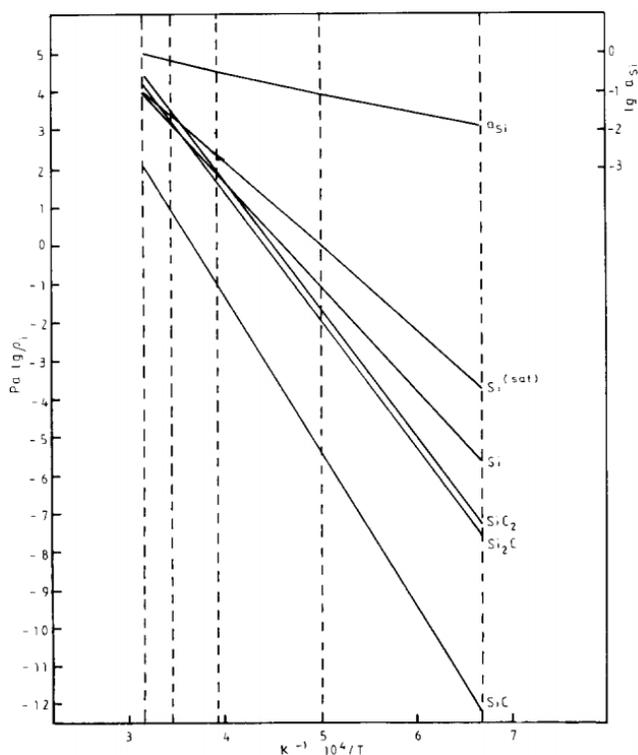


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость парциальных давлений компонент сублимации в паре SiC [66]

### 1.2.3 Графитизация поверхности SiC в результате диссоциативного испарения

Согласно уравнениям (1.8) и (1.9), диссоциативное испарение SiC сопровождается образованием свободного углерода в конденсированной фазе. Данный углерод накапливается на поверхности сублимирующего кристалла (подложки или зерна шихты), покрывая его сплошным слоем [31, 69]. В технологии SiC данный процесс часто называют графитизацией поверхности. Детальный анализ процесса диссоциативного испарения SiC, приведенный выше, показал неоднородность протекания данного процесса в температурном интервале от 1500 до 3150 К, поскольку компонентный состав пара над SiC зависит от температуры. Для того чтобы оценить зависимость степени графитизации поверхности SiC от температуры, можно воспользоваться условием сохранения стехиометрии. Если взять за основу приближение, что в SiC количество атомов кремния равно количеству атомов углерода, тогда соотношение  $N_{Si}/N_C = 1$ . Как отмечалось выше, при температурах  $< 2900\text{K}$  парциальное давление кремния ниже давления насыщенного пара кремния, значит все атомы Si, входящие в состав кристаллической решетки SiC сублимируют с поверхности в составе газообразных компонентов. Количество сублимированных атомов углерода можно оценить при помощи коэффициента стехиометрии пара  $\gamma$ , который можно вычислить следующим образом:

$$\gamma = \frac{N_{Si}^*}{N_C^*} = \frac{P_{Si} + P_{SiC} + 2P_{Si_2C} + P_{SiC_2}}{P_{SiC} + P_{Si_2C} + 2P_{SiC_2}} \quad (1.17),$$

где  $N_{Si}^*$  и  $N_C^*$  - количество сублимировавших с поверхности SiC атомов кремния и углерода.

На Рисунке 1.11 представлена зависимость коэффициента стехиометрии пара над SiC от температуры. Как видно из графика, в температурном диапазоне 1500–2100 К количество атомов кремния в паре значительно превышает количество атомов углерода. Следовательно, большая часть атомов углерода остается на поверхности SiC в виде твердой фазы.

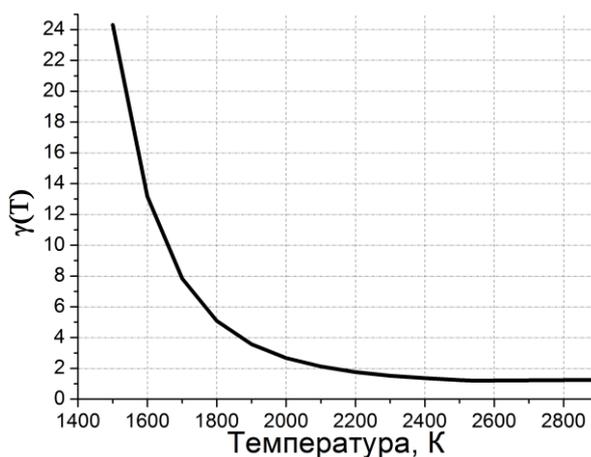


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость коэффициента стехиометрии пара над SiC

Процесс графитизации поверхности SiC при высокотемпературном нагреве может приводить к негативным результатам в технологиях, связанных с ростом SiC методом PVT. Например, в процессе испарения шихты SiC ее поверхность также графитизуется, что приводит к изменению стехиометрии пара от шихты к затравке со временем роста кристалла. Данный эффект может вызывать изменение скорости роста кристалла во время полного цикла роста [70], что в свою очередь может приводить к неоднородности свойств (уровень легирования, плотность дислокаций, политип) выращиваемого материала вдоль оси роста кристалла. На начальном этапе объемного роста кристалла SiC с использованием поликристаллической шихты, может наблюдаться графитизация поверхности затравочного кристалла из-за разности скорости нагрева шихты и затравочного кристалла. Толщину углеродного слоя, образовавшегося на поверхности затравочного кристалла на начальной стадии роста методом PVT, можно определить по формуле [69]:

$$S_{GR} = S_{TE} \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma(T)}\right) \quad (1.18),$$

где  $S_{TE}$  – толщина диссоциировавшего за время травления слоя SiC.

Толщину диссоциировавшего за время травления слоя SiC можно оценить при помощи уравнения:

$$S_{TE} = \Omega \cdot \bar{F}_{12} \cdot t \quad (1.19)$$

Здесь  $\Omega$  – объем молекулы SiC,  $t$  – время термического травления поверхности затравочного кристалла, а  $\bar{F}_{12}$  – средняя величина потока частиц Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> в течении  $t_{AB}$ . Величина потока частиц определяется согласно следующему выражению:

$$\bar{F}_{12} \cong \frac{D}{d \cdot k \cdot \bar{T}} \left( P_1 \cdot \sqrt{\frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}} - P_2 \sqrt{\frac{\bar{T}_1}{\bar{T}_2}} \right) \quad (1.20),$$

где  $D$  – коэффициент диффузии частиц Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> через аргоновую среду,  $d$  – расстояние между шихтой и поверхностью затравочного кристалла,  $k$  – постоянная Больцмана,  $P_1$  и  $P_2$  – парциальные давления пара Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> над затравочным кристаллом и шихтой соответственно,  $\bar{T}_1$  и  $\bar{T}_2$  – средние температуры затравочного кристалла и шихты, а  $\bar{T} = \sqrt{\bar{T}_1 \cdot \bar{T}_2}$  – средняя температура пара при течении его от затравки к шихте.

Таким образом, толщина остаточного слоя углерода  $S_{CR}$  на поверхности затравочного кристалла зависит от температуры шихты и самого затравочного кристалла, от парциального давления пара над шихтой и затравкой, а также от параметров аргона. Зависимость от параметров аргона выражается через коэффициент диффузии  $D$ , который, согласно [69], может быть найден по следующей формуле:

$$D = D_0 \cdot \left( \frac{\bar{T}}{T_0} \right)^b \cdot \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (1.21)$$

Здесь  $D_0 = 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $T_0=300$  К,  $P_0=760$  торр,  $b=1.8$ ,  $P$  – общее давление в зоне роста.

Графитизация поверхности затравочного кристалла на начальных этапах роста может приводить к возникновению включений углерода в объеме растущего кристалла [71, 72], что снижает его кристаллическое совершенство и ухудшает параметры полупроводниковых приборов, изготовленных на основе данного материала.

После публикации К. С. Новоселова о получении монослойного графена методом отшелушивания, процесс графитизации поверхности SiC в результате

высокотемпературного нагрева кристалла перестал рассматриваться только как отрицательное явление. В последнее десятилетие ведутся активные поиски способов контролируемого роста монослойных графеновых покрытий на полуизолирующих подложках SiC для последующего применения в качестве основы нового класса приборов нанoeлектроники [73].

### 1.3 Выводы к главе 1

В первом разделе главы представлено описание структурных и транспортных свойств графена, которое демонстрирует перспективность и актуальность исследований данного материала, а также необходимость разработки методов его получения. Второй раздел главы посвящен карбиду кремния и процессу его диссоциативного испарения (сублимации), приводящего к образованию углерода в твердой фазе на поверхности кристалла. Контролируя процесс сублимации, можно получать углеродные пленки требуемой толщины.

Для практической реализации контролируемой технологии роста графена на поверхности SiC и получения материала для приборных применений необходимо решить ряд задач, которые послужили основой для выполнения данной диссертации:

1. Разработать конструкцию установки для роста графена на SiC с возможностью точного измерения и контроля всех технологических параметров роста, влияющих на качество получаемого материала. Произвести сборку технологической установки.

2. Определить все температурные зависимости, связанные с нагревом и охлаждением ростовой ячейки внутри установки. Определить температурные неоднородности внутри ростовой ячейки, способные повлиять на процесс роста графена.

3. Разработать последовательность технологических операций по очистке и подготовке поверхности SiC подложек к росту графена.

4. Провести исследования степени влияния различных технологических параметров и параметров подложки на однородность и структурное совершенство

выращиваемого графена. Определить оптимальные условия получения монослойного материала с высоким структурным совершенством и однородностью всех его характеристик по площади образца.

5. Провести исследования транспортных свойств графена, выращенного на SiC методом сублимации.

6. Исследовать возможность применения выращенных структур графена/SiC для приборных применений.

## **Глава 2. Методика проведения исследований**

### **2.1 Технологическая установка роста графена на SiC**

#### **2.1.1 Описание конструкции установки**

Как уже отмечалось в главе 1, процесс графитизации поверхности SiC – достаточно распространенное явление, которое часто проявляется при выращивании объемных кристаллов SiC методом PVT. Поэтому, для разработки конструкции технологической установки получения графена на поверхности SiC методом сублимации, была использована общая концепция установок, предназначенных для роста кристаллов SiC данным методом.

Общую концепцию установок PVT метода можно описать следующими пунктами:

- вертикальная вакуумная камера, в которой протекают процессы роста,
- тигель с подложкой и шихтой SiC
- система нагрева тигля в вакуумной камере.
- вакуумная система, которая обеспечивает поддержание требуемого уровня вакуума во время ростовых процессов
- система вертикального перемещения тигля внутри реактора
- система напуска газов, предназначенных для роста или легирования кристаллов SiC
- система охлаждения элементов установки

Под конкретную задачу роста углеродных пленок толщиной до 1 нм была разработана конструкция технологической установки, позволяющая осуществлять точный контроль основных технологических параметров. Схема установки представлена на Рисунке 2.1. На Рисунке 2.2 представлена фотография установки роста графена на поверхности SiC в собранном виде.

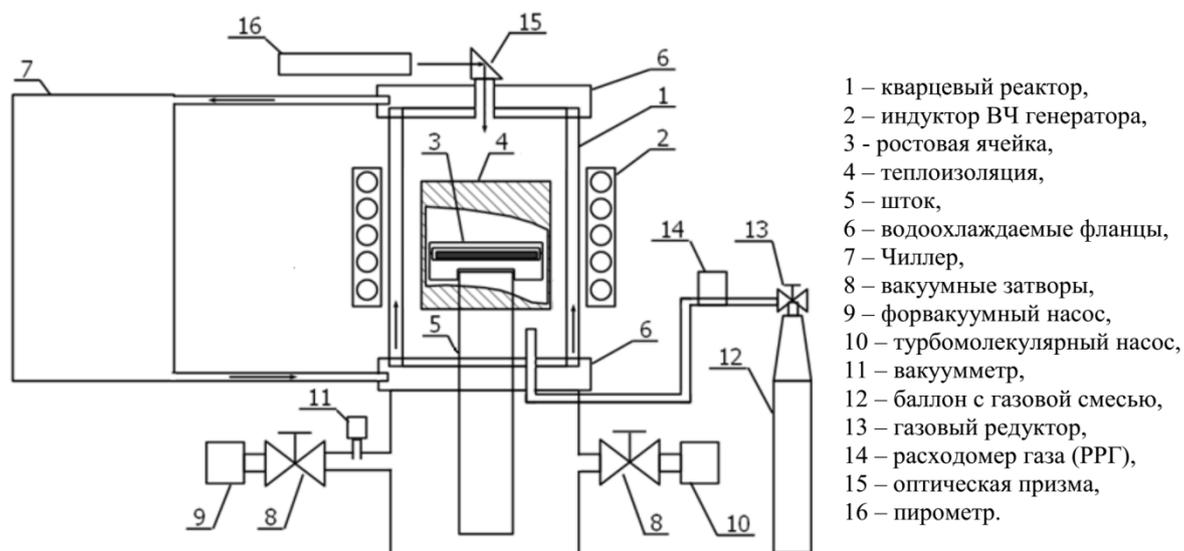


Рисунок 2.1 – Схема технологической установки для роста графена на поверхности SiC



Рисунок 2.2 – Технологическая установка для роста графена на поверхности SiC

Конструкция технологической установки состоит из следующих групп элементов:

1. Вакуумная камера, в которой протекают процессы роста. Вакуумная камера представляет собой водоохлаждаемый кварцевый реактор с двойными стенками, между которыми во время высокотемпературных процессов непрерывно протекает холодная вода. Данное охлаждение необходимо, поскольку процессы внутри реактора могут протекать при температурах превышающих температуру плавления кварца. Кварцевый реактор зажат между двумя стальными водоохлаждаемыми фланцами.

2. Система теплоизоляции внутри ростовой камеры, обеспечивающая равномерный нагрев тигля и снижающая тепловое воздействие на внешние детали установки.

3. Тигель, внутри которого можно располагать ростовые ячейки различной конфигурации. Тигель имеет шайбообразную форму диаметром 6 сантиметров и толщиной 2 сантиметра. В нижней части тигля имеется углубление для его фиксации на вертикальном штоке. Ростовая ячейка загружается в тигель через верхний фланец технологической установки. Изменяя размеры и конфигурацию ростовой ячейки возможно использование подложек SiC различных размеров и разного количества. Для проведения исследований, представленных в данной работе, использовалась ростовая ячейка диаметром 40 мм и высотой 4 мм.

3. Высокочастотный генератор, обеспечивающий нагрев тигля в камере. Для нагрева тигля был выбран индуктивный метод нагрева, поскольку он позволяет достичь температуры ячейки  $\sim 2000$  °C в широком диапазоне скоростей нагрева. Контроль температуры и скорости нагрева осуществляется выбором мощности, передаваемой от генератора на индуктор либо определенной последовательностью мощностей. Частота поля генератора составляет 66 кГц.

4. Вакуумная система, которая обеспечивает поддержание требуемого уровня вакуума во время ростовых процессов. Система стоит из двух насосов, обеспечивающих двухступенчатую откачку камеры. Пластинчато-роторный насос используется в качестве форвакуумного и обеспечивает уровень остаточного

давления  $\sim 10^{-3}$  торр. Для предотвращения засорения ростовой камеры масляными парами от насоса установлена масляная ловушка. Турбомолекулярный насос используется на второй стадии откачки и обеспечивает остаточное давление в камере  $\sim 10^{-6}$  торр. Контроль уровня вакуума осуществляется при помощи вакуумметра.

5. Газовая система, позволяющая осуществлять напуск различных газов в камеру роста. Система включает в себя баллоны с необходимым газом, редукторы на баллонах, газовые линии до установки и регуляторы расхода газа (РРГ) для точного контроля скорости подачи газа. Контроль давления газа в камере роста осуществляется при помощи мембранно-деформационного датчика, позволяющего проводить точные, не зависящие от рода газа измерения давления в диапазоне от 1 до 1000 торр.

6. Система измерения температуры ростовой ячейки с возможностью записи показаний на компьютер. Измерение температуры производится при помощи пирометра спектрального отношения, который снабжен двумя приемниками излучения и определяет температуру объекта по отношению сигналов на двух различающихся длинах волн (в двух различающихся спектральных диапазонах). Фокусировка пирометра осуществляется на поверхность ростовой ячейки при помощи оптической призмы через смотровое окно в верхнем фланце установки. Поскольку температурный диапазон роста графена на SiC составляет от 1500 до 2300 К (1226 – 2026 °C), то был выбран пирометр с диапазоном измерений от 1000 до 3000 °C и точностью измерения  $\pm 0.5\%$ . Пирометр при помощи интерфейса RS-485 подключен к персональному компьютеру. Это обеспечивает автоматическое считывание данных температуры ростовой ячейки и запись этих данных в файл для дальнейшего анализа.

7. Автономная система охлаждения установки (Чиллер). Поскольку процесс эпитаксиального роста графена на карбиде кремния протекает при высоких температурах (до 2000 °C), то вовремя технологического процесса элементы установки подвергаются нагреву, что может отрицательно сказаться на сроке службы отдельных элементов или привести к их разрушению. Для

предотвращения перегрева используется охлаждение некоторых элементов конструкции установки (кварцевый реактор, фланцы, индуктор высокочастотного генератора, высокочастотный генератор и блок нагревательного контура). Наиболее эффективным является водяное охлаждение указанных элементов конструкции. Для обеспечения непрерывного водяного охлаждения используется холодильная установка обратного водяного охлаждения (Чиллер) со стационарным баком с дистиллированной водой и выносным конденсатором воздушного охлаждения. Конденсатор необходим для поддержания постоянной температуры воды в баке в узком интервале значений от 15 до 25 °С.

### **2.1.2 Определение особенностей нагрева и охлаждения ростовой ячейки внутри установки**

Основным условием разработки успешной воспроизводимой технологии роста графена на SiC является точный контроль температуры на протяжении всего технологического процесса. Для этого необходимо определить точные зависимости температуры ростовой ячейки, а также скорости ее нагрева от мощности генератора, передаваемой на индуктор. Определение зависимостей осуществлялось путем нагрева ростовой ячейки при определенной мощности генератора, автоматической записи зависимости температуры от времени в файл на персональном компьютере и последующей обработке результатов. Диапазон используемых мощностей генератора составлял от 3 до 10 кВт, время нагрева определялось достижением температуры ячейки значения 2050 °С. На Рисунке 2.3а представлена зависимость температуры ростовой ячейки от времени нагрева при разной мощности генератора. Как мы видим, температура зависит от мощности нагрева нелинейно и имеет определенное значение насыщения. Однако при высоких значениях мощности генератора (>6 кВт) в интервале температур от 1000 до 1700 °С, зависимость температуры от времени имеет почти линейный характер. На Рисунке 2.3б представлена зависимость скорости нагрева образца до температуры 1700 °С от мощности. Точками на рисунке отмечены экспериментальные значения температур из графика на Рисунке 2.3а. Как мы

видим, экспериментальные данные хорошо ложатся на линейную зависимость. Таким образом, используя данную линейную зависимость, можно задать определенное значение скорости нагрева ростовой ячейки выбором определенной мощности генератора.

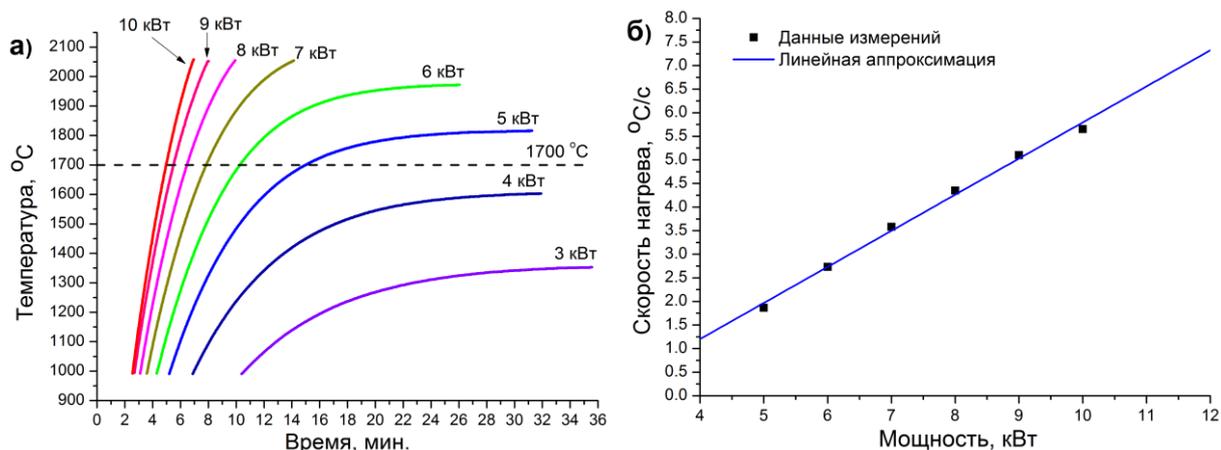


Рисунок 2.3 – (а) – Зависимость температуры ростовой ячейки от времени нагрева при разных мощностях генератора, (б) – Зависимость скорости нагрева ростовой ячейки от мощности генератора

Скорость охлаждения ячейки и подложки также могут оказывать влияние на параметры углеродной пленки, выращиваемой на SiC. На Рисунке 2.4а представлены графики охлаждения ростовой ячейки от времени после выключения генератора. Охлаждение ячейки осуществляется естественным путем без каких-либо специальных манипуляций внутри ячейки. Сравнение графиков на Рисунке 2.4а показывает, что скорость охлаждения ячейки после нагрева с использованием разной мощности генератора остается постоянной. Рисунок 2.4б наглядно демонстрирует нам, что зависимость скорости охлаждения ячейки от времени в интервале температур от 2050 до температуры прекращения процесса сублимации (1226 °C) достаточно близка к линейной. Исходя из этого, можно определить среднюю скорость охлаждения ячейки как разницу температур в крайних точках, разделенную на время охлаждения. Полученное значение средней скорости охлаждения составляет 2.3 °C/c.

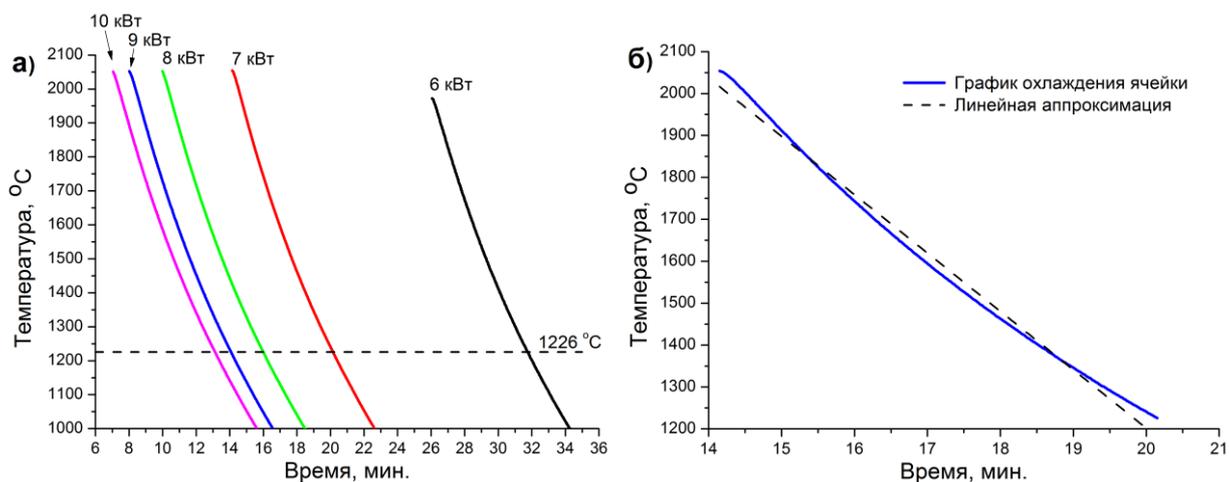


Рисунок 2.4 – (а) – Зависимость температуры ростовой ячейки от времени охлаждения, (б) – Линейная аппроксимация зависимости температуры охлаждения ячейки

### 2.1.3 Моделирование нагрева ростовой ячейки в программе COMSOL Multiphysics

Основной проблемой, которая встает перед исследователем при разработке технологий, связанных с высокотемпературным нагревом, является невозможность точного измерения температуры в каждой точке ростовой зоны. Обычно измерение производится только в одной точке или небольшой области ростовой ячейки. Однако неоднородное распределение температуры внутри ростовой зоны может вносить значительный вклад в процесс роста требуемого материала. Поэтому для разработки контролируемой технологии роста графена методом сублимации SiC необходимо определение неоднородности распределения температурного поля внутри ячейки, которая может негативно сказаться на качестве выращиваемого графена.

Решить данную задачу возможно при помощи использования специальных компьютерных пакетов программ, позволяющих моделировать процессы нагрева различных деталей или конструкций при заданных условиях. Для решения поставленной задачи был выбран пакет программ COMSOL Multiphysics. Данный пакет является средой моделирования физических процессов любой сложности с

возможностью связывания физических интерфейсов в мультифизическую систему.

Первым этапом процесса моделирования является формирование геометрии ростовой ячейки и всех необходимых частей технологической установки, в значительной степени влияющих на процессы нагрева и охлаждения ростовой ячейки. К данным частям установки относятся: тигель и располагающаяся на нем ростовая ячейка, шток, на котором располагается сам тигель, тепловая изоляция вокруг тигля, индуктор ВЧ генератора и кварцевый реактор. Также к первому этапу можно отнести задание электрофизических, тепловых и магнитных параметров материалов, из которых изготовлены перечисленные детали установки. На основе этих данных в дальнейшем будет производиться расчет параметров нагрева и охлаждения ростовой ячейки.

Вторым этапом является моделирование физических процессов, протекающих внутри ростовой камеры при нагреве тигля и ростовой ячейки. Для моделирования каждого процесса используется свой собственный интерфейс. Впоследствии все используемые интерфейсы связываются в мультифизическую систему, с помощью которой производятся вычисления всех температурных процессов, протекающих в камере роста при нагреве. В моделируемой установке для исследования распределения температуры в области роста графена использовались такие интерфейсы как:

- магнитные поля;
- теплопроводность;
- упрощенная конвекция;
- излучение.

На третьем этапе, после связывания всех интерфейсов в мультифизическую систему, производится моделирование процесса нагрева всех деталей внутри реактора. Также осуществляется сравнение параметров нагрева в определенной точке системы с имеющимися экспериментальными данными. Если имеется значительное расхождение между реальными данными и данными моделирования, производится корректировка параметров модели. На Рисунке 2.5

показаны данные моделирования (штриховые линии), а также экспериментальные зависимости (непрерывные линии) температуры ячейки от времени, полученные при использовании разной мощности генератора. Экспериментальные данные получены в области центра крышки ростовой ячейки, поэтому данные моделирования приводятся для этой же области. Как мы видим, данные моделирования хорошо ложатся на экспериментальную кривую, особенно в области нагрева ячейки. Подобная сходимость свидетельствует о правильном задании всех параметров модели и адекватном связывании всех интерфейсов в мультифизическую систему. Небольшая расхожимость экспериментальных данных и данных моделирования в области охлаждения ячейки связана с использованием упрощений в интерфейсе конвекция. Использование упрощений обусловлены тем, что расчеты полных конвективных явлений слишком сильно увеличивают общий объем расчетов и значительно усложняют вычислительную задачу.

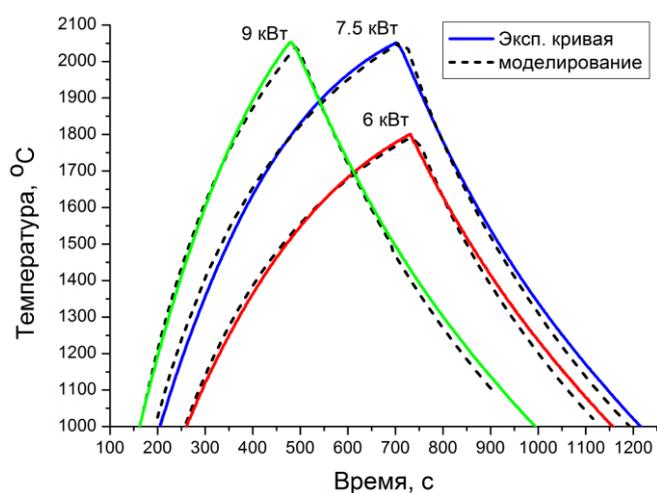


Рисунок 2.5 – Экспериментальная и модельная зависимости температуры крышки ячейки от времени нагрева при разной мощности генератора

Последний этап моделирования связан с определением температурных неоднородностей внутри ростовой ячейки, способных повлиять на процесс роста графена. На Рисунке 2.6а представлено распределение теплового поля в камере роста. Как мы видим, температура тигля значительно выше температуры наружной поверхности теплоизоляции. Таким образом, использование

теплоизоляции позволяет сосредотачивать основную часть тепла в зоне тигля, что, во-первых, повышает эффективность и однородность нагрева тигля, во-вторых, снижает тепловое воздействие на внешние части технологической установки. Нагрев тигля осуществляется за счет переменного магнитного потока, который пронизывает находящийся внутри индуктора графитовый тигель, и вызывает появление в нем индукционного тока и вторичных (вихревых) токов. Вихревые токи разогревают тигель (закон Джоуля — Ленца), при этом энергия, выделяющаяся в тигле, пропорциональна частоте переменного электромагнитного поля. На высоких частотах вихревые токи вытесняются в тонкие поверхностные слои материала (скин-эффект), в результате чего их плотность резко возрастает, а по мере приближения к центру — экспоненциально уменьшается. Таким образом, именно в приповерхностном слое (определяемом как «глубина проникновения поля») выделяется более 80% тепла. Для нагрева ростовой ячейки в установке сублимационной эпитаксии применяется генератор с рабочей частотой 66 кГц. Глубина проникновения поля  $\Delta$  может быть вычислена по следующей формуле:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot \mu_0 \cdot \pi \cdot f}} \quad (2.1)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление материала, Ом·м;  $\mu$  — магнитная проницаемость материала,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  магнитная постоянная, Г/м;  $f$  — частота электромагнитного поля, генерируемого индуктором. Тогда для графита с удельным сопротивлением  $15 \times 10^{-6}$  Ом·м величина  $\Delta$ , вычисленная по формуле (2.1), составит примерно 0.0075 м или 7.5 мм. Таким образом, мы имеем разогрев стенок тигля на глубину примерно 7.5 мм, остальная часть тигля греется за счет теплопроводности графита. Из-за этого наблюдается градиент температур к центру тигля (Рисунок 2.6б). Дополнительным источником охлаждения средней части тигля служит шток, на котором располагается тигель в ростовой камере.

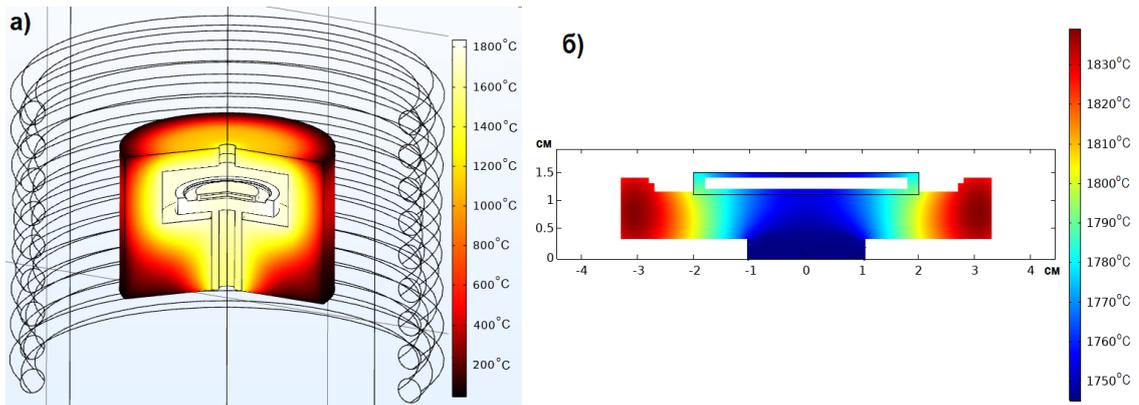


Рисунок 2.6 Распределение температуры (а) – в камере роста, (б) – в тигле и ростовой ячейке

Более детальное изображение распределения температурных полей в ростовой ячейке представлено на Рисунке 2.7. Температурные поля внутри ячейки имеют радиальное распределение с уменьшением значения температуры к центру. Разброс температур в ячейке при температуре нагрева центральной части  $\sim 1750$  °С составляет 35–40 °С. Поскольку измерение температуры в технологической установке осуществляется по центру крышки, в области диаметром 1 см, то наибольший интерес представляет разница температур между крышкой и дном ячейки, на котором располагается подложка. На Рисунке 2.7г представлена зависимость температуры от расстояния по вертикальной оси для крышки и дна ячейки. С увеличением расстояния от центра разница по температуре между крышкой и дном ячейки увеличивается с 5 до 13 градусов. В центральной области диаметром 1 см разница температур между крышкой и дном составляет порядка 5 °С.

Еще одной важной зависимостью, представляющей интерес, является зависимость разницы температуры между центральными частями крышки и дна от температуры. На Рисунке 2.8 показана зависимость температуры в двух точках ячейки от времени нагрева при определенной мощности генератора. Как мы видим, с увеличением температуры разница между центром крышки и центром дна становится все заметнее. На Рисунке 2.8 б представлена зависимость разности между температурами в двух точках ячейки от температуры крышки. Таким

образом, температуру подложки, располагающуюся на дне ячейки можно определить по следующей формуле:

$$T_{\text{подложки}} = T_{\text{крышки}} + \Delta T \quad (2.2),$$

где  $\Delta T$  определяется из графика на Рисунке 2.8б.

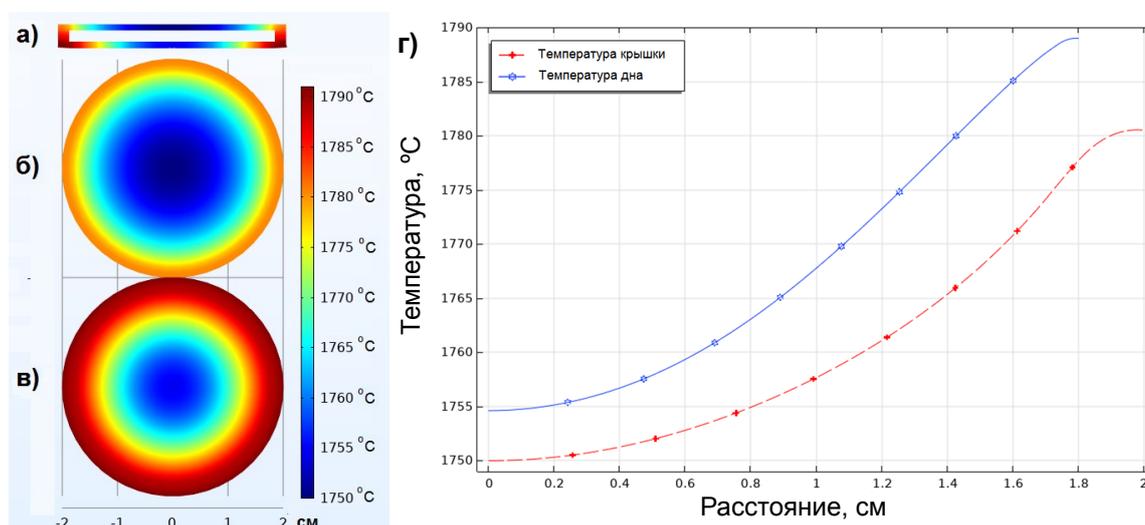


Рисунок 2.7 (а) – Распределение температуры в ростовой ячейке, вид сбоку, (б) – Распределение температуры по поверхности крышки, (в) – Распределение температуры по поверхности дна ячейки, (г) – График распределения температур крышки и подложки от центра к краю.

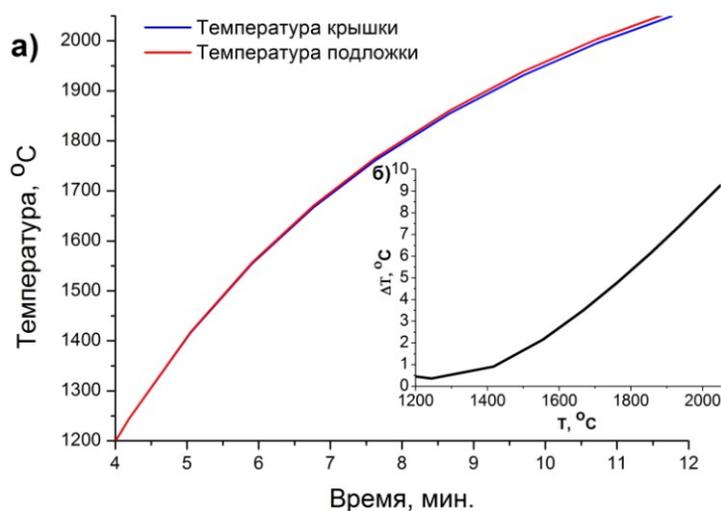


Рисунок 2.8 (а) – Модельное представление зависимости температуры крышки и подложки от времени нагрева, (б) – Зависимость разницы температуры между подложкой и крышкой от температуры крышки

Распределение температуры по поверхности подложки размерами  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  и  $11 \times 11 \text{ мм}^2$ , полученное методом моделирования, представлено на Рисунке 2.9. Согласно рисунку, в первом случае разброс температур между центральной точкой и вершинами квадрата составляет примерно  $1\text{--}2 \text{ }^\circ\text{C}$ , а во втором уже  $5\text{--}7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Можно сделать вывод, что дальнейшее увеличение размеров подложки приведет к увеличению величины разброса температуры по площади образца. Для того чтобы избежать данного эффекта, необходимо будет использовать другую конфигурацию ростовой ячейки, позволяющую перераспределить температурные поля.

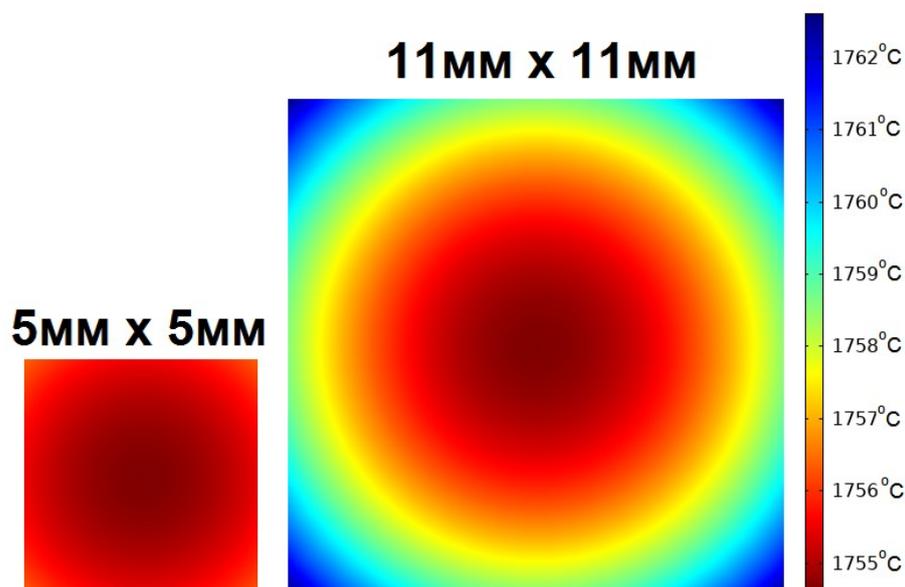


Рисунок 2.9 Распределение температуры по поверхности подложки SiC размером  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  и  $11 \times 11 \text{ мм}^2$

## 2.2 Выбор типа подложек для роста графена методом сублимации поверхности SiC

На сегодняшний день на мировом рынке полупроводниковых материалов представлен широкий выбор подложек SiC, различающихся между собой по множеству параметров. Ряд фирм из Китая [74], США [75, 76] и Европы [77, 78], предлагают свою продукцию. Благодаря развивающейся карбид кремниевой промышленности и конкуренции между данными фирмами, структурное совершенство подложек, а также их диаметр постоянно растут.

Первым критерием выбора подложек является их кристаллическое совершенство. Для получения однородного графена необходимы подложки с однородной кристаллической структурой, поэтому предпочтительно использование монокристаллических подложек SiC. Различные структурные дефекты, такие как: дислокации, микропоры, дефекты упаковки, политипные включения, малоугловые границы и пр. также могут негативно влиять на равномерность роста графена на поверхности подложки, поэтому необходимо выбирать подложки с минимальной плотностью структурных дефектов.

Вторым критерием выбора подложек является шероховатость поверхности, на которой планируется рост графена. На сегодняшний день существует несколько стадий обработки поверхности пластин SiC: шлифовка, механическая полировка и химико-механическая полировка (ХМП) [79]. Первая стадия осуществляется с использованием специальных суспензий, содержащих твердые частицы, за счет которых происходит удаление части материала с поверхности подложки. Для шлифовки применяют суспензии с крупным размером частиц (50-100 мкм). Результатом шлифовки является планарная матовая поверхность пластины SiC. Вторая стадия идентична первой, за исключением размера частиц. В результате применения суспензий с более мелкими частицами размером 5–15 мкм получается пластины с зеркальной поверхностью. Средняя шероховатость такой поверхности обычно составляет 5–10 нм. ХМП обработка представляет собой комбинацию химических и механических способов удаления материала с поверхности подложки. Данный метод обработки позволяет значительно уменьшить среднюю шероховатость поверхности подложки  $\sim 0.5$  нм. При использовании подложек SiC для роста графена необходимо выбирать подложки исключительно с ХМП полировкой.

Третьим критерием выбора подложек является кристаллографическая ориентация поверхности подложки, а также угол отклонения поверхности подложки от базисной плоскости (так называемый угол разориентации). Большинство современных коммерческих пластин SiC изготавливается с ориентацией лицевой поверхности (0001) (Si-грань) и обратной поверхности

(000 $\bar{1}$ ) (С-грань). Как известно, данные грани обладают разными свойствами [80], поэтому для исследования роста графена будут применяться образцы с разной ориентацией лицевой поверхности. Угол разориентации поверхности подложки может различаться от 0 до 8°. Влияние угла разориентации на структурное совершенство и однородность выращиваемого графена также планируется к исследованию.

Четвертым критерием выбора подложки является ее проводимость. Как известно, современные технологии позволяют получать объемный карбид кремния *p*-типа проводимости и *n*-типа проводимости с различным уровнем легирования, а также так называемый полуизолирующий материал с высоким удельным сопротивлением. Наибольшую привлекательность представляют полуизолирующие (высокоомные) подложки [81], поскольку в случае изготовления графена на подобных подложках нет необходимости дальнейшего переноса графена на непроводящую подложку для изготовления различных электронных приборов. Однако в тех случаях, когда проводимость подложки не важна, возможно использование проводящих подложек, поскольку их коммерческая стоимость ниже, чем полуизолирующих.

Последним критерием выбора подложки является её политип. В разделе 1.2 представлено описание кристаллической структуры карбида кремния и различие между его политипами. На настоящий момент открыто более 200 политипов карбида кремния, однако пока лишь 2 из них, гексагональные политипы *6H*-SiC и *4H*-SiC, нашли свое применение в полупроводниковой промышленности. Наиболее распространенными являются подложки *4H*-SiC, поскольку данный политип обладает более высокими значениями подвижности электронов по сравнению с политипом *6H*-SiC (см. Таблица 1.2). Данное преимущество делает этот политип более перспективным для изготовления различных полупроводниковых приборов на основе SiC. Однако подложки политипа *6H*-SiC также находят свое применение в промышленности, например для роста нитрида галлия и нитрида алюминия [82, 83]. Планируется исследование влияние

политипа подложки на структурное совершенство и однородность выращиваемого графена.

### **2.3 Описание методик исследования полученных образцов**

Неотъемлемой составляющей разработки новой технологии является исследование различных параметров образцов, полученных с помощью данной технологии. Тщательный анализ данных, полученных в результате исследований, а также сравнение данных от образцов, полученных при различных технологических условиях, позволяют определять направления корректировки технологических условий получения образцов с требуемыми параметрами. Для того чтобы корректировка технологии приводила к улучшению всех параметров образца, необходимо проводить всесторонний анализ образца с использованием различных методов исследований. Выбор методов исследований обуславливается рядом факторов:

1. Доступность методики и оборудования. Затрудненный доступ к измерительному оборудованию или долгий период ожидания результатов могут значительно замедлить темпы развития технологии.

2. Возможность адаптации методики и оборудования под определенный материал или образец. Некоторые методики не позволяют получать необходимую информацию о свойствах образца или материала, не вызывая при этом изменения этих самых свойств или разрушения образца.

3. Разрешающая способность методики и оборудования. Недостаточная разрешающая способность может стать препятствием для использования данной методики или оборудования при исследовании определенных свойств образца или материала.

4. Степень разрушаемости объекта исследований. Некоторые методики требуют определенных манипуляций с образцом перед проведением исследований. Иногда после таких манипуляций дальнейшее использование образца невозможно.

5. Стоимость исследования. Высокая стоимость самого исследования или материалов, требующихся для проведения исследований, может стать препятствием к использованию данной методики.

Основным объектом исследований в данной диссертации являются графеновые пленки, выращенные методом сублимации поверхности монокристаллических пластин SiC. На момент начала исследований графен являлся новым материалом, не был достаточно изучен, поэтому в литературе имелся недостаток информации о различных его характеристиках и методах исследований, позволяющих в полной мере определить эти характеристики. Еще одним объектом исследования данной диссертации является карбид кремния. Данный материал изучен гораздо лучше, чем графен, и в научных журналах можно найти множество публикаций о различных свойствах карбида кремния и методов его исследования.

Ниже представлен перечень методов, использовавшихся при исследовании графена и позволяющих определить его структурные, электронные и транспортные свойства. Также представлено описание методов, позволяющих исследовать морфологию поверхности карбида кремния, на которой осуществлялся рост графена.

### **2.3.1 Методики исследования морфологии поверхности**

Одной из главных задач в рамках разработки технологии роста графена на поверхности SiC, является контроль поверхности подложки на всех этапах предростовой подготовки подложки и в процессе роста. Для наблюдения за состоянием поверхности использовались методы оптической микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии.

#### **Оптическая микроскопия.**

Доступным экспресс-методом анализа поверхности является оптическая микроскопия. Данный метод позволяет оценивать наличие различных загрязнений и микроцарапин на поверхности подложки, а также крупные скопления структурных дефектов и различных дислокаций. Для проведения исследований

использовались имеющиеся в лаборатории оптические микроскопы Биолам-М фирмы «ЛОМО» и Leitz Ergolux 200 фирмы «Leica». Оба микроскопа позволяют осуществлять исследования методами светлопольной и темнопольной оптической микроскопии. Ergolux 200 также обладает возможностью использовать метод интерференционно-контрастной микроскопии. Микроскоп Биолам-М, за счет смены объективов, позволяет использовать следующие оптические увеличения: 100х, 200х, 400х. У микроскопа Leitz Ergolux 200 диапазон оптических увеличений значительно шире: 12,5х, 100х, 500х и 1500х.

### **Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ).**

Ограничения оптической микроскопии, связанные с дифракционным пределом, не позволяют в полной мере исследовать все особенности поверхности подложек SiC до и после роста графена. Для исследования микрорельефа поверхности и ее локальных свойств был выбран метод СЗМ. СЗМ - один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. Принцип работы микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. Разрешающая способность данного метода составляет примерно 0,1-1 нм в плоскости образца и 0,01 нм по вертикали.

СЗМ измерения проводились с использованием микроскопа NTegra-Aura компании NT-MDT и зондов NSG01 (NT-MDT). Микроскоп располагается в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, в лаборатории оптики поверхности. Исследование поверхности SiC подложек на разных стадиях предростовой подготовки осуществлялось при помощи разновидности метода СЗМ – атомно-силовой микроскопии (АСМ), в основе которого лежат ван-дер-ваальсовские взаимодействия зонда с поверхностью образца. Для исследования поверхности образцов после роста графена применялся метод Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ). При использовании метода КЗСМ проводящий зонд испытывает одновременно механическое и электростатическое воздействие со стороны образца. Чтобы разделить вклады этих взаимодействий, измерения проводились в двухпроходном

режиме работы микроскопа. В результате такого измерения получается информация не только о морфологии поверхности образца, но и о распределении поверхностного потенциала.

### **2.3.2 Методики исследования химического состава и кристаллической структуры поверхностного слоя подложки SiC**

Рост графена на поверхности SiC основан на контролируемом изменении стехиометрического состава поверхностного слоя. Исследование химического состава поверхностного слоя позволит определить степень изменения стехиометрии и наличие на поверхности атомов углерода, из которых состоит графен, а также толщину измененного поверхностного слоя. Исследование кристаллической структуры приповерхностного слоя позволит подтвердить образование кристаллической решетки графена из остаточных атомов углерода после сублимации поверхности SiC. Для исследований были выбраны следующие методы:

#### **Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)**

КРС – это эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ. Метод основан на неупругом рассеянии оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного). В спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Измерения методом КРС проводились при комнатной температуре в геометрии “обратного рассеяния” на спектрометрической установке LabRam HR 800 укомплектованной конфокальным микроскопом, что позволяло получать информацию из пятна диаметром ~1 мкм. Установка располагается в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, в лаборатории спектроскопии твёрдого тела.

#### **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) - полуколичественный спектроскопический метод исследования элементного

состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала. В основе метода лежит явление внешнего фотоэффекта. Высокая поверхностная и элементная чувствительность делают РФЭС незаменимым инструментом исследования пленок, толщина которых не превышает нескольких нанометров.

РФЭС исследования осуществлялись с использованием установки Thermo Scientific K-alpha X-ray Photoelectron Spectrometer System, которая находится в Политехническом университете. Исследования осуществлялись с использованием излучения Al K $\alpha$  с энергией фотонов 1486.6 эВ.

### **Дифракция быстрых электронов (ДБЭ)**

ДБЭ – метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции электронов, упруго рассеянных от исследуемой поверхности. Метод позволяет получать информацию от самого верхнего слоя исследуемых в данной работе образцов при углах скольжения первичного электронного пучка примерно от 1° до 1.5°. Оборудование располагается на кафедре аналитической химии Санкт-Петербургского государственного Технологического института. Исследования проводились с использованием электронографа ЭМР-100 при ускоряющем напряжении 50 кВ. Электронограммы регистрировались цифровым фотоаппаратом через смотровое окно электронографа с флуоресцирующего экрана.

### **Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)**

ПЭМ предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь объект исследования и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец фокусируются на устройстве формирования изображения: флуоресцентном экране, фотопластинке или матрице цифровой камеры. Благодаря меньшей, чем у света длине волны электронов, ПЭМ позволяет изучать образцы с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светооптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов даже на атомарном уровне. Для ПЭМ исследования были использованы микроскопы JEOL JEM-2100F и Philips EM-420

с ускоряющим напряжением 200 и 100 кВ соответственно. Оборудование располагается в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, в лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники.

### **Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР)**

ФЭСУР – метод спектроскопии, который использует пучок света высокой энергии, взаимодействующий с поверхностью исследуемого материала и спектрометр с угловым разрешением для детектирования энергии выбитых электронов. Метод фотоэлектронной спектроскопии является современным методом дающим информацию о дисперсии электронных состояний в валентной зоне на поверхности твердого тела. Он основан на явлении фотоэффекта: электрон в заполненном состоянии оптически возбуждается фотоном в незаполненное состояние. Когда энергия падающего фотона на поверхность твёрдого тела больше работы выхода из твёрдого тела, некоторые электроны могут покинуть твёрдое тело и могут быть зарегистрированы. Оборудование, при помощи которого производились исследования методом ФЭСУР, располагается в Ресурсном Центре ”Физические методы исследования поверхности“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ).

### **2.3.3 Методики исследования электрофизических и транспортных свойств графена**

Одной из основных причин интереса к графену среди современных исследователей является его уникальные транспортные свойства. Для того чтобы в полной мере реализовать весь потенциал технологии получения графена на SiC, необходимо исследовать не только структурные особенности данного материала, но и его электрические и транспортные свойства.

#### **Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ)**

ВАХ - зависимость тока, протекающего через сопротивление, от напряжения на этом сопротивлении. ВАХ позволяет оценить линейность зависимости тока от напряжения, определить наличие напряжения пробоя материала, если таковое имеется, а также оценить сопротивление данного

материала. Для осуществления измерений ВАХ необходимо создание омических контактов к исследуемому материалу, либо, как альтернатива, использование игольчатых зондов, подключенных к измерительному прибору. Для проведения исследований ВАХ использовался имеющийся в лаборатории характеристикограф полупроводниковых приборов Л2-100 ТЕКО.

### **Исследование гальваномагнитных свойств**

Гальваномагнитные явления - совокупность явлений, связанных с действием магнитного поля на электрические (гальванические) свойства твердых проводников (металлов и полупроводников), по которым течёт ток. Основная причина гальваномагнитных явлений - искривление траекторий носителей тока (электронов проводимости и дырок) в магнитном поле. Исследования данных явлений осуществляются на образцах, имеющих определенную геометрию. Данная геометрия называется холловской и представляет собой прямоугольник с двумя омическими контактами на коротких краях прямоугольника, а также четыре омических контакта, расположенных по длинным сторонам прямоугольного образца на определенном расстоянии друг от друга. Измерения проводятся в магнитных полях с разной ориентацией вектора магнитного поля по отношению к геометрии образца, а также в широком интервале температур от 4.2 до 300 К. Исследования гальваномагнитных свойств графена, выращенного на SiC, осуществлялись в Техническом университете Ильменау, Германия с использованием установки Accent HL5500PC, а также в Лаппеенрантском технологическом университете, Финляндия.

### **2.4 Выводы к главе 2**

В данной главе была рассмотрена методика проведения исследований графена на поверхности SiC. Можно выделить основные пункты, позволяющие провести полноценные исследования по разработке контролируемой технологии получения графена:

1. Предложена конструкция экспериментальной установки роста графена на SiC, обеспечивающая точный контроль и управление основными

технологическими параметрами роста. Изучены особенности нагрева и охлаждения ростовой ячейки, а также особенности распределения тепловых полей в зоне роста.

2. Описаны критерии выбора подложек SiC для проведения исследований по росту графена. Предпочтительными являются монокристаллические высокоомные подложки SiC с ХМП обработкой рабочей грани.

3. Представлено описание современных методов исследования тонких пленок и нанобъектов, которые можно применять для контроля состояния поверхности SiC на всех этапах подготовки подложки к росту графена, а также для исследований структурных и электрических свойств графена, выращенного на SiC.

### **Глава 3. Разработка технологии подготовки поверхности подложек SiC к росту графена**

Рост графена на поверхности SiC сопровождается сублимацией с поверхности подложки компонент  $\text{Si}_x\text{C}_y$ . Различные загрязнения поверхности или поверхностные неоднородности подложки могут вносить вклад в процесс сублимации, приводя к неоднородной по площади сублимации молекул с поверхности подложки. Для успешного развития технологии роста графена необходимым условием является качественная подготовка поверхности SiC, снижающая влияние загрязнений и поверхностных неоднородностей на процесс сублимации. Ниже будут рассмотрены способы подготовки поверхности SiC к росту графена.

#### **3.1 Химическая очистка поверхности подложек SiC**

Современные коммерческие пластины SiC имеют стандартные размеры 2, 3, 4 или 6 дюймов. Использование таких больших образцов для проведения лабораторных исследований не выгодно, т.к., во-первых, стоимость материала достаточно высокая, во-вторых, не все измерительные установки позволяют проводить исследования образцов большой площади. Поэтому для проведения экспериментов по отработке технологии роста графена коммерческие пластины при помощи специального оборудования для резки полупроводниковых подложек разрезались на типовые образцы размером  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  и  $11 \times 11 \text{ мм}^2$ .

Коммерческие пластины имеют статус «epi-ready» т.е. проходят тщательную отмывку на производстве и могут сразу применяться для любого типа роста. Однако на этапе резки пластины на отдельные образцы на ее поверхность могут попасть различные загрязнения. Для фиксации подложки используется специальная липкая лента с органическим клеем. Во время резки поверхность подложки может загрязниться частичками карбида кремния, которые разлетаются в разные стороны от пилы. Также поверхность SiC в течение времени покрывается так называемым «естественным окислом» [84], т.е. адсорбированными из воздуха молекулами кислорода. Таким образом, основными

загрязнителями поверхности образцов SiC в нашем случае являются: органический клей, твердые частицы и «естественный окисел». Для удаления данных загрязнений, возникших в ходе резки подложки, была разработана многоступенчатая отмывка образцов в органических и неорганических растворителях. За основу была взята технология отмывки RCA, разработанная для очистки кремниевых подложек [85]. На первом этапе происходит обезжиривание поверхности и удаление крупных загрязнений. Затем в растворе водного аммиака и перекиси водорода происходит удаление органических загрязнений. На последнем этапе используют слабый раствор плавиковой кислоты для удаления «естественного окисла» с поверхности подложки. Подробный процесс отмывки представлен в Таблице 3.1. Следует отметить, что SiC является весьма инертным химическим соединением. Он не взаимодействует с органическими растворителями и практически не подвергается травлению большинством кислот, кроме сильно концентрированных фтористоводородной (плавиковой), азотной и ортофосфорной. Поэтому используемые в процессе химической очистки растворы воздействуют только на поверхностные загрязнения и не приводят к какому-либо травлению подложки.

Оценка качества очистки осуществлялась с использованием методов оптической микроскопии и АСМ. На Рисунке 3.1 представлено оптическое изображение загрязненной поверхности подложки и поверхности после химической очистки с использованием последовательности операций, представленных в таблице 3.1. Изображение наглядно демонстрирует эффективность предложенной последовательности операций. На Рисунке 3.2 представлено АСМ изображение поверхности того же образца до и после химической очистки. Размеры поля сканирования составляют  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>. Для сканирования исходной подложки выбиралась область с наименьшими загрязнениями для уменьшения вероятности повреждения зонда. Несмотря на это, на поверхности образца (Рисунок 3.2а) присутствует множество мелких частиц грязи, а сама картина выглядит смазанной из-за налипших на зонд загрязнений.

После химической очистки удаляются практически все загрязнения, на поверхности остаются лишь точечные частицы грязи (Рисунок 3.2б).

Таблица 3.1 – Порядок отмывки подложек карбида кремния

№	Операция	Раствор	t, мин	T, °C
1.	механическая протирка поверхности подложки	ацетон		25
2.	отмывка в ультразвуковой ванне I	ацетон	3	25
3.	отмывка в ультразвуковой ванне II	ацетон	3	25
4.	промывка в изопропиловом спирте	изопропиловый спирт	0,5	25
5.	сушка в сухом азоте			25
6.	кипячение в растворе перекиси водорода и аммиака	$H_2O:H_2O_2:NH_3$ (соотношение 5:1:1)	5	75
7.	промывка в воде	деионизованная вода	1	25
8.	травление в плавиковой кислоте	$H_2O:HF(49\%)$ (соотношение 50:1)	0.3	25
9.	промывка в воде	деионизованная вода	3-5	25
10.	сушка в сухом азоте			25

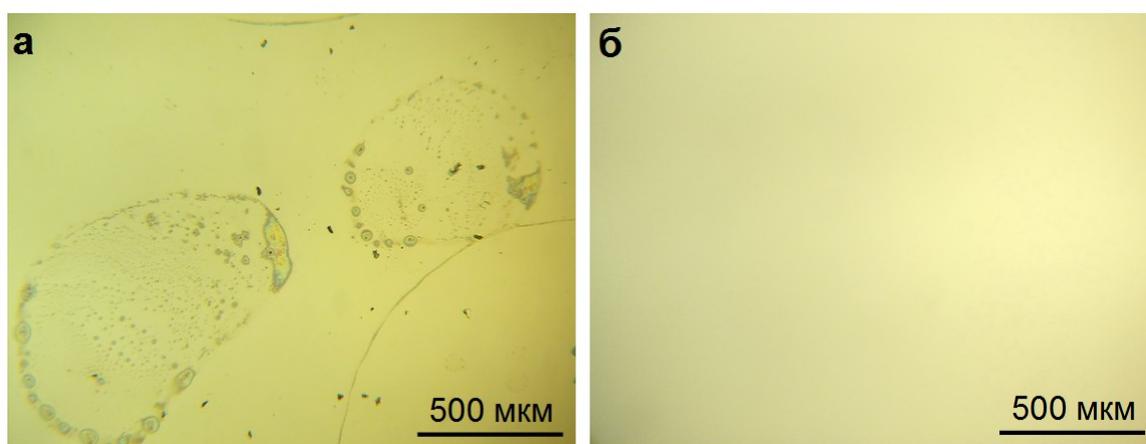


Рисунок 3.1 – Оптическое изображение поверхности подложки SiC (увеличение 100x), (а) - исходная подложка, (б) – после химической обработки

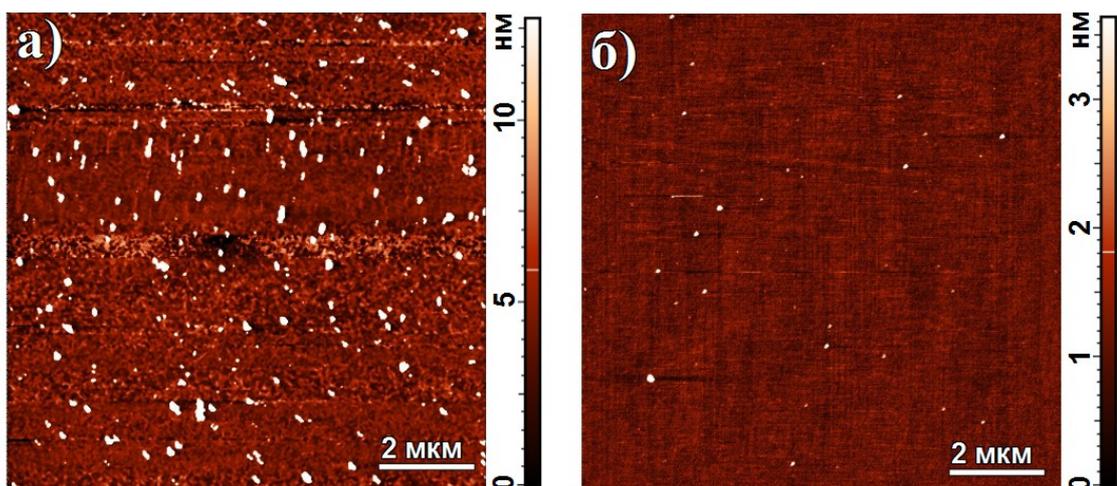


Рисунок 3.2 – АСМ карты рельефа поверхности подложки SiC (область сканирования  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>), (а) – исходная подложка, (б) – после химической обработки

### 3.2 Отжиг поверхности подложки SiC в закрытой танталовой ячейке

При росте графена на поверхности карбида кремния, морфология поверхности подложки, а также кристаллическая структура поверхностного слоя оказывают непосредственное влияние на процесс термодеструкции SiC и как следствие на совершенство и однородность выращиваемого графена. В разделе 2.2 для роста графена был выбран тип подложек с ХМП обработкой поверхности. Технология ХМП позволяет получать более гладкую поверхность подложки, чем обычная механическая полировка, однако даже после такой обработки на поверхности подложки остается нарушенный слой с повышенной концентрацией структурных дефектов. Использование такого типа подложек для роста графена может приводить к неравномерной сублимации компонентов SiC с поверхности подложки и образованию неоднородной по толщине и структурному совершенству графеновой пленки.

Для улучшения состояния поверхности подложки SiC и удаления нарушенного приповерхностного слоя была разработана технология предростового отжига подложек в замкнутой танталовой ячейке [A1]. Суть технологии заключается в высокотемпературном нагреве подложки SiC в вакууме с использованием закрытого танталового тигля. В такой ячейке подложка SiC

кладется на дно танталового тигля рабочей гранью вниз, сверху ячейка накрывается танталовой крышкой. Механизм взаимодействия поверхности тантала и подложки SiC при высокотемпературном нагреве достаточно сложен. Во время нагрева подложки до высоких температур, на поверхности SiC начинают протекать одновременно три процесса:

- диссоциация кристаллической структуры SiC на компоненты ( $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{SiC}_2$ , SiC, Si в газообразном состоянии, C в твердом состоянии и др.)

- испарение газообразных компонентов SiC с поверхности подложки. Ввиду того, что поверхность подложки соприкасается с поверхностью тантала, процесс испарения затруднен.

- связывание тантала с углеродом. В месте примыкания подложки к танталу на поверхности тигля образовывается пленка карбида тантала.

Помимо прямого связывания углерода и тантала с образованием очень прочного соединения – карбида тантала, в системе SiC-Ta имеет место сложный каталитический процесс с участием силицида тантала, результатом которого является повышение содержания кремния в паровой фазе [86]. Таким образом, на поверхности SiC происходят процессы, схожие с процессами травления поверхности SiC в парах кремния [87], только вместо стороннего источника кремния, травление происходит в собственных парах. При определенных технологических режимах возможно осуществление отжига поверхности подложки в танталовой ячейке без изменения стехиометрии SiC.

Определение оптимальных технологических условий отжига подложки в закрытой танталовой ячейке осуществлялось путем изменения двух основных технологических параметров: температура отжига изменялась от 1300 до 1600 °C, длительность отжига – от 5 до 30 мин. Остаточное давление в ростовой камере во всех процессах оставалось одинаковым и составляло  $\sim 10^{-6}$  торр. В качестве образцов использовались полуизолирующие подложки 6H-SiC с рабочей Si-гранью. Экспресс-методами исследования образцов после отжига были выбраны АСМ и КРС. Метод АСМ использовался для определения морфологии

поверхности образцов, а метод КРС – для оценки степени изменения стехиометрического состава поверхности SiC после отжига.

На Рисунке 3.3 представлены АСМ изображения поверхности Si-границы подложки SiC после отжига в закрытой танталовой ячейке при различных температурах и одинаковой длительности отжига 30 мин. В процессе повышения температуры морфология поверхности подложки претерпевает значительные изменения, наблюдается постепенное образование регулярных террас, разделенных между собой ступеньками. Начало процесса изменения морфологии поверхности наблюдается при температуре  $\sim 1300^\circ\text{C}$ . Температурный диапазон  $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$  характеризуется образованием регулярных атомно-гладких террас, разделенных ступеньками одинаковой высоты. Дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному разрушению ровного края террасы. Подобные террасы наблюдаются обычно после роста эпитаксиальных слоев [88] или травления поверхности SiC в водороде [89]. В англоязычной научной литературе для обозначения явления образования на поверхности SiC подложек ступенек и террас используется термин «step bunching» [88, 90]. На сегодняшний день пока не разработана единая теория, полностью объясняющая механизм формирования подобной поверхности. Авторы работы [91] предполагают, что механизм образования ступеней может иметь геометрическое, кинетическое и энергетическое происхождение.

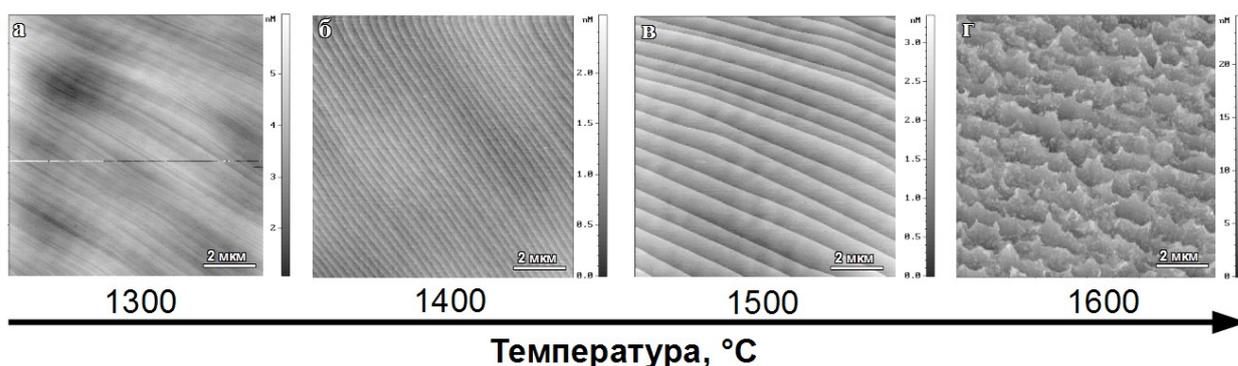


Рисунок 3.3 – АСМ карты рельефа поверхности Si-границы подложки SiC (область сканирования  $10\times 10\text{ мкм}^2$ ), после высокотемпературного отжига в закрытой танталовой ячейке при разных температурах

Главным преимуществом террасированной поверхности является то, что поверхность террас является атомно-гладкой. Для числовой оценки гладкости поверхности используется значение величины средней шероховатости поверхности  $rms$  (root mean square). Чем меньше значение  $rms$ , тем более гладкой является поверхность. Данный параметр представляет собой среднеквадратичное значение ординат  $z(x)$  на базовой длине  $l$  и вычисляется по формуле [92]:

$$rms = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l z^2(x) dx} \quad (3.1)$$

Величина  $rms$  вдоль поверхности террасы после вычитания шумовой компоненты измерений будет незначительно отличаться от 0. Величина  $rms$  поперек террас будет составлять половину средней высоты ступени.

Эксперименты показали, что в температурном диапазоне 1400–1500 °С наибольшая вероятность образования регулярных террас одинаковой ширины, разделенных ступеньками одинаковой высоты. Варьирование длительности отжига при постоянной температуре не выявили четкой закономерности между данным параметром и параметрами ширины террас и высоты ступеней. Только комбинация определенной температуры и длительности отжига позволяет получать наилучший результат. Опытным путем были определены условия отжига, позволяющие получать поверхность с точным значением высоты ступени между террасами, кратным высоте элементарной ячейки SiC в направлении [0001]:

1. При температуре ( $T$ ) 1400±10 °С и продолжительности отжига ( $t$ ) 30 минут формируется террасированная поверхность со ступенями  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC в направлении [0001].

2. При температуре 1500±10 °С и продолжительности отжига 10 минут образуются ступени со значением высоты в целую ячейку SiC в направлении [0001].

Например, для политипа 6H-SiC, значения высоты элементарной ячейки в направлении [0001] составляет 1.5 нм (см. Таблица 1.2), соответственно высота ступеней должна составлять 0.75 нм и 1.5 нм соответственно. На Рисунке 3.4

представлены АСМ изображения поверхности  $6H$ -SiC, демонстрирующие указанные высоты ступеней.

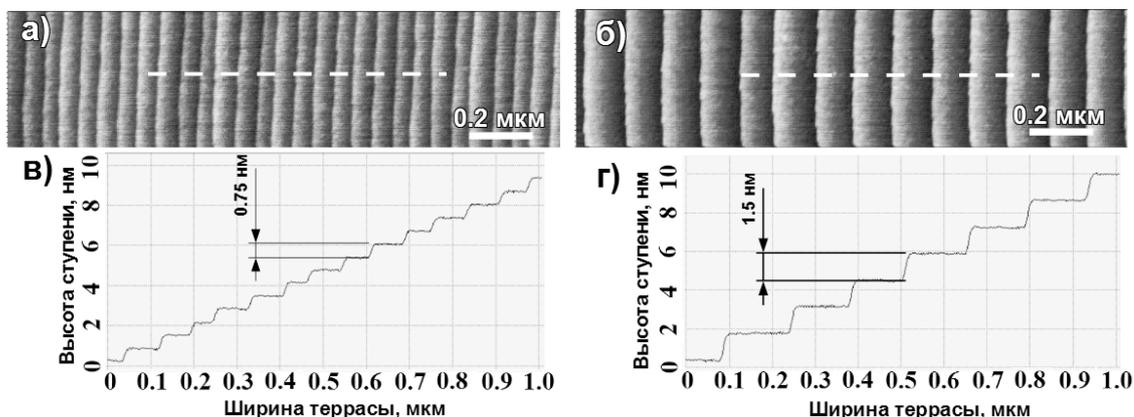


Рисунок 3.4 – АСМ карты рельефа террасированной поверхности подложки  $6H$ -SiC с высотой ступеней равной (а) –  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC (0.75 нм), (б) – полной высоте элементарной ячейки SiC (1.5 нм), (в) и (г) – профили соответствующих поверхностей, полученные вдоль штриховой линии

Однако данные технологические условия не гарантируют 100% покрытие поверхности подложки регулярными террасами одинаковой ширины, разделенными ступеньками одинаковой высоты. В некоторых случаях наблюдается образование неравномерных по ширине террас, разделенных ступенями разной высоты. По-видимому, это обусловлено большим количеством факторов, которые одновременно влияют на механизм трансформации поверхности: равномерность шлифовки поверхности подложки, однородность кристаллического совершенства подложки SiC, однородность нагрева подложки во время отжига и др.

Сотрудниками лаборатории оптики поверхности ФТИ им. А.Ф.Иоффе была предложена возможность использования террасированной поверхности с высотой ступени равной либо  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC (Рисунок 3.4а) либо полной высоте ячейки SiC (Рисунок 3.4б) в направлении  $[0001]$  в качестве калибровочных структур для сканирующих зондовых микроскопов. В совместной работе [А2] представлены результаты исследований, подтверждающей такую возможность. В настоящее время калибровочные структуры, созданные методом

отжига подложек SiC в закрытой танталовой ячейке, прошли успешные испытания в фирме НТ-МДТ, одном из лидеров мирового рынка СЗМ-приборов, и представлены в ряду других калибровочных структур на официальном сайте [93, 94].

На Рисунке 3.5а представлено сравнение спектров КРС от исходной подложки и подложек после отжига с использованием двух технологических режимов, указанных выше. Спектры представлены в интервале частот от 1300 до 2800  $\text{см}^{-1}$ , поскольку именно в этой области могут наблюдаться дополнительные линии, связанные с изменением стехиометрического состава поверхности и возникновением избыточного углерода в твердой фазе. Полученные спектры КРС демонстрируют широкие полосы, соответствующие спектру второго порядка подложки SiC. На Рисунке 3.5б представлен результат вычитания из спектров отожженных образцов спектра образца исходной подложки SiC. После вычитания не наблюдается появления специфических углеродных линий *D* ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ), *G* ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) и *2D* ( $\sim 2670 \text{ см}^{-1}$ ) [95], которые могли бы свидетельствовать об образовании после отжига на поверхности SiC избыточного углерода. Данный факт свидетельствует о сохранении стехиометрического состава исходной поверхности SiC.

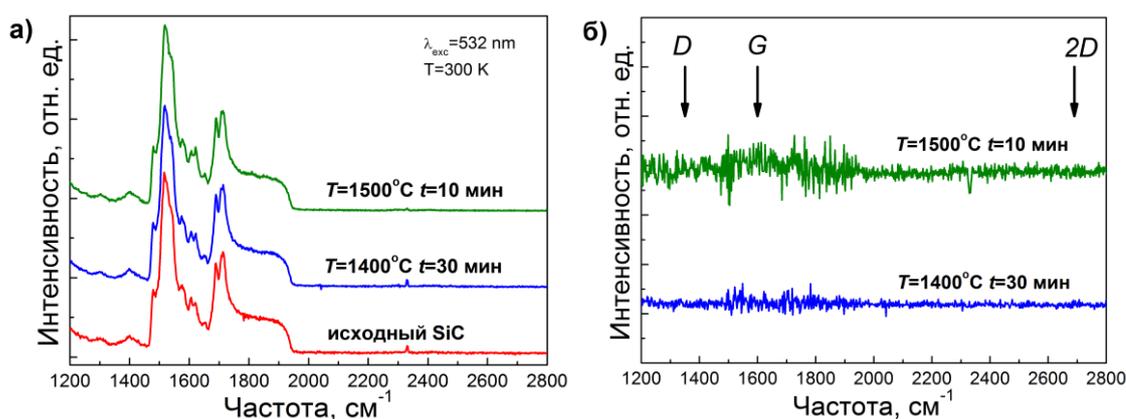


Рисунок 3.5 – (а) – Спектры КРС поверхности исходной подложки SiC и подложек после отжига в закрытой танталовой ячейке с использованием разных режимов, (б) – Результат вычитания из спектров отожженных образцов спектра образца исходной подложки SiC

Исследование влияния угла разориентации поверхности на морфологию поверхности после отжига показал, что при увеличении угла разориентации уменьшается ширина террас между ступеньками. На Рисунке 3.6 представлены АСМ изображения поверхности SiC с разным углом разориентации после отжига при температуре  $1500 \pm 10$  °С и продолжительности отжига 10 минут. При угле  $0.25^\circ$  ширина террас составляет примерно 0.3 мкм, при угле  $0.5^\circ$  – 0.1 мкм, а при угле  $1^\circ$  – примерно 0.05 мкм. Для роста графена наиболее подходящими являются подложки с углом разориентации менее  $0.25^\circ$ , то есть так называемые, «on-axis» подложки, поскольку для получения однородного графенового покрытия требуется как можно более широкие атомно-гладкие террасы. Поверхность на Рисунке 3.6а больше подходит под это требование, чем поверхность на Рисунках 3.6б и 3.6в.

В случае использования в качестве лицевой поверхности подложки С-грань, результат отжига в закрытой танталовой ячейке практически не отличается от результата для Si-границ. Однако, как правило, С-грань пластин SiC используется как обратная и для ее обработки на производстве применяется механическая полировка, а не ХМП. Тогда после отжига такой поверхности будут наблюдаться следы микроцарапин. На Рисунке 3.7 представлены изображения С-границ подложки SiC с механической и химико-механической полировками после отжига при температуре  $1500 \pm 10$  °С и продолжительности отжига 10 минут.

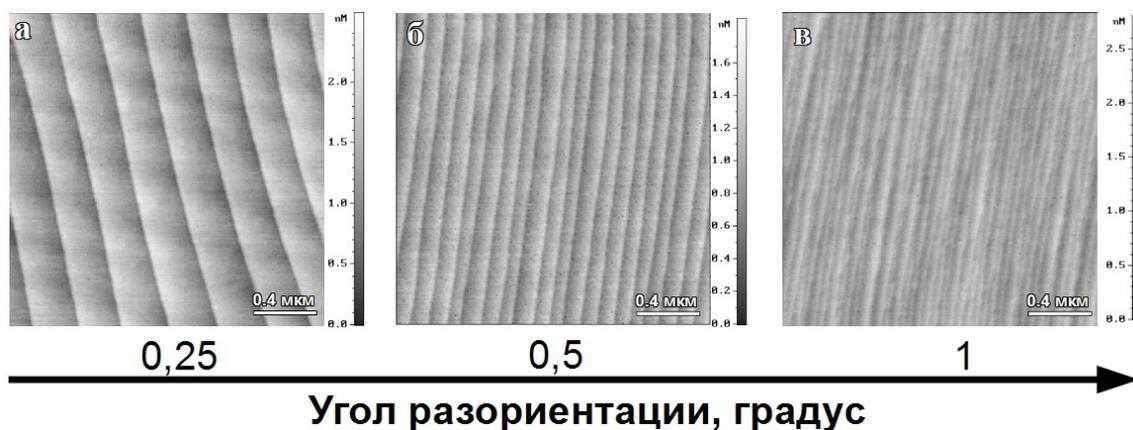


Рисунок 3.6 – АСМ карты рельефа поверхности Si-границ подложек SiC с разным углом разориентации поверхности (область сканирования  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>) после высокотемпературного отжига в закрытой танталовой ячейке

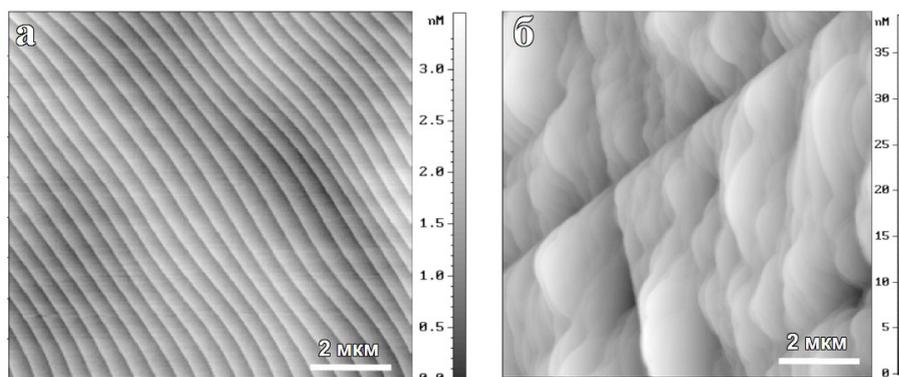


Рисунок 3.7 – АСМ карты рельефа поверхности С-границы подложки SiC (область сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ ), после высокотемпературного отжига в закрытой танталовой ячейке при  $T=1500 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $t=10$  минут, (а) – ХМП обработка поверхности, (б) – механическая полировка поверхности

Недостатком технологии отжига подложек SiC в закрытой танталовой ячейке является невозможность ее использования «*in situ*» при росте графена, поскольку для роста графена необходимо свободное испарение компонентов SiC с поверхности подложки. Иными словами, подложку во время технологического процесса необходимо переворачивать рабочей стороной вверх, что крайне сложно реализовать внутри используемой технологической установки. Поэтому приходится в одном технологическом процессе производить отжиг, после чего доставать образец из камеры и менять ориентацию подложки и конфигурацию ростовой ячейки.

### 3.3 Отжиг подложек SiC в водородсодержащей среде

Альтернативой применения предростового отжига подложек в закрытой танталовой ячейке является отжиг подложки SiC в водородсодержащей среде. Эффект травления поверхности SiC в водороде известен достаточно давно [96] и применяется при различных технологических и эпитаксиальных процессах, связанных с карбидом кремния. Во время нагрева подложки на ее поверхности происходят те же процессы, что и при отжиге в танталовой ячейке, только вместо тантала для удаления избыточного углерода с поверхности SiC используется водород. При высоких температурах, образовавшийся на поверхности SiC

свободный углерод связывается с водородом с образованием летучих химических соединений [96]. Еще одним отличием технологии отжига в водородсодержащей среде от технологии отжига в танталовой ячейке является то, что при ее реализации необходимо свободное испарение компонентов SiC с поверхности подложки, т.е. над поверхностью подложки должно быть открытое пространство. Таким образом, данная технология может быть использована «*in situ*» в качестве предростовой обработки поверхности подложек перед ростом графена.

Для возможности осуществления отжига подложек SiC «*in situ*» перед ростом графена, данная технология была адаптирована под технологическую установку роста графена на SiC. Адаптация заключалась в изменении состава газовой смеси, в которой производится отжиг, а также в подборе определенного технологического режима травления. Обычно для осуществления травления поверхности SiC в водороде используется продувка камеры либо чистым водородом [89], либо смесью водорода с другими газами, например C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [97]. В нашем случае применялась газовая смесь, содержащая аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%). Как известно, аргон является инертным газом, поэтому он не принимает участия в химических процессах, возникающих на поверхности подложки при ее нагреве. Выбор газовой смеси с низким процентом содержания водорода обусловлен, в первую очередь, соображениями безопасности при проведении экспериментов с использованием легковоспламеняющихся и взрывоопасных газов. Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь, так называемый гремучий газ. Наибольшую взрывоопасность этот газ имеет при объёмном отношении водорода и кислорода 2:1, или водорода и воздуха приблизительно 2:5, так как в воздухе кислорода содержится примерно 21 %. Поэтому для снижения риска возникновения взрыва при внештатных ситуациях или авариях во время проведения эксперимента, был сделан выбор в пользу газовой смеси с низким процентным содержанием водорода. Еще одним отличием от стандартной технологии травления является проведение процесса в постоянном замкнутом объеме камеры, а не в проточной системе.

Основные результаты исследования отжига поверхности SiC в газовой смеси, содержащей аргон с объемной долей 95% и водород с объемной долей 5%, представлены в работе [А3]. Для определения оптимальных технологических условий отжига в водородсодержащей среде осуществлялось варьирование основных технологических параметров: температура травления изменялась от 1300 до 1600 °С, время травления – от 1 до 30 мин. Давление газовой смеси в ростовой камере ( $760 \pm 20$  торр) во всех процессах оставалось одинаковым. Для оценки морфологии и стехиометрического состава поверхности SiC также использовались АСМ и КРС.

На Рисунке 3.8 представлены АСМ изображения поверхности подложки SiC после отжига в газовой смеси содержащей водород при различных температурах и одинаковой длительности отжига 30 мин. Поверхность после отжига при температуре  $1300 \pm 10$  °С повторяет результат, полученный при отжиге подложки в закрытой танталовой ячейке при температуре  $1400 \pm 10$  °С и длительности отжига 30 мин (Рисунок 3.3б). Дальнейшее увеличение температуры приводит к перегруппировке поверхности с образованием более широких террас, разделенных более высокими ступенями.

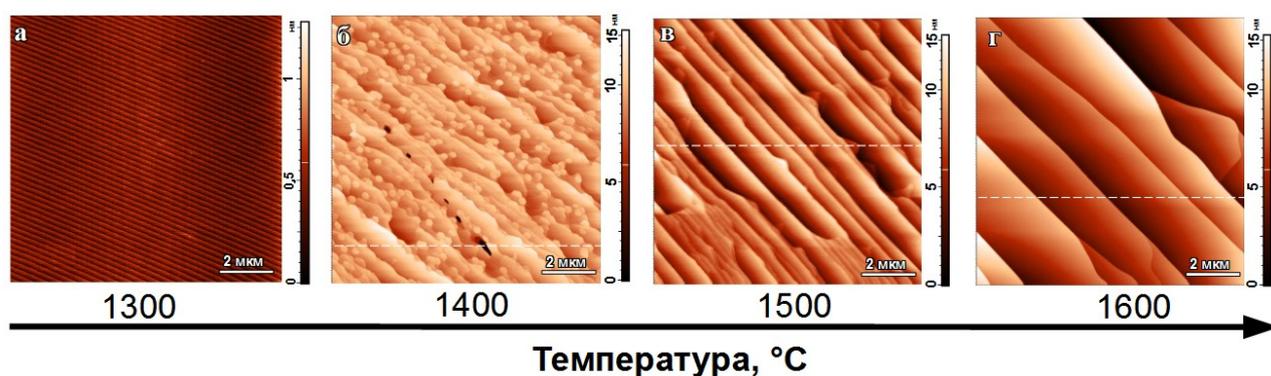


Рисунок 3.8 – АСМ карты рельефа поверхности подложки SiC (область сканирования  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>), после отжига в газовой смеси содержащей водород при разной температуре

На Рисунке 3.9 представлены спектры КРС в интервале частот от 1300 до 2800 см<sup>-1</sup>, полученные на образцах после отжига при различных температурах. Спектр КРС образца, отожженного при температуре  $1300 \pm 10$  °С в течение 30

мин., полностью соответствует спектру исходной подложки, что свидетельствует о сохранившейся на поверхности подложки структуре SiC без изменения стехиометрии. При температуре отжига  $1400 \pm 10$  °C и выше в спектрах КРС появляются дополнительные пики, соответствующие линиям *D* ( $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$ ), *G* ( $\sim 1580$   $\text{cm}^{-1}$ ) и *2D* ( $\sim 2670$   $\text{cm}^{-1}$ ) спектров графена и графита, что означает изменение стехиометрии поверхности подложки и начало ее графитизации. Интенсивность пиков растет с увеличением температуры, что свидетельствует об увеличении количества избыточного углерода на поверхности подложки. Таким образом, можно сделать вывод, что интенсивность протекания процесса диссоциации структуры SiC превышает интенсивность протекания реакции между свободным углеродом на поверхности подложки и водородом в газовой смеси.

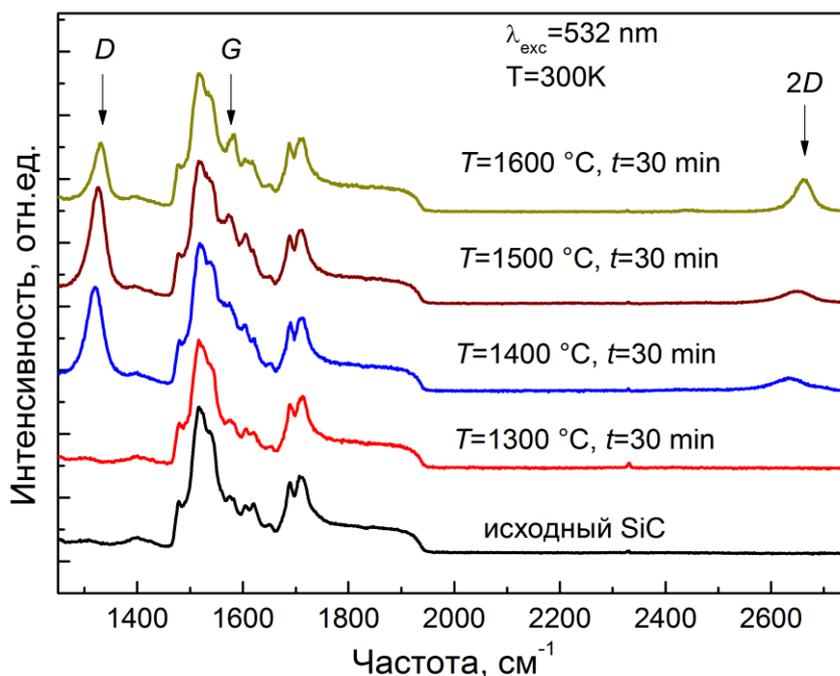


Рисунок 3.9 – Спектры КРС поверхности исходной подложки SiC и подложек после отжига в водородсодержащей среде при разных температурах и длительности отжига 30 мин

Исследования влияния длительности травления на стехиометрический состав поверхности показали, что при каждой температуре в интервале от 1300 до 1600 °C возможен подбор определенной длительности травления, при которой

происходит формирование террасированной поверхности без выделения свободного углерода. Различия между образцами, полученными при разных температурах отжига, будут заключаться в ширине террас и высоте ступеней. Для дальнейших исследований механизмов роста графена на SiC интерес представляют два типа поверхности:

1. Поверхность с узкими террасами  $\sim 200\text{--}300$  нм, разделенными ступенями с минимальной высотой, равной  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC в направлении  $[0001]$  (Рисунок 3.10а). Величина *rms*, вычисленная вдоль штриховой линии, составляет 0.25 нм. Такую поверхность можно получить при температуре отжига  $1300\pm 10$  °С, длительности отжига – 30 мин и давлении газовой смеси в камере –  $760\pm 20$  торр.

2. Поверхность с широкими террасами  $\sim 2\text{--}3$  мкм, разделенными ступенями высотой 5–7 нм (Рисунок 3.10б). Величина *rms*, вычисленная вдоль штриховой линии, составляет 2 нм. Для формирования подобной поверхности необходимо использовать температуру отжига  $1550\text{--}1600$  °С, длительность травления – 1 мин. и давление газовой смеси в камере –  $760\pm 20$  торр.

На Рисунке 3.11 представлены спектры КРС, полученные путем вычитания из спектров КРС образцов, отожженных в водородсодержащей среде, спектра образца исходной подложки SiC. Отсутствие линий *D*, *G* и *2D* свидетельствуют об отсутствии изменения стехиометрии поверхности для образцов, полученных при указанных выше технологических условиях. Таким образом, технология отжига подложек SiC в водородсодержащей среде может быть использована для изменения морфологии ХМП поверхности подложек SiC и предростовой подготовки подложек к росту графена «*in situ*».

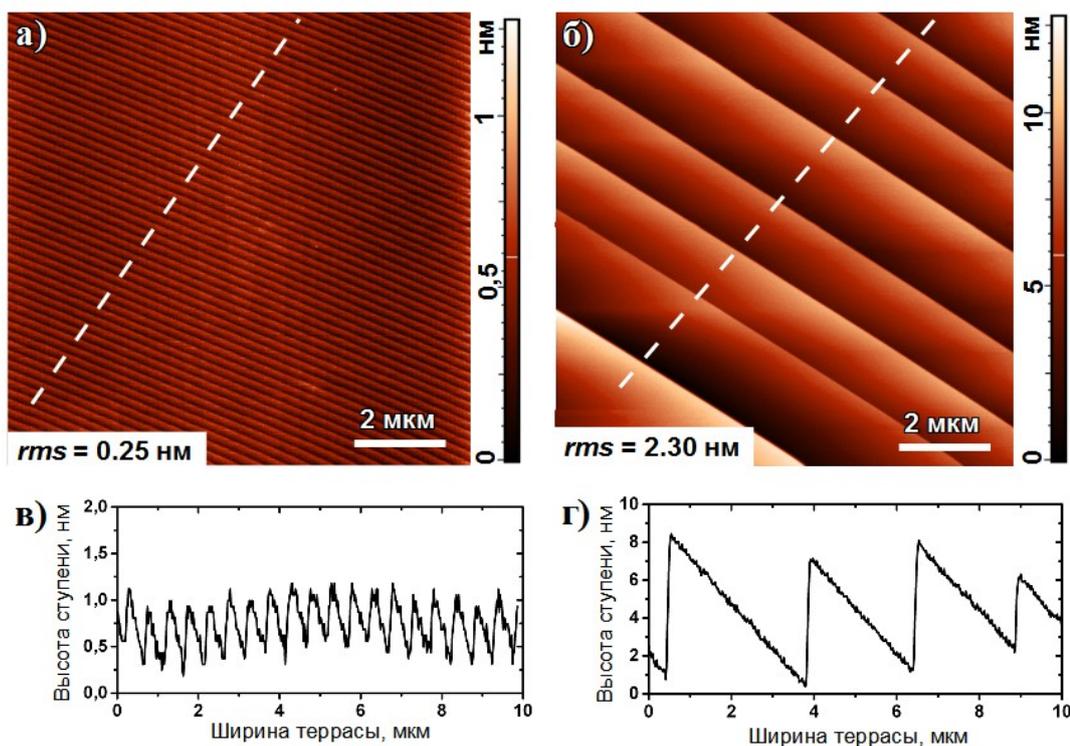


Рисунок 3.10 – АСМ карты рельефа поверхности  $4H\text{-SiC}$  (область сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ ) после отжига в водородсодержащей среде при: (а)  $T=1300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $t=30 \text{ мин.}$ , (б)  $T=1550\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $t=1 \text{ мин.}$ , (в) и (г) – профили соответствующих поверхностей, полученные вдоль штриховой линии

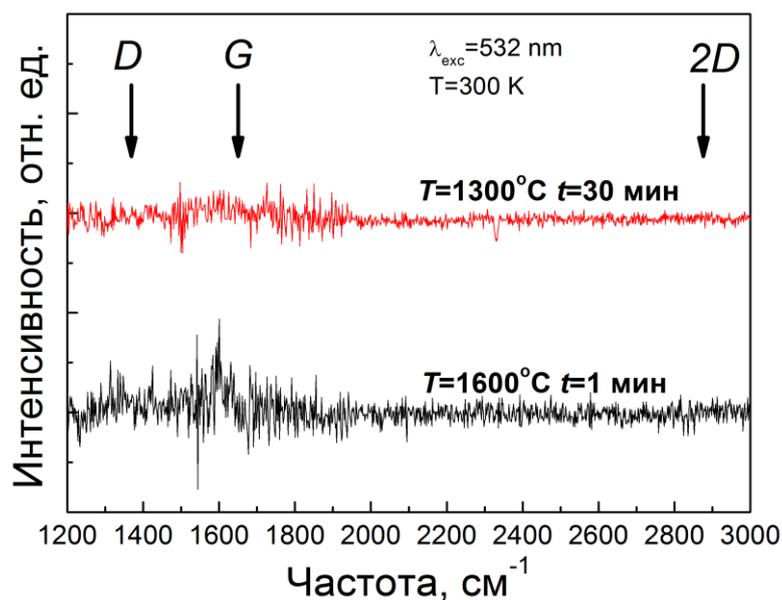


Рисунок 3.11 – Результат вычитания из спектров КРС образцов, отожженных в водородсодержащей среде с использованием разных режимов, спектра образца исходной подложки SiC

### 3.4 Исследование кристаллической структуры и стехиометрического состава поверхностного слоя подложки SiC после отжига

В предыдущих разделах для анализа образцов после технологических манипуляций использовались методы АСМ и КРС. Для подтверждения выводов о неизменности стехиометрии после отжига в закрытой танталовой ячейке и после травления в водороде использовались методы ДБЭ и РФЭС.

Метод ДБЭ применялся для сравнения кристаллической структуры поверхностного слоя исходной подложки SiC с ХМП обработкой и подложки с террасированной поверхностью после высокотемпературного отжига. На Рисунке 3.12 представлены ДБЭ электронограммы, полученные вдоль кристаллографического направления  $[1\bar{1}00]$  в структуре SiC. Электронограмма от исходной подложки (Рисунок 3.12а) демонстрирует типичный для гексагонального политипа SiC набор вертикальных стержнеобразных рефлексов и развитую систему Кикучи полос и линий. Данная картина свидетельствует о довольно высокой степени совершенства поверхности монокристалла SiC. Сравнение двух электронограмм от образца до и после образования террас показывает, что во втором случае на дифракционной картине наблюдается усиление резкости стержнеобразных рефлексов. Данный факт свидетельствует об уменьшении напряженного состояния поверхности и улучшении кристаллической структуры поверхностного слоя. Отчетливые вытянутые рефлексы (11.l) на Рисунке 3.12б подтверждают, что образовавшиеся в результате отжига террасы имеют атомно-гладкую поверхность. Также стоит отметить отсутствие каких-либо дополнительных сверхструктурных рефлексов на электронограмме образца после отжига. Это свидетельствует о том, что отжиг не привел к реконструкции поверхностной структуры SiC [98].

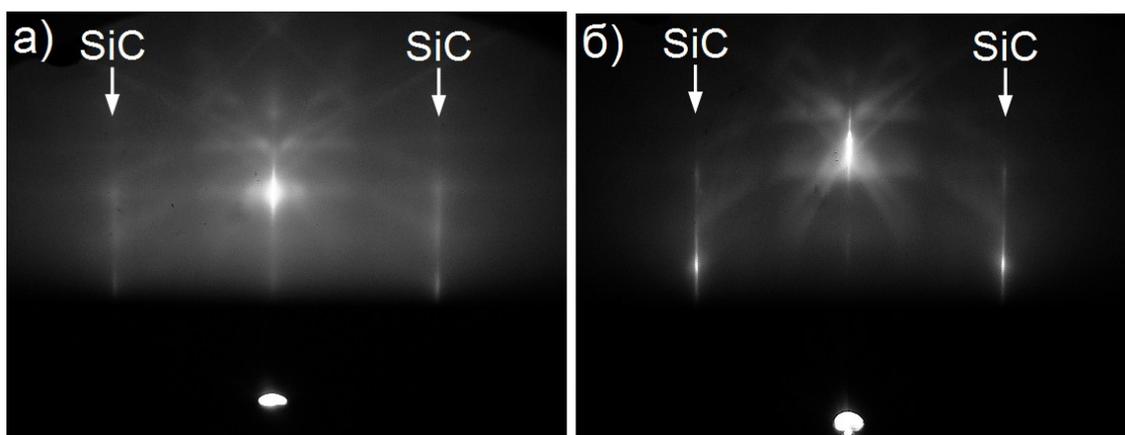


Рисунок 3.12– ДБЭ электронограммы, полученные вдоль направления  $[1\bar{1}00]$ , (а) – исходная ХМП поверхность SiC, (б) – поверхность SiC после высокотемпературного отжига

Исследование химического состава исходной ХМП поверхности SiC и террасированной поверхности осуществлялось методом РФЭС. Перед проведением исследований оба образца проходили одинаковую химическую очистку поверхности, описанную в разделе 3.1. На Рисунке 3.13 представлены обзорные РФЭС спектры исходной подложки и подложки после высокотемпературного отжига. Диаметр области исследования составлял 400 мкм, шаг сканирования спектра составлял 1 эВ. В обоих спектрах присутствуют стандартные для SiC интенсивные пики кремния ( $Si2p$  и  $Si2s$ ) и углерода ( $C1s$ ) [99], а также пики кислорода ( $O1s$ ), фтора ( $F1s$ ) и азота ( $N1s$ ). Пики OKLL и CKLL относятся к оже-электронам, а пики «loss» – к пикам характеристических потерь энергии электронов. Стоит отметить разную величину «фонового» сигнала двух спектров. «Фоновый» сигнал связан с наличием на поверхности подложки слоя молекул атмосферных газов, которые адсорбировались на поверхности во время переноса образцов после отмывки в измерительную камеру. Для исходной подложки величина фонового сигнала значительно выше, чем для отожженной подложки. Данный факт может свидетельствовать о большей адсорбционной способности исходной подложки, обусловленной ее поверхностной морфологией.

Количественная оценка химического состава поверхности подложки представлена в Таблице 3.2. Энергия пиков Si и C, с учетом погрешности

измерений для исходной подложки и подложки после отжига, остается примерно одинаковой. Это свидетельствует о том, что атомы данных элементов после отжига остались в том же химическом состоянии, т.е. не произошло образования новых электронных связей с участием атомов данных элементов. Для оценки относительного содержания атомов каждого из присутствующих на поверхности подложки элементов использовались данные о площади одной из соответствующих этому элементу фотоэлектронных линий (для кремния это Si2p линия) и величине, соответствующего этой линии фактора элементной чувствительности. Величина фактора чувствительности зависит от угла падения фотонов на образец, сечения фотовозбуждения электронов выбранной спектральной линии, средней глубины и угла их выхода из образца, а также, от коэффициента пропускания и аппаратной функции используемого фотоэлектронного спектрометра [100].

Если величины этих параметров известны для каждого из присутствующих в образце элементов, (т.е. для каждого элемента, чья фотоэлектронная линия присутствует в обзорном РФЭС спектре (см. Рисунок 3.13)), то количественное содержание элемента  $x$  (величина  $n_x$ ), выраженное в единицах атомных процентов, может быть рассчитано помощью следующей формулы [100]:

$$n_x[at.\%] = \frac{I_x S_x}{\sum I_i S_i} \quad (3.2)$$

где  $I_i$  – интенсивность (или площадь)  $i$ -ой фотоэлектронной линии,  $S_i$  – соответствующий этой линии фактор элементной чувствительности,  $at.\%$  – атомные проценты.

Анализ данных, полученных с помощью этой формулы и представленных в таблице, показывает, что доля атомов Si у исходного образца на 10% меньше, чем атомов C. Расхождение количества атомов Si и C у исходной подложки можно связать с большим количеством адсорбированных на поверхности молекул O<sub>2</sub>, а также с несовершенством кристаллической структуры поверхности подложки. Последнее связано с ХМП обработкой подложек SiC. У образца после высокотемпературного отжига наблюдается практически равное процентное

количество атомов Si и C, что служит подтверждением двух уже представленных ранее выводов:

1. отжиг не приводит к изменению стехиометрии поверхности SiC, соотношение  $N_{Si}/N_C \approx 1$

2. террасы на поверхности образца после отжига имеют идеальную атомно-гладкую структуру

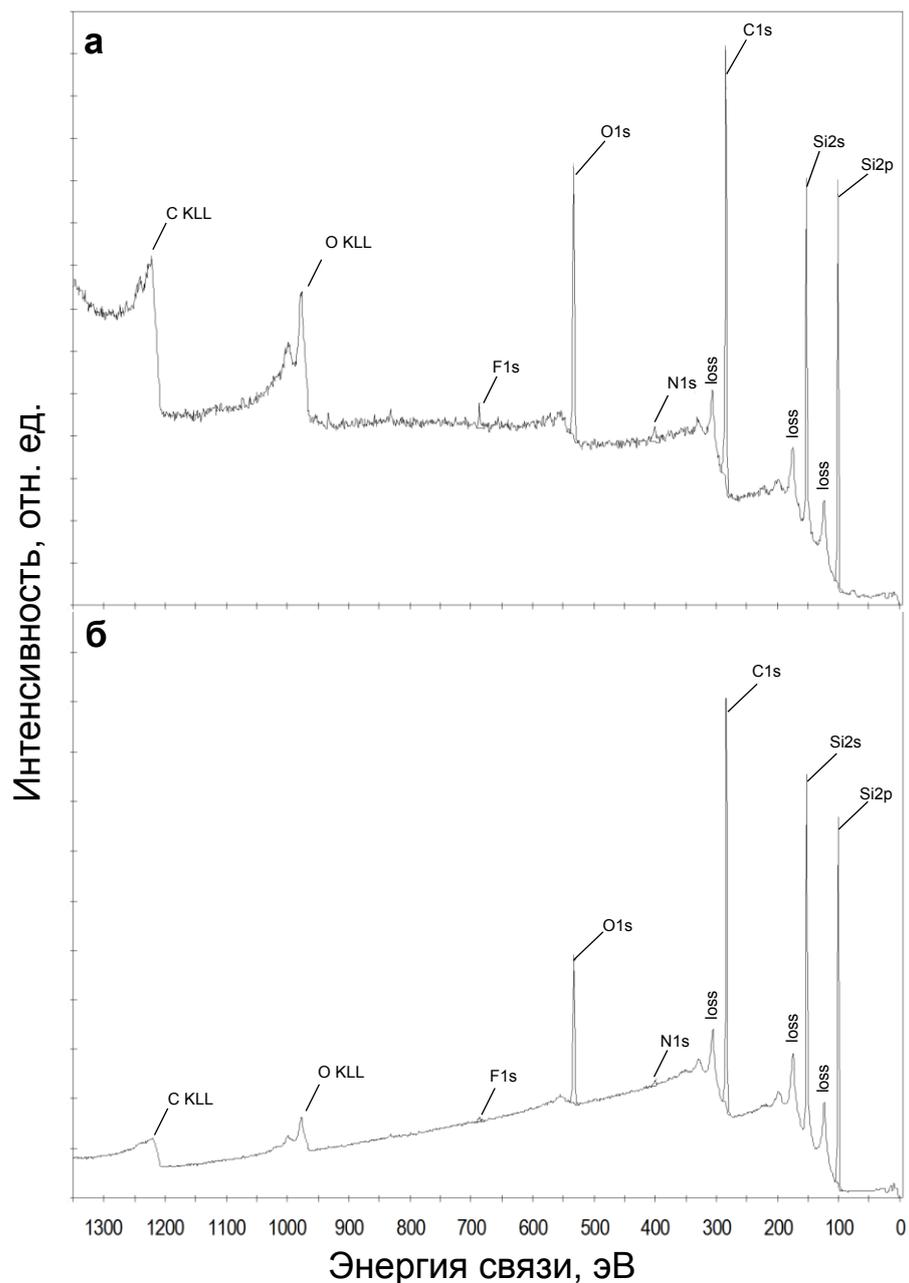


Рисунок 3.13 – РФЭС спектры, (а) – исходной ХМП поверхности SiC, (б) – поверхности SiC после высокотемпературного отжига

Таблица 3.2 – Результаты количественной обработки РФЭС спектров, полученных от исходной поверхности SiC и поверхности после высокотемпературного отжига

Пик	ХМП поверхность				Террасированная поверхность			
	Энергия пика, эВ	ШПВ, эВ	Площадь пика	Доля атомов, %	Энергия пика, эВ	ШПВ, эВ	Площадь пика	Доля атомов, %
Si2p	100.93	2.41	112073.49	37.81	100.94	2.48	987679.65	46.13
C1s	283.29	3.37	157897.55	47.36	283.08	2.53	1096052.70	45.52
O1s	532.36	2.78	99951.89	11.76	532.33	2.82	457231.99	7.45
F1s	686.92	2.81	10983.25	0.95	686.52	1.55	31949.54	0.38
N1s	400.25	3.32	11972.87	2.12	400.24	2.86	21061.59	0.52

### 3.5 Выводы к главе 3

В данной главе представлено описание разработанных технологий подготовки поверхности коммерческих подложек SiC к росту графена, а также результаты исследований поверхности SiC после каждого этапа подготовки. К основным результатам исследований, представленным в Главе 3, можно отнести следующие:

1. Последовательность операций химической очистки, представленная в Таблице 3.1, позволяет очистить поверхность подложек SiC от всех имеющихся загрязнений.

2. Предростовой отжиг поверхности подложки SiC в закрытой танталовой ячейке позволяет формировать на поверхности набор регулярных террас, разделенных между собой ступеньками одинаковой высоты. В интервале температур 1400–1500 °C формируются поверхностная структура с набором регулярных террас, разделенных ступенькой с высотой равной либо  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC либо полной высоте ячейки SiC в направлении [0001].

3. Увеличение угла отклонения поверхности подложки от базисной плоскости приводит к уменьшению ширины террас.

4. Предростовой отжиг поверхности подложки SiC в газовой смеси, содержащей аргон (объемная доля 95%) и водород (объемная доля 5%), также позволяет формировать на поверхности набор регулярных террас. Использование данного отжига при температуре  $1300 \pm 10$  °C и длительности травления - 30 мин позволяет получать узкие террасы  $\sim 200\text{--}300$  нм, разделенными ступенями с высотой, равной  $\frac{1}{2}$  высоты элементарной ячейки SiC. Отжиг при  $1550\text{--}1600$  °C и длительности 1 мин формирует на поверхности террасы шириной  $\sim 2\text{--}3$  мкм, разделенные ступенями высотой 5–7 нм.

5. Исследования методами КРС, ДБЭ и РФЭС подтверждают отсутствие изменения стехиометрии поверхностного слоя подложки SiC в результате предростовой подготовки.

## **Глава 4. Разработка технологии получения графена методом контролируемой сублимации поверхности SiC**

Технология получения любого материала требует тщательного подбора оптимального значения каждого параметра, способного в той или иной мере повлиять на конечный результат. Основными группами параметров, влияющих на качество любого выращиваемого материала или структуры, являются технологические условия получения, а также качество и особенности исходных материалов. Несмотря на кажущуюся простоту идеи роста графена на SiC путем высокотемпературного нагрева подложки, ее реализация требует скрупулезного анализа влияния различных факторов на механизм роста графена.

В разделе 4.1 рассмотрено влияние технологических параметров роста на процесс графитизации поверхности SiC и образования кристаллической структуры графена. Для того чтобы исключить долгий и трудоемкий процесс экспериментального подбора оптимальной комбинации технологических параметров роста, была предпринята попытка теоретической оценки влияния различных технологических параметров на процесс графитизации поверхности SiC. В дальнейшем производилось экспериментальное подтверждение теоретических оценок. Результаты экспериментальных исследований влияния параметров подложки на процесс графитизации поверхности SiC представлены в разделе 4.2. В разделе 4.3 представлено описание исследований однородности выращенных пленок графена по площади образца.

### **4.1 Влияние технологических параметров на процесс графитизации поверхности SiC**

#### **4.1.1 Теоретические оценки влияния технологических параметров на толщину углеродного слоя**

Успешная разработка технологии роста графена на SiC требует определения всех технологических параметров роста, управляя которыми можно получать равномерное покрытие поверхности SiC слоем атомов углерода толщиной 1–2 атомных слоя. Для определения этих параметров воспользуемся знаниями о

процессе сублимации SiC и графитизации его поверхности, представленными в Главе 1. На основе представленных знаний можно осуществить теоретические оценки степени влияния различных технологических параметров на процесс роста графена, а также попытаться сузить области поиска оптимальных значений данных параметров.

Толщина сублимированного слоя SiC в общем виде определяется следующим выражением [101]:

$$S_{TE} = \Omega \cdot \int_0^{\tau} F(t) dt \quad (4.1),$$

где  $\Omega$  – объем молекулы SiC,  $F$  – поток частиц  $\text{Si}_x\text{C}_y$  с поверхности кристалла за время  $\tau$ . Толщину слоя атомов углерода, оставшихся на поверхности SiC в процессе сублимации, можно определить с помощью выражения (1.18). Для определения величины потока частиц при нагреве подложки SiC в установке для роста графена, можно использовать уравнения (1.20) и (1.21), адаптировав их к условиям роста графена согласно следующим особенностям:

1. поскольку рост графена осуществляется без использования шихты SiC, то давление частиц  $P_2$  из уравнения (1.20) будет равно нулю.

2. согласно данным моделирования процесса нагрева ростовой ячейки, представленным в разделе 2.1, температуры крышки ячейки примерно на 5–10 градусов ниже температуры подложки, т.е.  $T_1 \approx T_2$ . Тогда средняя температура зоны роста  $\bar{T} = \sqrt{\bar{T}_1 \cdot \bar{T}_2}$  будет примерно равна температуре кристалла SiC, а соотношение  $\sqrt{\bar{T}_2 / \bar{T}_1}$  примерно равно 1.

3. вместо расстояния  $d$  между шихтой и затравочным кристаллом, которое преодолевают молекулы  $\text{Si}_x\text{C}_y$  в паре, можно взять расстояние от поверхности подложки до крышки ростовой ячейки. В используемой конфигурации ростовой ячейки оно составляет примерно 1.5 мм или  $1.5 \cdot 10^{-3}$  м.

Таким образом, мы получаем формулу для вычисления потока молекул  $\text{Si}_x\text{C}_y$  от поверхности подложки SiC:

$$\bar{F}_{12} \cong \frac{D \cdot P_{Si_xC_y}(T_{SiC})}{d \cdot k \cdot T_{SiC}} \quad (4.2),$$

где  $T_{SiC}$  – температура кристалла SiC,  $D$  – коэффициент диффузии частиц  $Si_xC_y$  через аргоновую среду,  $P_{Si_xC_y}(T_{SiC})$  – суммарное парциальное давление пара, зависящее от температуры кристалла SiC,  $d$  – расстояние от поверхности подложки до крышки ростовой ячейки,  $k$  – постоянная Больцмана.

Величина коэффициента диффузии  $D$  вычисляется по следующей формуле, полученной подстановкой значений  $D_0$ ,  $T_0$ ,  $P_0$  и  $b$ , приведенных в разделе 1.1 в выражение (1.21):

$$D = 3.47 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_{SiC}^{1.8}}{P_{Ar} + P_{Si_xC_y}(T_{SiC})} \quad (4.3),$$

где  $P_{Ar}$  – давление аргона в ростовой камере.

Используя выражения (4.1), (4.2), (4.3) и (1.18), значение объема молекулы SiC  $\Omega = 2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ , а также формулу (1.16), выражающую закон Дальтона, получаем искомое выражение, связывающее толщину углеродной пленки ( $S_{GR}$ ) с технологическими условиями протекания процесса сублимации поверхности SiC в установке роста графена:

$$S_{GR} = 3.36 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T_{SiC}^{0.8}}{P_{Ar} + \sum P_i(T_{SiC})} \cdot \sum P_i(T_{SiC}) \cdot t \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma(T_{SiC})}\right) \quad (4.4)$$

здесь  $T_{SiC}$  – температура кристалла 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. Как видно, толщина слоя зависит от температуры кристалла, давления в зоне роста и времени роста. Ниже будут представлены теоретические оценки условий образования покрытия поверхности SiC атомами углерода толщиной в 1–2 атомных слоя. Согласно литературным данным, толщина одного атомного слоя углерода, он же монослой графена, составляет примерно 0.35 нм [102].

### **Температура роста.**

Основным технологическим параметром, влияющим на процесс сублимации SiC, является температура нагрева кристалла. От температуры

зависят парциальные давления компонент SiC над кристаллом, стехиометричность пара, интенсивность протекающих реакций диссоциации и др. Следовательно, управляя температурой кристалла можно контролировать протекающие на его поверхности процессы диссоциативного испарения.

Как следует из Рисунка 1.6, при температурах  $< 2200$  К количество атомов кремния в паре значительно превышает количество атомов углерода. Следовательно, большая часть атомов углерода, участвовавших в процессе диссоциации, остается на поверхности SiC в виде твердой фазы. Процентное соотношение количества оставшихся на поверхности SiC атомов углерода к общему количеству атомов углерода, участвовавших в процессе диссоциации, можно найти по следующей формуле:

$$\frac{N_c^\#}{N_c} = \left(1 - \frac{1}{\gamma(T)}\right) \cdot 100\% \quad (4.5),$$

где  $N_c$  – общее количество атомов углерода, участвующих в диссоциации,  $N_c^\#$  – количество оставшихся на поверхности SiC атомов углерода.

На Рисунке 4.1 представлена зависимость  $N_c^\#/N_c$  от температуры. Как мы видим, в интервале температур от 1500 до 2250 К количество оставшихся на поверхности атомов углерода превышает 40%. Таким образом, в данном температурном диапазоне процесс графитизации поверхности протекает наиболее интенсивно.

Дать примерную оценку зависимости толщины углеродного слоя от температуры можно по формуле (4.4). На Рисунке 4.2 представлена зависимость толщины слоя от температуры при разных давлениях аргона в камере. Расчеты производились при заданном значении продолжительности процесса графитизации  $t = 1$  с. Анализ графика показывает, что выбор температуры роста графена зависит от выбора давления внутри камеры роста. Использование высоких давлений позволяет использовать более высокие температуры роста. При использовании пониженного давления в камере, температуру роста, согласно теоретическим оценкам, также следует понижать.

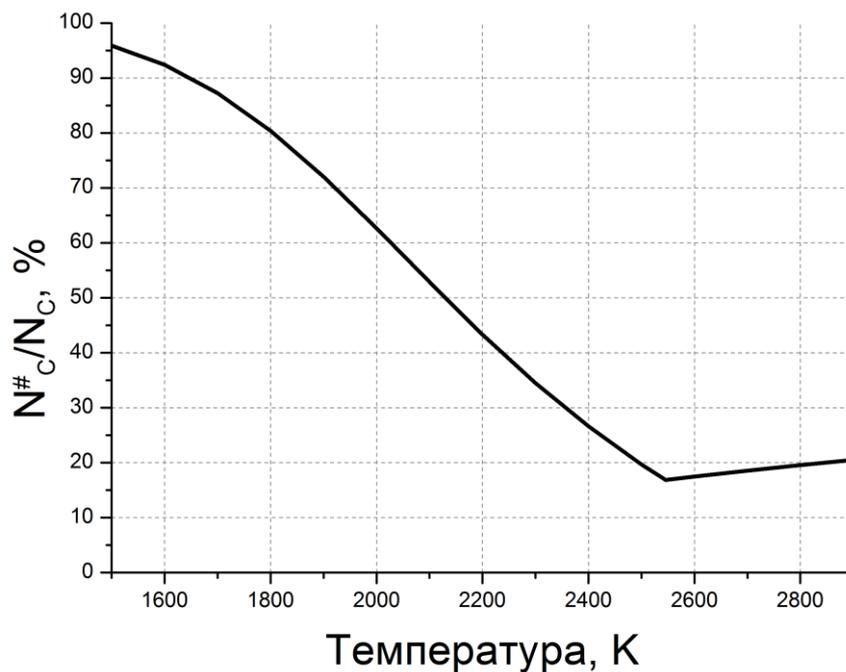


Рисунок 4.1 – Температурная зависимость процентного соотношения количества оставшихся на поверхности SiC атомов углерода к общему числу атомов углерода

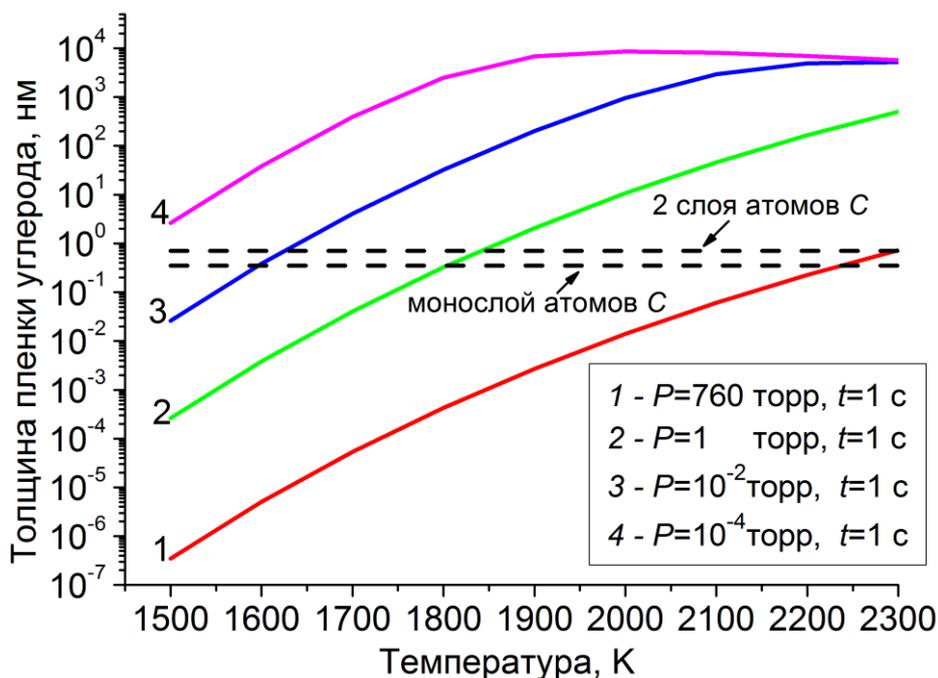


Рисунок 4.2 – Зависимость толщины углеродной пленки от температуры при разных давлениях аргона в камере и продолжительности сублимации  $t = 1$  с.

### **Давление в камере роста.**

Согласно формуле (4.2), величина потока сублимированных частиц от нагретой подложки во внешнюю среду линейно зависит от коэффициента диффузии, который в свою очередь обратно пропорционален давлению газа в камере роста (см. формулу 4.3). Коэффициент диффузии характеризует интенсивность потока компонент диссоциации в газовой фазе сквозь атмосферу заполняющего камеру аргона. Формула (4.3) применима только для тех случаев, когда молекулы газа не вступают в химическое взаимодействие с компонентами пара над SiC. Наиболее используемым в процессах сублимации SiC является инертный газ аргон, который не вступает в химическое взаимодействие ни с молекулами  $Si_xC_y$  ни с какими-либо частями внутренней оснастки ростовой камеры.

Рисунок 4.2 наглядно демонстрирует влияние давления аргона в камере роста на процесс графитизации поверхности SiC. Сильно разреженная атмосфера в камере не препятствует удалению атомов Si и C с поверхности кристалла. В результате образование углеродной пленки толщиной 1–2 атомных слоя происходит при относительно низких температурах ( $<1600$  K). Высокое давление аргона в зоне сублимации наоборот, частично подавляет процесс испарения атомов Si и C. Поскольку интенсивность процесса сублимации SiC зависит как от температуры, так и от давления в камере роста, использование разных комбинаций этих двух параметров может приводить к формированию графеновой пленки одинаковой толщины. С технологической точки зрения гораздо проще осуществлять контроль высоких давлений ( $> 100$  торр) в камере роста путем напуска определенных порций инертного газа. Точный контроль низких давлений ( $<0.1$  торр) наоборот, затруднен влиянием большого количества факторов, таких как изменение скорости откачки насоса со временем эксплуатации, общее натекание вакуумной системы и др.

### **Время роста**

Согласно выражению (4.4), толщина углеродного покрытия поверхности SiC линейно зависит от продолжительности процесса сублимации.

Соответственно, увеличение времени сублимации должно приводить к увеличению толщины углеродной пленки. На Рисунке 4.2 приведены зависимости для продолжительности процесса сублимации равной одной секунде. С технологической точки зрения столь малую величину достаточно трудно контролировать, поскольку погрешность прибора измерения времени, время срабатывания приборов контроля и управления, а также человеческий фактор могут оказывать большое влияние на общую погрешность измерения времени. Наиболее удобное время роста для неавтоматизированной системы составляет более 30 с. Использование атмосферного давления в зоне роста (~ 760 торр) позволяет увеличить продолжительность процесса сублимации. На Рисунке 4.3 представлена оценка зависимости толщины графеновой пленки от времени роста при давлении 760 торр и различных значений температуры. Согласно теоретическим оценкам, в интервале температур 1900–2100 К время образования углеродного слоя толщиной 1 монослой составляет от 20 до 120 секунд, а 2-х слойной пленки углерода – от 50 до 250 секунд. Использование более низких температур значительно увеличивает время образования монослойной углеродной пленки.

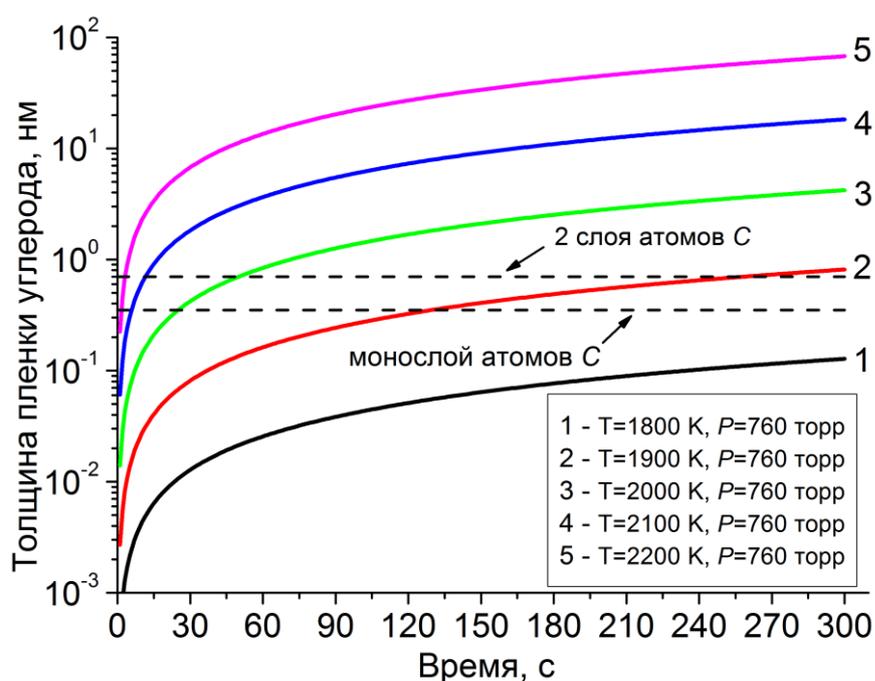


Рисунок 4.3 – Зависимость толщины углеродной пленки от продолжительности процесса сублимации при  $P=760$  торр и разных температурах

## **Скорость нагрева кристалла до температуры роста и скорость его охлаждения.**

Как уже упоминалось выше, процесс диссоциативного испарения SiC начинается при температуре 1500 К. В случае использования температуры роста графена, превышающей температуру начала процесса сублимации SiC, процесс нагрева кристалла до температуры роста будет сопровождаться постепенным накапливанием на поверхности кристалла углерода в твердой фазе. К моменту нагрева образца до необходимой температуры роста, на поверхности SiC уже будет иметься определенное количество атомов углерода. Данное количество будет зависеть от скорости нагрева кристалла. То же самое касается и скорости охлаждения кристалла после роста графена. При температурах роста, превышающих 1500 К, охлаждение образца до данной температуры будет сопровождаться образованием дополнительного количества атомов углерода на поверхности кристалла. Таким образом, скорость нагрева и скорость охлаждения играют важную роль в технологии роста графена на поверхности SiC.

Общая толщина углеродной пленки, образовавшейся на поверхности SiC в процессе сублимации, будет выглядеть так:

$$S_{GR} = S_{GR}^1 + S_{GR}^2 + S_{GR}^3 \quad (4.6),$$

где  $S_{GR}^1$  - толщина углеродного слоя, образовавшегося в процессе нагрева до температуры роста,  $S_{GR}^2$  - толщина слоя, образовавшегося при температуре роста и  $S_{GR}^3$  – толщина слоя, образовавшегося при охлаждении образца.

Скорость нагрева образца определяется как изменение температуры образца за определенный промежуток времени. В общем виде скорость нагрева можно определить как:

$$v_{нагр} = \frac{dT}{dt} \quad (4.7),$$

Тогда толщина слоя SiC ( $S_{TE}$ ), сублимированного в процессе нагрева от  $T_1$  до  $T_2$ , и толщина оставшегося на поверхности слоя углерода  $S_{GR}$  будут определяться следующими общими выражениями:

$$S_{TE} = \frac{\Omega}{v_{нарз}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} F(T) dT \quad (4.8),$$

$$S_{GR} = \frac{\Omega}{v_{нарз}} \cdot \int_{T_1}^{T_2} F(T) \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma(T)}\right) dT \quad (4.9),$$

Поскольку процесс сублимации SiC начинается только при 1500К, то данное значение можно принять за начальную температуру  $T_1$ . Преобразовав формулу 4.4, можно найти зависимость толщины слоя углерода на поверхности SiC, образовавшегося за время нагрева образца до температуры роста, от скорости нагрева:

$$S_{GR}^1 = \frac{3,36 \cdot 10^{-8}}{v_{нарз}} \cdot \int_{1500}^{T_{рост}} \frac{T_{SiC}^{0.8}}{P_{AR} + \sum P_i(T_{SiC})} \cdot \sum P_i(T_{SiC}) \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma(T_{SiC})}\right) dT \quad (4.10)$$

На Рисунке 4.4 представлены зависимости толщины углеродного слоя от скорости нагрева до определенных температур. Как мы видим, использование низких скоростей нагрева приводит к образованию пленки толщиной 1 монослой до того момента, как температура достигнет значения температуры роста. При некотором пороговом значении скорости нагрева формирование монослойной углеродной пленки завершится во время достижения кристаллом SiC температуры  $T_{рост}$ . Использование более высоких скоростей нагрева позволит осуществлять рост графена при фиксированной температуре  $T=T_{рост}$ . Для интервала температур роста 1900–2000 К пороговое значение скорости нагрева лежит в диапазоне от 0.5 до 2.5 К/с. Таким образом, для контролируемого роста графена рекомендуется использование скоростей нагрева, превышающие данные пороговые значения в несколько раз.

Формула 4.8 позволяет определить толщину образования графеновой пленки не только за время нагрева кристалла, но и за время его охлаждения после роста. Соответственно, скорость охлаждения подложки также должна быть выше пороговых значений, чтобы во время охлаждения увеличение общей толщины углеродного слоя не было значительным.

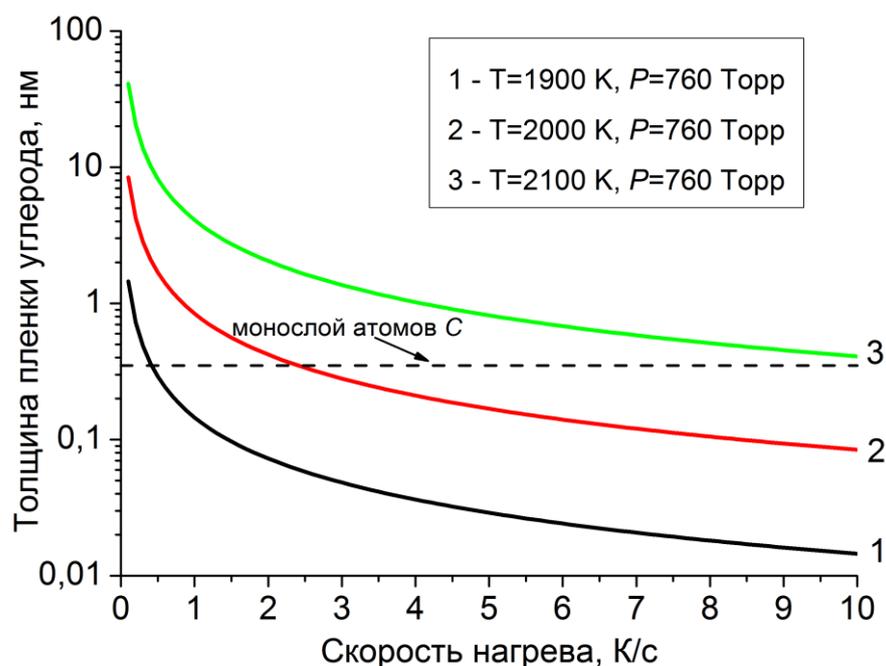


Рисунок 4.4 – Зависимость толщины углеродной пленки от скорости нагрева кристалла при  $P=760$  торр и разных температурах

### Итоги

В результате произведенных теоретических оценок влияния различных технологических параметров на процесс сублимации SiC и образования углеродной пленки, были определены рекомендуемые условия формирования 1–2 слойного покрытия кристалла SiC углеродом:

- Температура роста – 1900–2000 К (1627–1727 °С)
- давление аргона в зоне сублимации ~760 торр
- время роста от 20 до 250 с.
- скорости нагрева и охлаждения кристалла  $> 2.5$  °С/с

Стоит отметить, что теоретические оценки, представленные выше, не учитывают некоторых факторов, которые тоже могут оказывать влияние на процесс образования углеродного слоя и его толщину. К таким факторам можно отнести диффузию атомов кремния из объема кристалла к поверхности, возвращение некоторых молекул пара SiC обратно на поверхность кристалла, различие процессов диссоциации поверхностей (0001) и (000 $\bar{1}$ ), диффузию атомов Si сквозь уже образовавшуюся пленку углерода. Перечисленные факторы

могут вносить корректировки в процесс диссоциативного испарения SiC, приводя к некоторым изменениям условий образования углеродного слоя.

#### **4.1.2 Экспериментальная проверка теоретических оценок**

Определение наличия графена, его толщина, структурное совершенство и однородность осуществлялось с использованием методов АСМ, КЗСМ, КРС, ПЭМ и ДБЭ. Методом АСМ осуществлялось исследование морфологии поверхности образцов после роста графена. КЗСМ использовалась для оценки однородности распределения поверхностного потенциала графеновой пленки. КРС и ДБЭ применялись для определения структурного состава поверхности подложки. ПЭМ применялась для оценки толщины выращенного графена.

Для исследования влияния технологических параметров роста использовались полуизолирующие подложки 4H-SiC с рабочей Si-гранью (кристаллографическая ориентация поверхности (0001)), углом разориентации  $\pm 0.25^\circ$  и обработкой поверхности методом ХМП.

##### **Температура роста**

Опираясь на теоретические оценки, представленные в разделе 4.1.1, для экспериментального исследования влияния температуры роста был выбран расширенный интервал от 1500 до 1900 °С. Данный температурный интервал позволит наблюдать все стадии процесса графитизации поверхности SiC. Для остальных технологических параметров роста были выбраны следующие постоянные значения: давление в камере –  $760 \pm 20$  торр, время роста – 60 с., скорость нагрева образца – 4 °С/с.

Анализ данных, полученных методами АСМ, КЗСМ и КРС, позволяет составить полное представление о процессе графитизации поверхности SiC. Метод АСМ дает представление о рельефе поверхности SiC подложки на разных этапах графитизации. Метод КЗСМ позволяет составлять карты распределения поверхностного потенциала, по которым можно судить о локальной однородности диэлектрических свойств поверхностного слоя образца [103]. Для проведения

измерений методом КЗСМ используется зонд с проводящим покрытием. При сканировании проводящим зондом поверхности образца, между зондом и поверхностью возникает контактная разность потенциалов  $V_{CPD}$ , которая зависит от работы выхода материалов зонда и поверхности образца [104]:

$$V_{CPD} = \frac{\varphi_{tip} - \varphi_{sample}}{-e} \quad (4.11),$$

где  $\varphi_{tip}$  и  $\varphi_{sample}$  – работа выхода для зонда и для образца, а  $e$  – заряд электрона. На зонд, находящийся над поверхностью образца на расстоянии  $z$ , воздействует сила  $F$ :

$$F = -\frac{V^2}{2} \cdot \frac{dC}{dZ} \quad (4.12),$$

где,  $V$  – разность потенциалов между зондом и поверхностью образца,  $C$  – емкость между зондом и поверхностью. Если между зондом и образцом приложить переменное напряжение с амплитудой  $V_{AC}$  и частотой  $\omega$  и постоянное напряжение  $V_{DC}$ , то общее напряжение  $V$  между зондом и образцом будет следующим:

$$V = (V_{CPD} \pm V_{DC}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (4.13)$$

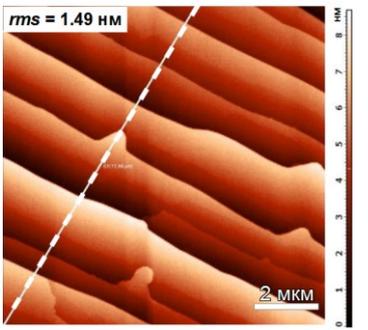
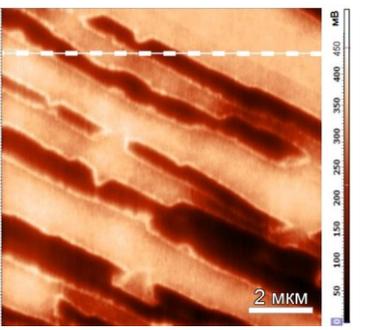
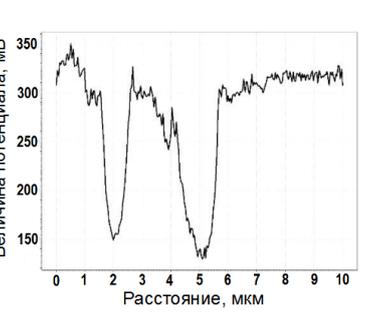
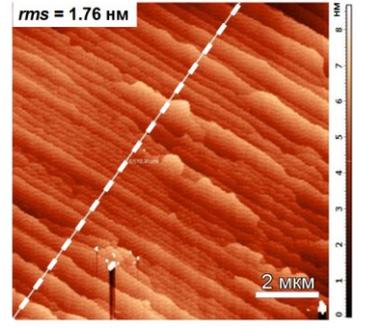
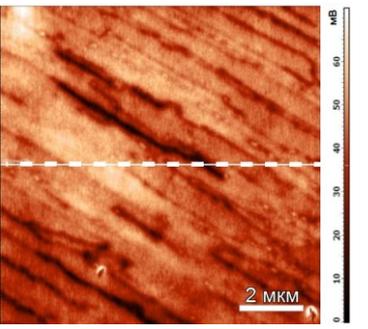
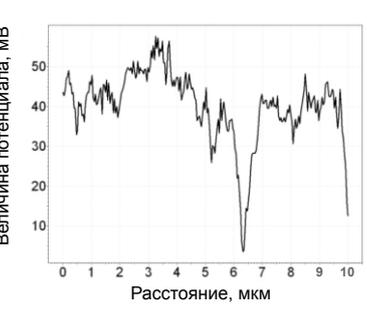
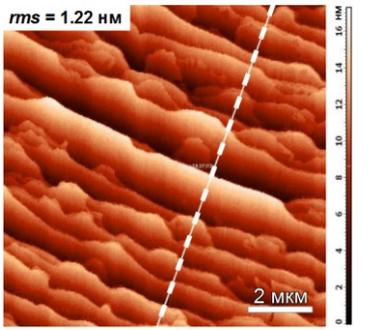
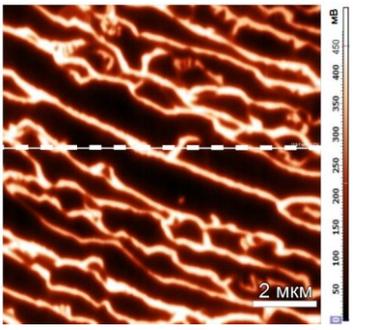
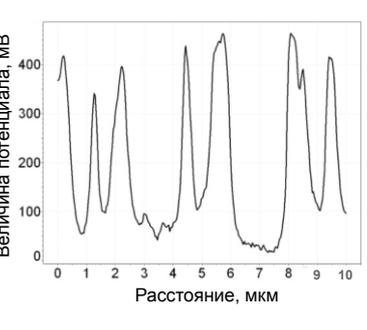
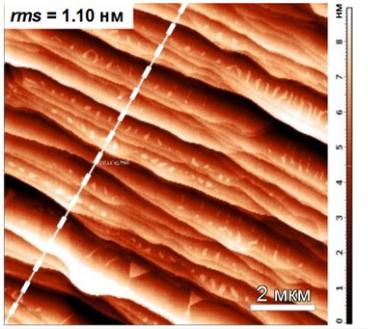
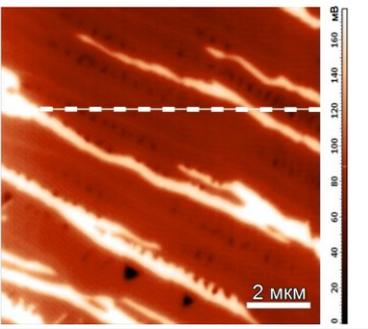
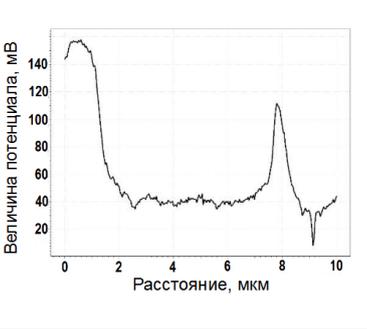
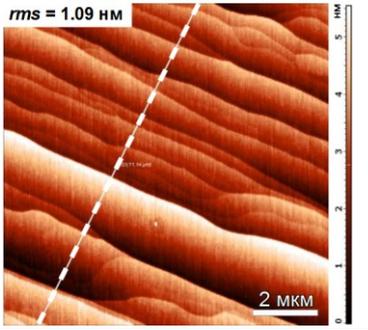
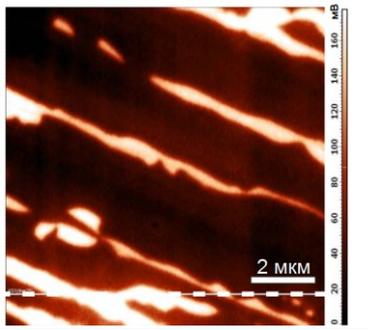
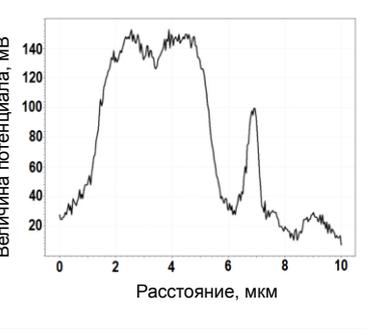
Изменяя величину напряжения  $V_{DC}$ , подаваемого на зонд, можно добиться нулевого значения колебаний напряжения переменного тока на зонде на частоте  $\omega$ . В такой ситуации  $V_{DC} = \pm V_{CPD}$ . Тогда зная работу выхода зонда можно определить работу выхода материала на поверхности образца по формуле (4.11). В процессе сканирования подбор значения  $V_{DC}$  для каждой точки поверхности осуществляется автоматически. Запись данной величины на компьютер позволяет получать локальные карты распределения поверхностного потенциала. Согласно литературным данным, работа выхода для свободного графена составляет  $\sim 4.5$  эВ [105], а электронное сродство для  $4H$ -SiC лежит в диапазоне от 3.08 до 3.47 эВ [106]. Вычисление разности потенциалов между платиновым зондом ( $\varphi_{tip} = 5.3$  эВ) и  $4H$ -SiC по формуле (4.11) дает интервал напряжений от минус 2.22 до минус 1,83 В, а для платинового зонда и графена  $V_{CPD}$  составляет порядка минус 0.8 эВ. Таким образом, участки подложки SiC, не покрытые атомами углерода, будут

иметь более низкий потенциал, и отображаться на карте распределения потенциала более темным цветом.

Данные КРС позволяют судить о кристаллической структуре пленки углерода на каждом этапе графитизации. Измерения проводились в трех точках: в центре и на расстоянии 1 мм от двух противоположных краев образца. Поскольку углеродные линии в спектре КРС могут накладываться на линии SiC, обусловленные процессами второго порядка при рассеянии света от подложки, удобнее анализировать спектры КРС после вычитания мешающего вклада спектра подложки. На Рисунке 4.4 представлены спектры, полученные в результате вычитания спектра подложки 4H-SiC из спектра структуры углеродный слой + SiC.

В Таблице 4.1 представлены данные АСМ и КЗСМ измерений поверхности SiC, характеризующие ее состояние на определенном этапе графитизации. Анализ АСМ карт рельефа поверхности, представленных в Таблице 4.1, показывает, что графитизация ХМП поверхности (Рисунок 3.2б) SiC сопровождается образованием нерегулярных террас с различной шириной террас и высотой ступенек, разделяющих их. Для удобства сравнения разных карт можно использовать параметр  $rms$ , который вычисляется по формуле (3.1). Вычисление производится вдоль штриховой линии, которая проводится перпендикулярно основному направлению террас. Значения  $rms$  представлены на картах рельефа поверхности. Как мы видим, значение средней шероховатости поверхности SiC при разных температурах графитизации находится в узком диапазоне от 1.10 до 1.76 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс сублимации ХМП поверхности SiC подложки во всем температурном диапазоне 1500–1900 °C приводит к образованию определенного рельефа поверхности с нерегулярными террасами и средней шероховатостью на уровне 1–1.5 нм.

Таблица 4.1 – Данные АСМ и КЗСМ исследований поверхности SiC при разной температуре графитизации

$T, ^\circ\text{C}$	Рельеф поверхности (поле $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ )	Потенциал поверхности (поле $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ )	Профиль потенциала вдоль штриховой линии
1500 – 1600			
1600 – 1650			
1650 – 1700			
1700 – 1750			
1750 – 1900			

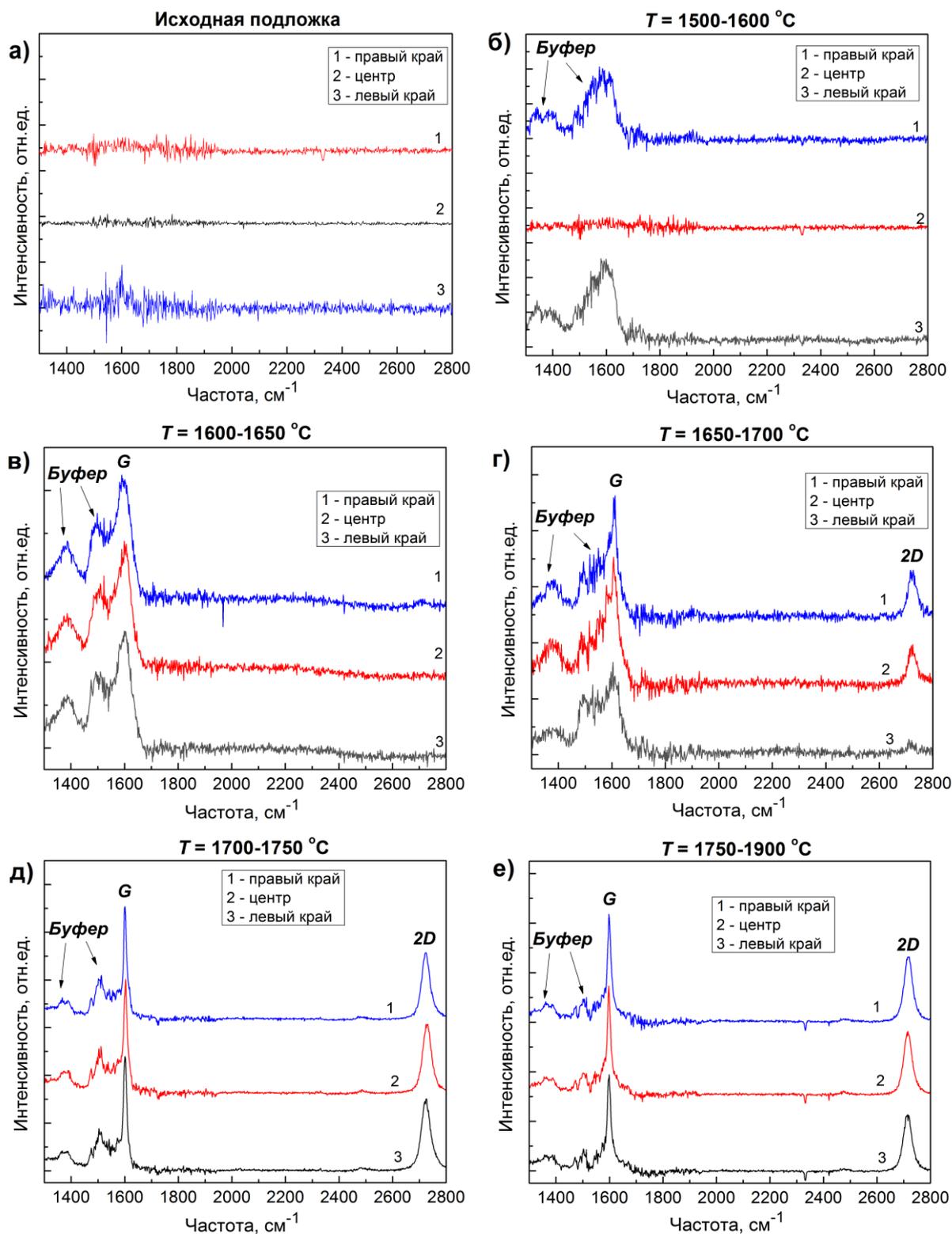


Рисунок 4.5 – КРС спектры поверхности SiC подложки после ее нагрева в различных диапазонах температур. Спектры получены после вычитания фонового сигнала исходной подложки SiC

Представленные в Таблице 4.1 КЗСМ карты распределения поверхностного потенциала позволяют определить зависимость однородности покрытия SiC слоем углерода от температуры роста. Профиль потенциала, полученный вдоль штриховых линий на карте распределения потенциала, позволяет определять разницу величин потенциала между разными участками поверхности. Для удобства анализа карт, минимальное значение потенциала для данной карты принимается за начальную точку отсчета 0 мВ. Данному значению потенциала на карте соответствует черный цвет. Точки с более высоким потенциалом будут иметь более светлый оттенок.

Процесс графитизации SiC можно разделить на несколько этапов, каждый из которых соответствует определенному температурному интервалу. В температурном диапазоне 1500–1600 °С на карте распределения поверхностного потенциала наблюдается чередование светлых и темных полос, которые соответствуют областям с разной величиной потенциала. Разница в величине потенциала составляет 200–300 мВ. Светлые области соответствуют участкам с атомами углерода на поверхности, а темные области – реконструкциям структуры SiC, содержащим атомы Si. Как мы видим, диапазон температур 1500–1600 °С относится к начальному этапу графитизации поверхности и характеризуется неполным покрытием подложки SiC атомами углерода. Спектры КРС (Рисунок 4.5б) в точках 1 и 3 демонстрируют широкие линии в области 1300–1550 см<sup>-1</sup>, а в точке 2 спектр соответствует спектру неграфитизированной подложки SiC.

В температурном диапазоне 1600–1650 °С на карте поверхностного потенциала наблюдается более однородная картина, что означает завершение стадии покрытия поверхности подложки SiC слоем углерода. В трех спектрах КРС (Рисунок 4.5в) по-прежнему присутствуют широкие линии в области 1300–1550 см<sup>-1</sup>, а также широкая линия G, однако отсутствует характерная только для упорядоченной графеновой структуры линия 2D (~ 2700 см<sup>-1</sup>). Данные спектры соответствуют реконструкции поверхности SiC (6√3×6√3)R30° [107]. В литературе подобная структура также называется буферным слоем или нулевым графеновым слоем. Буферный слой, как и графен, полностью состоит из монослоя

атомов углерода и имеет гексагональную кристаллическую решетку, однако порядка 30% атомов углерода данной решетки связано ковалентными связями с поверхностными атомами Si подложки SiC. Из-за этих связей, буферный слой не обладает двумерными квантовыми свойствами, присущими свободному или квазисвободному графену.

Следующий температурный интервал 1650–1700 °С характеризуется началом роста второго слоя атомов углерода. Карта распределения поверхностного потенциала демонстрирует наличие на поверхности узких светлых полос, величина потенциала которых на 350–400 эВ выше, чем потенциал основного покрытия. Положение данных линий совпадает с положением краев террас на АСМ карте рельефа поверхности. Данная картина свидетельствует о том, что процесс диссоциации структуры SiC и образование второго углеродного слоя начинается на краю террасы и продвигается вглубь ее, пока верхний слой террасы полностью не покроется углеродом. Спектры КРС (Рисунок 4.5г) в двух точках образца демонстрируют появление линии  $2D$  ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующих о начальной стадии формирования структуры графена.

При температурах роста 1700–1750 °С на карте распределения поверхностного потенциала наблюдается наличие трех типов областей, которым соответствует разная величина потенциала. Основная часть поверхности ( $\sim 85$ – $90\%$ ) имеет однородное по потенциалу покрытие с величиной потенциала 40–60 мВ. Данная область соответствует первому слою графена, который лежит на буферном слое. Ко второму типу областей (10–15% от общей площади поверхности) относятся светлые продольные полосы, направление которых совпадает с направлением террас на карте рельефа поверхности. Величина потенциала данных полос на 120–140 мВ выше основного потенциала. Согласно литературным данным, такая разность потенциалов соответствует разнице между однослойным и двухслойным графеном [108, 109]. Иными словами, светлые полосы являются областями начала роста третьего монослоя углерода. Третий тип областей – это небольшие темные «пятна» (1–2% от общей площади поверхности), величина потенциала которых ниже, чем потенциал основной

области графенового монослоя. Несмотря на то, что разность потенциалов между основным покрытием монослойного графена и темными областями составляет всего 40–60 мВ, а не 350–400 мВ как на предыдущей карте распределения потенциала, можно с уверенностью сказать, что темные области – это участки буферного слоя, не покрытые монослоем графена. Доказательством данному утверждению служит совпадение расположения темных «пятен» на карте потенциала поверхности с расположением светлых «островков» на карте рельефа поверхности. Светлые «островки» располагаются на поверхности террас и разница по высоте между поверхностью террасы и поверхностью «островка» составляет примерно 0.5–1 нм. Таким образом, данный «островок» представляет собой участок буферного слоя, структура SiC под которым не подверглась диссоциации. Вокруг «островка» произошло уменьшение толщины материала за счет диссоциации нескольких атомных слоев SiC с образованием графенового слоя. Большое расхождение значений разности потенциалов между темными «пятнами» буферного слоя и основным потенциалом графена объясняется разрешением сканирования микроскопа и малыми размерами участков буферного слоя. При малых размерах областей с низким потенциалом большое влияние на общий потенциал в конкретной точке оказывает близкое соседство областей с более высоким потенциалом. Спектры КРС (Рисунок 4.5д), полученные с поверхности подложки после нагрева до температуры 1700–1750 °С, кроме линий от буферного слоя содержат узкие и интенсивные *G* и *2D* линии, которые свидетельствуют о формировании кристаллической структуры высококачественного графена.

Температурный диапазон 1750–1900 °С характеризуется формированием более однородной по потенциалу поверхности SiC и отсутствием участков буферного слоя. На карте присутствует только области однослойного графена и области двухслойного графена. Монослойный графен занимает порядка 80–85% общей площади поверхности, а двухслойный графен – 15–20%. Спектры КРС (Рисунок 4.5д) для данного интервала температур практически полностью совпадают со спектрами КРС для предыдущего температурного интервала.

Стоит отметить, что, несмотря на более высокую температуру роста, не происходит значительного увеличения толщины общей углеродной пленки на поверхности SiC. Данное явление объясняется замедлением процесса диссоциации SiC из-за наличия на поверхности монослоя графена, который значительно затрудняет процесс испарения с поверхности компонент  $Si_xC_y$ . Согласно работе [110] испарение кремния из под графена может быть осуществлено только следующими путями:

- в местах неполного покрытия поверхности SiC графеном,
- в местах наличия дефектов в кристаллической решетке графена
- через границы графеновых кристаллитов на краях террас.

Когда поверхность SiC полностью покрыта буферным слоем и монослоем графена, наиболее легким путем «к свободе» для атома Si является ступенька между двумя атомно-гладкими террасами. В данных местах соединяются два графеновых кристаллита, которые лежат на соседних террасах. Граница между кристаллитами может характеризоваться повышенной плотностью структурных дефектов, которая, по-видимому, зависит от условий роста и от высоты ступени между террасами. В местах наибольшего скопления структурных дефектов наблюдается рост второго графенового слоя. В случае формирования однородного монослойного графенового покрытия с низкой плотностью структурных дефектов, рост второго слоя графена практически останавливается. Для проверки данной теории был проведен повторный рост графена на образце с монослойным графеновым покрытием поверхности SiC. Для сравнения результатов была выбрана область графена на поверхности исходного образца с процентом включений двухслойного графена  $\sim 1-2\%$ . После повторного роста при температуре  $1750 \pm 10$  °C и длительности роста – 3 мин., процент двухслойного графена вырос до величины 20–25%. При этом, не произошло увеличения толщины графена в 2 раза, то есть до 3 слоев + буферный слой. На Рисунке 4.6 представлены данные КЗСМ измерений поверхности графена после первого и после повторного роста. На Рисунке 4.7 представлены массивы спектров КРС после вычитания сигнала подложки SiC для исходной пленки

графена и пленки графена после повторного отжига. Измерения КРС производились в той же области, что и измерения КЗСМ. Форма спектров подтверждает монослойный характер графена до и после повторного роста.

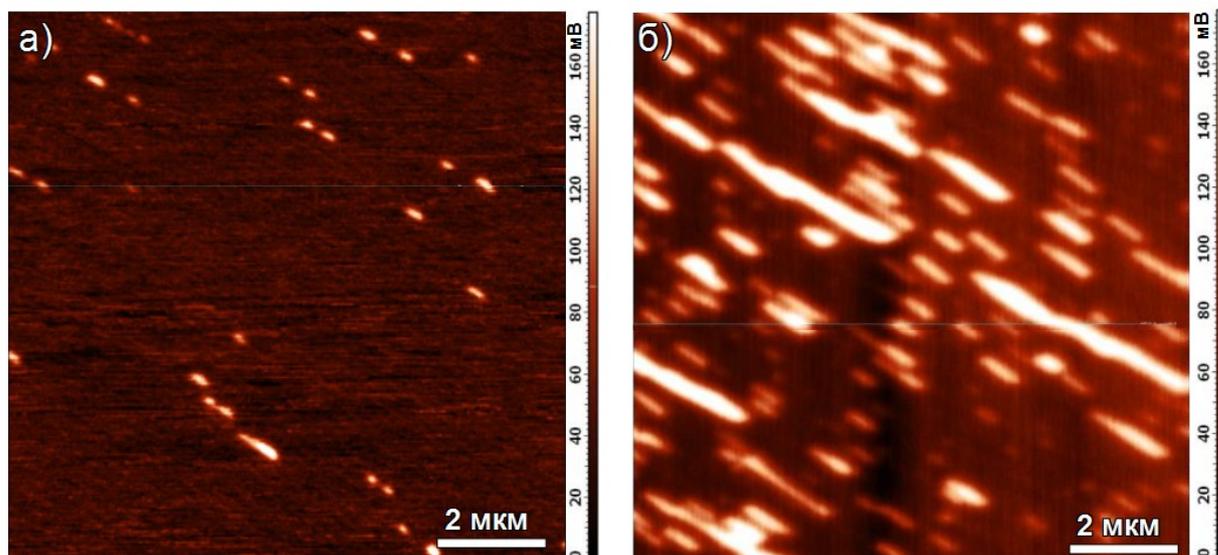


Рисунок 4.6 – КЗСМ карты распределения поверхностного потенциала (а) – после первого роста графена, (б) после повторного роста графена

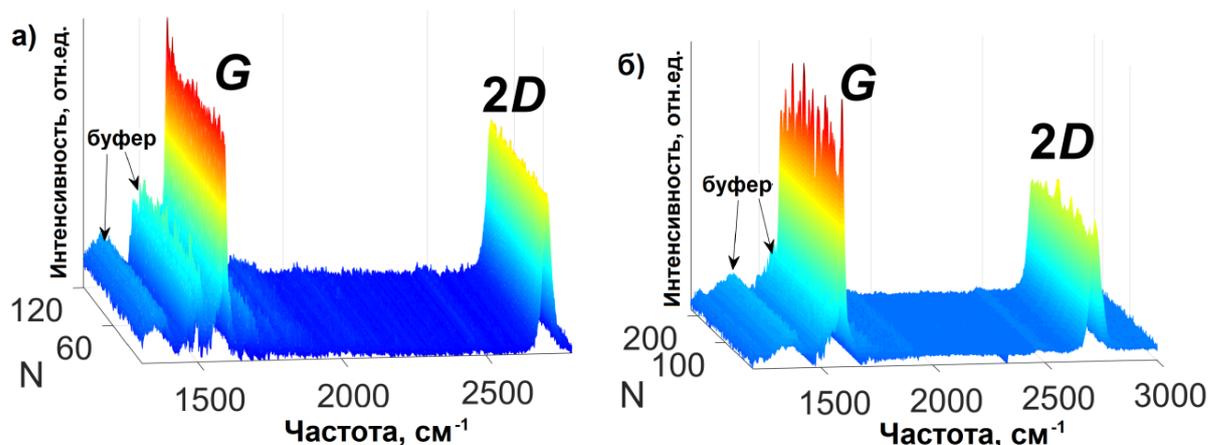
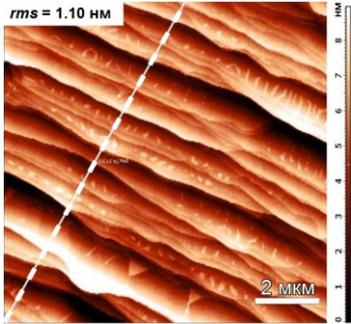
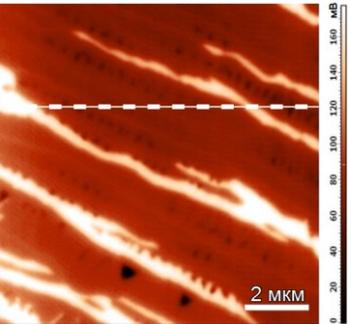
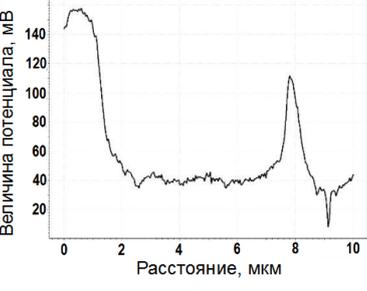
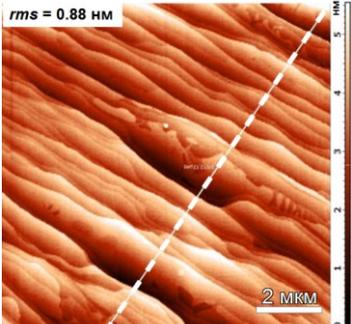
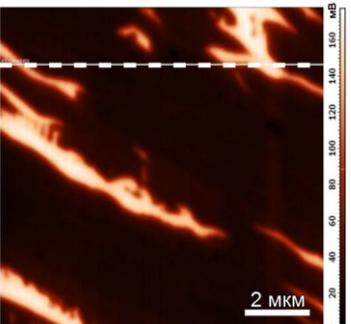
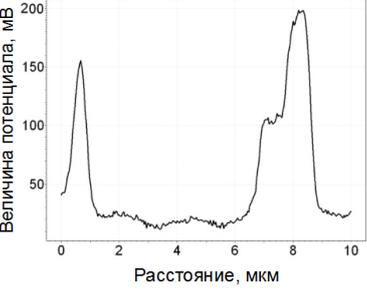
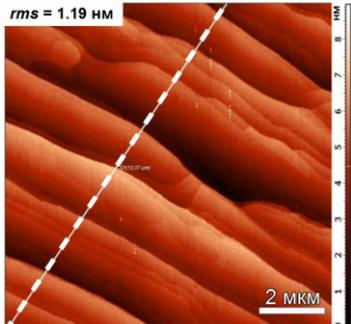
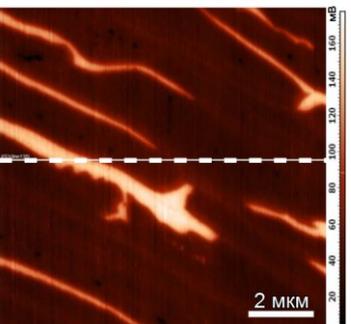
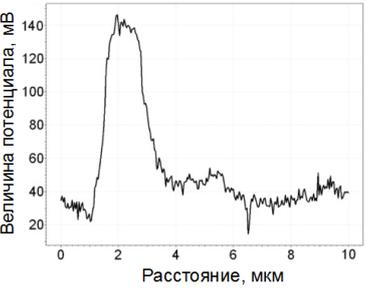
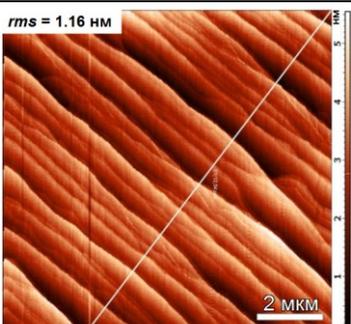
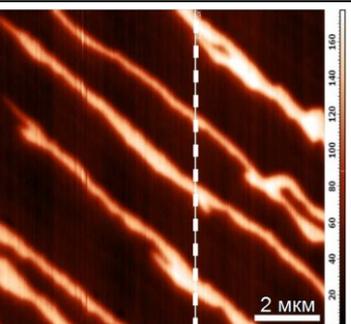
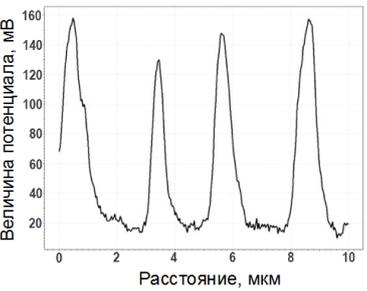


Рисунок 4.7 – Массивы КРС спектров после вычитания фонового сигнала подложки SiC, (а) – после первого роста графена, (б) после повторного роста графена

## Время роста

Для исследования влияния времени роста на качество и однородность графеновой пленки были выбраны следующие условия роста: температура роста  $1750 \pm 10$  °С, давление в камере –  $760 \pm 20$  торр, скорость нагрева образца –  $4$  °С/с. Исследуемый диапазон значений времени роста составлял от 1 до 10 минут. В Таблице 4.2 представлены данные АСМ и КЗСМ измерений поверхности SiC, характеризующие ее состояние после определенного времени роста графена. Как уже было описано выше, в данном температурном диапазоне при времени роста 1 мин (60 с.) наблюдается неполное покрытие монослоем графена поверхности SiC. Наблюдаются также небольшие участки буферного слоя и небольшое количество областей двухслойного графена. Увеличение времени роста до 2 минут приводит к полному покрытию участков буферного слоя монослоем графена. При этом процент покрытия двухслойным графеном остается примерно таким же (10–15%). Время роста 5 минут не приводит к каким-либо заметным изменениям рельефа поверхности или распределению поверхностного потенциала. При увеличении продолжительности роста до 10 минут наблюдается незначительное увеличение процента двухслойного покрытия. Таким образом, можно сделать вывод, что для получения однородного монослойного покрытия графеном желательно использовать время роста от 2 до 5 мин.

Таблица 4.2 – Данные АСМ и КЗСМ исследований поверхности SiC при разном времени роста графена

Время, мин.	Рельеф поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Потенциал поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Профиль потенциала вдоль штриховой линии
1			
2			
5			
10			

## Среда роста

Как уже отмечалось в разделе 4.1, с технологической точки зрения рост в аргоне имеет значительные преимущества перед ростом в высоком вакууме. Напуск определенной порции аргона в камеру при помощи регулятора расхода газа (РРГ) позволяет получить требуемое давление в камере во время роста графена. Необходимо учесть только тепловое расширение газа в камере в процессе нагрева внутренней оснастки. При использовании нагрева ростовой ячейки с подложкой в высоком вакууме, значительное влияние на уровень вакуума и процесс сублимацию компонент  $\text{Si}_x\text{C}_y$  с поверхности подложки оказывает интенсивная дегазация графитовых деталей и теплоизоляции в результате их нагрева. Также на уровень вакуума в значительной степени влияют рабочие параметры насосов и общий уровень натекания вакуумной установки, которые могут со временем ухудшаться. Таким образом, точный контроль уровня вакуума в камере является более сложным технологическим процессом, чем контроль давления аргона.

В рамках разработки технологии контролируемого роста монослоев графена на поверхности SiC осуществлялись исследования процесса графитизации поверхности SiC как в аргоне с давлением порядка  $760 \pm 20$  торр, так и в вакууме с остаточным давлением  $\sim 10^{-6}$  торр. Ниже будут приведено сравнение данных исследований графеновых пленок с наилучшим структурным совершенством, полученных в вакууме и в среде аргона. Для роста графена в вакууме использовался температурный диапазон 1400–1650 °С, а рост в аргоне происходил с использованием диапазона температур 1750–1800 °С. Сравнение результатов роста осуществлялось по данным АСМ, КРС и ДБЭ. На Рисунке 4.8 представлены типичные АСМ карты рельефа поверхности SiC подложек после роста графена при разном давлении. После роста в высоком вакууме (Рисунок 4.8а) на поверхности подложки наблюдается образование множества мелких террас с неровными краями. Рост в аргоне приводит к образованию террас с более гладким краем (Рисунок 4.8б).

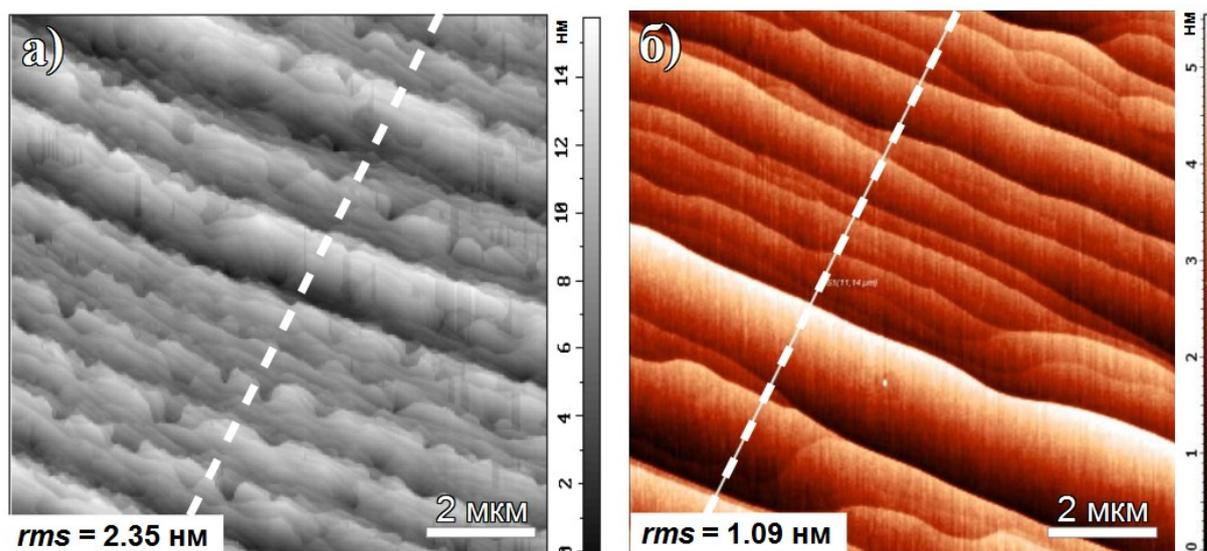


Рисунок 4.8 – АСМ карта рельефа поверхности подложки SiC (область сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ ) после роста графена (а) – в вакууме, (б) – в аргоне

Карты КРС спектров, полученные путем сканирования поверхности образца площадью  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  и шагом  $1 \text{ мкм}$  наглядно демонстрируют разницу в однородности графена, выращенного в разных средах (Рисунок 4.9). При росте графена в высоком вакууме в массиве спектров КРС наблюдается присутствие линии  $D$ , что указывает на наличие дефектов в кристаллической решетке графена, а также значительный разброс по интенсивности и полуширине графеновых линий  $G$  и  $2D$  (Рисунок 4.9а), что свидетельствует о плохой однородности выращенной пленки. Рост в аргоне позволяет получать гораздо более однородные и качественные графеновые пленки, на что указывает незначительный разброс интенсивности и полуширины линий  $G$  и  $2D$ , и отсутствие линии  $D$  в спектрах соответствующих образцов (Рисунок 4.9б). Таким образом, спектры КРС демонстрируют наглядные преимущества технологии роста в аргоне, по сравнению с ростом в высоком вакууме. Подробные исследования структурных свойств пленок графена, выращенных в вакууме опубликованы в работах [А4] и [А5], а пленок графена, выращенных в аргоне – в работе [А6, А7].

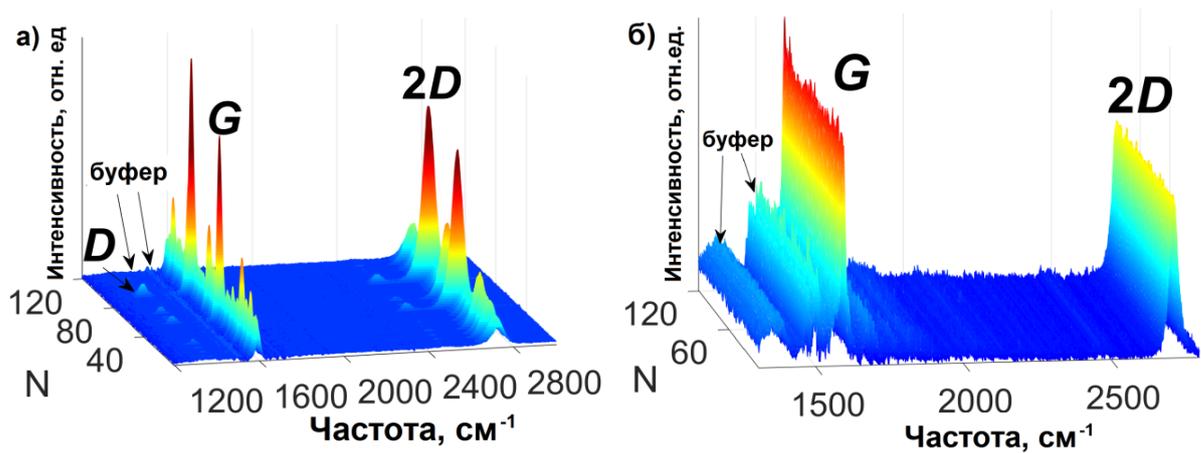


Рисунок 4.9 – Массивы КРС спектров, полученные с поверхности подложки SiC после роста графена (а) – в вакууме, (б) – в аргоне. Спектры получены после вычитания фонового сигнала исходной подложки SiC

Метод ДБЭ также использовался для сравнения кристаллической структуры пленок графена, выращенных в вакууме и в аргоне. На Рисунке 4.10 представлены ДБЭ электронограммы с регистрацией в азимутах  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}100]$ . Для первого азимута угол падения первичного электронного пучка составляет  $2-3^\circ$ , а для второго  $\sim 1^\circ$ . Угол падения пучка  $> 2^\circ$  позволяет регистрировать как структуру графена, так и структуру буферного слоя. Скользящий угол падения пучка  $\sim 1^\circ$  позволяет исследовать только структуру верхнего графенового слоя. В азимуте съемки  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  электронограммы состоят из стержнеобразных рефлексов, отвечающих отражениям графена (11), и рефлексов, отвечающих отражениям SiC (10) с сателлитами от буферного слоя. Рефлексы Gr (11) на электронограмме от поверхности графена, выращенного в аргоне (Рисунок 4.10б), имеют постоянную интенсивность по высоте стержня, а также более яркий контраст на общем фоне, по сравнению с рефлексами на электронограмме от графена, выращенного в вакууме (Рисунок 4.10а). В азимуте съемки  $[\bar{1}100]$  на электронограммах наблюдаются контрастные стержнеобразные рефлексы, отвечающие отражениям Gr (10), и сверхструктурные рефлексы, отвечающие отражениям Gr ( $\frac{1}{2}0$ ). Отражения от буферного слоя на электронограммах в пределах нулевой зоны Лауэ отсутствуют. Для образца, выращенного в аргоне, наблюдается заметное

усиление резкости основных графеновых рефлексов ( $10$ ) в азимуте  $[\bar{1}100]$ , по отношению к образцу, выращенному в вакууме. Данный факт свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре графена, выращенного в аргоне. Подробные результаты ДБЭ исследований графена, выращенного в вакууме и в аргоне, опубликованы в работе [А8].

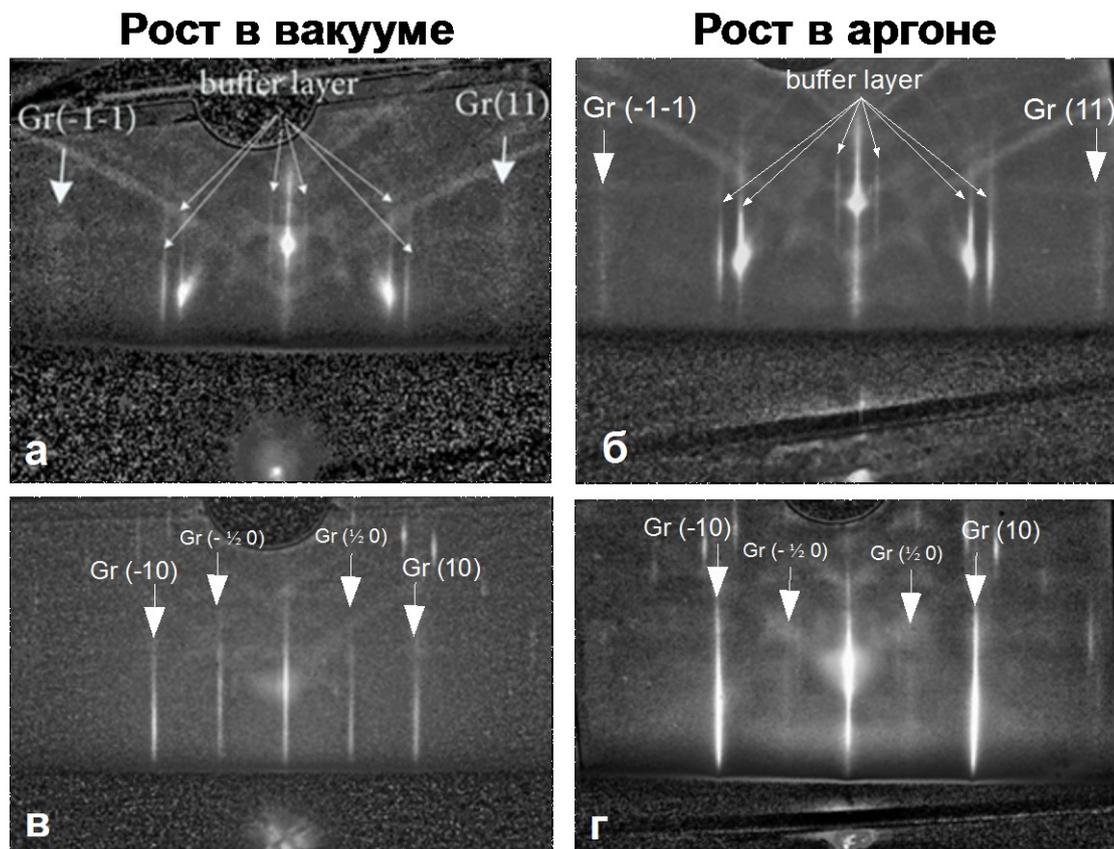


Рисунок 4.10 – ДБЭ Электронограммы от поверхности SiC после роста графена в разных средах, (а, б) – в азимуте  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ , (в, г) – в азимуте  $[\bar{1}100]$

### Скорость нагрева и охлаждения образца.

Исследования влияния скорости нагрева образцов осуществлялись в интервале скоростей от 1.5 до 5.5 °C/мин. Остальные технологические параметры имели следующие значения: температура роста  $1750 \pm 10$  °C, давление в камере –  $760 \pm 20$  торр, продолжительность роста – 5 мин.

В Таблице 4.3 представлены КЗСМ и КРС данные пленок, выращенных при разных скоростях нагрева образца. Анализ спектров КРС, снятых в трех точках

каждого образца, подтверждает формирование графена на поверхности образцов, выращенных при разных скоростях нагрева. Во всех спектрах присутствуют узкие интенсивные  $G$  и  $2D$  линии, характерные для графена. Следует отметить различия в интенсивности и ШПВ линий  $2D$  в спектрах образца, выращенного при скорости нагрева  $1.5^\circ\text{C}/\text{с}$ . Разброс данных параметров свидетельствует о неоднородности графена по структурному совершенству. У остальных образцов интенсивность и ШПВ трех линий  $G$  и  $2D$  примерно совпадают, что свидетельствует о лучшей однородности графена.

Для более точного определения однородности выращенной пленки использовались данные КЗСМ. Анализ карт распределения поверхностного потенциала, полученных при помощи КЗСМ, демонстрирует зависимость однородности поверхностного потенциала от скорости нагрева образца. При низкой скорости нагрева ( $1.5^\circ\text{C}/\text{с}$ ) на общем фоне потенциала определенной величины наблюдаются небольшие «островки» черного цвета с пониженным потенциалом, а также продольные области белого цвета с более высоким потенциалом. Как уже отмечалось ранее, черные «островки» относятся к непокрытому графеном буферному слою, а светлые области – к двухслойному графену. Увеличение скорости нагрева до  $2.8^\circ\text{C}/\text{с}$  приводит к образованию более однородной по потенциалу пленки графена: черные области практически отсутствуют, а продольные светлые области становятся тоньше. Использование скорости нагрева  $4.2^\circ\text{C}/\text{с}$  позволяет получить наиболее однородную по потенциалу поверхность. При таких условиях общая площадь двухслойного графена (светлые области) составляет не более 10–15% от всей площади сканируемой поверхности. Увеличение скорости нагрева образца до  $5.5^\circ\text{C}/\text{с}$  приводит к увеличению площади двухслойного графена на 20–30%.

Анализ результатов измерений образцов, выращенных с использованием разных скоростей нагрева, позволяет сделать несколько выводов:

1. при низких скоростях нагрева наиболее отчетливо проявляется локальная неоднородность протекания процесса диссоциации поверхности  $\text{SiC}$ .

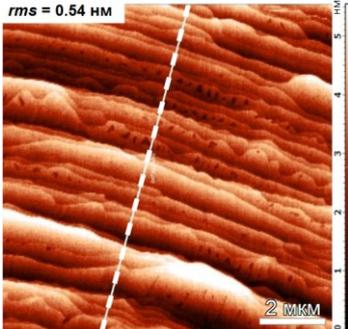
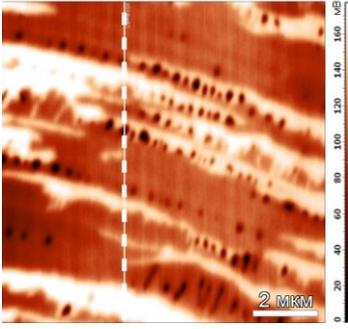
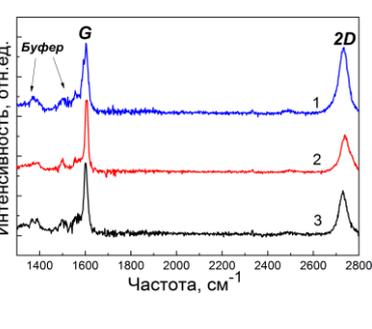
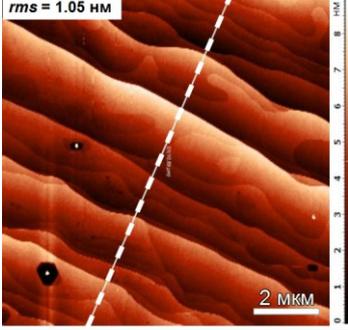
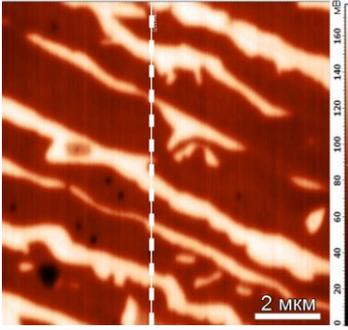
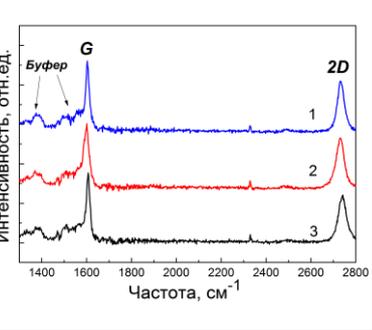
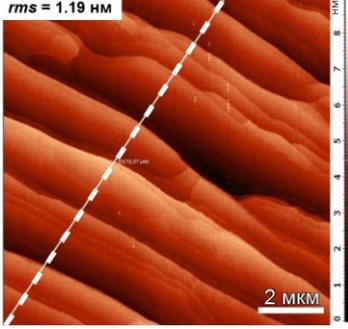
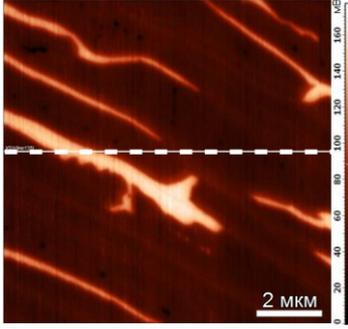
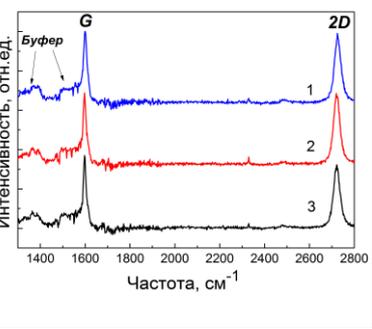
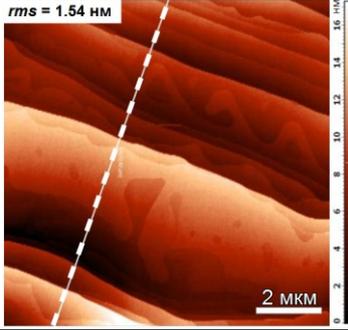
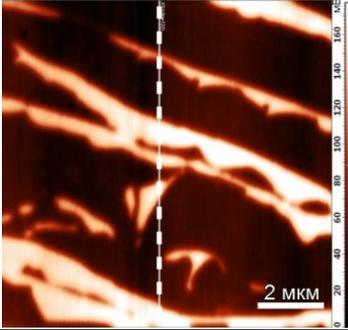
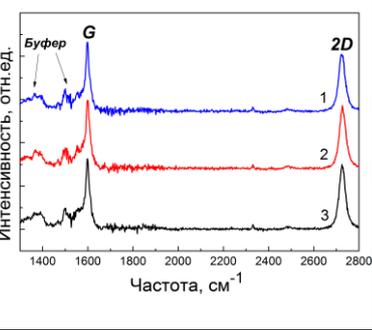
2. большие скорости нагрева образца приводят к чрезмерной интенсивности испарения компонент SiC с поверхности кристалла и быстрому образованию второго слоя графена в определенных областях.

3. Наиболее благоприятным для формирования однородного монослойного графенового покрытия подложки является интервал скоростей нагрева образца от 3.5 до 4.5 °C/с. При данных значениях достигается определенный баланс между скоростью испарения молекул  $Si_xC_y$  и скоростью диффузии атомов C и Si по поверхности подложки.

Подробные результаты исследований влияния скорости нагрева образца на однородность выращиваемого графена опубликованы в работе [A9].

Как уже было сказано в главе 2, охлаждение ростовой ячейки с образцом после отключения нагрева осуществляется за счет естественных физических процессов теплопередачи без каких-либо специальных манипуляций внутри установки. Средняя скорость охлаждения ячейки составляет 2.3 °C/с. Поэтому, к сожалению, в данной технологической установке нет возможности провести исследования влияния скорости охлаждения образца на толщину графенового покрытия подложки. Однако, основываясь на установленном выше факте, что после формирования однородного монослойного графенового покрытия поверхности SiC скорость роста толщины значительно замедляется, можно сделать вывод, что охлаждение образца со средней скоростью  $> 2$  °C/с не должно оказывать существенного влияния на конечную толщину графеновой пленки.

Таблица 4.3 – Данные КЗСМ и КРС исследований подложек SiC после процесса графитизации поверхности при разной скорости нагрева образца

Скорость нагрева, °C/c	Рельеф поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Потенциал поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Спектры КРС
1.5			
2.8			
4.2			
5.5			

## Итоги

Согласно экспериментальным данным, для образования на поверхности SiC монослойного углеродного покрытия с кристаллической структурой графена требуется формирование двух углеродных слоев, один из которых образует буферный слой, а второй формирует непосредственно слой графена. В Таблице 4.4 представлены экспериментально установленные оптимальные значения технологических параметров получения однородной структуры буферный слой + графен. Также в таблице приведены рекомендации по технологическим параметрам получения 2-х слойной углеродной пленки, полученные при помощи теоретических расчетов. Сравнение данных показывает, что полученные в результате экспериментальных исследований результаты имеют достаточно близкое сходство с теоретическими оценками, рассчитанными с использованием исходных данных и формул из различных литературных источников. Подобное сходство, во-первых, подтверждает адекватность выбора исходных данных для теоретических расчетов и правильность их адаптации под новые условия роста, а во-вторых, оптимальность выбранного набора технологических параметров.

Таблица 4.4 – Экспериментальные и расчетные данные оптимальных технологических условий получения углеродных пленок толщиной 1–2 атомных слоя углерода

Технологический параметр	Эксп. данные	Теор. данные
температура роста, °C	1750±10	1627 – 1727
время роста, мин	2 – 5	0.5 – 4
среда роста (давление)	аргон (760±20 торр)	аргон (760 торр)
скорость нагрева образца, °C/с	3.5–4.5	> 2.5

## **4.2 Влияние параметров подложки SiC на процесс графитизации ее поверхности**

В разделе 2.2 было представлено описание критериев выбора подложек SiC для разработки технологии роста графена методом сублимации. Предпочтение было отдано монокристаллическим высокоомным подложкам SiC с ХМП обработкой рабочей грани. В данном разделе будет представлено описание влияния конкретных параметров данных подложек на качество и однородность выращиваемого графена. Среди них: кристаллографическая ориентация поверхности рабочей грани подложки, на которой будет осуществляться рост графена, морфология поверхности подложки, которая формируется предростовым отжигом при разных режимах роста, а также политип подложки.

### **Кристаллографическая ориентация рабочей грани подложки.**

Как уже упоминалось в предыдущих главах, большинство современных коммерческих пластин SiC изготавливается с кристаллографической ориентацией плоскости одной из граней (0001) и, соответственно, с ориентацией противоположной грани (000 $\bar{1}$ ). Поскольку в кристаллической решетке SiC поверхность (0001) завершается атомами кремния, то такую грань в литературе так же называют Si-гранью. Противоположную грань, завершающуюся атомами углерода, называют C-гранью. Несмотря на то, что данные грани являются сторонами одной подложки, их использование в различных технологических процессах при одинаковых условиях может приводить к различным результатам. Например, при росте эпитаксиальных слоев SiC, использование полярных граней приводит к разному уровню легирования слоя [111, 112]. Анизотропия легирования является следствием различных адсорбционных свойств двух граней. Причиной такому эффекту является то, что химические связи в поверхностном слое регибридируются, из-за чего существенными становятся индивидуальные свойства химического элемента, атомы которого находятся на поверхности [113]. Эта особенность приводит к отличиям в характере полярных граней.

Исследования влияния грани подложки на процесс графитизации ее поверхности также показали значительную анизотропию скорости графитизации

поверхности в двух случаях. В то время как для покрытия поверхности Si-границы буферным слоем и монослоем графена требуется температура 1750 °C и продолжительность роста 2–5 минут, полное покрытие поверхности C-границы углеродной пленкой наблюдается уже при температурах 1400–1500 °C и тех же временах роста. Подробное исследование пленок, выращенных на полярных гранях подложки, осуществлялось методами АСМ и ПЭМ. На Рисунке 4.11 представлены типичные АСМ карты поверхности подложки после роста графена при условиях, указанных в таблице 4.4 с использованием C-границы (Рисунок 4.11а) и Si-границы (Рисунок 4.11б) одной и той же подложки SiC. В первом случае формируется неоднородная поверхность со слабо различимым набором широких террас и большим количеством светлых узких полос, которые являются «складками» многослойного графитового листа, покрывающего поверхность подложки. На рисунке 4.12а, полученного при помощи ПЭМ, продемонстрирован торец подложки SiC после процесса графитизации C-границы. На снимке отчетливо видна структура образовавшегося слоя: на поверхности SiC располагается одиночный графеновый слой, который покрыт толстым слоем мультиграфена, состоящего из 12 упорядоченных слоев. Разница между графеном и мультиграфеном заключается в различном межплоскостном расстоянии между отдельными слоями. При этом графен представляет собой сплошную плоскую однородную структуру, покрывающую поверхность подложки, в то время как слой мультиграфена отделяется от графена в некоторых местах, образуя складки.

В случае использования Si-границы подложки для роста графена, морфология поверхности и толщина углеродного слоя значительно отличаются от результата графитизации C-границы. Морфология, как уже отмечалось в предыдущем разделе, представляет собой набор террас, покрытых буферным слоем и слоем графена толщиной 1–2 монослоя. На Рисунке 4.12б представлено ПЭМ изображение торца образца, подтверждающее наличие двух моноатомных слоев углерода.

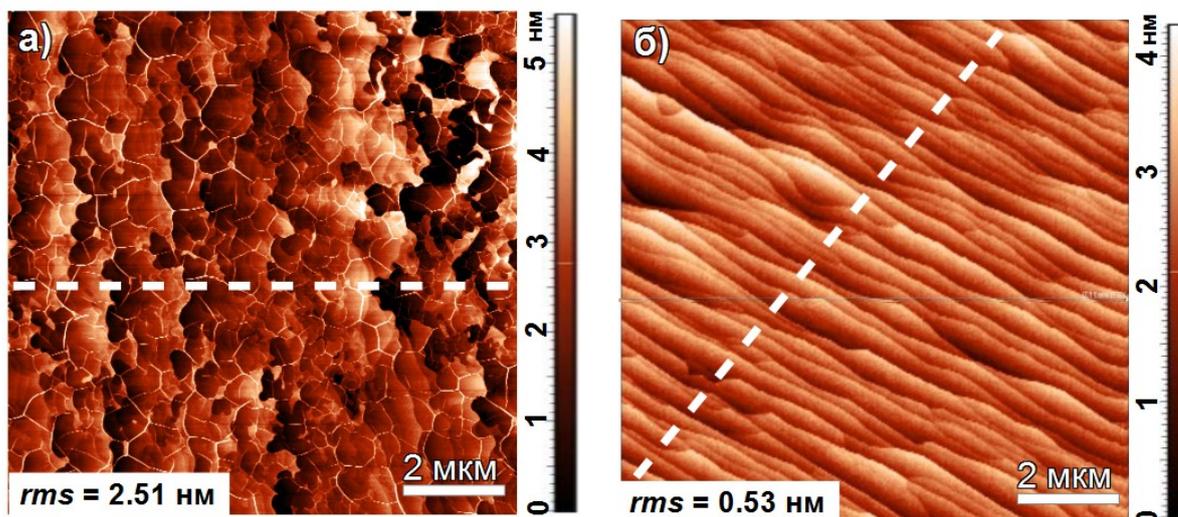


Рисунок 4.11 – АСМ карта рельефа поверхности подложки SiC (область сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ ) после роста графена (а) – на C-границе, (б) на Si-границе

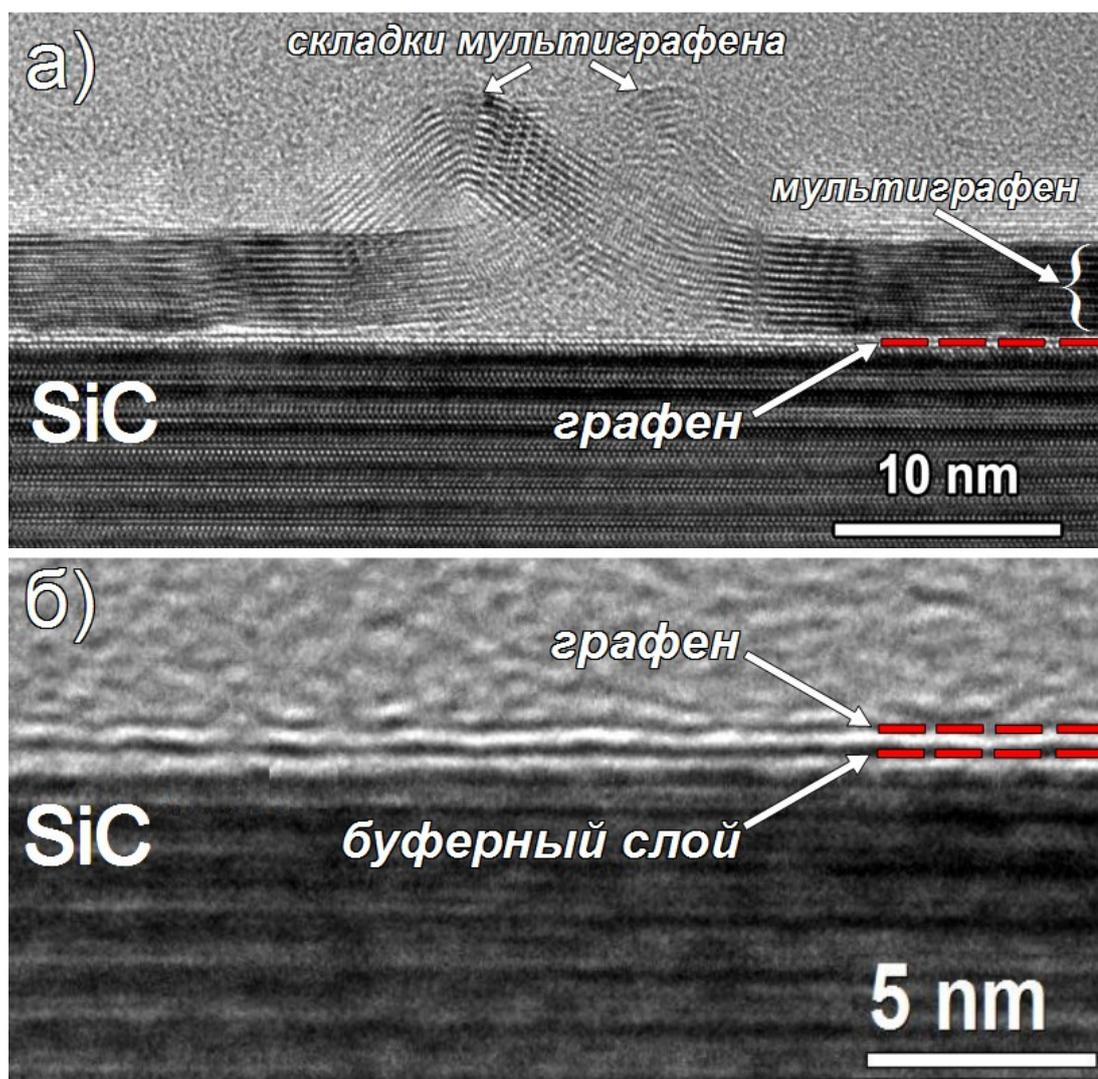


Рисунок 4.12 – ПЭМ изображения торца подложки SiC с графеном, выращенным на (а) – C-границе, (б) Si-границе.

Представленные выше экспериментальные данные подтверждают, что вследствие различных свойств поверхности двух полярных граней подложки, наблюдается разный механизм их графитизации. В случае С-границы диссоциация структуры SiC имеет высокую интенсивность и протекает одновременно на всех участках поверхности подложки, что приводит к быстрому неконтролируемому образованию толстого углеродного слоя. Толщина данного слоя неоднородна по площади и постоянно увеличивается с течением времени нагрева подложки.

Процесс диссоциации поверхности Si-границы начинается на краю сформировавшихся террас и постепенно продвигается вглубь террасы, покрывая ее слоем атомов углерода. После завершения формирования буферного слоя и первого графенового слоя процесс диссоциации структуры SiC практически останавливается, поэтому толщина углеродной пленки на Si-границы почти не увеличивается с некоторого момента времени. Таким образом, процесс диссоциации Si-границы подложки гораздо лучше поддается контролю при помощи использования определенного набора технологических параметров, чем процесс диссоциации С-границы подложки. Следовательно, для контролируемого получения монослойного покрытия поверхности подложки графеном необходимо использовать Si-грань подложки.

### **Влияние морфологии поверхности подложки**

Для исследования влияния морфологии поверхности подложки на процесс ее графитизации использовались 3 типа поверхности:

1. подложка с исходной ХМП обработкой поверхности. АСМ изображение поверхности данной подложки представлено на Рисунке 3.2б

2. подложка после предростового отжига в водородсодержащей среде с использованием следующих технологических параметров:  $T=1300\pm 10$  °С и  $t=30$  мин. АСМ изображение поверхности данной подложки представлено на Рисунке 3.10а

3. подложка после предростового отжига в водородсодержащей среде с использованием следующих технологических параметров:  $T=1550-1600$  °С и  $t=1$

мин. АСМ изображение поверхности данной подложки представлено на Рисунке 3.10б

Рост осуществлялся с использованием набора оптимальных технологических параметров, представленных в Таблице 4.4. Оценка степени влияния морфологии на процесс графитизации поверхности осуществлялась при помощи методов АСМ и КЗСМ. На Рисунке 4.13 представлены АСМ и КЗСМ изображения поверхности SiC подложки с разной морфологией поверхности после процесса графитизации при одинаковых условиях. Было установлено, что высокая скорость нагрева (более 3 °С/с) приводит к трансформации морфологии исходной поверхности. ХМП поверхность преобразуется в набор нерегулярных террас с различной шириной и высотой ступенек, разделяющих их (Рисунок 4.13 а). В случае использования исходной поверхности с узкими террасами в процессе роста графена происходит объединение нескольких террас в одну широкую, а высота ступени между двумя террасами увеличивается в несколько раз (Рисунок 4.13 б). Обратная ситуация наблюдается при использовании исходных образцов с широкими террасами и высокими ступенями. Высокая скорость нагрева в данном случае также приводит к трансформации поверхности, что проявляется в разделении широких террас на несколько узких (Рисунок 4.13 в). Высота ступени между узкими террасами также становится меньше в несколько раз. Следует отметить, что процесс трансформации поверхности происходит до начала процесса графитизации в интервале температур 1300–1600 °С.

Также было обнаружено, что морфология поверхности после трансформации определяет форму и процент включений двухслойного графена в образовавшейся графеновой пленке. Формирование нерегулярных террас сопровождается образованием двухслойных включений с различной геометрией и размерами (Рисунок 4.13 г). В случае образования широких террас (более 1 мкм), двухслойные включения, как правило, имеют вид узких длинных полос и располагаются вдоль края всей террасы (Рисунок 4.13 д). Формирование узких террас (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 (Рисунок 4.13 е). Сравнение трех карт распределения потенциала демонстрирует наиболее однородное монослойное графеновое покрытие с низким процентом включений двухслойного графена при использовании исходной поверхности с широкими атомно-гладкими террасами. Сделан вывод о целесообразности применения предростового отжига подложки в водородсодержащей среде при  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=1\text{ мин.}$  для получения более однородного монослойного графена. Подробные результаты исследования влияния морфологии поверхности на процесс ее графитизации, опубликованы в работах [А3 и А9].

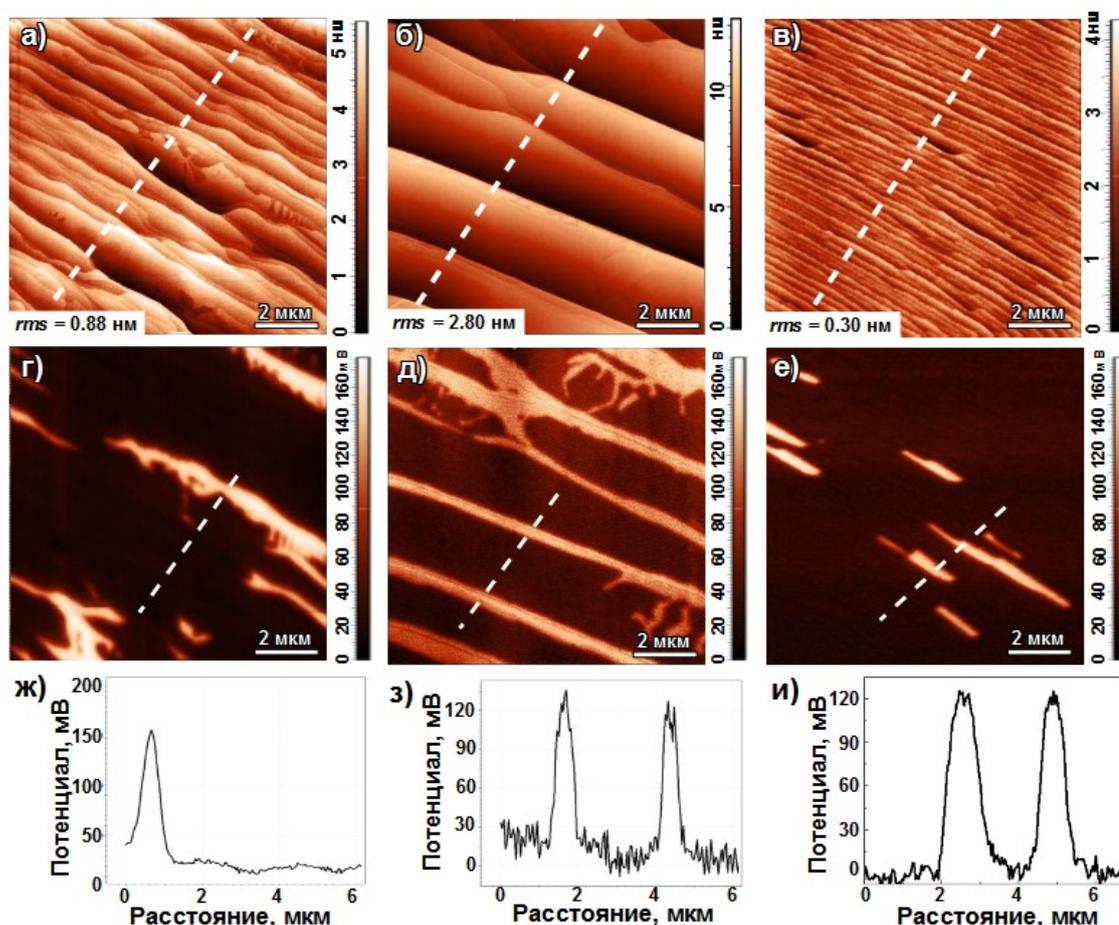


Рисунок 4.13 (а) – (в): АСМ карты рельефа поверхности подложки SiC после роста графена на разных поверхностях (а) – ХМП поверхность, (б) – поверхность после отжига в водородсодержащей среде при  $T=1300\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=30\text{ мин.}$ , (в) поверхность после отжига в водородсодержащей среде при  $T=1550\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=1\text{ мин.}$  (г) – (е): соответствующие КЗСМ карты распределения поверхностного потенциала, (ж) – (и) профили потенциала поверхности, полученные вдоль пунктирной линии на соответствующих картах распределения поверхностного потенциала.

### **Политип подложки и степень легирования подложки.**

В процессе разработки контролируемой технологии получения монослойных графеновых покрытий поверхности SiC использовались современные коммерческие подложки следующих производителей:

1. ЗАО «Светлана-Электронприбор», Россия. Использовались высокоомные подложки политипа  $6H$ -SiC без примесей.

2. Компания «II-VI Inc.», США. Использовались высокоомные подложки политипа  $6H$ -SiC, легированные ванадием.

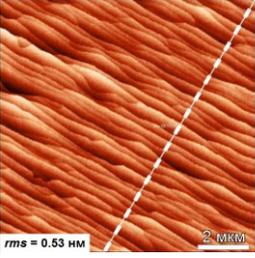
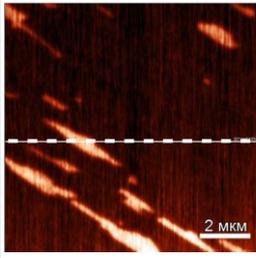
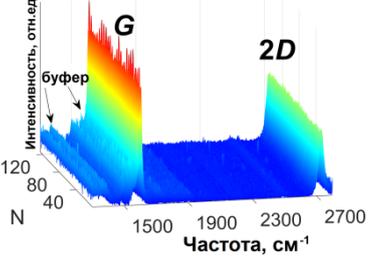
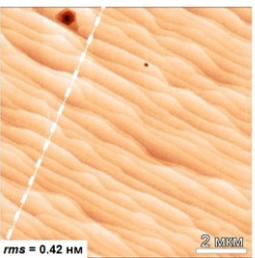
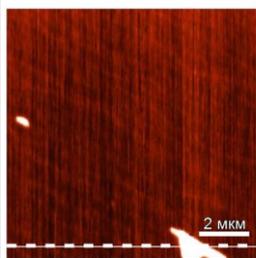
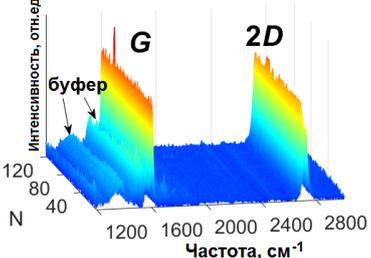
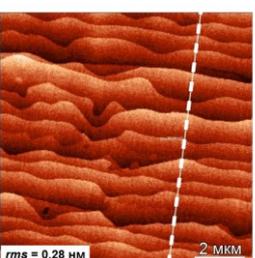
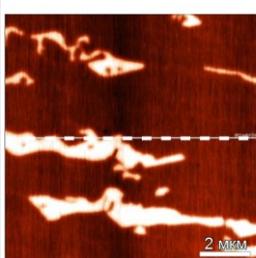
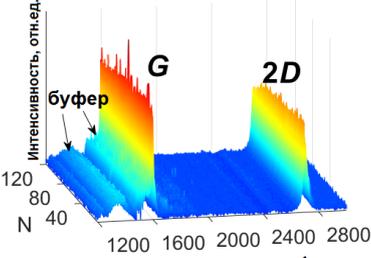
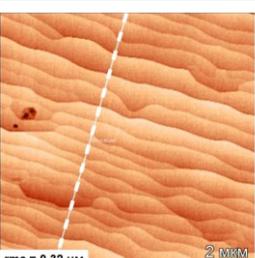
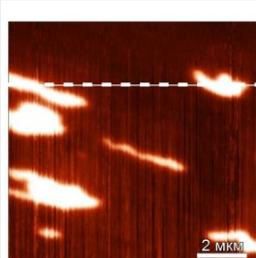
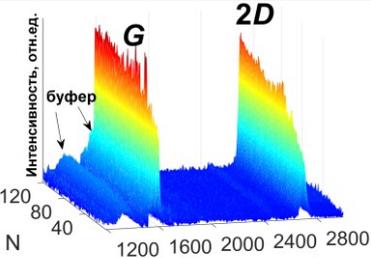
3. Компания «Norstel AB», Швеция. Использовались высокоомные подложки политипа  $4H$ -SiC без примесей.

4. Компания «Nitride Crystals Inc.», Россия. Использовались низкоомные подложки политипа  $4H$ -SiC, легированные азотом.

Поверхность всех перечисленных выше подложек была подготовлена с использованием метода ХМП.

В Таблице 4.5 представлены результаты исследований методами АСМ, КЗСМ и КРС поверхности различных подложек SiC после роста графена. Представленные данные свидетельствуют о том, что использование одинаковых условий подготовки поверхности подложки, а также оптимального технологического режима графитизации поверхности позволяют получать однородные монослойные графеновые покрытия поверхности подложки с небольшим процентом включений двухслойного графена на подложках разных политипов с разными легирующими примесями. При этом ни политип подложки, ни различные легирующие примеси не оказывают значительного влияния на однородность и толщину графенового слоя, а также на морфологию поверхности подложки после графитизации. Результаты исследований роста графена на подложках политипов  $6H$ -SiC и  $4H$ -SiC представлены в научной публикации [A10].

Таблица 4.5 – Данные АСМ, КЗСМ и КРС исследований подложек SiC разных производителей после процесса графитизации поверхности

№	Легирующая примесь	Поли-тип	Рельеф поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Потенциал поверхности (поле 10×10 мкм <sup>2</sup> )	Массив спектров КРС
1	нет	6H-SiC			
2	ванадий	6H-SiC			
3	нет	4H-SiC			
4	азот	4H-SiC			

### 4.3 Однородность пленок графена, выращенных на поверхности SiC

Одним из важных вопросов при разработке технологии получения нового материала является однородность свойств данного материала по площади образца. В случае с графеном задача исследования его однородности на большой площади является достаточно трудоемкой процедурой. Основные методы, используемые в данной работе на этапе разработки контролируемой технологии роста графена на SiC (АСМ, КЗСМ и КРС), дают представление о структуре и

свойствах материала в области малой площади. Типичные латеральные размеры области исследования образца данными методами составляют  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>. Подложки SiC, которые использовались для роста графена, имели размеры  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> и  $11 \times 11$  мм<sup>2</sup>. Таким образом, площадь области исследования составляет примерно 0,000004 % от общей площади образца размером  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> и  $8 \cdot 10^{-7}$  % от общей площади образца размером  $11 \times 11$  мм<sup>2</sup>. Проверка однородности графенового покрытия подложки SiC осуществлялась 2 способами:

1. Проведение измерений методами АСМ, КЗСМ в нескольких точках образца и сравнение полученных результатов.

2. Использование методик исследований, которые позволяют анализировать большую площадь поверхности. К данным методам относятся, например, метод ФЭСУР.

Ниже будут представлены результаты исследования однородности монослойного графена, выращенного на SiC с использованием оптимального набора технологических параметров роста и параметров подложки, которые описаны в разделах 4.1 и 4.2. Для исследования использовались образцы размером  $11 \times 11$  мм<sup>2</sup>.

Согласно Рисунку 2.9 (раздел 2.1.3), во время роста графена наблюдается неоднородность нагрева подложки SiC, при этом рост температуры имеет радиальный характер и зависит от размера подложки. Наибольший разброс наблюдается между центром подложки и вершиной квадрата. Для подложки SiC размером  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> разброс температур составляет примерно 1–2 °С, а для образца размером  $11 \times 11$  мм<sup>2</sup> – 5–7 °С. Таким образом, для определения однородности структурных свойств графеновых пленок можно выделить три области для исследований (Рисунок 4.14): центральная область (точка 1), область вблизи середины стороны квадрата (точка 2) и область вблизи угла квадрата (точка 3). На Рисунке 4.15 приведены АСМ и КЗСМ изображения пленки графена из разных областей подложки. Сравнение изображений демонстрирует достаточно хорошую однородность пленки графена в трех областях подложки. Во всех трех случаях наблюдается практически идентичная морфология поверхности образца с

одинаковыми параметрами ширины террас и высоты ступеней. Согласно картам распределения поверхностного потенциала основную площадь поверхности занимает монослойный графен, доля включений двухслойного графена колеблется в интервале от 5 до 15%. При этом включения двухслойного графена представляют собой отдельные островки. Незначительное увеличение процента двухслойного графена в третьей точке можно объяснить более ранним началом разогрева краев подложки относительно ее центра. Иными словами, общее время протекания процесса сублимации в углах квадратного образца размером  $11 \times 11 \text{ мм}^2$  будет немного больше, чем для центра образца.

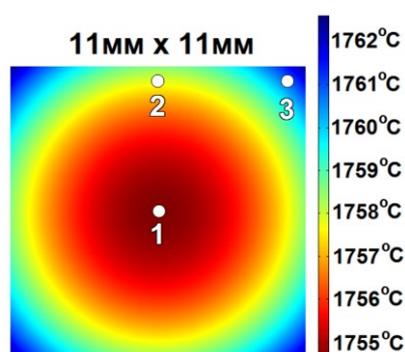


Рисунок 4.14 – Точки исследования однородности графена, выращенного на SiC размером  $11 \times 11 \text{ мм}^2$

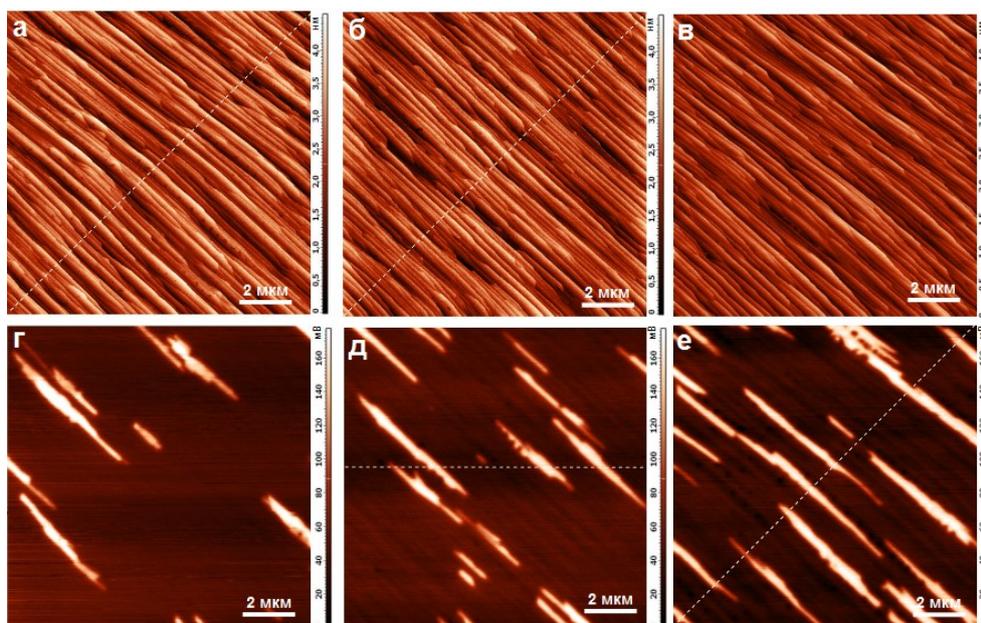


Рисунок 4.15 – АСМ и КЗСМ карты поверхности подложки SiC после роста графена, (а) и (б) – центральная область образца, (в) и (г) – область у середины грани, (д) и (е) – область в углу образца

Для подтверждения однородности графена по поверхности SiC использовался метод ФЭСУР. Метод ФЭСУР позволяет использовать широкий диапазон диаметра исследуемой области поверхности образца, от десятков нанометров до 1 мм [114]. Поскольку наибольший интерес представляла однородность графена при максимальном охвате поверхности, исследования проводились при условиях, позволяющих использовать максимальный диаметр области исследования  $\sim 1$  мм. Измерения осуществлялись в центральной области образца.

Известно, что в зависимости от числа слоев графена изменяется электронная структура его валентной зоны. Для однослойного графена характерен дираковский конус электронных состояний в точке К зоны Бриллюэна, тогда как формирование второго слоя приводит к энергетическому расщеплению конуса и удвоению числа состояний [115]. Данные ФЭСУР по электронной структуре валентной зоны системы графен/SiC(0001) показаны на рисунке 4.16. В точке Г зоны Бриллюэна наблюдаются характерные для графена  $\sigma$ -состояния, а также  $\pi$ -состояния с параболической дисперсией. В точке К наблюдается нерасщепленный дираковский конус, который свидетельствует о том, что на поверхности доминирует однослойное графеновое покрытие. Согласно Рисунку 4.14б, точка Дирака находится ниже уровня Ферми и имеет энергию связи  $E \approx 0.4$  эВ. Подобное положение точки Дирака указывает на  $n$ -тип легирования графена, которое возникает за счет переноса заряда от подложки [116].

Таким образом, данные АСМ, КЗСМ и ФЭСУР подтверждают формирование однородной монослойной графеновой пленки на поверхности SiC при использовании оптимального набора технологических параметров роста и параметров подложки.

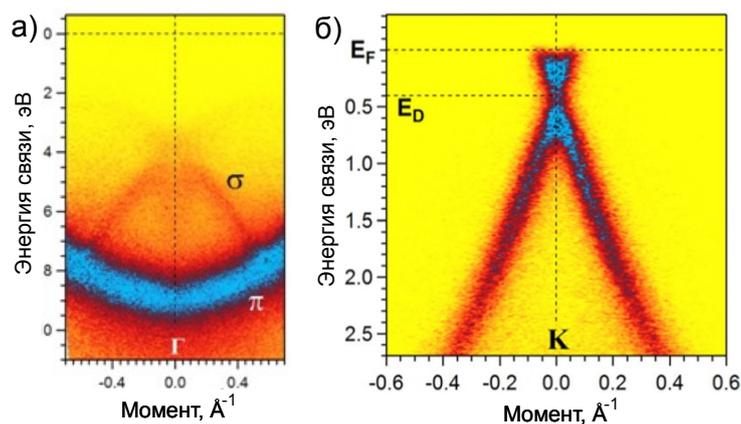


Рисунок 4.16 – Структура электронной валентной зоны (а) - в окрестности точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, (б) - в окрестности точки  $K$  зоны Бриллюэна. Данные получены методом ФЭСУР с использованием излучения He II (40.8 эВ)

#### 4.4 Выводы к главе 4

В данной главе представлено описание разработанных технологий контролируемого получения монослойного графенового покрытия подложки SiC методом сублимации. Подробно изучены все факторы, влияющие на однородность и структурное совершенство получаемого графена, а также однородность выращенных структур по площади образца. К основным результатам исследований, представленным в Главе 4, можно отнести следующие:

1. Осуществлены теоретические оценки влияния определенных технологических параметров, таких как температура роста, время роста, давление в камере, скорость нагрева и охлаждения образца, на процесс сублимации SiC и образования углеродной пленки. Определены рекомендованные интервалы значений технологических параметров для получения на поверхности SiC углеродной пленки толщиной 1–2 атомных слоя:

- температура роста – 1900–2000 K (1627–1727 °C)
- давление аргона в зоне сублимации  $\sim 760$  торр
- время роста от 20 до 250 с.
- скорости нагрева и охлаждения кристалла  $> 2,5$  °C/с

2. Экспериментально определены оптимальные технологические условия получения монослойного графена на SiC:

- температура роста –  $1750 \pm 10$  °C
- давление аргона в зоне сублимации  $\sim 760 \pm 20$  торр
- время роста – 2–5 мин.
- скорость нагрева образца –  $3.5\text{--}4.5$  °C/с

Полученные в результате экспериментальных исследований оптимальные технологические параметры имеют достаточно близкое сходство с теоретическими оценками.

4. Обнаружен разный механизм процесса сублимации компонент SiC с поверхности полярных Si (0001) и C(000 $\bar{1}$ ) граней подложки SiC. Данный эффект влияет на структуру и толщину углеродной пленки, которая покрывает поверхность разных граней. В случае C-границ процесс графитизации протекает с высокой интенсивностью, в результате образуется толстая пленка мультиграфена, состоящая из множества отдельных слоев. Процесс графитизации Si-границ протекает медленнее, что позволяет получать однородное монослойное графеновое покрытие.

5. Экспериментально установлено, что для образования на поверхности Si-границ SiC монослойного углеродного покрытия с кристаллической структурой графена требуется формирование двух углеродных слоев, один из которых образует буферный слой, часть атомов которого связана ковалентными связями с верхним слоем атомов кремния подложки SiC, а второй слой формирует непосредственно слой графена.

6. Установлено, что после формирования полного покрытия Si-границ подложки SiC структурой буферный слой + монослой графена процесс диссоциации структуры SiC с последующим испарением атомов кремния и увеличением толщины углеродной пленки значительно замедляется.

7. При помощи методов АСМ, КЗСМ и ФЭСУР подтверждено преобладание монослойного графена, выращенного на Si-границ, по всей поверхности подложки.

## **Глава 5. Исследование электрофизических свойств структур графен/SiC, полученных методом сублимации, и их практическое применение**

### **5.1 Исследование транспортных свойств структур графен/SiC**

Поскольку наиболее перспективным применением структур графен/SiC, является их использование в качестве основы компонентной базы активно развивающейся наноэлектроники, актуальным исследовательским вопросом является изучение его электрофизических свойств. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что на плотность состояний, электронную структуру и транспортные свойства графена оказывает сильное влияние свойства подложки, на которой графен располагается [117–119]. Благодаря разработанной технологии контролируемого роста монослойного графена, описанной в главе 4, появляется возможность исследования специфических свойств графена на SiC.

#### **5.1.1 Топология измерительных структур и способ ее формирования**

Необходимым условием проведения транспортных исследований является создание специальных измерительных структур на поверхности образца. Определения подвижности носителей заряда в полупроводниках и проводниках, и в частности в графене, осуществляется в магнитном поле по эффекту Холла [120]. Эффект Холла — явление возникновения поперечной разности потенциалов (называемой также холловским напряжением) при помещении проводника с постоянным током в магнитное поле. Величина эффекта Холла непосредственно связана с подвижностью и концентрацией носителей заряда, а знак (направление) ЭДС Холла зависит от знака заряда.

Для подготовки полученных пленок графена к проведению электрофизических измерений на поверхности образцов формировались тестовые структуры в геометрии холловского моста (Hall-bar). Данная структура представляет собой полосу графена с 6 омическими контактами. Полоска графена имела размеры  $5 \times 80$  мкм<sup>2</sup>. С целью осуществления возможности

распайки холловской структуры под последующие измерения изготавливались омические площадки размером  $900 \times 900 \text{ мкм}^2$ , соединенные с омическими контактами графеновой полоски проводящими дорожками. На Рисунке 5.1 представлено оптическое изображение холловской структуры на поверхности подложки SiC, а также оптическое изображение графенового полоска с омическими контактами. Оба изображения сделаны при помощи оптического микроскопа.

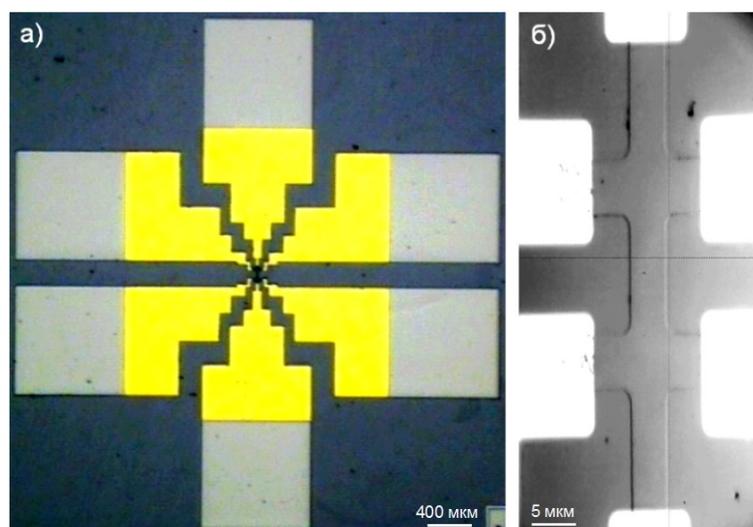


Рисунок 5.1 – Топология тестовой структуры в геометрии Холловского моста, (а) – фото общего вида структуры (оптическое увеличение 100х), (б) – фото графенового канала (оптическое увеличение 1500х)

Топология структур создавалась с помощью стандартной процедуры процесса контактной фотолитографии с использованием комплекта фотошаблонов разработанных специально для данной технологической линейки. Формирование топологии проводилось методом ионно-лучевого («сухого») травления пленок графена с использованием маски фоторезиста марки *AZ-1518* при следующих условиях процесса: рабочее давление в камере – 2–3 миллибар, энергия аргонового пучка – 50 эВ, ток пучка –  $0.5 \text{ мА/см}^2$ .

Металлизация электродов структур создавалась с использованием метода термического испарения в вакууме. В качестве металлизации использовалась трехслойная композиция – *Ti/Au/Ni*. Подслой *Ti* толщиной 20 Å напылялся с целью повышения адгезии основного металлического покрытия *Au*, толщина

которого составляла 0.3 мкм. *Ni* покрытие толщиной 0.3 мкм использовалось в качестве усиления контактных площадок для распайки структуры на электрическую схему. Контроль контактов осуществлялся по линейности ВАХ.

### 5.1.2 Концентрация носителей заряда и их подвижность

Измерение концентрации носителей и их подвижности в графене осуществлялось при комнатной температуре на двух типах образцов: многослойные графеновые пленки (Рисунок 4.11а), выращенные в вакууме на С-границы подложки SiC и монослойные графеновые пленки (Рисунок 4.11б), выращенные в аргоне на Si-границы подложки SiC. Было обнаружено, что многослойный графен, выращенный на С-границы обладал дырочным типом проводимости [A11]. Для монослойного графена на Si-границы был установлен электронный тип проводимости [A12], что подтверждают данные ФЭСУР, приведенные в разделе 4.3. Тип проводимости определялся по знаку холловского сигнала.

Помимо различия в типе проводимости у двух разных графеновых структур также было установлено значительное отличие в их транспортных свойствах. В случае многослойного графена на С-границы подложки холловское значение величины концентрации в мультиграфене составляло примерно  $5 \times 10^{12} - 8 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Типичные величины холловской подвижности в многослойных пленках графена имели значение  $\sim 100$  см<sup>2</sup>/(В·с) [A11, A13], что намного меньше, чем в однослойном эпитаксиальном графене. Относительно высокая концентрация носителей и их низкая подвижность в многослойном графене позволяют предположить, что носители не являются собственными, а связаны с дефектами структуры.

Исследования транспортных свойств монослойных пленок графена, выращенных на Si-границы подложки, показали значительно более высокие значения подвижности по сравнению с пленками на С-границы. Разброс концентрации носителей заряда при комнатной температуре в нескольких образцах графена составил  $7 \times 10^{11} - 7 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, а максимальные значения

подвижности электронов в исследуемых плёнках достигали уровня  $6000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [A12]. Продемонстрированные значения подвижности в монослойном графене с концентрацией электронов меньше  $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  достигают теоретически рассчитанных величин для графена с собственной проводимостью при  $T=300 \text{ К}$  без водородной интеркаляции [121]. На Рисунке 5.2 представлено сравнение величин подвижности и концентрации носителей заряда в графеновых пленках, выращенных на С- и Si-гранях подложки SiC.

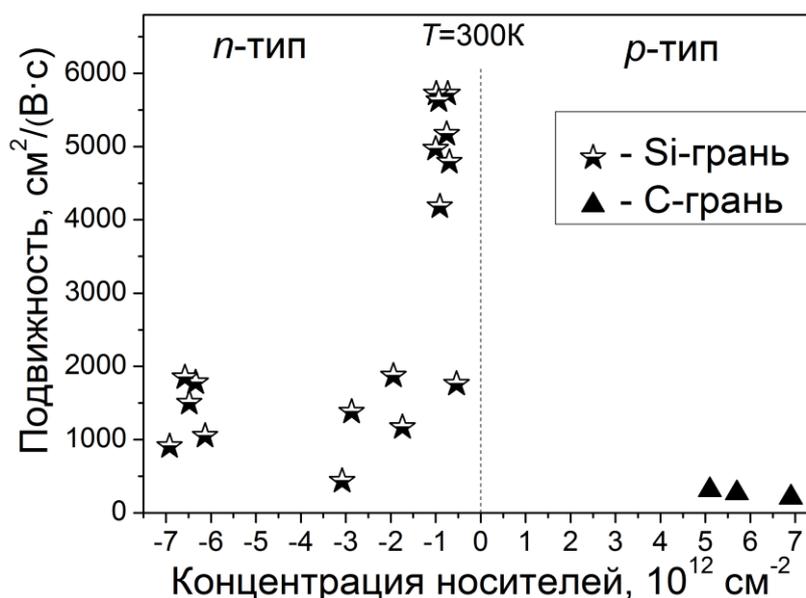


Рисунок 5.2 – Значения подвижности носителей заряда в графене, выращенном на разных гранях подложки SiC

### 5.1.3 Низкотемпературные транспортные свойства носителей заряда в графене

Исследования транспортных свойств графена при низких температурах ( $<100 \text{ К}$ ) позволяют наблюдать характерные для графеновых структур квантовые эффекты и явления, такие как слабая локализация антилокализация, а также осцилляции Шубникова–де-Гааза (ШдГ). [122]. Измерения проводились на образцах стандартной холловской геометрии при трех ориентациях образца по отношению к вектору магнитного поля  $B$ :  $n \parallel B \perp j$ ,  $n \perp B \perp j$  и  $n \perp B \parallel j$ , где  $n$  и  $j$  – векторы нормали к плоскости слоев и плотности тока соответственно.

При исследовании многослойных образцов, выращенных на С-границы подложки SiC, в области слабых магнитных полей ( $B < 0.5$  Тл) был обнаружен эффект отрицательного магнетосопротивления (ОМС). Зависимость амплитуды пика ОМС (см. вставку на рис. 5.3) пропорциональна  $\ln T$ , и это может быть связано с проявлением эффекта слабой локализации для случая проводимости в диффузном режиме двумерных (2D) носителей заряда. Такая интерпретация пика ОМС подтверждается двумя фактами:

1) отсутствие эффекта слабой локализации при ориентации вектора индукции магнитного поля параллельно плоскости образца,

2) уменьшение амплитуды пика слабой локализации с ростом температуры пропорционально  $\ln T$  до полного исчезновения при  $T > 50$  К

При уменьшении температуры до 1.5 К рост пика слабой локализации сменялся убыванием. В области магнитных полей больше 0.3 Тл наблюдается переход к положительному магнетосопротивлению. Обнаруженное изменение зависимости эффекта магнетосопротивления с ростом магнитного поля может быть связано с проявлением антилокализационной добавки к классической проводимости Друде.

В сильных полях ( $B > 1$  Тл) при температурах менее 20 К на графике магнетосопротивления наблюдается немонотонная составляющая. При вычитании из кривой магнетосопротивления полинома 2-го порядка получают периодические осцилляции. В масштабе обратного поля можно выделить четкие осцилляции с периодом  $\Delta = 0.17621/T$  (Рисунок 5.4), которые являются осцилляциями ШдГ. Значение концентрации носителей, вычисленное из периода низкотемпературных осцилляций ШдГ с учетом спинового и долинного вырождения и в предположении параболического спектра, составляет примерно  $2.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что хорошо проводящий монослой графена с концентрацией носителей  $2.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  ответствен за осцилляции ШдГ, хотя их амплитуда в какой-то мере подавлена наличием слоя с пониженной проводимостью. В то же время концентрация носителей, определяемая из эффекта Холла, ( $5-8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ), формируется в основном

мультиграфеновым слоем и соответственно соотносится с малыми подвижностями, которые не должны были бы обеспечить наблюдение осцилляций ШдГ.

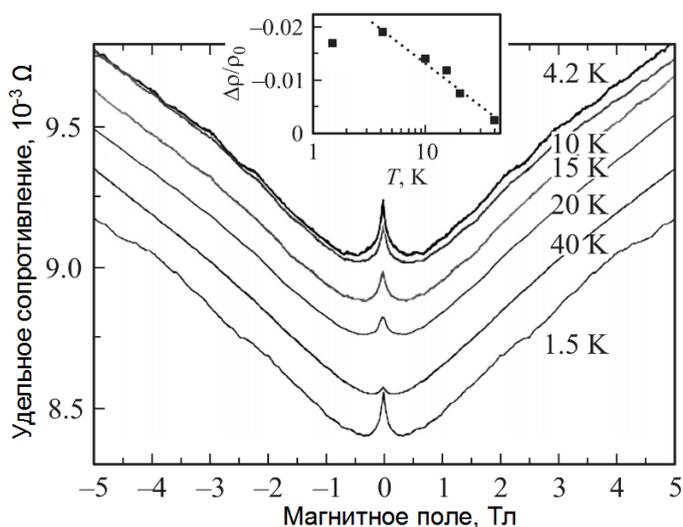


Рисунок 5.3 – Кривые магнетосопротивления при различных температурах. На вставке – температурная зависимость амплитуды пика отрицательного магнетосопротивления

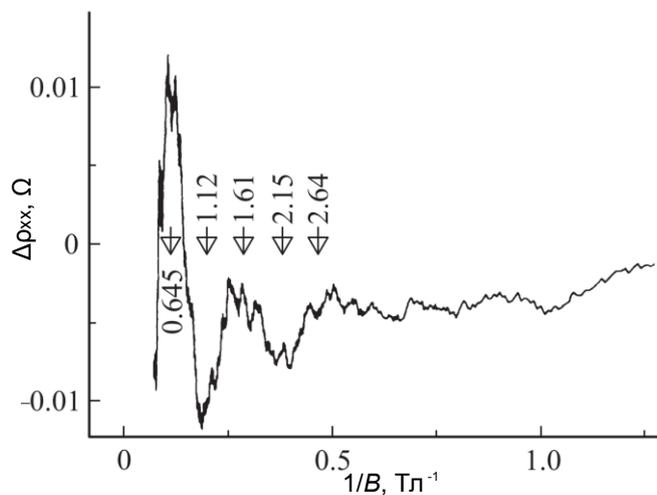


Рисунок 5.4 – Кривая магнетосопротивления в масштабе обратного магнитного поля, полученная вычетом фонового магнетосопротивления (полином 2-го порядка)

При низких температурах в магнитных полях монослойные пленки графена, выращенные на Si-границы подложки SiC, также позволили наблюдать квантовые эффекты, характерные для графена. В слабых магнитных полях ( $B < 1$  Тл) и при

температурах ниже 100 К также проявляется эффект отрицательного магнетосопротивления графена (Рисунок 5.5), являющийся следствием слабой локализации (т.е. интерференционной поправки в двумерную проводимость). В области более высоких температур (150–200 К) при значении магнитного поля  $\sim 0.2$  Тл наблюдается сравнительно резкий рост положительного магнетосопротивления (ПМС). Дальнейшее увеличение магнитного поля сопровождается переходом к классическому квадратичному ПМС. Начальный рост ПМС является проявлением характерной для графена слабой антилокализации, которая является следствием свойств носителей заряда в графене (наличие псевдоспина, приводящего к проявлению фазы Берри). Таким образом, в температурном диапазоне 150–200 К наблюдается переход от слабой локализации к слабой антилокализации. При дальнейшем повышении температуры интерференционные квантовые эффекты исчезают, и остается классическое ПМС для свободных электронов.

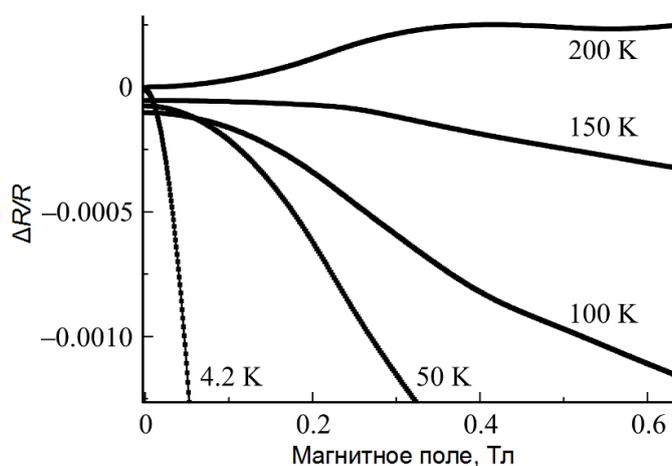


Рисунок 5.5 – Кривые магнетосопротивления в слабых магнитных полях при разных температурах для монослойной пленки графена, выращенной на Si-границе подложки SiC

В сильных магнитных полях (10–30 Тл) при низких температурах наблюдалась выраженная картина осцилляций ШдГ. Стоит отметить более выраженную амплитуду и период осцилляций ШдГ в монослойной пленке графена на Si-границе (Рисунок 5.6а) по сравнению с данными для многослойного

графена на С-границе (Рисунок 5.4). Помимо этого, графен на Si-границе позволяет наблюдать осцилляции ШдГ вплоть до температур 100 К (Рисунок 5.6б), в то время как для многослойного графена на С-границе максимальные температуры для наблюдения осцилляций составляли 15–20 К. Анализ осцилляций ШдГ, наблюдаемых в интервале  $B$  10–30 Тл (Рисунок 5.6а), позволил установить наличие фазы Берри и значение циклотронной массы  $m_c \approx 0.08$  (в единицах массы свободного электрона). Данные значения близки к ожидаемым значениям для однослойного графена. Исследования поведения носителей заряда в монослойном графене при низких температурах продемонстрировали важную роль спин-орбитального взаимодействия в материале. Наблюдаемые квантовые эффекты при низких температурах в магнитных полях позволяют с уверенностью утверждать, что сублимация поверхности Si-границы SiC позволяет получать графеновые пленки с электрофизическими свойствами, характерными для качественного монослойного графена.

Подробное описание исследований транспортных свойств графеновых пленок, выращенных на подложках SiC методом сублимации, представлено в работах [A11-A15].

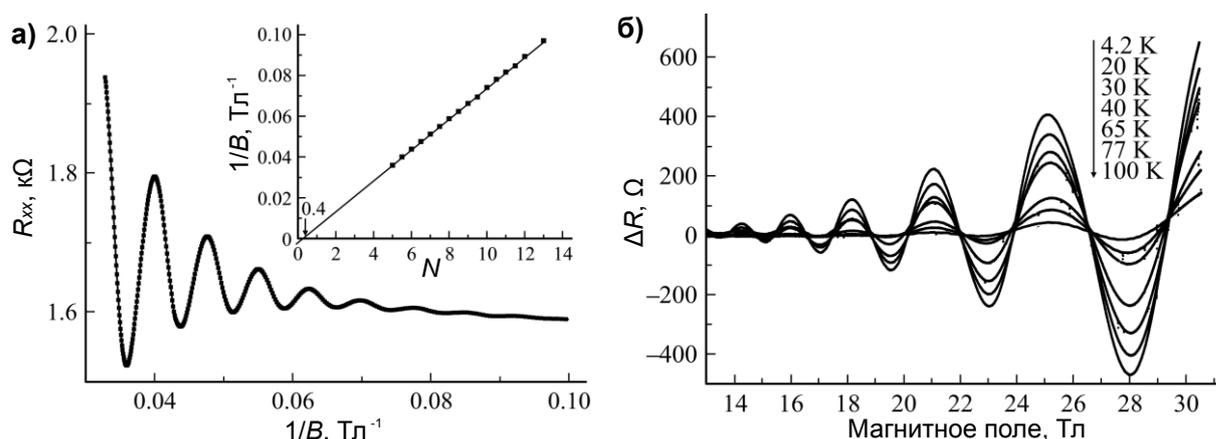


Рисунок 5.6 (а) – Кривая магнетосопротивления в масштабе обратного магнитного поля, полученная вычетом фонового магнетосопротивления (полином 2-го порядка). На вставке – номера уровней Ландау как функция положения максимумов (полуцелые номера) и минимумов (целые номера) для осцилляций ШдГ. (б) – Температурная зависимость осцилляций ШдГ

## **5.2 Применение структур графен/SiC в качестве чувствительного сенсорного элемента**

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как большое соотношение площади поверхности к объему, высокая проводимость, низкие тепловой и  $1/f$  шумы, графен рассматривается как базовый материал для создания сверхчувствительных сенсоров. Теоретические расчеты показывают, что адсорбированные на поверхности графена молекулы вызывают изменения в его электронной структуре [123, 124]. Таким образом, регистрируя данные изменения, можно определять тип и количество молекул, адсорбированных на его поверхности с течением времени. В качестве параметра, детектирующего адсорбцию молекул, можно использовать следующие величины: обычное или холловское сопротивление графена, положение точки Дирака и др. Работа [125] является одной из первых, в которой экспериментально продемонстрированы сенсорные способности графена. Результаты были получены с использованием отшелушенного графена. В разделе 5.2 будут представлены результаты исследований применения графена, выращенного на SiC методом сублимации, в качестве чувствительного сенсорного элемента. В качестве параметра детектирования было выбрано сопротивление графена, таким образом, графеновый сенсор будет представлять собой чувствительный резистивный сенсор.

### **5.2.1 Топология сенсора на основе структуры графен/SiC и способ ее формирования**

Топология простейшего сенсора на основе структуры графен/SiC представляет собой полоску графена, расположенную на изолирующей подложке SiC с двумя омическими контактами по бокам (Рисунок 5.7). Омические контакты предназначены для создания электрического соединения между графеном и контактными выводами измерительного оборудования.

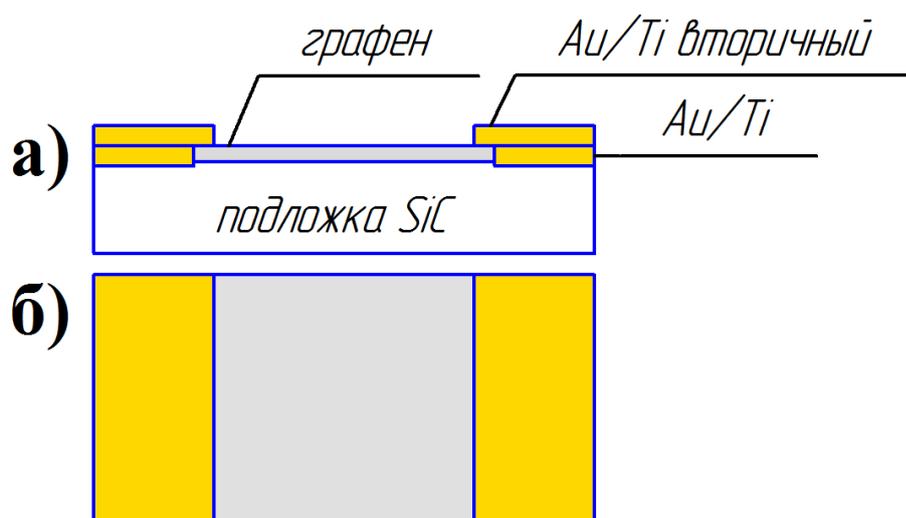


Рисунок 5.7 – Топология сенсора, (а) – вид сбоку, (б) – вид сверху

Технология формирования сенсора во многом схожа с технологией формирования измерительных структур в холловской геометрии, которая описана в разделе 5.1.1. Главное отличие заключается в использовании фотошаблонов для литографии в другой конфигурации. Еще одной особенностью способа формирования топологии сенсора является использование процесса повторной металлизации омических контактов слоем  $Au/Ti$ . Первый слой  $Au/Ti$  образует торцевое соединение графена с металлом, которое необходимо для формирования качественного омического контакта между металлом и графеном. Второй слой  $Au/Ti$  напыляется поверх границы графен-металл и служит как для защиты границы между графеном и первым слоем металлизации, так и для усиления контактных площадок под распайку.

Размеры изготавливаемых сенсоров зависят как от технических возможностей процессирования (фотолитография, резка, распайка), так и от требований, предъявляемых в проводимых экспериментах. Для проведения исследований отклика графена на молекулы газа и биологические молекулы, описанные в разделах 5.2.2 и 5.2.3, использовались сенсоры с размерами  $2.4 \times 1.1 \text{ мм}^2$ . Площадь чувствительной области графеновой поверхности составляла  $\sim 1.5 \text{ мм}^2$ . Подобные размеры обусловлены, в первую очередь, удобством манипулирования сенсором при его подготовке к проведению экспериментов по исследованию чувствительной способности графена. Таким

образом, при использовании стандартного образца графен/SiC с размерами  $11 \times 11 \text{ мм}^2$  для изготовления сенсоров, на выходе получается 32 сенсора. На Рисунке 5.8 представлены изображения графеновых сенсоров с размерами  $2.4 \times 1.1 \text{ мм}^2$  после процессирования.

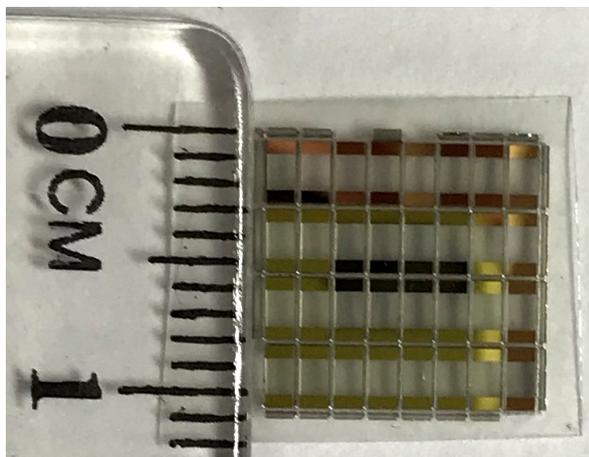


Рисунок 5.8 – Фотография набора сенсоров размером  $2.4 \times 1.1 \text{ мм}^2$ , изготовленных на структуре графен/SiC размером  $11 \times 11 \text{ мм}^2$

### 5.2.2 Газовые сенсоры на основе структур графен/SiC

Измерения чувствительности газовых сенсоров осуществлялись в герметичной камере, в которую напускался чистый воздух ( $N_2 + O_2$ ) с добавлением небольшой доли тестируемого газа. Перед напуском газа в данную камеру помещался графеновый сенсор, распаянный на специальный держатель (Рисунок 5.9). Для возможности осуществления десорбции ранее адсорбированных на поверхности графена молекул, использовался метод прогрева сенсора до температуры  $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нагрев происходил при помощи платинового термометра сопротивления Pt-100, который нагревается до определенной температуры при пропускании через него определенной силы тока. Таким образом, достигалась возможность многократного использования одного и того же сенсора в серии измерений.

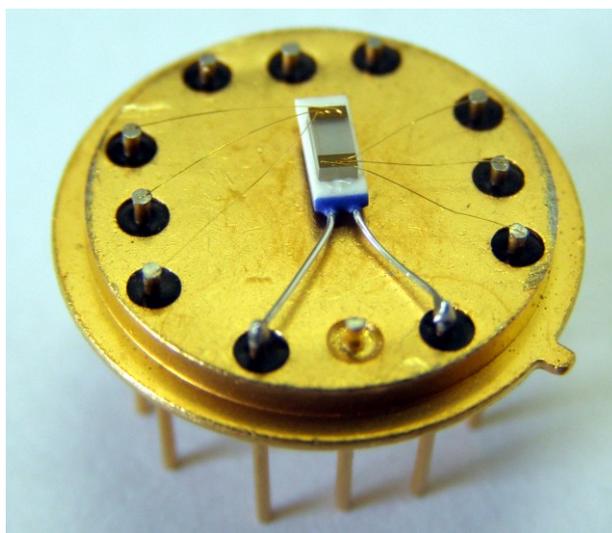


Рисунок 5.9 – Фотография газового графенового сенсора на держателе

В качестве тестируемого газа для проверки чувствительности графеновых сенсоров использовался диоксид азота ( $\text{NO}_2$ ).  $\text{NO}_2$  является вредными загрязнителем воздуха, который оказывает агрессивные воздействия на почвы, растения, животных и здоровье человека. Согласно гигиеническим нормативам (ГН 2.1.6.3492-17), максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК м.р.) в атмосферном воздухе населённых мест для  $\text{NO}_2$  –  $0.2 \text{ мг/м}^3$  ( $104 \text{ ppb}$ ). Таким образом, детектирование низких концентраций  $\text{NO}_2$  на уровне  $\text{ppb}$  (part per billion, одна миллиардная доля) является важной задачей в области экологии и санитарного контроля.

На Рисунке 5.10 представлен график отклика газового сенсора на основе структур графен/ $\text{SiC}$  на газовые смеси, содержащие  $\text{NO}_2$  в концентрации  $5 \text{ ppb}$  и  $10 \text{ ppb}$ . По оси  $Y$  отложено относительное изменение сопротивления сенсора, которое определяется по формуле:

$$\Delta = \frac{(R - R_0)}{R_0} \quad (5.1)$$

где,  $R_0$  – начальное сопротивление сенсора до экспозиции газа,  $R$  сопротивление сенсора после экспозиции газа.

По оси  $X$  отложено время экспозиции. Между измерениями производился отжиг при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Как мы видим, сенсор демонстрирует четкую реакцию на концентрацию  $\text{NO}_2$  в  $5 \text{ ppb}$  ( $0.00954 \text{ мг/м}^3$ ). После удаления из камеры газа,

содержащего  $\text{NO}_2$ , сопротивление сенсора остается практически на том же уровне. Данный факт указывает на то, что на поверхности графена остаются адсорбированные молекулы  $\text{NO}_2$ . После осуществления отжига сенсора, его сопротивление возвращается к значению  $R_0$ , что подтверждает десорбцию всех молекул с поверхности графена. Отклик на концентрацию  $\text{NO}_2$  10 *ppb* за то же самое время экспозиции примерно в 2 раза превышает отклик на концентрацию 5 *ppb*, что позволяет сделать вывод о возможности определения концентрации  $\text{NO}_2$  в атмосфере по величине отклика графенового сенсора.

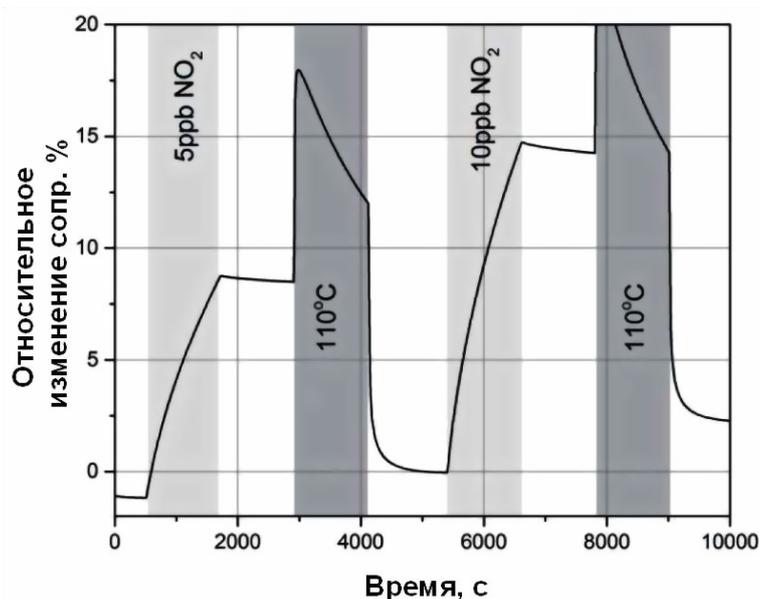


Рисунок 5.10 – Отклик графенового сенсора при комнатной температуре на воздействие газовой смеси, содержащей  $\text{NO}_2$  в различных концентрациях при осуществлении отжига сенсора между измерениями

Продемонстрированная реакция 7–8% на концентрацию  $\text{NO}_2$  5 *ppb* позволяет прогнозировать предел обнаружения для данного вида сенсоров не хуже единиц *ppb*. В качестве сравнения можно привести пределы обнаружения для электрохимических и резистивных сенсоров (на основе оксидов металлов), которые в настоящее время используются для промышленного производства газоанализаторов. Предельная концентрация  $\text{NO}_2$ , которую способен обнаружить электрохимический сенсор, составляет порядка 100–1000 *ppb*. Резистивные сенсоры позволяют улучшить предел обнаружения примерно на порядок по

сравнению с электрохимическими, лучшие промышленные образцы позволяют детектировать газы в концентрации десятков *ppb*. Таким образом, продемонстрирована перспективность применения структур графен/SiC для создания сверхчувствительных газовых сенсоров, чувствительность которых как минимум на порядок превосходит современные коммерческие аналоги. В работах [A16, A17] опубликованы основные результаты исследований чувствительности газовых сенсоров, изготовленных на основе структур графен/SiC.

### 5.2.3 Биосенсоры на основе структур графен/SiC

Еще одним практическим применением чувствительного сенсорного элемента на основе структуры графен/SiC является создание биосенсоров. Подобно газовым сенсорам, регистрирующим определенные молекулы в воздухе, биосенсоры позволяют детектировать определенные биомолекулы в жидкостях. Для реализации такой возможности с использованием графенового сенсорного элемента был разработан специальный держатель с проводящими дорожками (Рисунок 5.11). На один конец держателя приклеивается графеновый сенсор, и его омические контакты распаиваются на проводящие дорожки. Второй конец держателя подсоединяется к измерительному оборудованию. Во время измерения конец с сенсором опускается в жидкость или на сам сенсор наносится капля исследуемой жидкости. Для того чтобы во время измерения ток протекал только через графеновый канал, все токопроводящие части сенсора и держателя покрываются диэлектрическим покрытием.

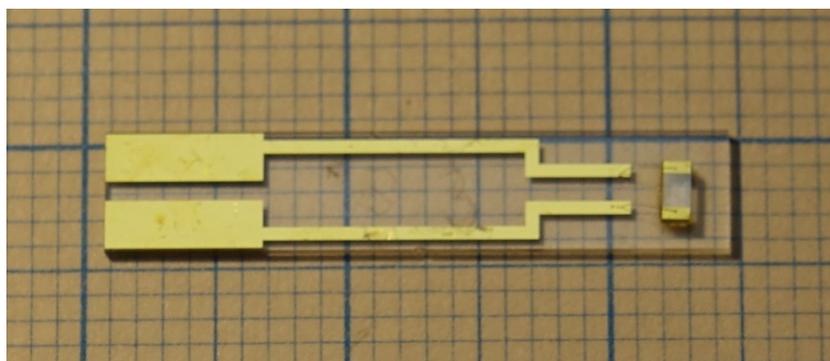


Рисунок 5.11 – Фотография графенового биосенсора на держателе

Поскольку пленка графена не является селективно-чувствительным элементом и может присоединять на свою поверхность различные биологические молекулы, необходимо осуществлять функционализацию (подготовку) поверхности графена. Функционализация создает на поверхности графена дополнительные ковалентные связи для химических реакций с другими молекулами. Процесс функционализации осуществлялся в два этапа путем создания ковалентных связей при нанесении нитрофениловых групп (нитробензол,  $C_6H_5NO_2$ ) и их последующего восстановления до фениламинных групп (аминобензол  $C_6H_5NH_2$ ) с применением метода циклической вольтамперометрии. Подробное описание процесса функционализации опубликовано в работе [A18].

После функционализации поверхность графена покрывается специфичным антителом, которое может взаимодействовать только с определенными биологическими молекулами (антигенами). Антитела к определенному антигену связываются только с этим антигеном, и ни с каким другим [126]. Такие реакции называют серологическими, так как для их постановки используют сыворотки (serum), содержащие антитело. Серологические реакции применяются в следующих случаях:

- а) для определения неизвестного антигена (бактерия, вирус, токсин и др.) с помощью известного антитела;
- б) для определения антитела в сыворотке с помощью известного антигена.

Таким образом, прикрепляя к поверхности графена антитела определенного типа можно определить наличие в сыворотке определенного антигена. 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 графенового сенсора.

На Рисунке 5.12 представлено схематическое изображение этапов подготовки поверхности графенового сенсора к проведению исследования. В случае протекания серологической реакции (Рисунок 5.12 г) ток  $I_2$  будет



опускался в следующий раствор. На Рисунке 5.13а представлены изменения реакции чипов во времени на их последовательный контакт с различной концентрацией флуоресцеина в фосфатно-солевом буферном растворе. Ширина пиков соответствует времени контакта чипа с раствором флуоресцеина (100–120 с.), а их величина зависит от концентрации флуоресцеина в растворе. Концентрационные зависимости реакции чипа при их контакте с растворами флуоресцеина показаны на Рисунке 5.13б. Стоит отметить, что для больших концентраций (10000 нг/мл) происходило насыщение реакции чипов. Реакция же чипов в сильно разбавленном растворе (0.001 нг/мл) была заметно слабее. Поэтому эти крайние точки концентраций не указаны на графике. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются логарифмической функцией  $y = \ln x + C$ . Подробные исследования реакции графеновых биосенсоров на раствор флуоресцеина опубликованы в работе [A19].

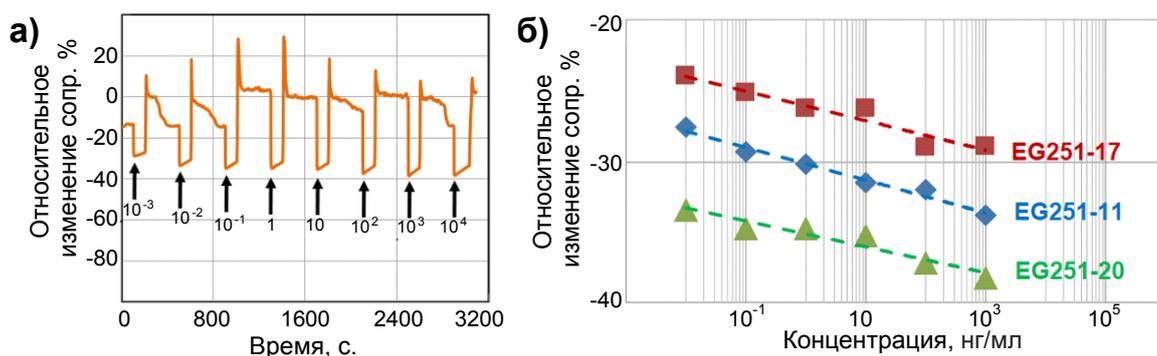


Рисунок 5.13 (а) – Реакция графенового биосенсора на его последовательный контакт с растворами флуоресцеина разной концентрации. Стрелки показывают моменты времени опускания чипа в растворы с флуоресцеином. Цифры под стрелками означают концентрацию флуоресцеина в растворе в нг/мл. (б) – Зависимость реакции графенового биосенсора от концентрации флуоресцеина в буферном растворе

По результатам, представленным в данном разделе, можно сделать вывод о перспективности применения структур графен/SiC для создания высокочувствительных биосенсоров. Помимо высокой чувствительности

сенсоров (0.001–0.01 нг/мл) стоит отметить и их высокое быстродействие. Реакция сенсора составляет всего 100–120 с. Подобные параметры открывают широкие возможности в ранней диагностике различных заболеваний человека, характеризующихся наличием в биологических жидкостях определенных антигенов. Регистрация (диагностика) предельно низких концентраций биомолекул, связанных с различными социально-значимыми заболеваниями (гепатит, онкология, ВИЧ, коронавирус и др), может позволить диагностировать болезнь на ранней стадии и своевременно начать лечение.

### 5.3 Выводы к главе 5

В данной главе описаны результаты исследования транспортных свойств пленок графена, выращенных на полярных гранях SiC подложки. Помимо этого была реализована попытка изготовления графеновых сенсоров и проведены исследования их чувствительной способности. К основным результатам исследований, представленным в Главе 5, можно отнести следующие:

1. Определены холловские концентрации и холловские подвижности многослойных и монослойных пленок графена, выращенных на полярных C- и Si-гранях подложки SiC соответственно. Было выяснено, что многослойный графен обладает дырочным типом проводимости, а монослойный графен – электронным. Также установлено, что монослойный графен на Si-границе демонстрирует гораздо более высокие значения холловской подвижности, которые достигают уровня  $6000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при комнатной температуре.

2. Проведены низкотемпературные исследования транспортных свойств графена в магнитных полях. Обнаружены осцилляции ШДГ как в многослойных графеновых пленках, выращенных на C-границе, так и в монослойном графене, выращенном на Si-границе. Монослойный графен на Si-границе позволяет наблюдать осцилляции вплоть до температур 100 К, в то время как для многослойного графена на C-границе максимальные температуры для наблюдения осцилляций составляли 15 – 20 К.

4. Изготовлены чувствительные сенсорные элементы на основе структур графен/SiC. Данные элементы демонстрируют четкую реакцию на концентрацию  $\text{NO}_2$  5 *ppb* (0.00954 мг/м<sup>3</sup>) в чистом воздухе. Подобная чувствительность демонстрирует перспективность применения структур графен/SiC для создания сверхчувствительных газовых сенсоров, предел чувствительности которых как минимум на порядок превосходит современные коммерческие аналоги.

5. На примере флуоресцеина были проведены исследования возможности применения графеновых сенсоров в качестве биосенсоров. Продемонстрирована чувствительность сенсоров к концентрациям флуоресцеина на уровне 0.001–0.01 нг/мл в фосфатно-солевом буферном растворе. Время детектирование концентрации составило всего 100–120 с. Подобные параметры открывают широкие возможности в ранней диагностике различных заболеваний человека, характеризующихся наличием в биологических жидкостях определенных антигенов.

## Закключение

В работе получены следующие основные результаты:

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 °С 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 °С.

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±10 °С, продолжительность роста – 2–5 мин, скорость нагрева образца – 3.5–4.5 °С/с., давление аргона в зоне сублимации 760±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 °С/с.) до температуры роста графена приводит к перегруппировке террас, сформированных на стадии предростового отжига подложек. Малые скорости нагрева (менее 1.5 °С/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 NO<sub>2</sub> в 5 *ppb* (0.00954 мг/м<sup>3</sup>) в чистом воздухе (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>).

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.

## **Благодарности**

В заключении я хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю, **Александру Александровичу Лебедеву**, за переданный опыт и знания, а также за всестороннюю поддержку моих исследований, послуживших основой данной диссертации.

Я благодарен **В.Ю. Давыдову** за полезные обсуждения результатов исследований, ценные замечания по материалам диссертации и внимание к деталям.

Отдельная благодарность **И.А. Елисееву** и **А.Н. Смирнову** за помощь в подготовке диссертации и исследовании образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Благодарю **И.С. Бараша** и **А.В. Васильева** за помощь в совершенствовании технологической установки.

Я признателен **М.С. Дунаевскому**, **В.Н. Петрову**, **П.А. Дементьеву** и **Е.В. Гущиной** за помощь в исследовании образцов методом атомно-силовой микроскопии, **В.Н. Шнитову** за помощь в проведении исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, **А.А. Ситниковой** и **Д.А. Кириленко** за помощь в исследовании образцов методом просвечивающей электронной микроскопии, **И.С. Котоусовой** за помощь в проведении исследований методом дифракции быстрых электронов, **М.В. Шахову**, **А.Н. Агринской** и **Йоргу Пецольдту** за помощь в исследовании и интерпретации результатов гальваномагнитных явлений в графене.

Также хочу выразить благодарность **Ю.Н. Макарову**, **А.С. Усикову**, **С.Н. Новикову**, **А.Д. Роенкову** и **А.В. Зубову** за помощь в проведении исследований сенсорных свойств графена.

Я признателен всему коллективу лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им. А.Ф. Иоффе за товарищеское отношение и всестороннюю помощь при выполнении настоящей работы.

## **Список сокращений**

SiC – карбид кремния (Silicon Carbide)

ШдГ – Шубников –де-Гааз

АСМ – атомно-силовая микроскопия

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света

CVD – химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition)

PVT – физический транспорт паров (Physical transport method)

ХМП – химико-механическая полировка

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

КЗСМ – Кельвин-зондовая силовая микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ДБЭ – дифракция быстрых электронов

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ФЭСУР – фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ПМС – положительное магнетосопротивление

ОМС – отрицательное магнетосопротивление

ppb – миллиардная доля (part per billion)

## Список публикаций по теме диссертации

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 // *ФТТ*. – 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 NO<sub>2</sub> 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. Obraztsova // *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. Peierls R. E. Quelques propriétés typiques des corps solides / R. E. Peierls // *Ann. Inst. Henri Poincaré*. – 1935. – Tome 5 №. 3. – P. 177–222.
8. Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. I / Л. Д. Ландау // *ЖЭТФ*. – 1937. – Т.7. – С. 19.
9. Meyer J. C. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl // *Solid State Communications*. – 2007. – Vol. 143. – P. 101–109
10. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite / P. R. Wallace // *Physic Review*/ – 1947/ –Vol. 71/ –P. 622–634.
11. Dubois S.M.-M. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based Nanostructures / S.M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck, and J.-C. Charlier // *Eur. Phys. J. B*. – 2009. – Vol. 72. – P.1–24.
12. Bunch J. S. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 490–493.
13. Balandin A. A. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, issue 3. – P. 902–907.
14. Molitor F. Local gating of a graphene Hall bar by graphene side gates / F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, D. Graf, T. Ihn, K. Ensslin // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 76. – 245426.

15. Geim A.K. The rise of graphene / A.K.Geim, K.S.Novoselov // Nature materials. – 2007. – Vol.6. – P. 183–191.
16. Dorgan V. E. Mobility and saturation velocity in graphene on SiO<sub>2</sub> / V. E. Dorgan, M. H. Bae, and E. Pop // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97, №. 8. – 082112.
17. Bolotin K.I. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer // Solid State Communications. – 2008. – Vol. 146. – P.351–355.
18. Gannett W. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited Graphene / W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, A. Zettl // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98. – 242105.
19. Liu Q., Chemical vapor deposition graphene of high mobility by gradient growth method on an 4H-SiC (0001) substrate / Q. Liu, Cui Yu, Z. He, G. Gu, J. Wang, C. Zhou, J. Guo, X. Gao, Z. Feng // Applied Surf. Science. – 2018. – Vol. 454. – P. 68–73.
20. Cooper D. R. Experimental Review of Graphene / D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M.Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu // International Scholarly Research Notices. – 2012. – Vol. 2012. – 501686.
21. Морозов С. В. Электронный транспорт в графене / С. В. Морозов, К. С. Новоселов, А. К. Гейм // УФН. – 2008. – Т. 178 (7). – P. 776–780.
22. Novoselov K. S. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene / K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim // Science. – 2007. – Vol. 315, Issue 5817. – P. 1379.
23. Дидейкин А.Т. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита/ А.Т. Дидейкин, В.В. Соколов, Д.А. Саксеев, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, вып. 9. – С.146–149.
24. Kumar M. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production / M. Kumar and Y. Ando // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – Vol. 10. – P. 3739–3758.
25. Kondrashov I. I. Chemical vapor deposition of graphene on nickel from different gaseous atmospheres / I. I. Kondrashov, P. S. Rusakov, M. G. Rybin, A. S. Pozharov, E. D. Obraztsova // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2013. –Vol. 8. – P. 82–85.
26. Li X. Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper / X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, № 9. – P. 2816–2819.

27. Bae S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / S. Bae, H. Kim, Y. Lee, et al. // *Nature Nanotech.* – 2010. – Vol. 5. – P. 574–578.
28. Chen Y. Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films / Y. Chen X.-L. Gong J.-G. Gai // *Adv. Sci.* – 2016. – Vol. 3. – 1500343.
29. Sutter P. W. Epitaxial graphene on ruthenium / P. W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter // *Nature Materials.* – 2008. – Vol. 7. – P. 406–411.
30. Hass J. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene / J. Hass, W. A. de Heer, E. H. Conrad // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – 323202.
31. Badami D.V. X-ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide / D.V. Badami // *Carbon.* – 1965. – Vol. 3. – P. 53–57.
32. Kusunoki M. A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001) / M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, and N. Shibata // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77, No. 4. – P. 531–533.
33. Charrier A. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films / A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J. -M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J. -M. Themlin // *Journal of Applied Physics.* – 2002. – Vol. 92, Issue 5. – P. 2479–2484.
34. Rollings E. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate / E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – Vol. 67. – P. 2172–2177.
35. Berger C. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene / C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer // *Science.* – 2006. – Vol. 312, Issue 5777. – P. 1191–1196.
36. Varchon F. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate // F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E.H. Conrad, and L. Magaud // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – 126805.
37. Wu X. Weak anti-localization in epitaxial graphene / X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, W.A. de Heer // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol.98 – 136801.
38. Berger C. Magnetotransport in high mobility epitaxial graphene / C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, D. Maud, C. Naud, W. A. de Heer // *Physica Status Solidi A.* – 2007. – Vol. 204, № 610 – P. 1746–1750.
39. Ohta T. Controlling the electronic structure of bilayer graphene / T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg // *Science.* – 2006. – Vol. 313, Issue 5789. – P. 951–954.

40. Seyller T. Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0001) / T. Seyller, K. V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A. M. Shikin // *Surface Science*. – 2006. – Vol.600, Issue 18. – P. 3906–3911.
41. Emtsev K. V. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC(0001) surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study / K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol.77. – 155303.
42. Lauffer P. Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy / P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, H. B. Weber // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77. – 155426.
43. Emtsev K. V. Atmospheric pressure graphitization of SiC(0001) - A route towards wafer-size graphene layers / K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. Kellogg, L. Ley, J. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller // e-print arXiv:0808.1222v1
44. Virojanadara C. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001) / C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78. – 245403.
45. Graphensic: официальный сайт. – URL: <https://graphensic.com/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
46. Лебедев А.А Вечнозеленый полупроводник / А.А Лебедев // *Химия и Жизнь*. – 2006. – №4. – С. 14–19.
47. Patent №492767 USA Patented Feb. 28, 1893 / Acheson E.G.
48. Lely J. A. Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen / J. A. Lely // *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* – 1955. – Vol. 32. – P. 229–236.
49. Tairov Y. M. Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals / Y. M. Tairov, and V. F. Tsvetkov // *Journal of Crystal Growth*. – 1978. – Vol. 43, Issue 2. – P. 209–212.
50. Vodakov Yu. A. Epitaxial growth of SiC layers by Sublimation Sandwich Method. Part I. Growth kinetic / Yu. A. Vodakov, E. N. Mokhov, M. G. Ramm, A. D. Roenkov // *Krist. und Techn.* – 1979. – Vol.14, Issue 6. – P.729–740.
51. 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.
52. Мохов Е. Н. Выращивание объемных кристаллов AlN и GaN сублимационным сандвич-методом / Е. Н. Мохов, А. А. Вольфсон, О. П. Казарова, // *ФТТ*. –2019. – Т.61 №12. – С. 2298–2302.

53. Лебедев А. А. Широкозонные полупроводники для силовой электроники / А. А. Лебедев, В. Е. Челноков // ФТП. – 1999. – Т. 3, Вып. 9. – С. 1096–1099.
54. Shaddow S. E. Advances in silicon carbide processing and applications / S. E. Shaddow, A. Agarwal // Artech House. – 2004. – 212 p.
55. Lebedev A.A. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide / A. A. Lebedev // Semicond. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 21. – P17–34.
56. Ramsdell L. S. Studies on silicon carbide / L. S. Ramsdell // Amer. Mineralogist. – 1947. – Vol. 32. – P. 64–82.
57. Fissel A. Artificially layered heteropolytypic structures based on SiC polytypes: molecular beam epitaxy, characterization and properties / A. Fissel // Phys. Rep. – 2003. – Vol. 379. – P. 149–255.
58. Götz W. Nitrogen donors in 4H-silicon carbide / W. Götz, A. Schöner, G. Pensl, W. Suttrop, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – 3332.
59. Schöner A. Dependence of the aluminium ionization energy on doping concentration and compensation in 6H-SiC / A. Schöner, N. Nordell, K. Rottner, R. Helbig, G. Pensl, Inst. Phys. Conf. Ser. – 1996. – Vol. 142. – 493.
60. Kusnetsov N.I. Deep centers and electroluminescence in 4H-SiC diodes with a p-type base region / N. I. Kusnetsov, A. S. Zubrilov // Mater. Sci. Eng. B. – 1995. – Vol. 29. – P. 181–184.
61. Veinger A. I. Boron impurity states in silicon carbide / A. I. Veinger, Yu. A. Vodakov, Yu. Kulev, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov, V. G. Oding, V. I. Sokolov // Sov. Techn. Phys. Lett. – 1980. – Vol. 6. – P.566.
62. Troffer T. Boron-related defect centers in 4H silicon carbide / T. Troffer, C. Hässler, G. Pensl, K. Hölzlein, H. Mitlehner, J. Völkl // International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 1995 (IOP Publishing Ltd., 1996). – 1996. – Vol. 142. – P. 281–284.
63. Wellmann P. Growth of SiC bulk crystals for application in power electronic devices – process design, 2D and 3D X-ray in situ visualization and advanced doping / P. Wellmann, G. Neubauer, L. Fahlbusch, M. Salamon, N. Uhlmann // Cryst. Res. Technol. – 2015. – Vol. 50, No. 1. – P. 2–9.
64. Zhu L. N. New type of defects in SiC grown by the PVT method / L. N. Zhu, Li Heqing, Q. B. Hu, X. Wu // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – N 17. – P. 85–91.
65. 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.
66. 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.

67. Chekhovskoy V. Ya. Enthalpy and thermodynamic properties of SiC at temperatures up to 2900 K / V. Ya. Chekhovskoy // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1971. – Vol. 3. – P. 289–296.
68. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник, т.2, книга 1 / В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, [и др] ; под ред. В.П. Глушко., М. – Наука. – 1979 г.
69. 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
70. Tairov Yu.M. Investigations of kinetic and thermal conditions of silicon carbide epitaxial layer growth from the vapour phase / Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov // *J. Cryst. Growth*. – 1979. – Vol. 46, N3. – P. 403–453.
71. Nishiguchi T. Investigation of Graphite Particle Inclusions in 6H-SiC Single Crystals Grown by Sublimation Boule Growth Technique / T. Nishiguchi, M. Nakamura, T. Isshiki, S. Ohshima, and S. Nishino // *Mat. Sci. Forum*. – 2004. – Vols 457–460. – P. 47–50.
72. Wang Z. Study on Carbon Particle Inclusions during 4H-SiC Growth by Using Physical Vapor Transport System / Z. Wang, Z. Wu, M. Ge, H. Bao, Z. Ma and J. Wu // *Mat. Sci. Forum*. – 2019. – Vol. 954. – P. 46–50.
73. Yazdi G. R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization / G. R. Yazdi, T. Iakimov, R. Yakimova // *Crystals*. – 2016. – Vol. 6, №5. – 53
74. Xiamen Powerway Advanced Material Co., Ltd: официальный сайт. – URL: <http://www.qualitymaterial.net/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
75. Wolfspeed, A Cree Company: официальный сайт. – URL: <http://www.wolfspeed.com/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
76. II-VI Incorporated: официальный сайт. – URL: <https://ii-vi.com/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
77. SiCrystal AG: официальный сайт. – URL: <https://sicrystal.de/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
78. Norstel AB: официальный сайт. – URL: <http://www.norstel.com/> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
79. Zhou L. Chemomechanical Polishing of Silicon Carbide / L. Zhou, V. Audurier, and P. Pirouz, // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144, No. 6. – L161.
80. Borysiuk J. Role of structure of C-terminated 4H-SiC surface in growth of graphene layers: Transmission electron microscopy and density functional theory studies / J. Borysiuk, J. Sołtys, R. Bozek, J. Piechota, S. Krukowski, W. Strupinski, J. M. Baranowski, R. Stepniewski // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – 045426.

81. Jenny J. R. High-purity semi-insulating 4H-SiC for microwave device applications / J. R. Jenny, D. P. Malta, St G. Müller, A. R. Powell, V. F. Tsvetkov, H. McD Hobgood, R. C. Glass, C. H. Carter Jr. // *Journal of Electronic Materials*. – 2003. – Vol 32. – P. 432–436.
82. Mokhov E. N. Growing Bulk Aluminum Nitride and Gallium Nitride Crystals by the Sublimation Sandwich Method / E. N. Mokhov, A. A. Wol'fson, O. P. Kazarova // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol. 61. – P. 2286–2290.
83. Mokhov E. Specific features of sublimation growth of bulk AlN crystals on SiC wafers / E. Mokhov I. Izmaylova O. Kazarova A. Wolfson S. Nagalyuk D. Litvin A. Vasiliev H. Helava Yu. Makarov // *Physica Status Solidi*. – 2013. – Vol 10, № 3. – P.445–448.
84. Huang W. Nano-scale native oxide on 6H-SiC surface and its effect on the Ni/native oxide/SiC interface band bending / W. Huang, X. Liu, X.C. Liu, T. Y. Zhou, S. Y. Zhuo, Y. Q. Zheng, J. H. Yang, E.W. Shi // *Mat. Sci. Forum*. – 2014. – Vols. 778–780. – P. 566–570.
85. Kern W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology / W. Kern, // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – P. 1887–1892.
86. Vodakov Yu.A. Use of Ta-container for sublimation growth and doping of SiC bulk crystals and epitaxial layers / Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Makarov // *Phys.St.Sol.* – 1997. – Vol. 202, No. I. – P. 177–200.
87. Ferrer F. J. Atomic scale flattening, step formation and graphitization blocking on 6H- and 4H-SiC(0001) surfaces under Si flux / F. J. Ferrer, E. Moreau, D. Vignaud, S. Godey and X. Wallart // *Semicond. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 24.– 125014.
88. Syväjärvi M. Step-bunching in SiC epitaxy: anisotropy and influence of growth temperature / M. Syväjärvi, R. Yakimova, E. Janzen / *Journal of Crystal Growth*. – 2002. –Vol. 236. – P. 297–304.
89. Ramachandran V. Preparation of Atomically Flat Surfaces on Silicon Carbide Using Hydrogen Etching / V. Ramachandran, M.F. Brady, A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve // *Journal of Electronic Materials*. – 1998. – Vol. 27, No. 4. – P. 308–312.
90. Camarda M. On the “Step Bunching” Phenomena Observed on Etched and Homoepitaxially Grown 4H Silicon Carbide / M. Camarda, A. Severino, P. Fiorenza, V. Raineri, S. Scalese, C. Bongiorno, A. La Magna, F. La Via, M. Mauceri, D. Crippa // *Mat. Sci. Forum*. – 2011. – Vols. 679-680. – P 358–361.
91. Camarda M. Extended Study of the Step-bunching Mechanism During the Homoepitaxial Growth of SiC / M. Camardaa, A. La Magna, A. Severino, F. La Via // *Mat. Sci. Forum*. – 2009.– Vols. 615–617. – P. 117–120.
92. Бурлаков И. Д. Исследование шероховатости поверхности подложек CdZnTe различными методами измерения нанометровой точности / И. Д. Бурлаков,

- И. А. Денисов, А. Л. Сизов, А. А. Силина, Н. А. Смирнова// Прикладная физика. – 2014. – № 4. – С. 80–84.
93. NT-MDT Spectrum Instruments, SiC/0.75: официальный сайт. – URL: <https://www.ntmdt-tips.com/products/view/sic-0-75> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
  94. NT-MDT Spectrum Instruments, SiC/1.5: официальный сайт. – URL: <https://www.ntmdt-tips.com/products/view/sic-1-5> (дата обращения: 01.02.2021). – Текст: электронный.
  95. Ferrari A.C. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S.Roth, A. K. Geim // Phys. Rev. letters. – 2006. – Vol. 97.– 187401.
  96. Kumagawa M. Hydrogen etching oa Silicon Carbide / M. Kumagawa, H. Kuwabara // Japanese Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol.8, No 4. – P. 421–428.
  97. Powell J. A. Gaseous Etching for Characterization of Structural Defects in Silicon Carbide Single Crystals / J. A. Powell, D. J. Larkin, A. J. Trunek // Mat. Sci. Forum. – 1998. – Vols. 264–268. – P. 421–424.
  98. Starke U. SiC surface reconstruction: relevancy of atomic structure for growth technology / U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, K. Heinz // Surface Review and Letters. – 1999. – Vol. 06, No. 06. – P. 1129–1141.
  99. Wanga Y.-Y. XPS analysis of SiC films prepared by radio frequency plasma sputtering / Y.-Y. Wanga, K. Kusumotob, C.-J. Lia / Physics Procedia. – 2012. – Vol. 32. – P. 95–102.
  100. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под редакцией Бриггс Д., Сих М. П. – Мир. – 1987. – 600 с.
  101. Dmitriev A.N. Formation of graphene layers by vacuum sublimation of silicon carbide using a scanning heat source / A. N. Dmitriev, D. I. Cherednichenko // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45. – P. 1656–1660.
  102. Obeng Y. Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications / Y. Obeng, P. Srinivasan // Electrochemical Society Interface. – 2011. – Vol. 20, Issue 1. – P. 47–52.
  103. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов вузов / В.Л. Миронов / Москва: Техносфера, 2009. –143с. – ISBN: 9785948362366
  104. Shikler R. Two-dimensional surface band structure of operating light emitting devices / R. Shikler, T. Meoded, N. Fried, B. Mishori, and Y. Rosenwaks // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol.86. – С. 107–113.
  105. Yan R. Determination of graphene work function and graphene-insulator semiconductor band alignment by internal photoemission spectroscopy / R. Yan,

- Q. Zhang, W. Li, I. Calizo, T. Shen, C. A. Richter, A. R. Hight-Walker, X. Liang, A. Seabaugh, D. Jena, H. Grace Xing, D. J. Gundlach, N. V. Nguyen // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – 022105.
106. С.Ю. Давыдов Об оценках электронного сродства политипов карбида кремния и разрывов зон в гетеропереходах на их основе / С.Ю. Давыдов // *ФТП.* – 2019. – том 53, вып. 5. – С. 706–709.
107. Fromm F. Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001) / F. Fromm, M. H. Oliveira Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, Seyller T. // *New J. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – 043031.
108. Filleter T. Local work function measurements of epitaxial graphene / T. Filleter, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Bennewitz // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – 133117.
109. Panchal V. Standardization of surface potential measurements of graphene domains / V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, O. Kazakova // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – 2597.
110. Sun G. F. Si diffusion path for pit-free graphene growth on SiC(0001) / G. F. Sun, Y. Liu, S. H. Rhim, J. F. Jia, Q. K. Xue, M. Weinert, L. Li / *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84. – 195455.
111. Мохов Е.Н. Растворимость и макросегрегация примесей в SiC / Е.Н.Мохов, Б.С.Махмудов, М.М.Усманова, Г.Ф.Юлдашев // *Письма в ЖТФ.* – 1982. – Т.8, вып. 6. – С. 377–380.
112. Водаков Ю.А. Зависимость растворимости примесей в SiC от кристаллографической ориентации и структуры политипов / Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов / В сб.: *Легирование полупроводников.* – Наука, М., 1982. – С.230–233.
113. Vodakov Yu.A. Effect of crystallographic orientation on the polytype stabilization and transformation of the Silicon Carbide / Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, D.T. Saidbekov // *Phys. St. Sol.* – 1979. – Vol.51a, N 1. – P. 209–215.
114. Lv B. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials / B. Lv, T. Qian, H. Ding // *Nat. Rev. Phys.* – 2019. – Vol. 1. – P. 609–626.
115. Riedl C. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation / C. Riedl, C. Coletti, U. Starke // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 43. – 374009.
116. Kopylov S. Charge transfer between epitaxial graphene and silicon carbide / S. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, V. I. Fal'ko // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – 112109.

117. Давыдов С.Ю. Роль зарядового состояния поверхностных атомов металлической подложки в допировании квазисвободного графена / С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Ю.В. Любимова // Письма в ЖТФ. – 2018. – Том 44, вып. 23. – С. 90–95.
118. Давыдов С.Ю. Об особенностях плотности состояний эпитаксиального графена, сформированного на металлической и полупроводниковой подложках / С.Ю. Давыдов // ФТП. – 2013. – Том 47, вып. 1.– С. 97–106.
119. Spencer M. Graphene on Different Substrates for Sensing Applications / M. Spencer, A. Singh, M. A. Uddin, Md. W. K. Nomani, G. Tompa, N. Sbrockey, J. Tolson, V. Shields, J. Hwang, G. Koley // 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO). – 2012. – P. 1–5.
120. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебник для вузов по специальности "Полупроводниковые и микроэлектронные приборы" / Л.П. Павлов. – 2-е издание. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.
121. Tedesco J.L. Hall Effect Mobility of Epitaxial Graphene Grown on Silicon Carbide / J. L. Tedesco, B. L. VanMill, R. L. Myers-Ward, J. M. McCrate, S. A. Kitt, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, C. R. Eddy, D.K.Gaskill // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – 122102.
122. Jouault B. Interplay between interferences and electron-electron interactions in epitaxial graphene / B. Jouault, B. Jabakhanji, N. Camara, W. Desrat, C. Consejo, J. Camassel // Phys. rev. B. – 2011. –Vol. 83. – 195417.
123. Давыдов С.Ю. Зависимость электронной структуры графеновой наноленты от концентрации адсорбированных частиц / С.Ю. Давыдов // Письма в ЖТФ. – 2020. – Том 46, вып. 13. – С. 3–6.
124. Давыдов С.Ю. Оценка влияния адсорбции на проводимость однослойного эпитаксиального графена, сформированного на полупроводниковой подложке / С.Ю. Давыдов // ФТП. – 2014. – Том 56, вып. 12. – С. 2486–2489.
125. Schedin F. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol 6. – P. 652–655.
126. Серологические методы исследования при диагностике инфекционных болезней / Л. С. Резникова, Р. В. Эпштейн-Литвак, М. И. Леви. – Москва: Медгиз, 1962. – 371 с.