Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 5, с. 385 – 388 © 2016 г. 10 марта

Многослойная графеновая структура углерода в короткопериодных сверхрешетках

Т. Н. Заварицкая, Н. Н. Мельник[1], Ф. А. Пудонин, И. А. Шерстнев

ФИАН им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2015 г.
После переработки 2 февраля 2016 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции в короткопериодных сверхрешетках C/SiC, созданных магнетронным распылением. Методом КРС показано, что для сверхрешеток ситалл/Ni/[C/SiC]×35 периодов (эффективная толщина C 3.5 Å, эффективная толщина SiC 3 Å) при последующем лавинном отжиге углеродные слои синтезируются в многослойную графеновую структуру, каждый из слоев которой содержит 3–5 слоев графена. Предложен и реализован способ получения графеноподобных углеродных структур, для синтеза которых используется короткопериодная сверхрешетка, полученная RF- распылением.

DOI: 10.7868/S0370274X16050106

Графен (один углеродный слой графита) является двумерным кристаллом с уникальными физическими свойствами. Это делает его привлекательным материалом для внедрения в микроэлектронику как в качестве активных слоев, так и в качестве электродов. Однако до сих пор довольно остро стоит проблема получения одного или нескольких слоев графена большой площади на подложках, пригодных для проведения технологических процессов микро- и наноэлектроники. В настоящее время существует несколько наиболее часто применяемых способов получения графена. Хорошо известна техника механического расщепления объемного монокристалла графита с помощью клейкой ленты [1]. Этим методом получены рекордные по размерам и качеству слои графена. Однако практическое его применение в технологии бесперспективно. Широко используется метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Было показано, что методом CVD, используя газовую фазу углеродосодержащих соединений, можно синтезировать графен на металлических подложках, таких, как Ni, Pd, Ru, Cu и др. [2]. Таким же методом возможен синтез графена на полупроводниковых подложках Si, SiO_2, SiC, SiO_2/Si и др. [3]. К модифицированному методу CVD можно отнести и работу по синтезу графена магнетронным распылением графита с использованием в качестве плазмообразующего газа водорода [4]. В этом случае в процессе распыления образуется углеводород, который, разлагаясь на горячей подложке, образует углеродную пленку. Таким методом были получены графеновые кристаллы высокого качества с размером до 200 мкм. В работе [5] описан метод синтеза графена, основанный на ионной имплантации. Подложка или пленка Ni облучается ионами углерода. Затем при термическом отжиге атомы углерода диффундируют на поверхность и соединяются в слой графена. Подбирая дозу облучения и температуру отжига, можно получить один или несколько слоев графена. Существует способ контролируемо выращивать от одного до нескольких слоев графена путем прогрева отполированной пластины карбида кремния в водороде [6]. Графен, полученный таким способом на SiC (0001), обладает высокой даже для многослойного графена подвижностью носителей. Кроме того, исключается весьма сложная операция по переносу графеновой пленки с металлической подложки на диэлектрическую. Однако существует не менее сложная проблема получения монокристаллической подложки SiC с нужным качеством поверхности. Во всех перечисленных методиках получаются монокристаллические чешуйки графена с максимальными размерами не более нескольких миллиметров.

В данной работе проведены эксперименты по синтезу многослойных графеновых структур с помощью ранее предложенной авторами методики получения различных наперед заданных кристаллических углеродных структур в рамках одной и той же технологии [7]. Нам это представляется важным, так как до сих пор практически все аллотропные формы углерода синтезируются принципиально различными технологиями. Суть нашей методики заклю-

[1] e-mail: melnik@sci.lebedev.ru

Таблица 1. Параметры исследованных сверхрешеток подложка/Ni/(C/SiC)×n периодов

Образец	Подложка	Толщина Ni, Å	Толщина C, Å	Толщина SiC, Å	Количество периодов
# 1	ситалл	1000	3.5	7	35
# 2	ситалл	1000	3.5	5	35
# 3	ситалл	1000	3.5	3	35

чается в следующем. Методом магнетронного распыления на диэлектрическую подложку напыляется слой аморфного Co или Ni. Затем производится напыление сверхрешетки (СР) на основе углеродных слоев и слоев широкозонного полупроводника. Толщина углеродных слоев выбирается кратной периоду кристаллической решетки структурной модификации углерода, которую необходимо синтезировать. В качестве широкозонного слоя СР использовались SiC, SiO_2 и Al_2O_3. После напыления СР получаются аморфными. При кратковременном низкотемпературном нагреве слой металла (Co или Ni) переходит из аморфного состояния в кристаллическое за время $\sim 10^{-11}$–10^{-10} с. Последнее оценивалось по формуле $t \sim d_{\mathrm{Ni,Co}}/v$, где $d_{\mathrm{Ni,Co}}$ – толщина слоя Ni или Co ($\sim$100 нм), а v – скорость звука в Ni (Co) ($v \sim 5$ км/с). Выделяемая при этом слоем аморфного Ni (Co) энергия была оценена как $Q \sim 8 \cdot 10^{-3}$ Дж/г, что достаточно для отжига слоев C. Показано, что при таком (лавинном) отжиге взаимной диффузии атомов слоев СР не происходит. Во время лавинного отжига реализуются два процесса. Первый из них – простой отжиг слоев C и полупроводника. В зависимости от толщины слоев C углерод трансформируется в графит, алмаз, графен и т.д., т.е. в ту структурную модификацию углерода, в котором толщина слоя C в периоде сверхрешетки соответствует толщине целого числа монослоев данной модификации. Не исключено, что с помощью данной методики возможен синтез новых кристаллических состояний углерода, которые ранее еще не синтезировались. Второй процесс связан с воздействием одномерного периодического потенциала СР, который возникает из-за чередования слоев с разной шириной запрещенной зоны, на процесс кристаллизации. С использованием данной методики были получены сверхрешетки C/SiC с углеродными слоями, имеющими или алмазоподобную, или графитоподобную структуру [7]. В настоящей работе впервые синтезированы сверхрешетки C/SiC (ситалл/Ni/[C/SiC]×35 периодов, толщина C 3.5 Å, толщина SiC 3 Å), углеродные слои которых состоят из нескольких (3–5) графеновых слоев.

Для изготовления углеродных сверхрешеток использовался метод радиочастотного распыления. Мишенями для получения углеродных слоев и слоев SiC служили графит и поликристаллический карбид кремния. Для подложки использовались кремний и ситалл. В качестве буферного слоя служил Ni толщиной $\sim$100 нм, напыляемый непосредственно перед выращиванием сверхрешетки, который в дальнейшем использовался для отжига выращенных сверхрешеток. Технологические подробности и особенности роста подобных сверхрешеток приведены в [7]. В данной работе исследовались СР с параметрами, приведенными в табл. 1. Средняя площадь образцов составляла $\sim 10 \times 20$ мм^2.

Для контроля синтезируемых СР применялся метод комбинационного рассеяния света (КРС). Метод КРС весьма эффективен при изучении структуры углеродных образцов. Вид спектра КРС однослойного графена хорошо известен (рис. 1). Спектр графена содержит характерные линии D, G, D′ и G′. Линии D и D′ определяются дефектами и неоднородностями в структуре. Малая интенсивность полосы D свидетельствует о качестве графеновой пленки. Отношение интенсивностей полос G′ и G при возбуждении спектров в видимой области характеризует количество слоев графена. Из экспериментов хорошо известно, что отношение интенсивностей полос

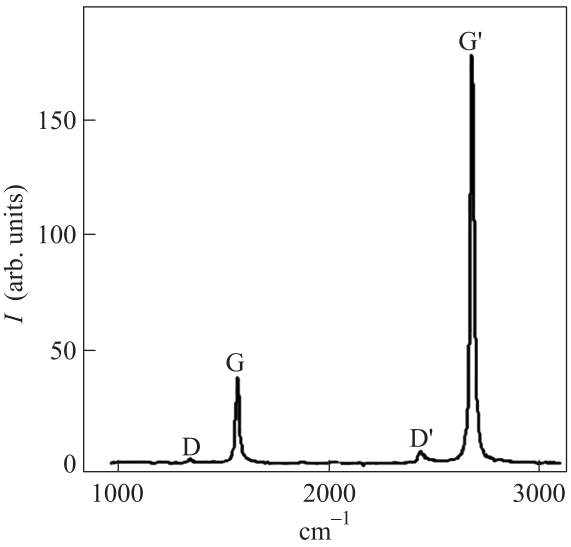

Рис. 1. Спектр КРС однослойного графена

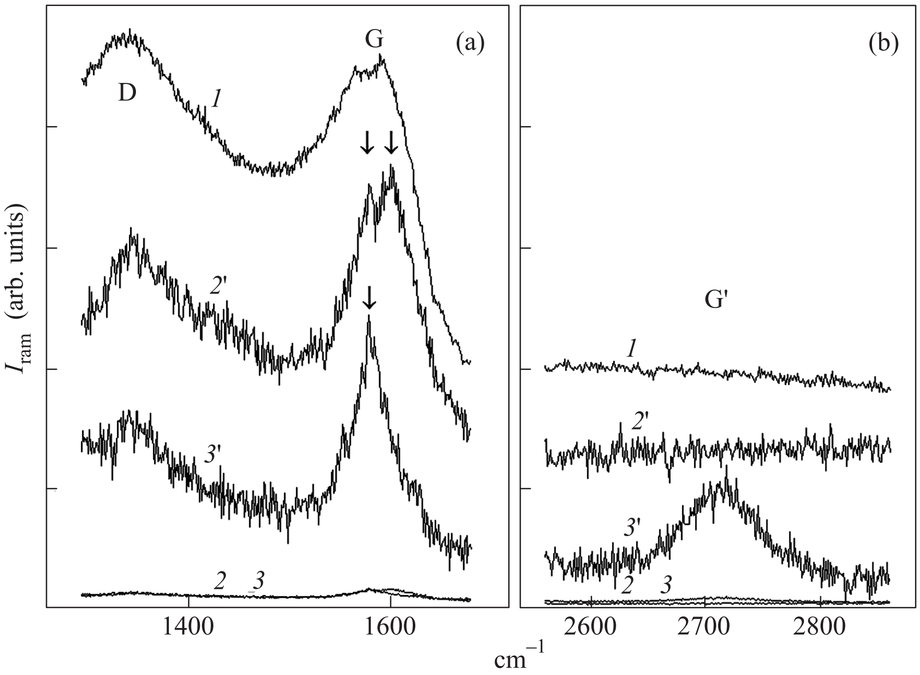

Рис. 2. Сравнение спектров КРС трех образцов отожженных сверхрешеток в области первого порядка (a) и второго порядка (b): *1* – образец # 1, *2* – образец # 2, *3* – образец # 3. Кривые *2*′ и *3*′ – спектры *2* и *3* с интенсивностью, умноженной на 22, чуть раздвинутые для наглядности

G′ и G для одного слоя графена больше единицы, $I_{G'}/I_G > 1$. В зависимости от качества пленки его величина может доходить до 8. В случае наличия двух графеновых слоев интенсивности этих полос сравниваются и отношение $I_{G'}/I_G \sim 1$. Для образцов с бóльшим числом графеновых слоев значение данного отношения монотонно уменьшается с увеличением числа слоев и асимптотически приближается к значению для монокристалла графита [8].

Спектры КРС регистрировались на спектрометре U1000. Возбуждающая линия 488 нм.

На рис. 2 приведены спектры КРС трех образцов сверхрешеток C/SiC, изготовленных на ситалловой подложке. Прежде всего отметим, что полосы в спектре уширены и присутствует полоса $D \sim 1340\,\text{см}^{-1}$. Это следствие того, что углеродные пленки содержат дефекты. Спектр *1* характеризуется большой интенсивностью и присутствием фотолюминесценции. Ранее мы показали [9], что это обусловлено одновременным наличием в углеродной пленке sp^3 и sp^2-связей. Интенсивность спектров *2* и *3* в целом на порядок меньше, чем интенсивность спектра *1*. Это указывает на существенно меньшее количество sp^3-связей в образцах # 2 и 3 по сравнению с образцом # 1. Спектры КРС образцов # 2 и # 3 существенно отличаются по виду. Так, в области первого порядка полоса G образца # 2 состоит из двух полос с максимумами при ~ 1580 и $\sim 1600\,\text{см}^{-1}$. Известно, что полоса $\sim 1580\,\text{см}^{-1}$ соответствует колебаниям атомов внутри графитовых слоев, а полоса с частотой $\sim 1600\,\text{см}^{-1}$ показывает наличие валентных связей между атомами углерода разных слоев [9]. В спектре образца # 3 полоса G состоит из одной полосы $\sim 1580\,\text{см}^{-1}$. Полоса, с частотой $\sim 1600\,\text{см}^{-1}$ отсутствует. В области частот второго порядка в спектре образца # 3 присутствует явно выраженная полоса $\sim 2710\,\text{см}^{-1}$, которая полностью отсутствует в спектрах образцов # 1 и # 2. Можно сделать промежуточный вывод о том, что в образцах # 2 и # 3 углеродные слои содержат существенно меньшее количество sp^3-связей, чем в образце # 1. Наличие в образцах # 2 и # 3 преимущественно sp^2-связей приводит к возникновению графитовых плоскостей. В образце # 3 эти плоскости не имеют связей друг с другом. Данное предположение подтверждается сравнением спектров КРС образца # 3 с классическими спектрами графена и графита (рис. 3). По спектрам КРС хорошо видно, что графит и графен (кривые *1* и *3* на рис. 3) высокого качества. Действительно, полностью отсутствует полоса D, полосы первого порядка – узкие и симметричные, а отношение интенсивностей $I_{G'}/I_G$ для графена ~ 7.4. Так как графит, многослойный графен и однослойный графен состоят из одинаковых углеродных плоскостей, частота внутри-

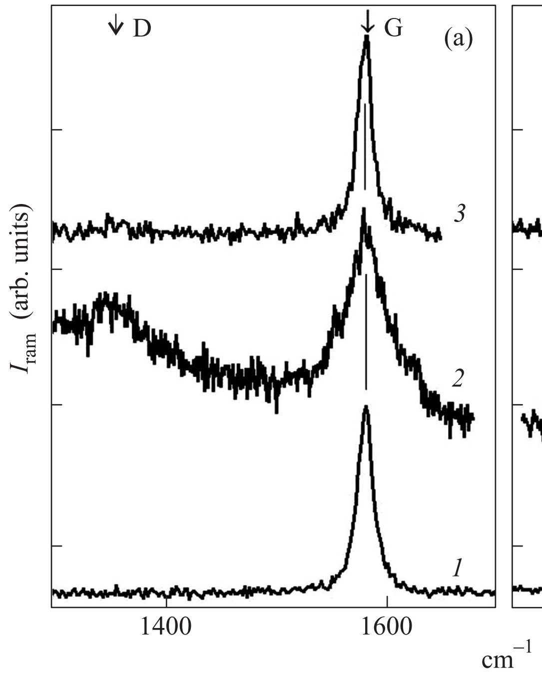

Рис. 3. Спектры КРС графита, образца # 3 и однослойного графена первого порядка (a) и второго порядка (b): *1* – высококачественный монокристалл графита; *2* – образец # 3; *3* – однослойный графен, синтезированный по методике [4]. Внутренняя кривая – полоса G′ графена, интенсивность которой уменьшена в 7.4 раза

слоевых колебаний атомов углерода в них должна быть одинаковой. Из рис. 3a видно, что максимумы полос G для всех образцов практически совпадают и соответствуют частоте $1581 \pm 1\,\text{см}^{-1}$. Полоса второго порядка G' является составной [8]. Максимум ее огибающей при уменьшении числа слоев (переход от графита к графену) смещается в низкочастотную область. Из рис. 3b также хорошо видно, что максимум полосы КРС G′ для образца # 3 (кривая *2*) смещен в низкочастотную область по отношению к максимуму полосы второго порядка графита (кривая *1*) и находится ближе к максимуму полосы графена (кривая *3*). Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что образец # 3 представляет собой сверхрешетку, углеродные слои которой содержат несколько графеновых слоев, не связанных друг с другом валентными и sp^3-связями. Таким образом, углеродные слои имеют структуру многослойного графена. Сравнение частотного положения максимума полосы G′ для образца # 3 и величины отношения $I_{\mathrm{G'}}/I_{\mathrm{G}}$ с литературными данными позволяет сделать полуколичественный вывод о том, что в каждом углеродном слое данной СР реализовано 3–5 слоев графена.

Таким образом, впервые предложен и реализован способ получения пленок многослойных графеновых структур углерода в короткопериодных сверхрешетках. Метод основан на магнетронном распылении, что в дальнейшем позволит получать графеновые структуры большой площади.

Работа поддержана РФФИ (грант # 14-02-00436).

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
2. M. Batzill, Surface Sci. Rep. **67**, 83 (2012).
3. R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia, I. Bdikin, J. Grácio, J. Méndez, J. A. Martín-Gago, and M. K. Singh, Sci. Rep. **2**, 682 (2012).
4. А. Н. Юрков, Н. Н. Мельник, В. В. Сычев, В. В. Савранский, Д. В. Власов, В. И. Конов, КСФ **38**, 28 (2011).
5. J. Kim, G. Lee, and J. Kim, Appl. Phys. Lett. **107**, 033104 (2015).
6. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, Nat. Mat. **8**, 203 (2009).
7. Т. Н. Заварицкая, В. А. Караванский, Н. Н. Мельник, Ф. А. Пудонин, Письма в ЖЭТФ **79**, 340 (2004).
8. A. C. Ferrari and D. M. Bask, Nat. Nanotechnol. **8**, 235 (2013).
9. В. А. Караванский, Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая, Письма в ЖЭТФ **74**, 204 (2001).