

Właściwości optyczne grafenu epitaksjalnego na podłożach SiC

Kacper Grodecki

Streszczenie:

W ciągu ostatnich lat grafen jest materiałem bardzo intensywnie badanym przez wiele grup naukowców na całym świecie. Współcześnie znanych jest wiele metod wytwarzania grafenu, takich jak odrywanie mechaniczne z grafitu, osadzanie z fazy gazowej na metalach czy też chemiczne metody rozdzielania grafitu. Obiecującą metodą wytwarzania grafenu do zastosowań w elektronice jest hodowanie na SiC. Można ją realizować przez sublimację SiC a także przez osadzanie węgla z fazy gazowej na SiC. Technika osadzania węgla z fazy gazowej została opracowana i opatentowana w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych.

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie wpływu różnych parametrów wzrostu na właściwości grafenu epitaksjalnego hodowanego metodą sublimacji oraz metodą osadzania na podłożach SiC. Podstawową techniką pomiarową użytą w rozprawie była spektroskopia ramanowska. Dzięki niej można badać między innymi liczbę warstw węglowych wyhodowanych na próbce, stan naprężeń w warstwie węglowej, czy też poziom koncentracji nośników.

W rozprawie zaprezentowano szereg technik pomiarowych oraz analizy danych. Pokazano metodę pomiarów średnich parametrów warstw węglowych, w których wykorzystano głównie analizę histogramów pasm ramanowskich. Drugą metodą była analiza parametrów lokalnych, polegająca na mapowaniu określonych fragmentów próbki. Dzięki niej można było precyzyjnie badać zmiany właściwości grafenu na tarasach i stopniach SiC.

Na podstawie uzyskanych danych określono zależność średniego tempa wzrostu warstw węglowych od ciśnienia w reaktorze oraz czasu wzrostu warstw węglowych hodowanych po stronie węglowej podłoża SiC. Wykazano, że podstawowym procesem determinującym wzrost warstw grafenowych w tym przypadku jest dwuwymiarowa dyfuzja krzemu z SiC do stopni i defektów. Analiza statystyczna map ramanowskich w porównaniu z optyczną techniką pomiaru liczby warstw węglowych wykazała, że można przy użyciu spektroskopii ramanowskiej określić liczbę warstw węglowych dla próbek hodowanych po stronie węglowej SiC.

Badania ramanowskie warstw węglowych przeprowadzone w szerokim zakresie temperatur wykazały, że próbki hodowane metodą sublimacji są mocniej związane (silniej oddziałują) z podłożem SiC niż próbki hodowane techniką osadzania z fazy gazowej. Wynika to z innego sposobu zarodkowania warstw węglowych - dla próbek sublimowanych zarodkowanie następuje głównie na defektach i stopniach. Tam też, w procesie sublimacji, powierzchnia jest bardziej zdegradowana i chropowata, natomiast węgiel jest uwalniany z defektów, zatem warstwy węglowe są tam silnie przymocowane do podłoża. W procesie osadzania warstwy węglowe również mogą zarodkować na defektach, ale nie są z nimi tak mocno związane. Wykazano ponadto, że warstwy węglowe hodowane techniką sublimacji są bardziej naprężone niż hodowane techniką osadzania. Ma to związek ze wspomnianym większym oddziaływaniem warstw uzyskanych techniką sublimacji z podłożem. Silne oddziaływanie hamuje relaksację naprężeń. Efekt ten nie występuje dla warstw węglowych otrzymanych techniką osadzania, zatem są one mniej naprężone.

Analiza map ramanowskich wykonanych w mikroskali wykazała, że występuje wyraźna obniżenie koncentracji nośników w obszarze stopni w porównaniu z koncentracją nośników na tarasach. Może być to związane z inną orientacją krystalograficzną tarasów i stopni. Efekt ten jest znacznie lepiej widoczny dla warstw węglowych otrzymanych techniką osadzania niż dla

sublimowanych. Jest to zapewne wynikiem zdegradowania powierzchni podłoża SiC w procesie sublimacji.

Analiza początkowych faz wzrostu grafenu techniką sublimacji po stronie krzemowej SiC wykazała, że pierwszą warstwą węglową powstającą na SiC jest warstwa buforowa na tarasach, w następnym etapie następuje wzrost grafenu na krawędziach stopni. Zaobserwowano, że sublimacja krzemu z tarasów jest silnie blokowana przez obecność warstwy buforowej. Wzrost kolejnych warstw następuje prawdopodobnie przez „spływanie węgla” z krawędzi stopni na tarasy. Wyniki uzyskane dla warstw węglowych hodowanych techniką osadzania wskazują, że trudno jest uzyskać tą metodą czystą warstwę buforową, niemniej próbki z grafenem uformowanym na warstwie buforowej są możliwe do wyhodowania. Porównanie widm oraz analiza statystyczna parametrów pasm ramanowskich wykazała, że widma warstwy buforowej można analizować podobnie jak widma węgla amorficznego. Badania warstwy buforowej wykazały, że nie jest ona jednorodna na powierzchni danej próbki oraz że występują istotne różnice dla próbek z warstwą buforową hodowaną w różnych warunkach. Wynika to z innego stopnia nasycenia warstwy buforowej wiązaniami typu sp^2 i sp^3 .

Badania struktur węglowych interkalowanych wodorem wykazały, że warstwa buforowa w procesie interkalacji jest przekształcana w warstwę grafenu. Zaobserwowano znaczące różnice w widmie ramanowskim grafenu uformowanego na warstwie buforowej oraz grafenu powstałego przez aktywację warstwy buforowej – pasma ramanowskie grafenu interkalowanego mają mniejsze szerokości połówkowe, a stosunek intensywności pasma 2D do G jest większy dla grafenu interkalowanego niż dla grafenu uformowanego na warstwie buforowej. Świadczy to o słabszym oddziaływaniu z podłożem warstw węglowych interkalowanych wodorem.

Abstract

Recently graphene has been studied by a great number of groups all over the world. Nowadays there are a lot of manufacturing techniques of graphene such as micromechanical cleavage, chemical vapor deposition on metals and chemical tearing from graphite. Growing graphene on silicon carbide is a promising method to produce this material for electronic applications. It can be performed by sublimation of SiC and chemical vapor deposition of carbon on SiC. Carbon deposition on SiC technology was developed and patented at the Institute of Electronic Materials Technology.

The main aim of this work is to determine the influence of various parameters on the properties of epitaxial graphene grown by sublimation and deposition techniques on SiC substrates. Raman spectroscopy is the basic technique to study graphene. Using Raman spectroscopy one can analyze the number of carbon layers, strain in graphene structure and the level of carrier concentration.

In the present work various measurement techniques and data analysis methods were shown. The system enabling the determination of the average parameters of carbon structures, using histogram analysis of Raman bands were presented. The second method was the analysis of the local parameters on the chosen parts of the sample. It allowed studying graphene parameters on the terraces and SiC steps in a precise manner.

Based on the obtained results the average growth rate of carbon structures grown on carbon face of SiC in relation to argon pressure in the reactor and growth time were established. It was shown that in this case the basic process determining growth of graphene layers is two dimensional diffusion of silicon from SiC to steps and defects. The statistical analysis of the

Raman maps in comparison with the optical measurement technique of the carbon structure thickness proved, that using Raman spectroscopy one can determine the number of graphene layers for the samples grown on carbon face of SiC.

Raman spectroscopy studies in a wide range of temperatures showed that the graphene layers grown by the sublimation technique are more strongly pinned to the SiC substrate than those grown by the deposition technique. This is inextricably linked with the nucleation process of carbon structures – for the sublimated samples nucleation starts mainly on defects and steps. Because of the sublimation process this area is more deteriorated and rough, while carbon is released from defects. As a result, carbon structures are pinned to the SiC surface. In the deposition technique carbon structures may nucleate from defects, but the pinning is not that strong. It was also demonstrated that carbon structures grown by sublimation technique are much more strained than those grown by the deposition technique. This is associated with the already mentioned stronger influence of SiC substrates on the carbon structures, which blocks strain relaxation. This effect is not present in the case of graphene layers grown by the deposition technique, which means that they are less strained.

The analysis of Raman maps obtained in microscale shown significant decrease of carrier concentration in the area of steps with respect to area of terraces. It may be the result of a different crystallographic orientation of the terraces and steps. The effect was much more visible for the samples grown by deposition technique than for sublimated samples. It may be a result of higher SiC substrate degradation in the sublimation process.

The analysis of the initial growth phases of graphene by sublimation of SiC on the silicon face showed that the first grown carbon layer is the buffer layer on terraces, after the growth of which graphene starts to appear on steps. On the other hand, after growth of the buffer layer sublimation on terraces is stopped, so further growth is realized by moving carbon from steps to terraces. The results obtained for the deposition technique suggest that it is hard to grow a pure buffer layer using this method. Comparison of the Raman spectra and the statistical analysis proved that the spectra of the buffer layer can be analyzed in a manner similar to that of amorphous carbon. Studies of the buffer layer indicated that it is not homogenous on the surface of a particular sample and that there are significant differences for samples with a pure buffer layer grown in different conditions. It stems from a different degree of saturation of the buffer layer with of sp^2 and sp^3 bonds.

Raman measurements of the graphene samples intercalated by hydrogen proved that the buffer layer is converted into graphene. The differences between graphene on the buffer layer and graphene obtained by buffer layer activation were observed. The Raman bands of intercalated graphene are narrower and the 2D band is higher with respect to the G band than for graphene on the buffer layer. It means that the interaction between hydrogen intercalated carbon structures and the substrate is weaker.