

УДК 538.911

Горячко А. М.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

## Наноструктуризація графену на поверхні 4H-SiC(0001)

<sup>1</sup> Київський національний університет імені  
Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т.  
Глушкова 4г,  
e-mail: [andreandy2000@gmail.com](mailto:andreandy2000@gmail.com)

A. M. Goriachko<sup>1</sup>, Ph.D,

## Nanostructuring of graphene on the 4H-SiC(0001) substrate

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
83000, Kyiv, Glushkova ave., 4g,  
e-mail: [andreandy2000@gmail.com](mailto:andreandy2000@gmail.com)

*Методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) досліджено наноструктуризацію графенового шару, що утворюється внаслідок термічної декомпозиції карбиду кремнію у надвисокому вакуумі на поверхні 4H-SiC(0001).*

*Ключові слова: карбід кремнію, графен, СТМ, наноструктуризація.*

*Using the scanning tunneling microscopy (STM), the nanostructuring of the graphene layer was investigated on top of the 4H-SiC(0001) substrate. We demonstrate a preparation of the „nanomesh“ on the 4H-SiC(0001) surface, by means of Si deposition and annealing in ultra-high vacuum. Such preparation procedure is necessary to remove any oxygen contamination and produce an initial Si-rich surface where the graphite is absent. The nanomesh is formed by further annealing at 1200°C without a Si flux, and is a hexagonal array of ~1 nm wide apertures placed with ~2 nm periodicity. It is very similar to the nanomesh reported by other authors for the 6H-SiC(0001) and 3C-SiC(111) polytypes of silicon carbide, implying that nanomesh is not sensitive to the ordering of SiC bilayers below the surface. Annealing the nanomesh in UHV without the Si flux produces graphite. Initially the graphite layer is corrugated with a nanomesh periodicity, but as it grows thicker a flat graphene-type surface is developed. A limited number of nanomesh regenerations was achieved by Si evaporation onto the graphitized surface and subsequent annealing without a Si flux*

*Key Words: silicon carbide, graphen, STM, nanostructuring.*

Статтю представив д.ф.-м.н. Скришевський В.А.

Поверхня SiC(0001), незалежно від політипу кристалічної структури в об'ємі (3C, 4H, 6H), є перспективною з точки зору спонтанної наноструктуризації. На даній поверхні, нано-острівці графену виникають внаслідок сублимації кремнію при відпалі поверхні у надвисокому вакуумі при температурі ~1200°C. Стадія, на якій поверхня стає наноструктурованою, є проміжною між стадіями насичення кремнієм та вуглецем. В останньому випадку поверхня є вкритою суцільним шаром графену або графіту.

В попередніх роботах [1-3] було показано, що типова процедура приготування наноструктурованої поверхні складається з видалення поверхневого шару зразка, хімічним способом, напорошення кремнію у надвисокому вакуумі на поверхню SiC(0001) при температурі від 800°C до 950°C, та наступного відпалу за відсутності напорошення Si при температурі від

1200°C. При цьому, важливим є вибір оптимальної термічної дози на останньому етапі відпалу (етап графітизації), з метою утворення лише одного несущільного моношару графену.

В попередніх роботах була описана однократна процедура приготування наноструктурованої поверхні SiC(0001). При перевищенні термічної дози на останньому етапі процедури наноструктуризації поверхні втрачається, внаслідок формування суцільного шару графену або графіту. Нерозкритим залишалось питання, щодо незворотності процесу графітизації, зокрема, чи є можливим відновлення наноструктурованого графенового шару після формування на поверхні графіту. Таким чином, основною метою даної роботи було експериментальне вивчення можливості повернення повністю графітизованої поверхні SiC(0001) до несущільного графенового покриття

шляхом взаємодії із потоком атомів Si у надвисокому вакуумі при підвищеній температурі. Для з'ясування стану досліджуваної поверхні було обрано методику скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), як такої, що має достатню роздільну здатність для адекватного спостереження найдрібніших поверхневих наноструктур.

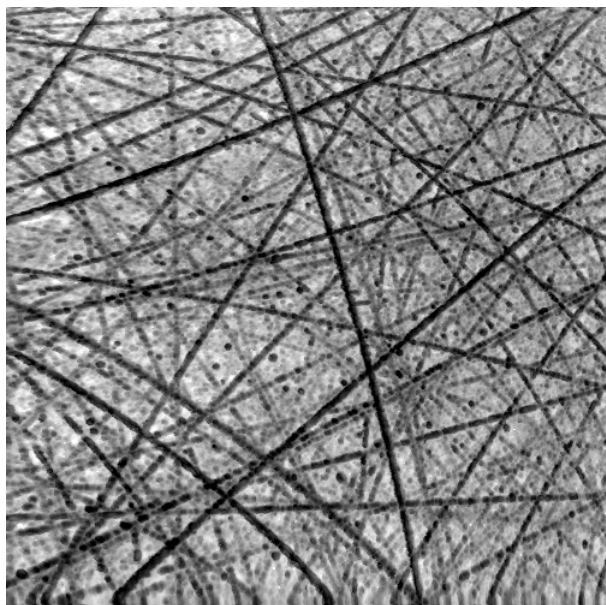


Рис. 1 СТМ зображення  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  поверхні 4H-SiC(0001). Тунельна напруга на зразку  $U_T = 2.05$  В, тунельний струм  $I_T = 0.18$  нА.

В експериментах використовувалися зразки 4H-SiC(0001), поверхня яких зазнавала попереднього хімічно-механічного полірування. Після завантаження у надвисоковакуумну камеру із базовим тиском  $1 \times 10^{-10}$  мбар відбувалося повільне знегажування зразка шляхом поступового підвищення його температури до  $600^\circ\text{C}$ . Після цього зразок відпалювався при температурі  $1200^\circ\text{C}$  та після охолодження до кімнатної температури досліджувався за допомогою СТМ. На рис. 1 наведено СТМ зображення ділянки поверхні розміром  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Видно, що морфологія поверхні характеризується різномірними лінійними подряпинами спричиненими механічним процесом полірування, а також заглибленнями круглої форми утвореними внаслідок хімічної реакції з реагентами полірувальної суміші.

На рис. 2а наведено зображення значно меншої ділянки тієї самої поверхні, що і на рис. 1. Видно, що поверхня є аморфною і вкритою неупорядкованими кластерами розмірами

порядку 10 нм. Невпорядкованість відпаленої поверхні є результатом наявності окислу кремнію, що формується при тривалому зберіганні зразка в повітряному середовищі і якого неможливо позбутися за допомогою відпалу при вищезазначених температурах.

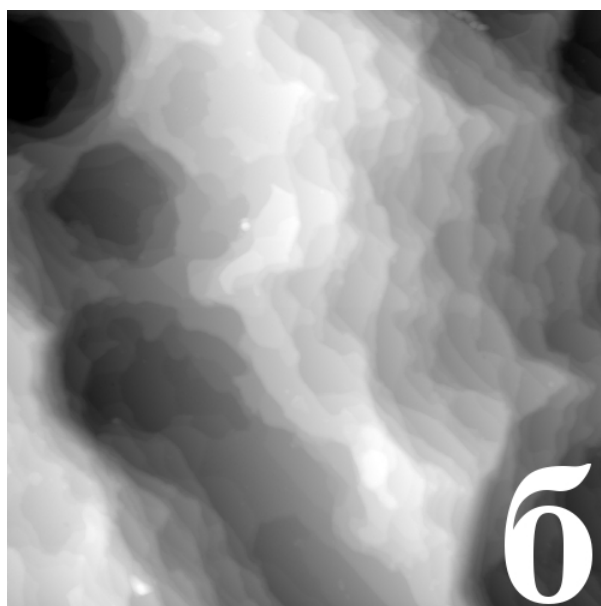
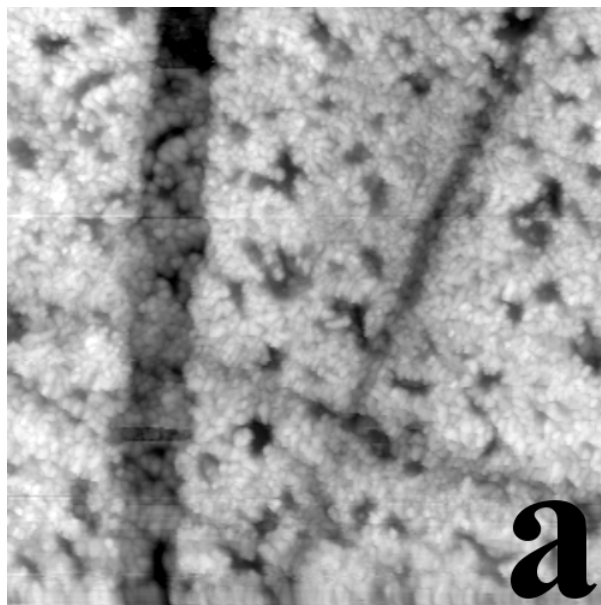


Рис. 2 СТМ зображення  $320 \times 320 \text{nm}^2$  поверхні 4H-SiC(0001) в аморфному та кристалічному станах. а) Тунельна напруга на зразку  $U_T = 2.09$  В, тунельний струм  $I_T = 0.15$  нА. б) Тунельна напруга на зразку  $U_T = -1.54$  В, тунельний струм  $I_T = 0.24$  нА.

З метою позбутись кисневого забруднення, зразок було протравлено в розчині плавикової

кислоти HF безпосередньо перед завантаженням зразка в надвисоковакуумну камеру. Після цього, хімічно протравлений зразок був відпалений при температурі 1200°C, ідентично до зразка зображеного на рис. 2а. В результаті була одержана морфологія поверхні, що характеризувалася атомарно гладкими терасами розділеними атомарними сходинками (рис. 2б).

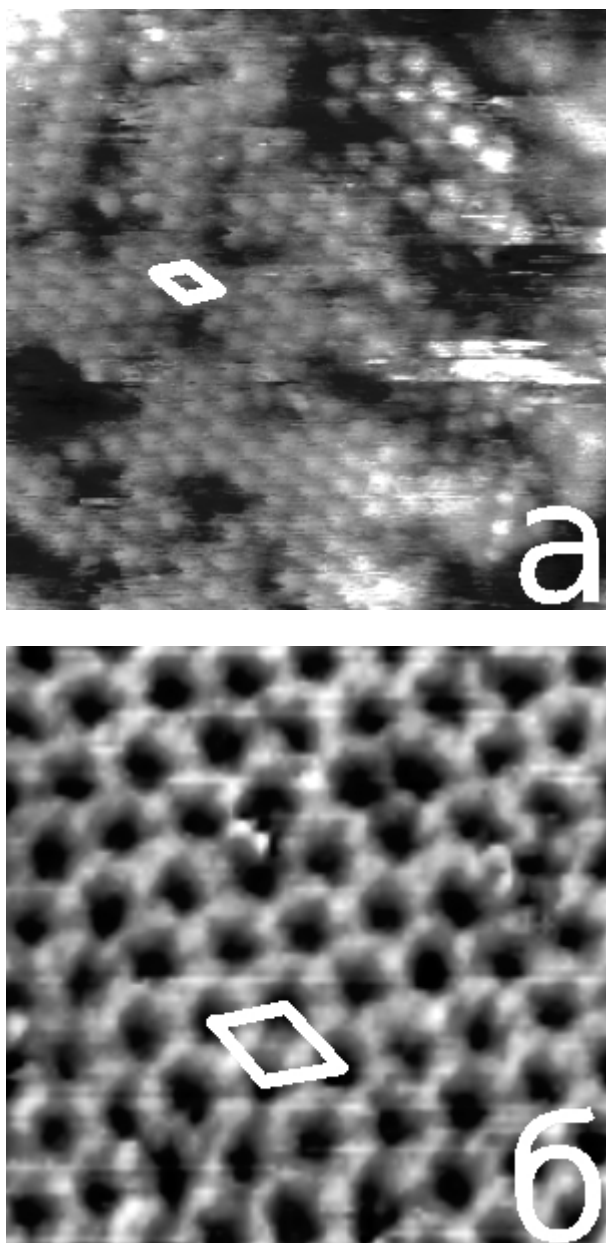


Рис. 3 СТМ зображення  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  поверхні 4H-SiC(0001) в різних упорядкованих станах. а) Стан насичення атомами Si. Тунельна напруга на зразку  $U_T = 2.51 \text{ В}$ , тунельний струм  $I_T = 0.28 \text{ нА}$ . б) Покриття перфорованим графеном. Тунельна напруга на зразку  $U_T = 1.89 \text{ В}$ , тунельний струм  $I_T = 0.35 \text{ нА}$ .

При цьому, атомарна структура терас (яка не може бути розрізнена в масштабі рис. 2) залежала від детальних параметрів подальшого напорошення Si та термічної обробки, що детально продемонстровано на рис. 3-4.

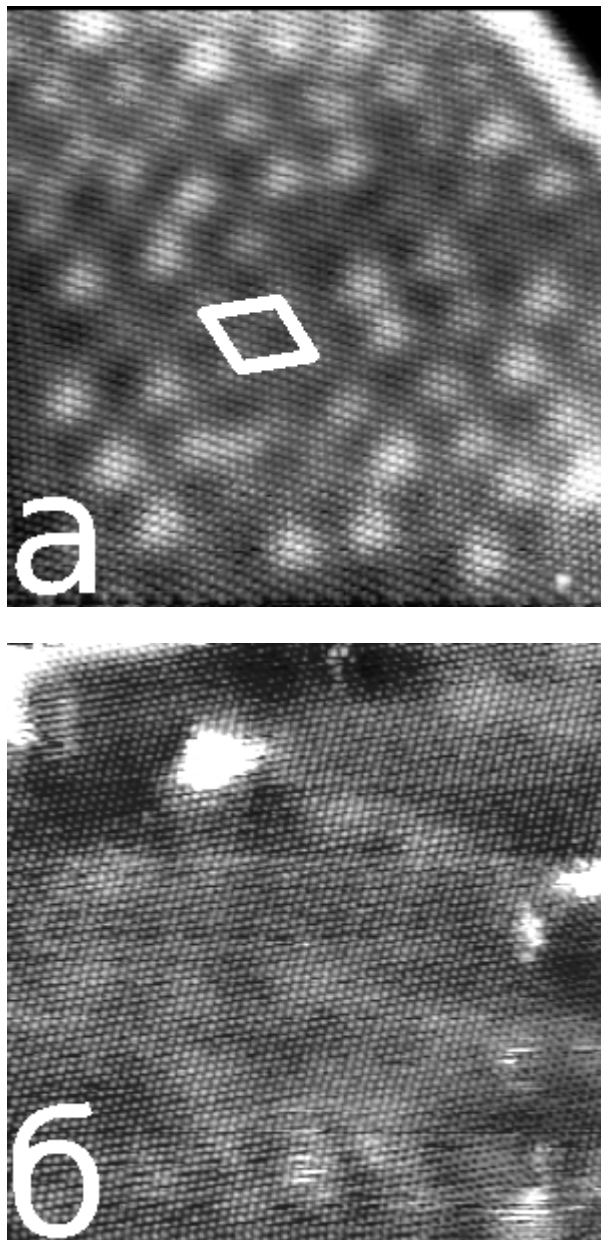


Рис. 4 СТМ зображення  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  поверхні 4H-SiC(0001) із суцільним графеновим покриттям. а) Бішаровий графен. Тунельна напруга на зразку  $U_T = 0.07 \text{ В}$ , тунельний струм  $I_T = 0.66 \text{ нА}$ . б) Багатошаровий графен. Тунельна напруга на зразку  $U_T = 0.08 \text{ В}$ , тунельний струм  $I_T = 1 \text{ нА}$ .

На рис. 3а подано СТМ зображення із атомарною роздільною здатністю тієї ж поверхні, що і на рис. 2б, але після додаткового

напорошення атомів Si при температурі підкладинки 950°C протягом 10 хв. В результаті такої процедури поверхня вкривалася шаром атомів Si, що формували надструктуру 3×3 (елементарну комірку окреслено білою жирною лінією). Подальший відпал такої поверхні при 1210°C протягом 2 хвилин у надвисокому вакуумі за відсутності напорошення кремнію призводив до сублимації атомів Si та збагачення поверхні на вуглець у формі графену, причому його кількість була недостатньою для формування суцільного шару. Натомість, графенові фрагменти виявилися згрупованими у періодичну надструктуру 6×6 (елементарна комірка окреслена білим ромбом), що нагадує сітку з отворами діаметром 1 нм та періодичністю 2 нм (так звана наносітка).

Наступним етапом був відпал при температурі 1380°C протягом 1 хв без напорошення Si, що спричинило утворення графенового покриття, яке виявилось суцільним проте періодично модульованим по висоті (рис. 4а). Окрім цього, на даному СТМ зображенні, прослідковується атомарна періодичність, що характерна для β-підгратки поверхні графіту C(0001). Атоми вуглецю, що належать цій підгратці складають лише половину поверхневих атомів, проте домінують на СТМ зображенні внаслідок переважаючої над іншою половиною (α-гратка) локальної густини електронних станів. Диференціація між α- та β- підгратками у поверхневому вуглецевому шарі досягається внаслідок геометричної специфіки взаєморозташування поверхневого та приповерхневого шарів, і вимагає їх фактичної

наявності. Це дозволяє оцінити товщину графенового покриття на рис. 4а на рівні двох атомарних шарів (т. зв. бішаровий графен). Окрім цього, періодичність просторової модуляції по висоті, що є ідентичною до періодичності наносітки на рис. 3б (надкомірка окреслена білим ромбом) свідчить про адаптацію бішарового графену до топографії наносітки, яка знаходиться безпосередньо під ним.

Нарешті, завершальний цикл відпалу цього зразка (1380°C, 6 хв, без напорошення Si) спричинив подальше збіднення на кремній та ріст багатшарового графену, СТМ зображення якого (рис. 4б) практично не відрізнялося від такого, що одержується на поверхні монокристалу графіту. Враховуючи наявність двох суцільних шарів графену, що виникли внаслідок відпалу (1380°C, 1 хв, рис. 4а), можна в найпростішому наближенні оцінити додаткову кількість графену, що утворилась внаслідок відпалу (1380°C, 6 хв), рівну 12 моноатомним шарам. Це призводить до оцінки загальної товщини графенового покриття рівної 13 графеновим шарам на зразку, що зображено на рис. 4б. Така товщина є достатньою для практично повного згасання модуляції по висоті, яка присутня рис. 4а в міру віддалення від інтерфейсу з SiC, і фактично для формування об'ємних властивостей графіту.

Таким чином, дана робота наочно демонструє поверхню 4H-SiC(0001) в двох різних наноструктурованих станах. Зокрема, прямі СТМ спостереження дозволили ідентифікувати моноатомний шар періодично перфорованого графену та бішаровий графен із періодичною модуляцією висоти.

### Список використаних джерел

1. Rutter G.M. Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy / G.M. Rutter, N.P. Guisinger, J.N. Crain, et al // *Physical Review B*. - 2007. - **76**. - p. 235416(1)-235416(6).
2. Rutter G.M. Scattering and Interference in Epitaxial Graphene / G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, et al // *Science*. - 2007. - **317**. - p. 219-222(6).
3. Riedl C. Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces / C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, et al // *Physical Review B*. - 2007. - **76**. - p. 245406(1)-245406(8).

### References

1. RUTTER, G.M. et al. (2007) Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*. 76. p. 235416(1)-235416(6).
2. RUTTER, G.M. et al. (2007) Scattering and Interference in Epitaxial Graphene. *Science*. 317. p. 219-222.
3. RIEDL, C. et al. (2007) Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Physical Review B*. 76. p. 245406(1)-235416(8).

Надійшла до редколегії 03.09.14