

Si面4H-SiC衬底上外延石墨烯近平衡态制备*

蔚翠 李佳 刘庆彬 蔡树军 冯志红†

(中国电子科技集团公司第十三研究所, 专用集成电路国家级重点实验室, 石家庄 050051)

(2013年11月8日收到; 2013年12月9日收到修改稿)

SiC热解法是制备大面积、高质量石墨烯的理想选择之一. 外延石墨烯的晶体质量仍是制约其应用的关键因素之一. 本文通过SiC热解法在4H-SiC (0001)衬底上制备单层外延石墨烯. 通过引入氩气惰性气氛和硅蒸气, 使SiC衬底表面的Si原子升华与返回概率接近平衡, 外延石墨烯生长速率大大减慢, 单层石墨烯的生长时间从15 min延长至75 min. 测试分析表明, 生长速率减慢, 外延石墨烯中缺陷减少, 晶体质量提高, 使得外延石墨烯的电性能都得到改善, 单层外延石墨烯的最高载流子迁移率达到 $1200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 方阻 $604 \Omega/\square$. 以上结果表明, 控制生长气氛, 减慢生长速率是实现高质量外延石墨烯的可行途径之一.

关键词: 生长, 外延石墨烯, 平衡态, 晶体质量**PACS:** 81.05.ue, 81.10.-h, 68.70.+w, 72.80.Vp**DOI:** 10.7498/aps.63.038102

1 引言

石墨烯是由单层碳原子组成的二维蜂窝状晶体结构材料. 由于其奇特的物理特性和广泛的应用前景, 引起了广泛关注^[1-8]. 石墨烯具有超高的载流子迁移率, 并且易通过栅压调控其载流子面密度, 是有可能超越常规半导体材料的下一代电子材料. 通过SiC热解法在SiC衬底上制备的外延石墨烯通常具有较大的晶畴, 并且不需要转移到其他衬底^[9-12], 在集成电路领域具有很好的前景.

高质量外延石墨烯薄膜的制备仍是目前的难点和研究热点^[13-17]. 在常规气相沉积中, 薄膜质量很大程度上由沉积速率和扩散速率间的平衡控制^[18]. 这些参数可以分别通过控制沉积源和衬底温度控制. 然而, 对于高真空下通过加热SiC在其上生长外延石墨烯, C原子沉积速率(如通过Si升华形成表面富C)和表面扩散速率都由衬底温度决定. 通过控制Si原子的升华速率可以控制C原子的富集速率. 通过不同的方式可以控制原子的升华速率, 如形成一个封闭的、富Si的环境, 直接控制Si

蒸气压^[19], 或者使用介质气体增加挥发的Si返回SiC表面的概率^[9,10,20]. 研究发现, 在惰性气氛下(如氩气)生长的石墨烯, 由于生长速率缓慢, 可以提高生长温度, 外延石墨烯的表面形貌和层数更易控制^[10].

惰性气氛或外加的Si蒸气压都可以抑制SiC衬底中Si原子升华, 将两者结合, 可以进一步降低石墨烯的生长速率. 本文研究了4H-SiC (0001)衬底上外延石墨烯的制备, 通过控制生长气氛, 降低外延石墨烯的生长速度, 单层石墨烯的生长时间从15 min延长至75 min, 实现了单层外延石墨烯的近平衡态生长. 通过光学显微镜(OM), 原子力显微镜(AFM), 拉曼分析和霍尔测试等, 研究了生长速度对外延石墨烯形貌, 晶体质量和电性能等特性的影响.

2 实验

将单晶4H-SiC (0001)晶圆切为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 小片, 然后在丙酮和乙醇中清洗, 氢氟酸溶液中腐蚀后, 用去离子水清洗. 清洗后的SiC衬底表

* 中国博士后基金(批准号: 2012M510771)和国家自然科学基金(批准号: 61306006)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ga917vv@163.com

面有大量的划痕, 将SiC衬底在1600 °C进行氢气刻蚀, 去除表面的划痕, 形成具有规则台阶结构的表面, 台阶宽度约1 μm , 高度约1 nm.

在1650 °C, Ar 900 mbar (1 bar = 10^5 Pa) 下生长单层外延石墨烯. 样品名和生长条件列在表1中. 表1中也给出了高真空, 1400 °C下制备的

单层外延石墨烯作为对比. SiC衬底的氢气刻蚀和石墨烯生长都是在真空射频感应化学气相沉积炉内进行的. 通过激光Raman光谱表征石墨烯的层数、缺陷等^[21], 激光波长512 nm. 利用OM, AFM观察样品的表面形貌. 利用范德堡霍尔测试样品的方阻, 载流子面密度和载流子迁移率.

表1 4H-SiC (0001) 衬底上制备的单层外延石墨烯的样品名, 生长条件, 载流子迁移率, 载流子面密度和方阻

样品名	生长条件	载流子迁移率 $\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	载流子面密度 $N_s/10^{12}\text{ cm}^{-2}$	方阻 $R_s/(\Omega/\square)$
A	高真空 (10^{-6}), 1400 °C, 20 min	658	2.7	3539
B	Ar, 900 mbar, 1650 °C, 15 min	1010	8.5	726
C	Ar, 900 mbar, 1650 °C, 46 min	1040	9.7	621
D	Ar, 900 mbar, 1650 °C, 75 min	1200	8.6	604

3 结果和讨论

SiC热分解制备石墨烯时, 挥发的Si原子在化学气相沉积炉的侧壁沉积, 再次生长石墨烯时, 沉积的Si原子受热变为Si蒸气, 使得腔体内的Si气压增大, 对SiC衬底中的Si原子升华产生抑制作用, 降低外延石墨烯的生长速率. 表1中B, C, D样品的生长速率依次减慢, 石墨烯的生长速率降低至1/5, 单层外延石墨烯的生长时间从15 min延长至75 min, 样品D的生长速率已经非常缓慢, 此时氩气和Si蒸气对SiC衬底的Si原子升华抑制作用很强, SiC表面的Si原子升华和返回衬底的概率接近平衡, 外延石墨烯在近平衡状态下生长.

样品的层数根据拉曼光谱G峰强度, 2D峰峰形和半高宽判定. 如图1所示. 图1(a)为样品A的拉曼光谱. 石墨烯的拉曼主要有3个特征峰, D

峰(约1335 cm^{-1} , 缺陷峰)、G峰(约1582 cm^{-1})和2D峰(约2679 cm^{-1})^[22], SiC衬底上外延石墨烯的拉曼光谱中通常存在强的SiC背底峰, 如图1(a)所示. 但是2D峰可以无干扰的获得. 图1(b)为扣除SiC背底峰的A, B, C, D四个样品的拉曼图谱. 从图中可以看到, 样品A, B, C, D的2D均可由单一的洛伦兹峰拟合, 半高宽均小于40 cm^{-1} , G峰的峰强也基本相同(G峰强度与石墨烯层数成正比), 这是单层石墨烯的典型特征^[23,24], 证实A, B, C, D四个样品均为单层石墨烯. 对比A, B, C, D四个样品的拉曼缺陷峰D峰发现, 随着生长速率的降低, 石墨烯拉曼D峰峰强降低.

对拉曼图谱进行拟合分析, 计算了 I_D/I_G 比值与退火时间的关系, 如图2所示. 从图中可以看到, 高真空下生长的样品A的 I_D/I_G 比值最大, 表明样品中存在较多缺陷^[25], 样品B, C和D随生长时间延长, I_D/I_G 比值降低, 表明生长速率减慢, 石墨烯

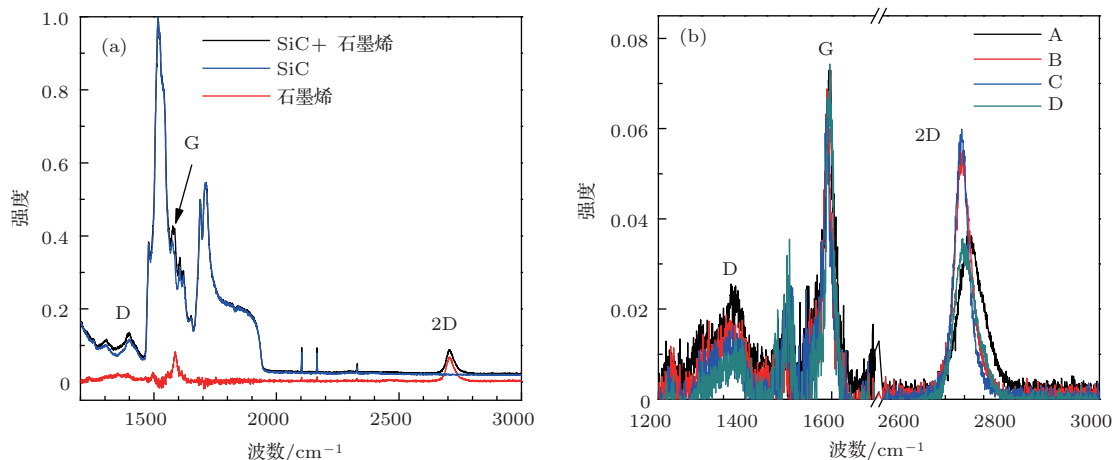


图1 样品A, B, C, D的拉曼图谱 (a) 样品A的拉曼图谱, 石墨烯的拉曼谱由总的石墨烯和SiC的拉曼谱减去SiC衬底的拉曼谱获得; (b) 样品A, B, C, D扣除SiC背底的纯石墨烯的拉曼图谱

样品中的缺陷减少. 由此可见降低 SiC 衬底中 Si 原子升华速率, 从而减慢石墨烯生长速率, 对石墨烯样品晶体质量的提高有一定的益处.

随着单层外延石墨烯生长速率降低, 石墨烯内的缺陷减少, 使得石墨烯的电性能提高, 如表 1 所示. A, B, C, D 四个样品的载流子迁移率逐渐上升, 方阻逐渐降低, 样品 D 的载流子迁移率最高, 为 $1200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 图 3 给出 A, B, C, D 四个样品的载流子面密度和载流子迁移率与参考文献报道的最新、性能最好的数据的对比 [26], 参考文献为实验制备的不同 n 型掺杂浓度外延石墨烯的载流子迁移率与面密度, 同时给出了二者拟合曲线 (benchmark line), 从图中可以看到, 样品 A 的载流子迁移率显著低于文献中载流子迁移率与载流子面密度的拟合曲线, 样品 C, D 的载流子迁移率均高于拟合曲线, 表明生长时间延长确实改善了外延石墨烯材料的电性能.

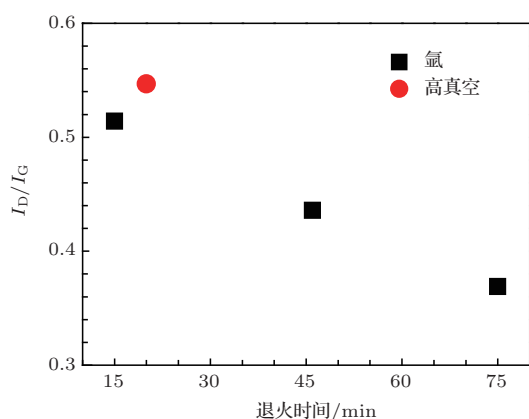


图 2 单层石墨烯样品 A, B, C, D 的 I_D/I_G 比值与生长时间的关系

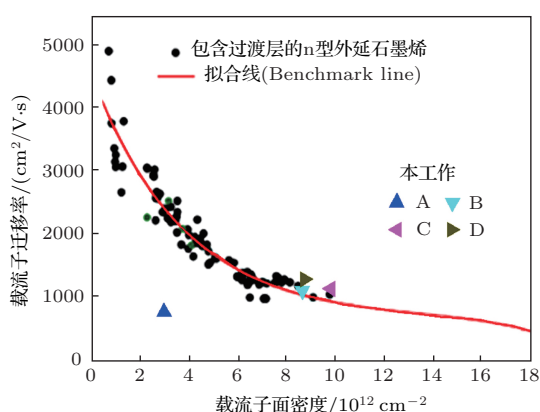


图 3 本文 A, B, C, D 四个样品载流子迁移率与文献数据对比 [26]

图 4 为 A, B, C, D 四个样品的 OM 和 AFM 照

片. 从图中可以看到, 与 A 样品相比, Ar 气氛下生长的石墨烯样品 B, C 和 D 具有宽大的台阶. 对比 B, C 和 D 样品, Si 蒸气压增大使得石墨烯生长速率降低对样品的表面形貌基本无影响, 表明生长速率降低, 外延石墨烯的生长机理并未发生变化, 石墨烯生长的形核点仍是在台阶与缺陷等能量较低的位置. 这三个样品生长石墨烯后衬底表面的台阶宽度与高度基本一致, 样品的表面粗糙度均在 5 nm 左右.

图 5 对单层石墨烯的拉曼 2D 峰和 G 峰的蓝移以及它们的强度进行了统计分析. 图 5(a) 为单层石墨烯的 G 峰峰位与 2D 峰峰位移动的关系曲线. 由于 SiC 衬底与石墨烯的晶格失配及热膨胀系数不同 [23], SiC 衬底会对外延石墨烯产生应力作用, 使得石墨烯的拉曼 G 峰和 2D 峰移动. 石墨烯 G 峰和 2D 峰的峰位移动除了受应力影响外, 掺杂也会造成其峰位移动 [27]. 因为我们制备的单层外延石墨烯均为 n 型掺杂, 掺杂浓度在 10^{12} — 10^{13} cm^{-2} , 因此可认为这些样品的掺杂对峰位的影响是相同的, 因此我们认为图 5(a) 中峰位的移动主要是由于应力的不同造成的. 对图 5(a) 中单层石墨烯的 G 峰峰位与 2D 峰峰位移动的关系曲线进行拟合, 发现 G 峰与 2D 峰位移动满足关系 $\Delta P_{2D} = 2.58 \times \Delta P_G$, 表明 SiC 衬底上外延石墨烯受到的应力为双轴应力 [28], 这与文献报道的结果一致. 图 5(b) 为单层石墨烯 I_{2D}/I_G 比值与 G 峰峰位关系曲线, 从图中可以看到单层石墨烯的 I_{2D}/I_G 比值在 1—2 之间, 与 G 峰峰位无明显依存关系. 文献报道, Si/SiO₂ 衬底上单层石墨烯的 I_{2D}/I_G 比值约为 4, 也作为判断单层石墨烯的重要特征. SiC 衬底上单层石墨烯 I_{2D}/I_G 比值与 Si/SiO₂ 衬底上单层石墨烯差异较大, 表明外延石墨烯受到 SiC 衬底较强的作用. 外延石墨烯被称为钉扎石墨烯. 钉扎主要表现为外延石墨烯与 SiC 衬底之间存在一层由碳原子组成的过渡层, 过渡层原子排列与石墨烯相同, 不同的是过渡层中部分碳原子与衬底表面 Si 原子以共价键结合, 过渡层表现为电中性. 钉扎也使外延石墨烯受到强的应力作用, 此外, 外延石墨烯的费米面也被钉扎, 使外延石墨烯表现为 n 型掺杂. SiC 衬底对外延石墨烯的钉扎作用会对外延石墨烯内的载流子输运产生影响, 这是外延石墨烯载流子迁移率远低于理想石墨烯 [29] 的原因之一.

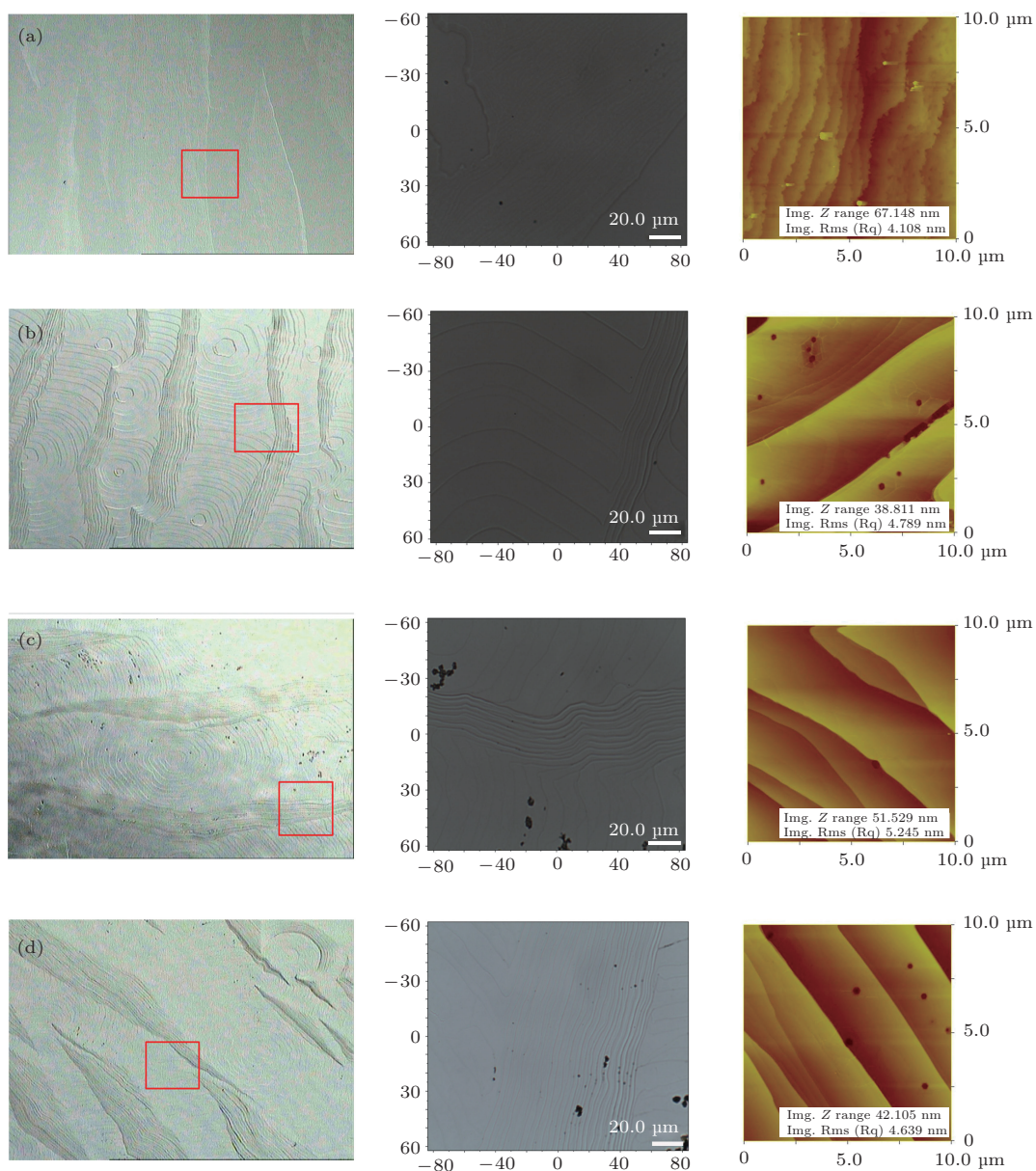


图4 A, B, C, D四个样品的OM和AFM照片 (a) 样品A; (b) 样品B; (c) 样品C; (d) 样品D

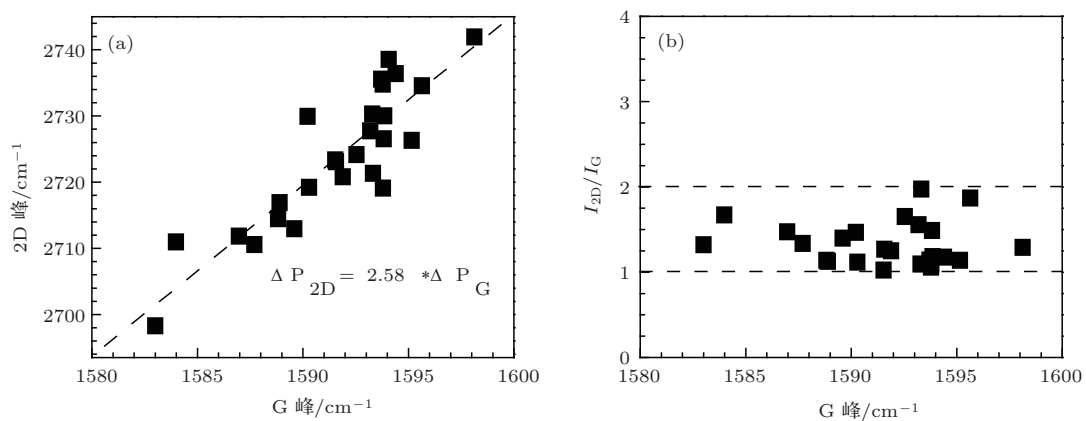


图5 单层石墨烯拉曼光谱统计分析 (a) 拉曼G峰与2D峰峰位移动关系曲线; (b) I_{2D}/I_G 比值与G峰峰位关系曲线

4 结 论

控制Si面SiC衬底上外延石墨烯的生长气氛,极大的减慢了单层外延石墨烯的生长速率,实现了外延石墨烯近平衡态生长. 通过分析证实了近平衡态生长制备外延石墨烯材料时,石墨烯的生长机理没有发生显著变化,生长速率降低可以减少石墨烯内的缺陷,提高石墨烯的晶体质量,改善外延石墨烯的电性能,单层外延石墨烯的载流子迁移率最高达到 $1200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 我们的研究为减少外延石墨烯内的缺陷,改善其电性能提供了一条可行的途径. 同时,我们看到,外延石墨烯的载流子迁移率仍远低于理想石墨烯材料,需要进一步研究提高外延石墨烯质量的新途径.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V 2007 *Nature Nanotech.* **2** 605
- [4] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [5] Yang Z, Gao R, Hu N, Chai J, Cheng Y, Zhang L, Wei H, Kong E Siu-Wai Zhang Y 2012 *Nano-Micro Lett.* **4** 1
- [6] Yin W H, Han Q, Yang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 248502 (in Chinese)[尹伟红, 韩勤, 杨晓红 2012 物理学报 **61** 248502]
- [7] Zuo Z G, Wang P, Ling F Ri Liu J S, Yao J Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 097304
- [8] Zeng M, Wang W L, Bai X D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098105
- [9] Virojanadara C, Syvaejarvi M, Yakimova R, Johansson L I, Zakharov A A, Balasubramanian T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245403
- [10] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Roehrl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B, Seyller T 2009 *Nature Mater* **8** 203
- [11] Shen T, Gu J J, Xu M, Wu Y Q, Bolen M L, Capano M A, Engel L W, Ye P D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 172105
- [12] Li J, Wang L, Feng Z H, Yu C, Liu Q B, Dun S B, Cai S J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097304
- [13] Yu C, Li J, Liu Q B, Dun S B, He Z Z, Zhang X W, Cai S J, Feng Z H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 013107
- [14] Ouerghi A, Silly M G, Marangolo M, Mathieu C, Ed-drief M, Picher M, Sirotti F, Moussaoui S El, Belkhou R 2012 *ACS Nano* **6** 6075
- [15] Kimura K, Shoji K, Yamamoto Y, Norimatsu W, Kusunoki M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075431
- [16] Kang C Y, Fan L L, Chen S, Liu Z L, Xu P S, Zou C W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 251604
- [17] Tanabe S, Sekine Y, Kageshima H, Nagase M, Hibino H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 115458
- [18] Tromp R M, Hannon J B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 106104
- [19] Heer W A de, Berger C, Wu X, First P N, Conrad E H, Li X, Li T, Sprinkle M, Hass J, Sadowski M L, Potemski M, Martinez G 2007 *Solid State Commun.* **143** 92
- [20] Lin Y M, Farmer D B, Jenkins K A, Wu Y Q, Tedesco J L, Myers-Ward R L, Eddy C R, Gaskill D K, Dimitrakopoulos C, Avouris P 2011 *IEEE Elec. Devi. Lett.* **32** 10
- [21] Li Q Q, Han W P, Zhao W J, Lu Y, Zhang X, Feng Z H, Li J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137801 (in Chinese) [厉巧巧, 韩文鹏, 赵伟杰, 鲁妍, 张昕, 谭平恒, 冯志红, 李佳 2013 物理学报 **62** 137801]
- [22] Graf D, Molitor F Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [23] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, Shen Z X 2009 *Nano Res.* **1** 273
- [24] Lee D S, Riedl C, Krauss B, Klitzing K v, Starke U, Smet J H 2008 *Nano Lett.* **8** 4320
- [25] Ferrari A C 2007 *Solid State Commun.* **143** 47
- [26] Dimitrakopoulos C, Liu G, McArdle T J, Grill A, Smith J T, Farmer D, Lin Q, Pfeiffer D, Avouris Ph 2013 *Graphene Week* Chemnitz, Germany, June 2-7, 2013 p84
- [27] Das A, Pisana S, Chakraborty B, Piscanec S, K. Saha S, Waghmare U V, Novoselov K S, Krishnamurthy H R, Geim A K, Ferrari A C Sood A K 2008 *Nature Nanotech.* **3** 210
- [28] Mohiuddin T M G, Lombardo A, Nair R R, Bonetti A, Savini G, Jalil R, Bonini N, Basko D M, Galotis C, Marzari N, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205433
- [29] Mayorov A S, Elias D C, Mukhin I S, Morozov S V, Ponomarenko L A, Novoselov K S, Geim A K, Gor-bachev R V 2012 *Nano Lett.* **12** 4629

Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC (0001)*

Yu Cui Li Jia Liu Qing-Bin Cai Shu-Jun Feng Zhi-Hong[†]

(National Key Laboratory of ASIC, Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

(Received 8 November 2013; revised manuscript received 9 December 2013)

Abstract

Sublimation of SiC substrates is a promising way to prepare high-quality graphene on large scale. Nowadays, growth of high-quality epitaxial graphene is still a crucial issue. In this work, monolayer epitaxial graphene is grown on Si-terminated 4H-SiC (0001) substrate. By introducing argon inert gas and silicon vapor as background atmosphere, the Si evaporation rate and condensation rate on the SiC surface is close to equilibrium and the growth of monolayer epitaxial graphene with very low speed is realized. The growth duration of monolayer epitaxial graphene is prolonged to 75 minutes from 15 minutes. It is found that the disorder-induced Raman D peak shows an obvious decrease as the growth speed decreases, indicating the improvement of crystal quality, which makes the electrical properties of the monolayer epitaxial graphene is improved. The maximum carrier mobility and sheet resistance have reached $1200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ and $604 \text{ }\Omega/\square$, respectively. The above results indicate that slowing down of growth speed by controlling of growth atmosphere is an efficient way to prepare high-quality epitaxial graphene.

Keywords: growth, epitaxial graphene, equilibrium, crystal quality

PACS: 81.05.ue, 81.10.-h, 68.70.+w, 72.80.Vp

DOI: [10.7498/aps.63.038102](https://doi.org/10.7498/aps.63.038102)

* Project supported by the Foundation of China Post Doctor (Grant No. 2012M510771) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61306006).

[†] Corresponding author. E-mail: ga917vv@163.com