

Synteza grafenu za pomocą grafityzacji węgla krzemu w strumieniu atomów krzemu

Piotr Ciochoń

Zakład Promieniowania Synchrotronowego, Instytut Fizyki UJ

1. Wstęp

Grafen jest niezwykle ciekawym, dwuwymiarowym materiałem, zbudowanym z atomów węgla, uporządkowanych w sieć krystaliczną plastra miodu [1, 2]. Grafen jest nazywany materiałem przyszłości, ponieważ charakteryzuje się wieloma niezwykle ciekawymi właściwościami: dużą wytrzymałością mechaniczną [3], niskim stopniem absorpcji światła widzialnego (pojedyncza warstwa pochłania ok. 2,3% światła czerwonego [4]), wysokim przewodnictwem cieplnym (do 5000 W/mK) [5]. Z punktu widzenia zastosowań w elektronice, najważniejsze właściwości obejmują bardzo wysoką mobilność nośników prądu (do 200 000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6]; dla porównania dla krzemu jest to 1400 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [7]), umożliwiającą tworzenie elementów operujących w wysokich częstotliwościach, czy występowanie balistycznego przewodnictwa w temperaturach niewiele niższych od temperatury pokojowej [8]. Przewiduje się, że grafen znajdzie liczne zastosowania w elektronice, optoelektronice, czy spintronice [9].

Pomimo intensywnych badań, synteza wysokiej jakości grafenu na skalę przemysłową pozostaje dużym wyzwaniem. Stosowane obecnie metody obejmują: mechaniczną eksfoliację, metody elektrochemiczne, chemiczne osadzenie z fazy gazowej (CVD), czy powierzchniową segregację atomów węgla rozpuszczonych w obojętności metali. Każda z tych metod ma jednak swoje wady, a jednym z największych problemów jest konieczność transferu wytworzonego grafenu na podłoże izolujące, by było możliwe jego wykorzystanie w elektronice.

Jedną z najbardziej obiecujących metod syntezy grafenu jest powierzchniowa grafityzacja węgla krzemu. W wysokich temperaturach, rzędu 1200°C, w warunkach próżniowych, związek ten ulega powierzchniowej dekompozycji. Atomy krzemu, które charakteryzują się o wiele wyższą lotnością (ciśnienie parcyjne krzemu w temperaturze 1200°C: $p_{\text{Si}} = 3,78 \cdot 10^{-7}$ mbar, ciśnienie parcyjne węgla: $p_{\text{C}} = 2,44 \cdot 10^{-17}$ mbar [10]) sublimują do próżni, pozostawiając na powierzchni nadmiarowe atomy węgla, które ulegają spontanicznemu uporządkowaniu w strukturę grafenu. Z powodu zbyt dużej lotności atomów krzemu, proces ten zachodzi jednak zbyt szybko, przez co, by nie otrzymać na powierzchni grafenu wielowarstwowego czy grafitu, stosuje się stosunkowo niskie temperatury, w których atomy węgla mają niską mobilność. Skutkuje to złą jakością wytworzonego grafenu, niejednorodnym pokryciem powierzchni, czy

dużą koncentracją defektów krystalograficznych. W celu uzyskania wysokiej jakości grafenu za pomocą tej metody należy zmniejszyć tempo sublimacji atomów krzemu z powierzchni. Rozwijanych jest kilka metod pozwalających na osiągnięcie tego celu, z których najpopularniejsza polega na prowadzeniu grafityzacji w atmosferze obojętnych gazów buforowych, np. argonu, pod ciśnieniem ok. 1 bar [11].

Rozwijana przez nas metoda opiera się na zastąpieniu gazów buforowych strumieniem atomów krzemu, pochodzących z zewnętrznego źródła sublimacyjnego. Podejście to ma dwie zalety w porównaniu do obecnie stosowanych metod. Po pierwsze, zastosowanie źródła sublimacyjnego pozwala na zredukowanie ekspozycji powierzchni na zanieczyszczenia o kilka rzędów wielkości [10], a po drugie, gęstość strumienia atomów krzemu możemy ustalić zasadniczo dowolnie, dzięki czemu spodziewamy się osiągnąć gęstość, pozwalającą na prowadzenie procesu grafityzacji w warunkach quasi-równowagowych, co pozwoli na syntezę najwyższej jakości grafenu.

2. Materiały i metody

W ramach prowadzonych prac badawczych poddaliśmy grafityzacji szereg próbek kryształu SiC o orientacji krystalograficznej (0001), zakupionego w Pi-Kem Ltd. Próbki były poddane preparatyce wstępnej, obejmującej kolejno czyszczenie chemiczne za pomocą izopropanolu, odgazowanie w warunkach ultrawysokiej próżni, wygrzewanie w atmosferze krzemowej w temperaturze $T = 900^{\circ}\text{C}$, co skutkuje wykształceniem na powierzchni rekonstrukcji typu (3×3) , a następnie wygrzewanie w temperaturach 1200–1700°C, przy jednoczesnym napyłaniu na powierzchnie krzemu, o gęstości strumienia dobranej tak, by odpowiadała nominalnemu tempu wzrostu warstw 1–10 Å/min. Krzem pochodził z sublimacyjnego źródła SUSI40, charakteryzującego się najwyższą czystością (wszystkie części w kontakcie z próżnią wykonane z krzemu).

Główny układ wykorzystywany do realizacji projektu składa się z kilku komór ultrawysokiej próżni z ciśnieniem bazowym na poziomie $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, z których najważniejsze to komora analityczna i komora preparacyjna. Do badań wykorzystujemy technikę dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED – Low Energy Electron Diffraction) pozwalającą określić strukturę atomową powierzchni. Technika ta jest zrealizowana na bazie dyfraktometru siatkowego z powielaczem elektronów. Do-

Dyfrakcja elektronów niskiej energii LEED to technika badawcza, opierająca się o zjawisko dyfrakcji wiązki elektronów na powierzchni kryształu. Powstające wzory dyfrakcyjne pozwalają badać struktury powierzchniowe, identyfikować ich symetrię oraz ocenić stopień uporządkowania krystalograficznego powierzchni.

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich XPS to technika badawcza badająca rozkład energetyczny fotoelektronów wyemitowanych z próbki pod wpływem promieniowania rentgenowskiego.

datkowo prowadzimy badania za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy). Próbki do badań są przygotowywane w komorze preparacyjnej, w której można zrealizować wszystkie zasadnicze techniki preparacyjne dla powierzchni, tj. wygrzewanie wysokotemperaturowe w ultrawysokiej

Mikroskopia prądu tunelowego STM to technika mikroskopii skaningowej opierająca się na pomiarze prądu tunelowego płynącego pomiędzy ostrzem mikroskopu a próbką oraz jej rasterowym skanowaniu.

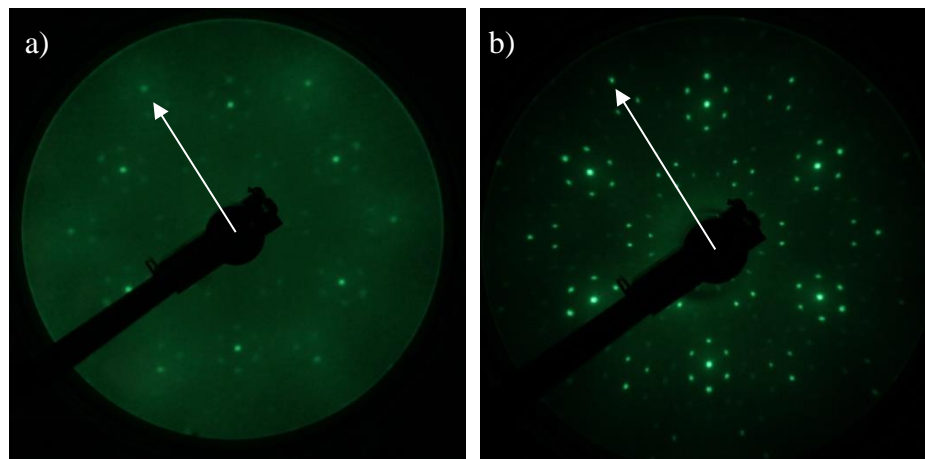
próżni (do 2000 K), rozpylanie powierzchni jonami argonu, reakcje powierzchniowe z reagentami dostarczonymi w fazie gazowej, czy też nanoszenie cienkich warstw metodami epitaksji z wiązki molekularnej. Źródło sublimacyjne krzemu stosowane w doświadczeniach charakteryzuje się najwyższym stopniem czystości (wszystkie elementy w kontakcie z próżnią wykonane z krzemu, filament monokrystaliczny) oraz stabilnym, dobrze kontrolowanym strumieniem. Próbki są transferowane pomiędzy komorami preparacyjną, analityczną, wejściową, buforową i magazynową w ultrawysokiej próżni. Śluza wejściowa umożliwia szybkie wprowadzenie próbek do komory buforowej bez naruszania ultrawysokiej próżni w komorach układu. W ramach projektu wykorzystywane są również inne układy pomiarowe dostępne w Instytucie Fizyki UJ umożliwiające wykonywanie badań techniką mikroskopii prądu tunelowego (STM). Próbki są przenoszone pomiędzy układami pomiarowymi bez kontaktu z gazami atmosferycznymi za pomocą specjalnej walizki próżniowej.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Badania dyfrakcyjne

Na rys. 1 przedstawiono wzory dyfrakcyjne wykonane za pomocą techniki dyfrakcji elektronów niskiej energii (energia wiązki elektronów równa 69 eV) próbek węgliku krzemu poddanych grafityzacji w temperaturze $T = 1300^{\circ}\text{C}$ przez 5 minut: a) w warunkach ultrawysokiej próżni, b) w strumieniu atomów krzemu, który skutkuje nominalnym tempem wzrostu warstw na poziomie $2 \text{ \AA}/\text{min}$.

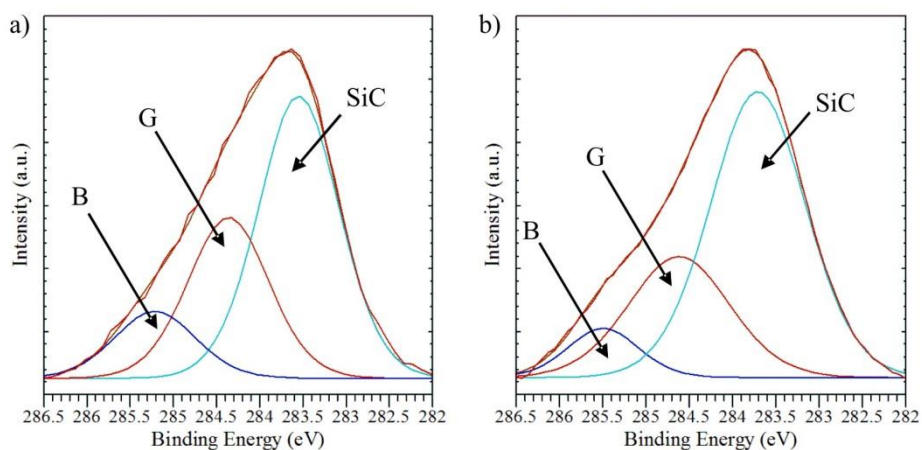
Obydwa dyfraktogramy zawierają wzór dyfrakcyjny charakterystyczny dla grafenu na węgliku krzemu (oznaczony białymi wektorami), co potwierdza jego obecność na powierzchni. Dyfraktogram próbki poddanej grafityzacji w strumieniu krzemu charakteryzuje się jednak ostrzejszymi refleksami dyfrakcyjnymi, bardzo niską intensywnością tła oraz wysoką intensywnością refleksów. Świadczy to o wyższej jakości powierzchni próbki grafityzowanej w strumieniu atomów krzemu, wyższym stopniu uporządkowania krystalograficznego oraz niskiej koncentracji defektów.



Rys. 1. Wzory dyfrakcyjne próbek węgla krzemu poddanych grafityzacji w temperaturze 1300°C; a) w warunkach ultrawysokiej próżni; b) w strumieniu atomów krzemu skutkującym nominalnym tempem wzrostu warstw równym 2 Å/min. Czas grafityzacji jest równy dla obydwu próbek i wynosi 10 min

4. Badania spektroskopowe

Na rys. 2 przedstawiono widma spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich XPS powierzchni węgla krzemu grafityzowanej w temperaturze $T = 1300^{\circ}\text{C}$ przez 5 minut.



Rys. 2. Widma XPS powierzchni węgla krzemu grafityzowanej w temperaturze $T = 1300^{\circ}\text{C}$ przez 5 minut: a) w warunkach ultrawysokiej próżni; b) w strumieniu atomów krzemu, który skutkuje nominalnym tempem wzrostu warstw na poziomie 2 Å/min

Widmo XPS zawiera maksima charakterystyczne dla fotoelektronów o określonej energii wiązania (pozioma oś wykresu). W okolicy energii wiązania równej 284 eV znajduje się maksimum charakterystyczne dla atomów węgla. Dla każdego atomu węgla w nierównorzędnym otoczeniu chemicznym obserwować będziemy charakterystyczne przesunięcie energii wiązania fotoelektronów, co stanowi podstawę identyfikacji różnych rodzajów struktur występujących na badanej powierzchni.

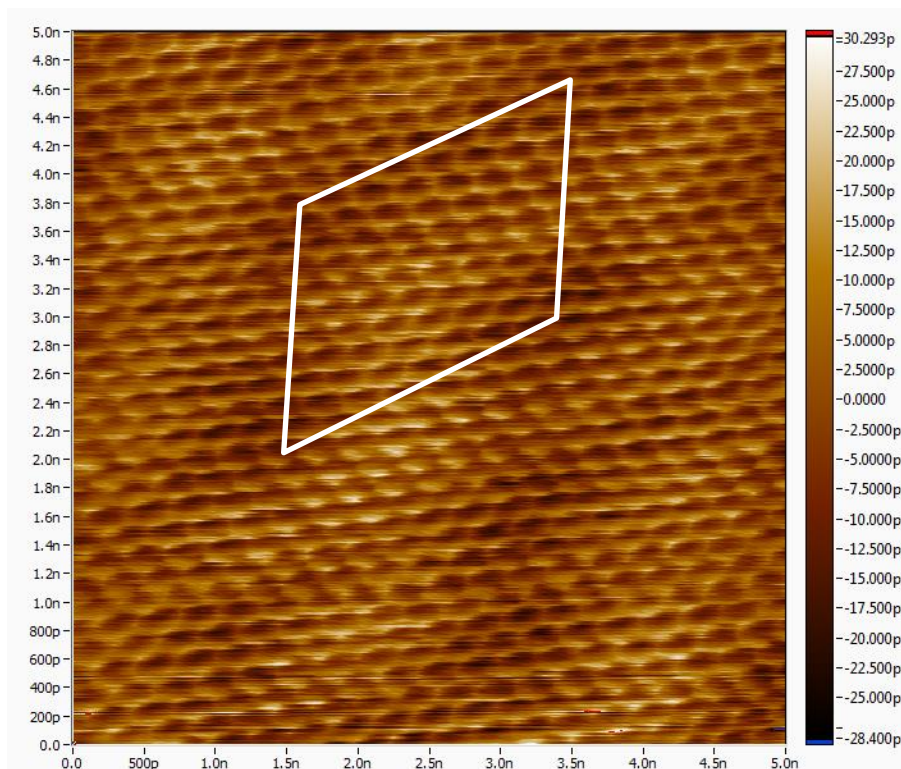
Po odpowiednim dopasowaniu pików jesteśmy w stanie dokonać dekonwolucji widma i zbadać udział poszczególnych składników w całościowym widmie. W przypadku grafenu występującego na powierzchni SiC obserwujemy trzy główne piki: pik położony przy najniższych energiach wiązania, charakterystyczny dla czystego węgla krzemu (oznaczony kolorem jasnoniebieskim i podpisem SiC), pik położony przy średnich energiach wiązania, charakterystyczny dla grafenu (oznaczony kolorem czerwonym i podpisem G) oraz pik położony przy wyższych energiach wiązania, charakterystyczny dla warstwy buforowej pomiędzy grafenem a powierzchnią SiC (oznaczony kolorem ciemnoniebieskim i podpisem B).

Analizując udział poszczególnych komponentów w widmie XPS możemy stwierdzić, że grafityzacja powierzchni węgla krzemu w strumieniu atomów krzemu skutkuje zmniejszeniem udziału pików charakterystycznych dla grafenu (kolor czerwony) o ok. 10%. Jest to zgodne z przewidywaniami oraz z wynikami badań dyfrakcyjnych – napylenie na powierzchnię atomów krzemu podczas wygrzewania powoduje zmniejszenie tempa grafityzacji węgla krzemu, co w konsekwencji przekłada się na jego wyższą jakość oraz wyższy stopień uporządkowania krystalograficznego.

4.1. Badania mikroskopowe

Na rys. 3 przedstawiono obraz STM wykonany w temperaturze pokojowej, w warunkach próżniowych (obszar skanu 5×5 nm) próbki węgla krzemu poddanej grafityzacji w strumieniu atomów krzemu o gęstości skutkującej nominalnym tempem wzrostu krzemu na poziomie $4 \text{ \AA}/\text{min}$ w temperaturze 1450°C przez 5 minut.

Na obrazie STM widoczny jest wzór charakterystyczny dla grafenu oraz wzór charakterystyczny dla rekonstrukcji powierzchni $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, która pełni rolę nieprzewodzącej warstwy buforowej pomiędzy grafenem a węglem krzemu (oznaczona za pomocą białego rombu). Grafen obrazowany za pomocą STM charakteryzuje się wysoką jakością oraz niską koncentracją defektów krystalograficznych, co potwierdza wyniki badań LEED oraz dowodzi poprawności hipotezy badawczej o wysokiej jakości grafenie wytworzonym za pomocą grafityzacji węgla krzemu w strumieniu atomów krzemu.



Rys. 3. Obraz STM wykonany w temperaturze pokojowej, w warunkach próżniowych (obszar skanu 5×5 nm) próbki węgliku krzemu poddanej grafityzacji w strumieniu atomów krzemu o gęstości skutkującej nominalnym tempem wzrostu krzemu na poziomie $4 \text{ \AA}/\text{min}$ w temperaturze 1450°C przez 5 minut

5. Podsumowanie

W ramach prowadzonych badań przeprowadziliśmy grafityzację szeregu próbek węgliku krzemu w różnych temperaturach oraz gęstościach strumienia atomów krzemu. Przeprowadzone badania wykazały, że grafen syntezowany w obecności strumienia krzemu charakteryzuje się jakością wyższą niż grafen syntezowany w warunkach ultrawysokiej próżni, wysokim stopniem uporządkowania krystalograficznego oraz niską koncentracją defektów. Przeprowadzone badania spektroskopowe potwierdziły, że prowadzenie procesu w strumieniu atomów krzemu skutkuje zmniejszeniem tempa grafityzacji.

Dalsze badania optymalizacyjne w systematycznie zmienianych warunkach grafityzacji (czas, temperatura, gęstość strumienia atomów krzemu) pozwolą na osiągnięcie warunków quasi-równowagowych oraz syntezę najwyższej jakości grafenu.

6. Podziękowania

Projekt badawczy „Grafityzacja węgla krzemu w strumieniu atomów krzemu” jest finansowany z grantu Narodowego Centrum Nauki (nr 2014/15/N/ST5/00523). Autor wyraża podziękowania dla Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego: Krakowskiego Konsorcjum Naukowego im. Mariana Smoluchowskiego, prof. Jacka Kołodzieja i Mariusza Garba oraz jest wdzięczny Łukaszowi Zającowi, Łukaszowi Bodkowi oraz dr hab. Bartoszowi Suchowi za otrzymaną pomoc przy pomiarach STM.

Bibliografia

- [1] Rycerz A., Foton (2010) 111, 13–17
- [2] Trauzettel B., Postępy Fizyki (2007) 58 (6), 250
- [3] Lee C. et al., Science (2008) 321 (5887): 385–388
- [4] Kuzmenko A.B., et. al., Phys. Rev. Lett. (2008), 100, 2–5
- [5] Balandin A., Nature Nanotech. (2011) 10, 569
- [6] Bolotin K.I., et al., Solid State Communications (2008) 146, 351–355
- [7] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>; dostęp 06.03.2017
- [8] Koswatta S.O., et al, Appl. Phys. Lett. (2006), 89, 023125
- [9] Han W. et. al., Nat Nano. (2014), 9, 794–807
- [10] https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure, dostęp: 03.06.2017
- [11] Emtsev K.V., et al., Nature Materials (2009), 8, 203
- [12] Ciochoń P., Kołodziej J., Proceedings of the 2nd World Congress on New Technologies (NewTech'16), Avestia