

## Crecimiento epitaxial de grafeno en SiC(0001) para su aplicación como resistencia estándar

M.A. Real<sup>(1),(†)</sup>, A.Tonina<sup>(1)</sup>, R.E. Elmquist<sup>(2)</sup>, E.A. Lass<sup>(2)</sup>, F.H. Liu<sup>(2)</sup> y J. Soons<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>INTI Física y Metrología

<sup>(2)</sup> National Institute of Standards and Technology, MD 20899.

<sup>(†)</sup>mreal@inti.gov.ar

### OBJETIVO

Desarrollar un sistema de crecimiento epitaxial de grafeno en SiC, a partir de las muestras obtenidas. Desarrollar protocolos de micro y nanotecnología para implementar dispositivos que permitan la realización del efecto Hall cuántico anómalo (aQHE). Caracterizar las muestras por estudios de magnetotransporte, entre otros.

### DESCRIPCIÓN

En general cualquier sistema bidimensional presenta efecto Hall cuántico (QHE). Este efecto es utilizado por muchos institutos nacionales de metrología como referencia primaria de resistencia eléctrica. El grafeno es un sistema bidimensional que presenta efecto Hall cuántico anómalo (aQHE). En el grafeno los portadores imitan partículas de Dirac (partículas relativistas), que responden a una relación de dispersión lineal en torno a los puntos K de la red. Por lo tanto, las energías de los niveles de Landau escalan como la raíz cuadrada del campo magnético. Consecuentemente la separación de los niveles  $n = 0, +/-1$  es particularmente grande para una monocapa de grafeno (SLG) (Neto, Guinea, & Peres, 2009). Así la resistencia Hall cuántica  $R_H = h/2e^2$  resultante es muy robusta. Se espera que la nueva generación de patrones de resistencia se base en este nuevo material reemplazando a las heteroestructuras (de GaAs principalmente) y MOSFETs que son utilizados hoy en día.

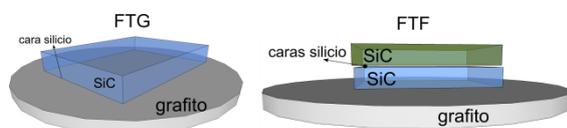


Figura 1 Esquemas del método FTG, izquierda y FTF, derecha. En el FTG la cara del silicio de la muestra se coloca sobre el soporte de grafito pulido, mientras que en el FTF se utilizan dos muestras, enfrentando sus caras de silicio. En ambos casos se busca confinar el Si sublimado para aumentar la presión parcial de Si en el espacio SiC-grafito (FTG) o SiC-SiC (FTF).

Las muestras de grafeno epitaxial (EG) son producidas en 6H-SiC semi aislante por medio de un método face-to-graphite (FTG) (Real et al., 2013), o face-to-face (FTF), figura 1. En el primero las muestras se introducen en el horno con la cara de silicio (0001) enfrentada a un

soporte pulido de grafito, mientras que en el segundo se utilizan dos muestras de SiC, una sobre otra, enfrentando sus caras de silicio (Yu et al., 2011). Tanto el confinamiento, como la presión de gases inertes de fondo (Ar a 1 atm) controlan la cinética de crecimiento y la morfología final.

La figura 2 es un gráfico de una rampa típica de temperatura y presión. Durante la rampa (A) el SiC sufre un reacomodamiento en superficie que genera planos atómicos en forma de escalera, ver inserto de la figura 2.

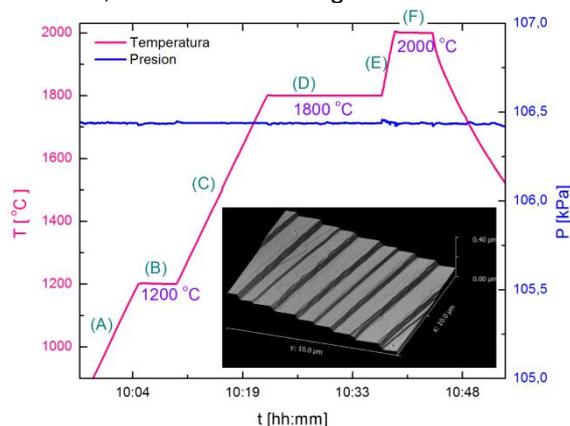


Figura 2: Ejemplo de un perfil de temperatura y presión durante el crecimiento. Inserto, medición de AFM de 10 x 10  $\mu\text{m}$  de los escalones obtenidos en el SiC luego del "step bunching", la escala vertical es de 400 nm.

Durante la meseta (B) y parte de la rampa (C), estos escalones continúan reacomodándose y crecen hasta minimizar la energía de superficie del cristal obteniendo su tamaño final ("step bunching"). El tamaño de los escalones es dependiente del politipo de SiC utilizado. Posteriormente el silicio se sublima y el exceso de carbono en superficie se re-acomoda para formar la primera capa rica en carbono denominada capa búffer, meseta (D). Ésta no es una capa de grafeno ya que presenta enlaces libres que interactúan con el SiC y la vuelven no conductora. Finalmente el silicio continúa sublimando y una nueva capa buffer se forma debajo de la anterior (Hannon, Copel, & Tromp, 2011), la vieja capa buffer pasa a ser la primera capa de grafeno, meseta (F). Existe un gran cambio en el coeficiente de difusión del silicio una vez que la capa buffer se forma. Para analizarlo se elaboró un modelo sencillo de difusión radial (Real et al., 2013) que concuerda cualitativamente con los tiempos

observados de formación, difusividad entre  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s antes y  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s después de la formación de la capa buffer. A partir de la formación de la capa buffer el silicio y las especies derivadas deben escapar a través de los bordes y defectos de la red, predominantemente cerca de los bordes de escalón, ver inserto figura 2.

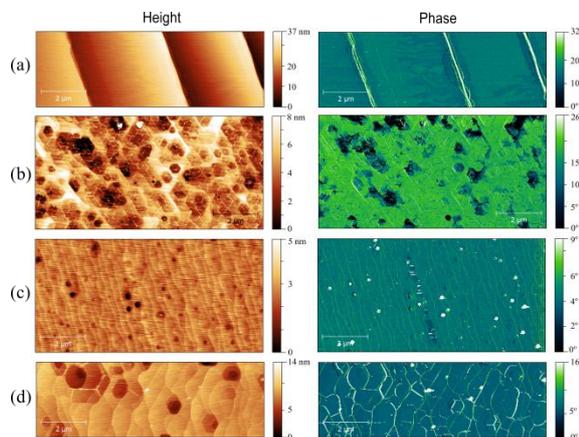


Figura 3 Imágenes AFM (altura en nm y de fase en grados). En todos los casos la escala de longitud es la misma y se utilizó un único escalón de recocido. (a) recocido a 1750 °C for 2700 s con método FTF. Las muestras mostradas en (b), (c), and (d) fueron crecidas con la cara de Si abierta, esto es, expuesta a 101 kPa de Ar usado como gas de fondo del horno. En cada caso el recocido fue (b) 1750 °C for 2700 s, (c) 1800 °C for 600 s y (d) 2000 °C por 600 s.

A partir de diferentes pruebas se pudo establecer que los métodos FTG y FTF son esenciales para poder obtener muestras con buena reconstrucción de superficie (escalones), pocos defectos y recubrimiento total de la superficie con grafeno monocapa. En la figura 3 se dan mediciones de AFM de cuatro muestras crecidas a diferentes temperaturas y tiempos, se puede observar que en (b), (c) y (d) donde las muestras fueron expuestas a la atmósfera de fondo de Ar se presenta una gran cantidad de defectos de superficie (zonas tipo punto y hexagonales obscuras). Además se observa una pobre reconstrucción de superficie, es decir, falta de escalones. La figura 3 (a) que corresponde al caso FTF presenta además “dedos” de crecimiento, típicamente el grafeno crecerá a partir de zonas energéticamente favorable, en general el borde superior e inferior de los escalones atómicos como puede verse en la figura 4.

Además se corroboró la presencia de grafeno por medio de espectroscopía Raman y también con “low energy electron microscopy” (LEEM) que además permite determinar el número de capas.

Las pruebas de transporte y magnetotransporte realizadas muestran que las muestras presentan un dopaje tipo n del orden de  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, creemos que proviene de defectos

en la capa buffer. Es necesario disminuir esta densidad de portadores para poder desarrollar un patrón cuántico con el material. Se están estudiando métodos de crecimiento y post-proceso para dicho fin.

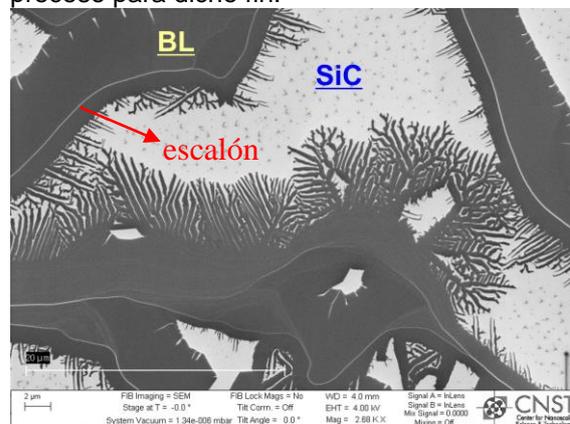


Figura 4 Imagen SEM, la muestra fue procesada sólo hasta el estadio inicial de la formación de capa buffer (BL), zonas gris oscuro, observar que el crecimiento se inicia principalmente desde el borde superior e inferior de los escalones atómicos. Gris claro SiC.

## RESULTADOS

Se desarrolló un método confiable de crecimiento epitaxial de grafeno a altas temperaturas basado en confinamiento y control de la presión parcial de gases sublimados. Se establecieron protocolos de estudio de morfología que permiten caracterizar cualitativamente las muestras, confirmados por medio de espectroscopía Raman y LEEM. La densidad de portadores  $n = 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> es dos órdenes de magnitud superior a la requerida para la realización de la resistencia cuántica Hall. Creemos que este exceso de portadores proviene principalmente de la capa buffer y se espera poder disminuirlo durante el crecimiento y con métodos de post-producción (compuertas químicas).

Hannon, J. B., Copel, M., & Tromp, R. M. (2011). Direct Measurement of the Growth Mode of Graphene on SiC(0001) and SiC(000-1). *Physical Review Letters*, 107(16), 166101. doi:10.1103/PhysRevLett.107.166101

Neto, A., Guinea, F., & Peres, N. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(March). doi:10.1103/RevModPhys.81.109

Real, M. A., Lass, E. A., Liu, F.-H., Shen, T., Jones, G. R., Soons, J. A., Newell, D. B., et al. Graphene Epitaxial growth on SiC (0001) for resistance standards. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* A ser publicado

Yu, X. Z. X. Z., Hwang, C. C. G. G., Jozwiak, C. M. C. M., Köhl, A., Schmid, A. K. K., Lanzara, A., & Al., E. (2011). New synthesis method for the growth of epitaxial graphene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(3-6), 100–106. doi:10.1016/j.elspec.2010.12.034.