

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ФОКУСИРОВАННОГО ИОННОГО ПУЧКА

Д.Д. Левин



В.К. Неволин



К.А. Царик



**Д.Д. Левин**, научный сотрудник, аспирант

**В.К. Неволин**, д-р физ.-мат. наук, профессор, руководитель Компании

**К.А. Царик**, научный сотрудник

Компания НОЦ ЗМНТ (Научно-образовательный центр зондовой микроскопии и нанотехнологии)

Skaldd@yandex.ru

*Со времени экспериментального доказательства стабильности 2D-атомарной формы углерода — графена, этот материал активно исследуется с целью его использования в различных отраслях техники [1–3]. В частности, благодаря своим уникальным свойствам графен рассматривается как один из возможных материалов будущей электроники [4], однако для создания реальных приложений на его основе необходимы воспроизводимые методики, позволяющие получать графеновые листы с контролируруемыми параметрами.*

*Ключевые слова: графен, нанографит, 2D-структура, графеновый лист, нанолента.*

*After stability of the 2D atomic carbon form – graphene has experimentally proved, this material has been extensively investigated with the aim to use it for different technical applications. Due its unique properties graphene is considered to be one of potential materials for future electronics. However, creation of real applications on its base requires reproducible methods for production of graphene sheets with controlled parameters. Methods for formation of multigraphene nanostructures using ion-beam technologies have been developed. The results show that thinning of structures to some graphene layers and formation of quasi one-dimensional narrowing are possible.*

*Keywords: Graphene nanografit, 2D-structure, graphene sheets, nanoribbons.*

Способы получения графена можно разделить на три большие группы. К первой относятся механические методы, основной из которых — микромеханическое расслоение графита. Метод наиболее приемлем при изготовлении больших образцов для электрических и оптических измерений размером около 10 мкм [5, 6].

Ко второй группе относятся химические методы расслоения графита, отличающиеся большим выходом, но малыми размерами получаемых плёнок ~10–100 нм [7, 8]. В последнюю группу входят эпитаксиальные методы

и термическое разложение поверхности SiC, позволяющие выращивать тонкие плёнки графена достаточно большой протяженности [9].

В работе предложено с применением фокусированного ионного пучка формировать наноразмерные углеродные 2D-структуры — пленки на основе высокоориентированного пиролитического графита, близкие по толщине к графену.

Ионно-пучковая обработка графита имеет преимущество перед традиционной электронной литографией, так как позволяет контролируемо изменять электрофизические характеристики ма-

териала *in situ* на топологическом уровне до нескольких нанометров [10].

## ***In situ*-визуализация и контроль модификации мультиграфеновых структур**

Использование фокусированных ионных пучков с нанометровыми поперечными размерами открывает новые возможности при создании электронных приборов гигагерцового диапазона [11]. Важную роль в этом процессе (благодаря высокой точности работы ионного пучка) играет возможность автоматизированного создания рабочих областей элементов

электроники с топологическими нормами менее 100 нм.

Для проведения измерений на термически-окисленную кремниевую пластину диаметром 76 мм с использованием механического расщепления [6] наносились мультиграфеновые слои. Для определения толщины получаемых структур использовались методы атомно-силовой микроскопии. Разброс толщин составил 10–40 нм со средним значением 20 нм. Контакты к этим структурам, выполненные в виде четырёх золотых электродов с подслоем хрома и периодом 4 мкм, формировались с использованием оптической литографии.

Формирование низкоразмерных углеродных 2D-структур проводилось с использованием фокусированного ионного пучка (ФИП) и сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) нанотехнологического комплекса «НТК-5 Нанофаб-100» Компании «НТ-МДТ». Модуль ФИП позволяет создавать источник ионов галлия ( $Ga^+$ ) с энергией 30 кэВ и возможностью фокусировки ионного пучка до диаметра 7 нм, обеспечивая формирование литографического рисунка с минимальным топологическим размером на уровне 10 нм. Такой диапазон размеров достижим в современных нанотехнологических процессах, включая глубокое травление ионным пучком, и позволяет, не прибегая к фотолитографии и жидкостному травлению, получать наноразмерные канавки травления.

Основной критерий для стабильной визуализации кристалла и модификации 2D-структур — обеспечение стекания заряда при ионной бомбардировке. Отсутствие заземления вызывает накопление в поверхностных слоях структур ионов, создающих экранирующее поле, что выражается в постепенном затемнении визуализируемого во вторичных ионах объекта исследований. С учетом данного обстоятельства, предварительно к контактными площадкам кристаллов были подведены шины заземления, обеспечивающие стекание заряда, возникающего при облучении образцов высокоэнергетическими ионами.

Для определения по токовому контрасту оптимальной апертуры с целью дальнейших экспериментов проводилось «вырезание» из областей графитовых структур низкоразмерных углеродных 2D-структур. При нарушении цепи заземления наблюдалось «исчезание» выре-

занной области, становившейся «невидимой» для острогофокусированного пучка ионов вследствие повышения потенциала поверхности, приводившего к уменьшению эмиссии вторичных электронов и, как результат, «исчезанию» незаземленной вырезанной области структуры при повторном сканировании во вторичных электронах.

На **рис. 1, 2** представлены две 2D-структуры графита на золотых электродах: структура на **рис. 1** имеет один контакт, а на **рис. 2** соединяет два электрода.

Модифицирование 2D-структур заключалось в их разрезании, при этом толщина получаемой щели составляла порядка 100 нм. При удалении контакта с землей структура нанографита на изображении исчезала (**рис. 1**), тогда как расположенная между двумя электродами структура (**рис. 2**) при модификации оставалась видна на сканах. Таким образом, экранирование изолированных проводящих структур ионами галлия при изображении во вторичных

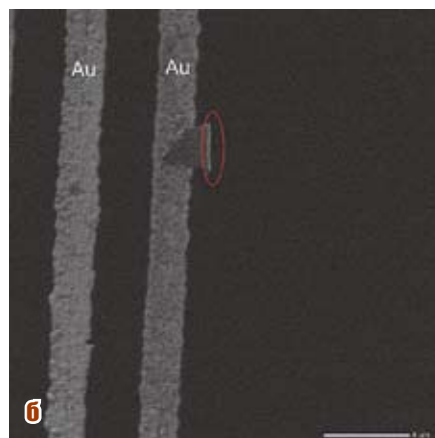
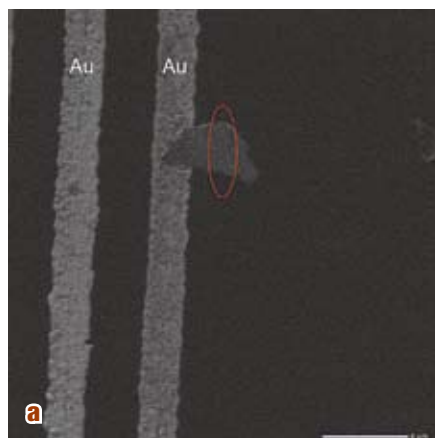
электронах — надёжный метод *in situ*-контроля на нанометровом уровне модификации ионным пучком проводящих структур.

Описанный эффект отмечен при токах 50 пА и 30 пА. При 10 пА накопление заряда на поверхности незаземленных областей идет дольше, чем при 50 пА, вследствие чего модифицированные области остаются видимыми, причем при 10 пА травление контактов — кремния или оксида — не оказывает существенного влияния.

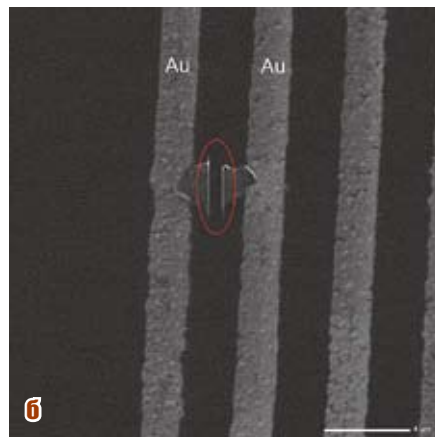
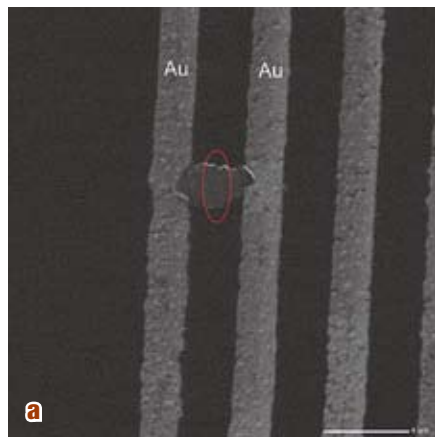
Установлено, что графитовые структуры имеют по сравнению с металлическими электродами и диэлектрической поверхностью большую устойчивость к высокоэнергетическому пучку ионов галлия, что может использоваться при создании маскирующих покрытий на основе мультиграфеновых структур.

#### Ионное травление низкоразмерных углеродных 2D-структур

Выяснено, что оптимальной апертурой для работы с такими структурами явля-



**Рис. 1.** Углеродная 2D-структура на золотых электродах во вторичных электронах (ток пучка 50 пА) при контакте только с одним из электродов: а — исходная структура, б — после отсечения и вырезания области



**Рис. 2.** Углеродная 2D-структура между золотыми электродами во вторичных электронах (ток пучка 50 пА) при контакте с двумя электродами: а — исходная структура, б — после отсечения и вырезания области

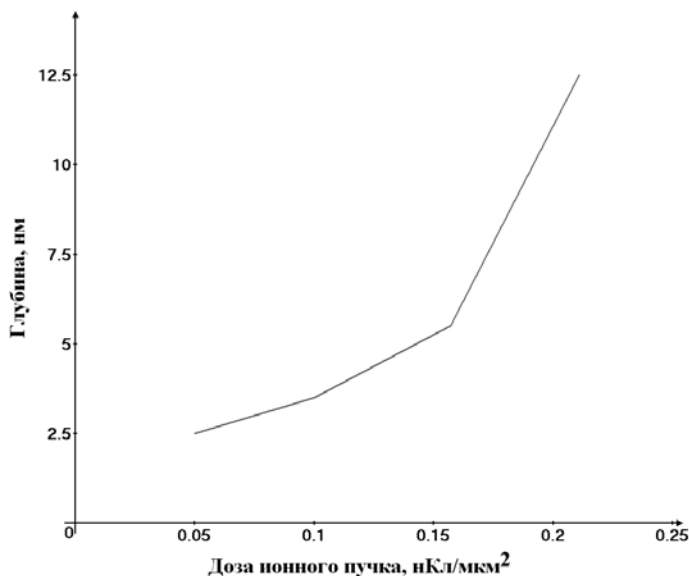


Рис. 3. Зависимость глубины травления от дозы ионного пучка при 10 пА

ется величина 10 пА. Следующий шаг — уменьшение толщины мультиграфеновых структур под воздействием высокоэнергетических ионных пучков. Одно из главных направлений применения фокусированного ионного пучка — травление материалов и понижение шероховатости поверхности [11]. При ионном травлении графита малыми и средними дозами шероховатость стравленного слоя графита может возрастать с увеличением дозы. При использовании пучков с высокой энергией для модификации структуры наблюдается значительный рост температуры обрабатываемой поверхности и увеличение диффузии атомов углерода, обеспечивающей удаление неровностей с поверхности графита [12]. Вследствие высокой неоднородности свойств высокоориентированного пиролитического графита, когда энергия связи атомов в одном слое более чем на порядок превышает энергию связи между слоями [13], возможен режим травления с послойным удалением слоёв графита.

Исследования были направлены на отработку параметров ионного пучка с целью создания шаблона, по которому возможно было бы проводить контролируемое утонение и модификацию низкоразмерных углеродных 2D-структур, вплоть до единичного слоя (графена).

При воздействии на поверхность острософокусированного пучка ионов галлия происходит передача их энергии и импульса атомам углерода, что вызывает упругие столкновения последних, смещение их из равновесных состояний. В результате выбитые атомы углерода испаряются с поверхности структуры, тем самым, утоняя ее. Для контроля процесса использовалось сканирование во вторичных электронах.

При определении оптимальной величины дозы, необходимой для послойного утонения структуры наноразмерного графита, наблюдалась неоднородность в скорости травления материала по заданному шаблону. При травлении фокусированным ионным пучком происходил

выброс вещества: чем глубже травление, тем сильнее травятся боковые стенки получаемой канавки травления. Распыляемые ионным пучком атомы начинают смещаться с центра в сторону и выбивать атомы, расположенные по бокам. При травлении по шаблону стравливание боковых стенок, возможно, также связано с величиной шага ионного пучка. Происходит перекрытие точек травления и вследствие этого увеличивается доза излучения, а, следовательно, глубина травления. Этот эффект учитывался при вычислении шага между точками травления при утонении графитовых слоев.

Был создан потоковый файл, в котором учитывалась величина модифицированной области в точке воздействия пучка и размер необходимого шага для равномерного травления структур. Измерения толщины и скорости травления пленок проводились с использованием атомно-силового микроскопа.

Основные параметры ионного пучка, определяющие формирование пленок наноразмерной толщины, — доза, диаметр, время воздействия.

Для соблюдения высокой точности размеров при воздействии на поверхность образца после оптимизации параметров создан файл-шаблон, используемый программой управления ионным пучком. Шаблон, для которого была написана программа на языке C++, представляет собой потоковый файл, содержащий набор координат точек, время воздействия в них и количество проходов.

Для изучения травления использованы различные дозы ионного пучка. Выбран участок травления размером 1 x 1 мкм и задано расстояние между точками в 12,5 нм. При постоянном токе 10 пА травление происходило при дозах 0,05;

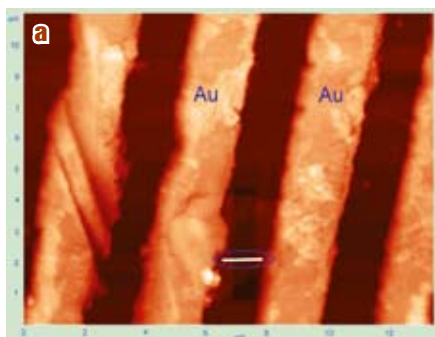


Рис. 4. Графитовая нанолента. Доза ионного пучка  $d = 0,211$  нКл/мкм<sup>2</sup>, ток пучка 10 пА: а — АСМ-изображение, б — характерное сечение модифицированной структуры. (Глубина травления ~13,5 нм)

0,1; 0,157; и 0,211 нКл/мкм<sup>2</sup>. На **рис. 3** показана зависимость глубины травления мультиграфеновых структур от дозы.

При дозах менее 0,05 нКл/мкм<sup>2</sup> травление не наблюдается, а при дозах, превышающих 0,211 нКл/мкм<sup>2</sup>, происходит неконтролируемое травление не только графита, но и находящегося под ним слоя диэлектрика. Глубина травления по поверхности нанографитовой структуры может иметь разные значения, причем разница составляет в среднем 1–2 нм, что может быть связано с неравномерной толщиной структуры. Эффект неконтролируемого травления может объясняться также экранированием поверхности паром адсорбированных на ней легколетучих компонентов. Это приводит к расслоению пучка и вызывает определенное снижение его проникающих свойств, нежелательное при равномерном травлении. Еще один фактор, влияющий на неравномерность травления — плотность дефектов высокоориентированного пиролитического графита, из которого получены низкоразмерные углеродные 2D-структуры.

#### Формирование и утонение нанолент в низкоразмерных углеродных 2D-структурах

Особенностью фокусированного ионного травления является возможность модификации поверхности структур в трёх измерениях. Это позволяет утонять слои и формировать из них планарные низкоразмерные квазиодномерные графеновые структуры или наноленты.

После отработки параметров травления было проведено формирование нанолент в мультиграфеновой структуре и ее утонение. Достижение оптимальной дозы травления привело к появлению V-образного профиля «ямки», что объясняется усилением взаимодействия краевых ионов пучка с ее стенками. Это необходимо учитывать при формировании на поверхности подложки наноразмерных структур.

Для получения квадратного профиля «ямки» и более равномерного травления необходимая доза достигалась за несколько проходов ионного пучка. Результат такого травления представлен на **рис. 4**.

Этот результат подтверждает возможность формирования пленок, приближающихся по толщине к графену. Исходная толщина структуры составляла 15 нм, однако в результате модификации на поверхности оксида алюминия оставалась пленка углерода толщиной ~1,5 нм.

После модификации структур остросфокусированным ионным пучком были проведены АСМ-исследования и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ). Ширина ленты составила 100 нм. При этом сопротивление структуры увеличилось с 100 кОм до 12 Мом. Столь значительное увеличение сопротивления связано с изменением геометрических размеров мультиграфеновых структур, причем характер его изменения имеет активационный характер, который наблюдается для нанотрубок, лежащих на золотых электродах, и обусловлен их изгибом в области контакта [14].

При АСМ-исследовании обнаружено, что сформированные наноленты механически напряжены на участке их соединения с основной частью мультиграфеновой структуры, что может приводить к значительному увеличению сопротивления. Часть сформированных таким образом структур разрушалась при модифицировании, что свидетельствует о возникновении механических напряжений, превышающих энергию связи углерода в кристаллической решётке графита.

#### Выводы

Разработана методика *in situ*-визуализации и контроля модификации мультиграфеновых структур, заключающаяся в том, что на расположенной между двумя электродами контрольной 2D-структуре графита (благодаря уменьшению эмиссии вторичных электронов с изолированного участка) калибруются параметры ионного пучка, что позволяет не проводить дополнительные исследования травления для каждой мультиграфеновой структуры.

Исходя из особенностей травления низкоразмерных углеродных 2D-структур, оптимизированы параметры ионного пучка для послойного удаления слоёв графита.

Продemonстрировано, что при использовании фокусированного ионного травления возможно изменение электрофизических свойств мультиграфеновых структур в составе планарных функциональных элементов.

*Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», № 2.1.2./1032.*

#### Библиография

1. Лозовик Ю.Е., Меркулова С.П., Соколик А.А. Коллективные электронные яв-

ления в графене // Успехи Физических Наук, № 7, 2008.

2. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // Успехи Физических Наук, № 7, 2008.
3. Бобринецкий И.И., Горшков К.В., Неволин В.К., Царик К.А. Формирование интегрированных наноразмерных графеновых структур при фокусированном ионном травлении // Российские нанотехнологии, № 5, 2010.
4. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene, *Nature Materials*, 6, pp. 183–191, March 2007.
5. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // *PNAS* 102, 10451 (2005).
6. Гейм А., Ким Ф. Углерод — страна чудес // В мире науки, № 7, 2008.
7. Li X. et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films // *Nature Nanotech* (2008). V. 3. P. 538–542.
8. Hernandez Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotech* (2008). V. 3. P. 563–568.
9. Berger C. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2172 (2006).
10. Max C. Lemme, David C. Bell, James R. Williams, Lewis A. Stern, Britton W. H. Baugher, Pablo Jarillo-Herrero and Charles M. Marcus. Etching of Graphene Devices with a Helium Ion Beam // *ACS Nano*, 2009, 3 (9), P. 2674–2676.
11. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Издательский дом «Круглый стол», 2001. 527 с.
12. Elliott A. Eklund, Eric J. Snyder and R. Stanley Williams. Correlation from randomness: quantitative analysis of ion-etched graphite surfaces using the scanning tunneling microscope *Surface Science*. Volume 285, Issue 3, 10 April 1993, P. 157–180.
13. Физические величины. Справочник. / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.Л. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
14. Аксенов А.И., Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. Температурная зависимость электрического сопротивления структур на основе углеродных нанотрубок в атмосферных условиях // Датчики и системы. 2006. № 9. С. 60–64.