

Зондовая микроскопия и нанолитография углеродных материалов

О.В. Синицына, Г.Б. Мешков, И.В. Яминский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Центр перспективных технологий

17 июня 2010, Москва, физический факультет МГУ

Углеродные нанотрубки, графен, тонкие пленки графита с толщиной в несколько атомных слоев обладают уникальными свойствами:

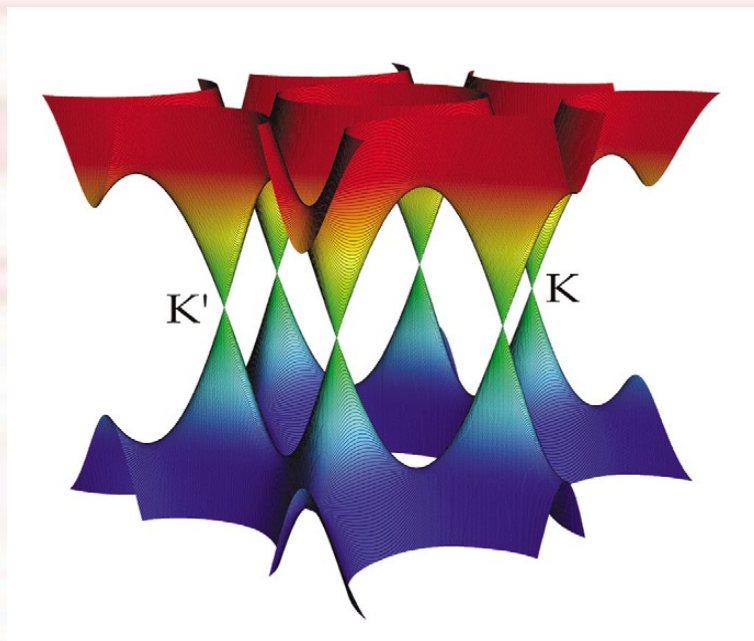
Прочность на разрыв на 1-2 порядка больше, чем у стали

Подвижность электронов при комнатной температуре в 2-6 раз больше, чем в кремнии, применяемом в промышленности

Выдерживают плотности электрического тока на три порядка больше, чем медь

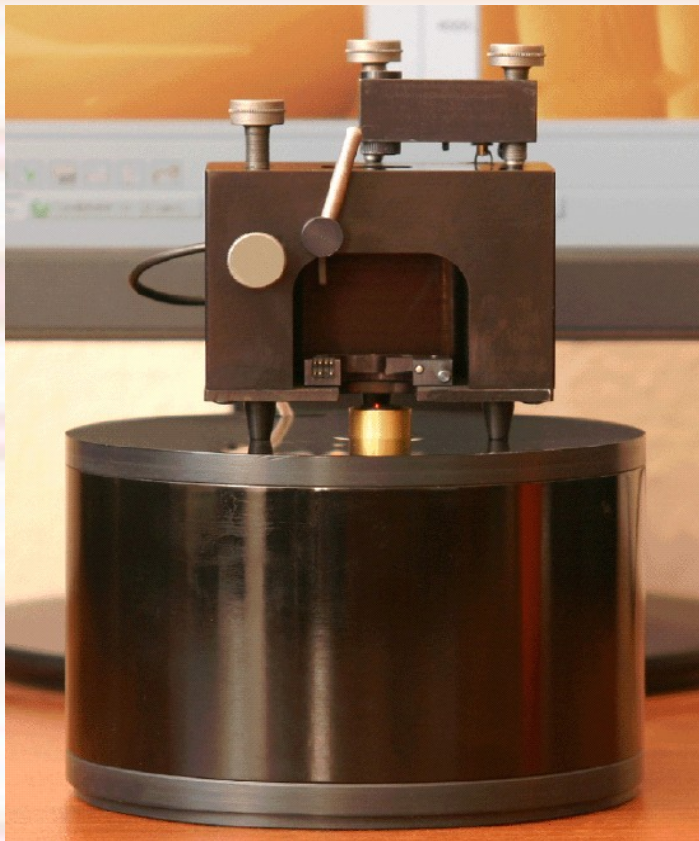
Углеродные материалы являются перспективными для создания устройств наноэлектроники и высокочувствительных сенсоров.

Графен и графит – полуметаллы. У них отсутствует запрещенная зона.



M.I. Katsnelson.
Materials Today,
10, 2007, 20

Расчеты показывают, что графеновые нанополосы типа кресло являются полупроводниками. Нанополосы с толщиной более 8 нм имеют запрещенную зону до 0.3 эВ [V. Barone et al. Nano Lett., 6, 2006, 2748]



Мультифункциональный сканирующий зондовый микроскоп «ФемтоСкан»

Локальное анодное окисление:

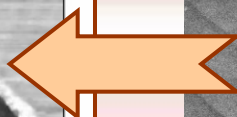
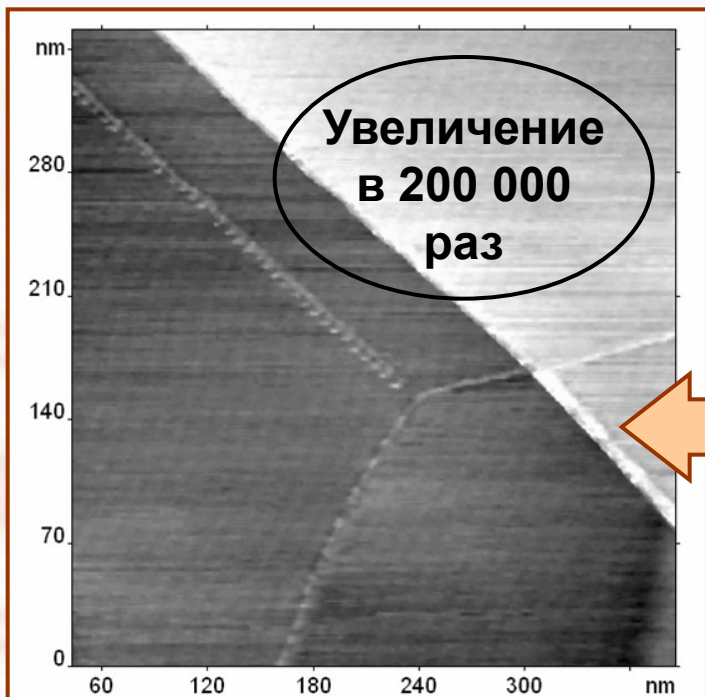
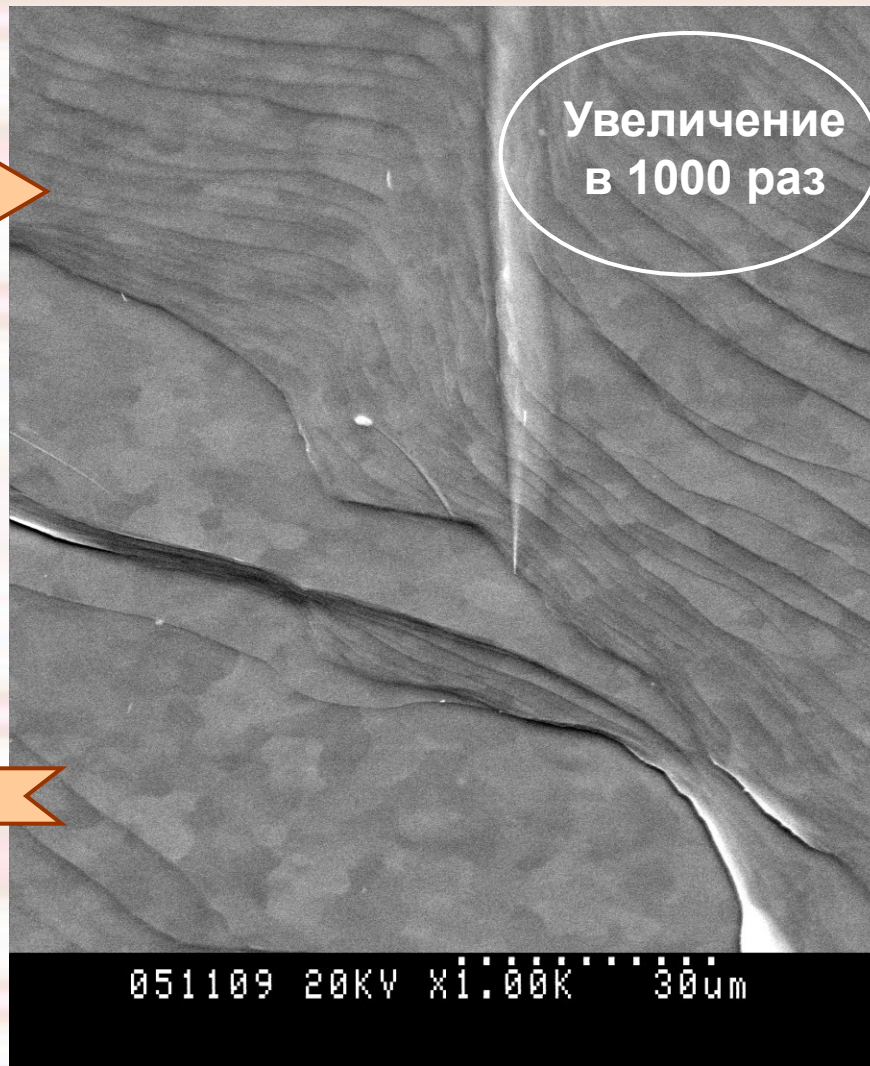
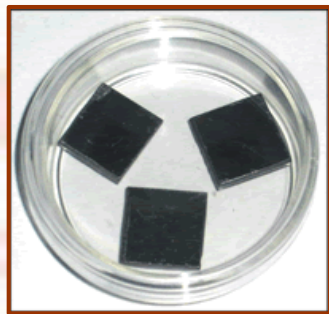
Анод: поверхность образца

Катод: зонд

Электролит: вода, адсорбированная на поверхностях зонда и образца

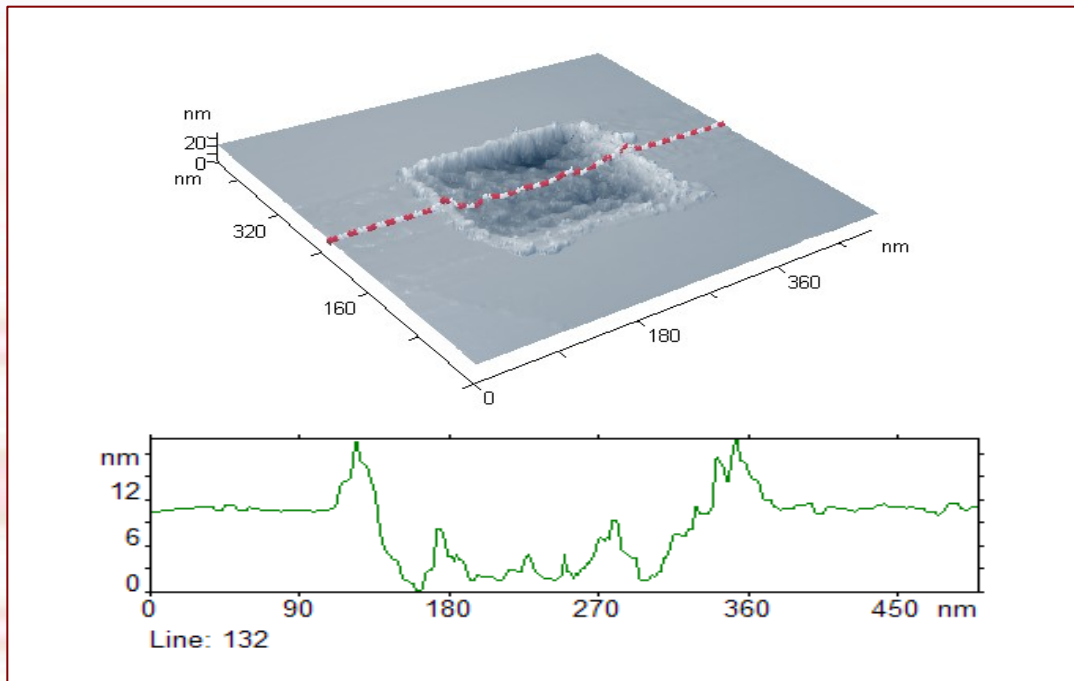
Модельный образец: высокоориентированный пиролитический графит

Высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) – поликристаллический графит, в котором направления осей с всех кристаллитов почти совпадают.



Условия	Схема процесса	E, эВ	U _{tr} , В
В вакууме	$C_{\text{sol}} \rightarrow C_{\text{gas}}$	7.43	8.5
	$C_{\text{sol}} \rightarrow C_{\text{gas}}^+$		
На воздухе	$C + H_2O \rightarrow CO \uparrow + H_2 \uparrow$	1.82	2.5

S. Kondo, M. Lutwyche, Y. Wada. APL 75 (1994) 39-44



Влажность 24 %,

Pt/Ir зонд,

U_t = 8.5 В,

I_t = 300 нА,

v = 1.5 мкм/с

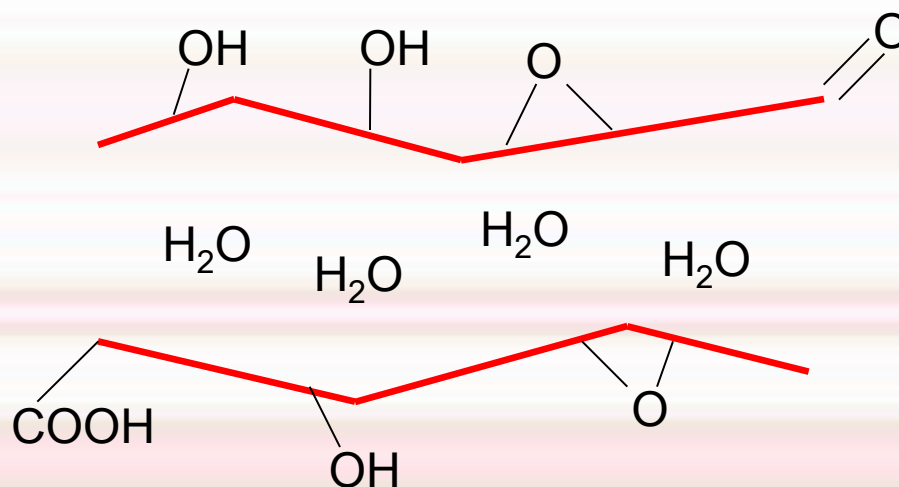
Графит → Оксид графита → Оксиды углерода (CO, CO₂)

Двухслойный
графит

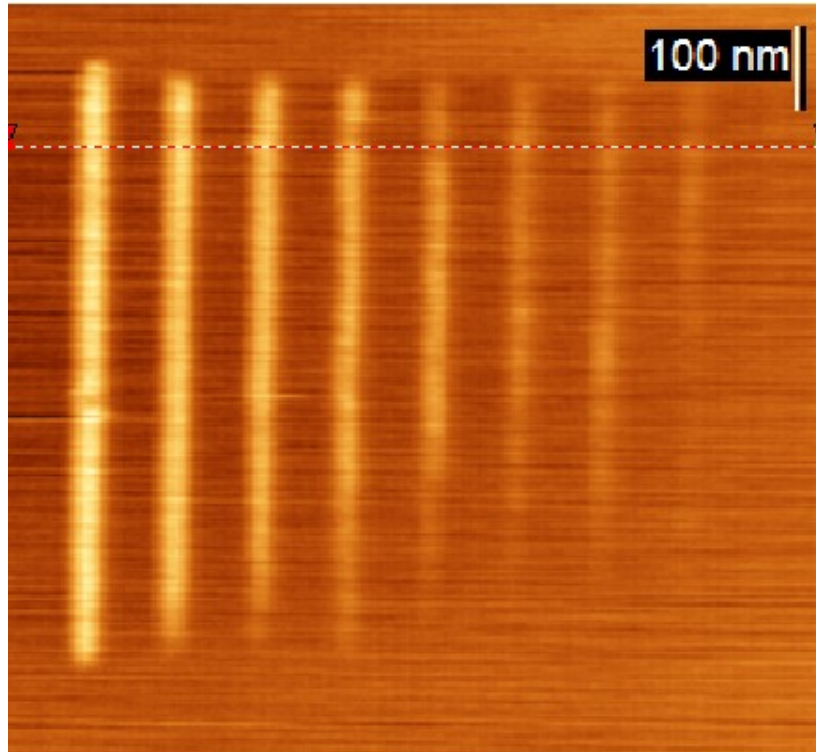


$D = 3.35 \text{ \AA}$

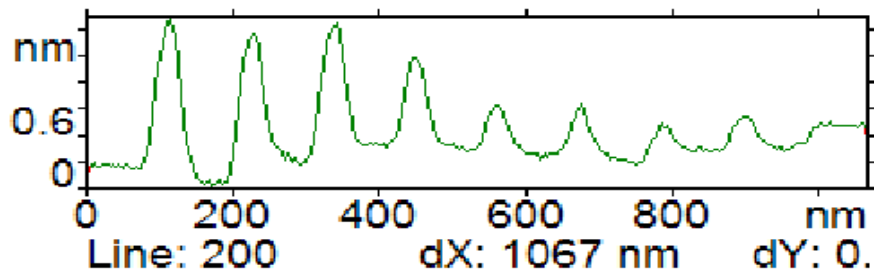
Оксид
графита



$D = 6-11 \text{ \AA}$

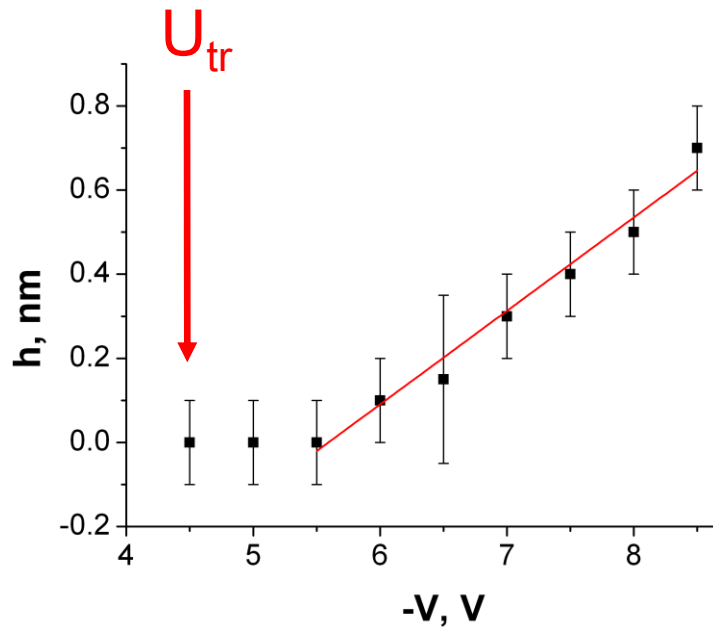


Напряжение, В:
-8.5 -8 -7.5 -7 -6.5 -6 -5.5 -5

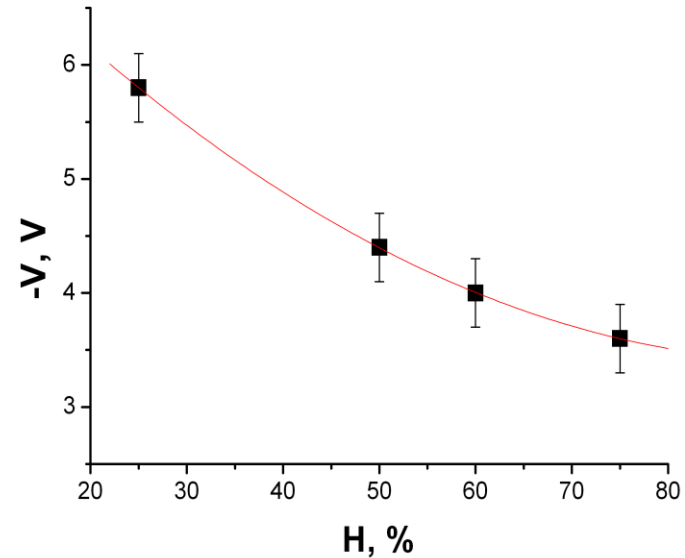


С уменьшением
модуля напряжения

1. Уменьшается высота полос
2. Уменьшается длина полос
3. Ширина остается практически постоянной



Зависимость высоты окисленных областей от напряжения



Зависимость порогового напряжения от относительной влажности воздуха

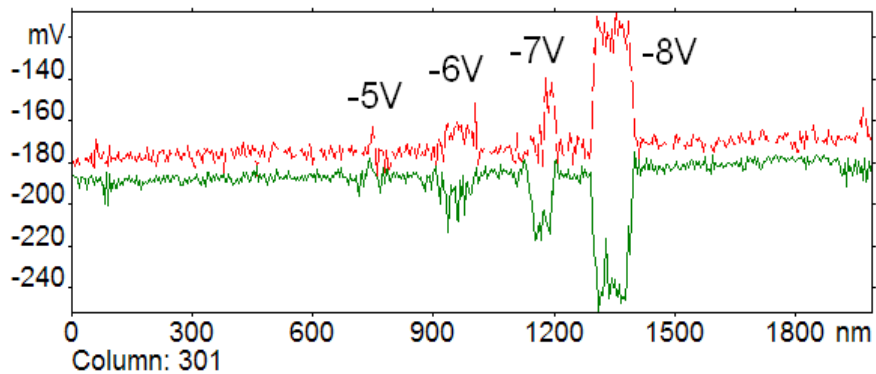
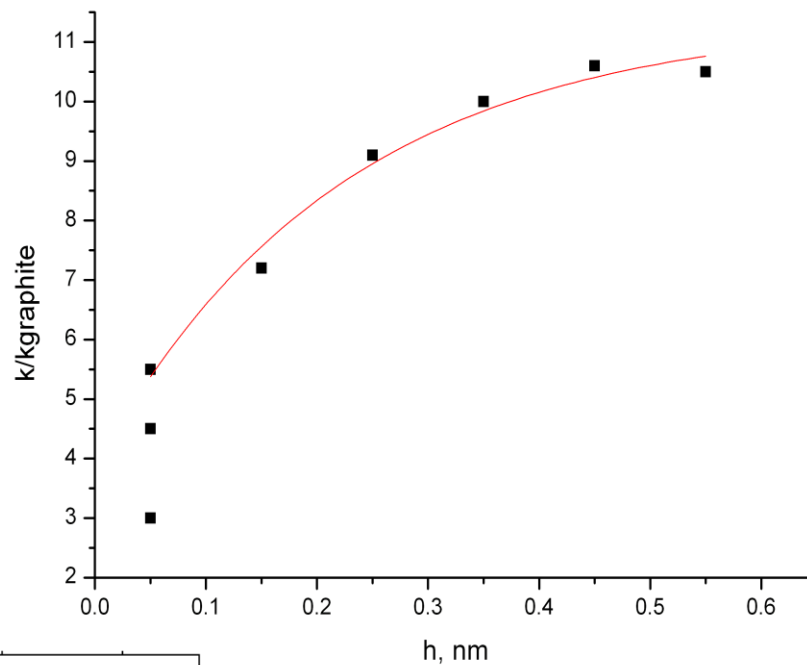
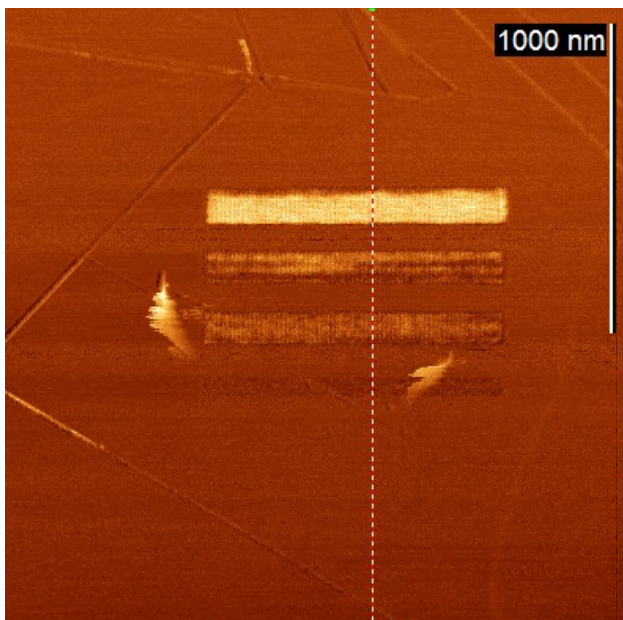
Параметры шероховатости для окисленных областей с различной высотой

Высота, нм	0 (графит)	0	0.6	1.4	1.9	2.5
Rq (5), нм	0.06	0.08	0.11	0.23	0.30	0.42
Rmax, нм	0.3	0.3	0.5	1.0	1.2	1.8

Области формировались при напряжении от -4 В до -8 В, скорость сканирования 2.44 мкм/с, влажность 75 %

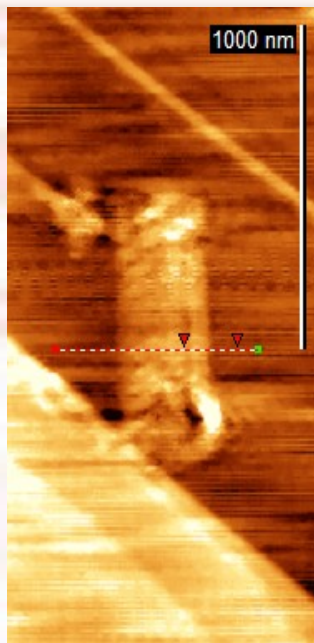
Среднеквадратическая шероховатость $R_q = \sqrt{1/N \sum_{n=1}^N r_n^2}$

Rmax – максимальная высота профиля

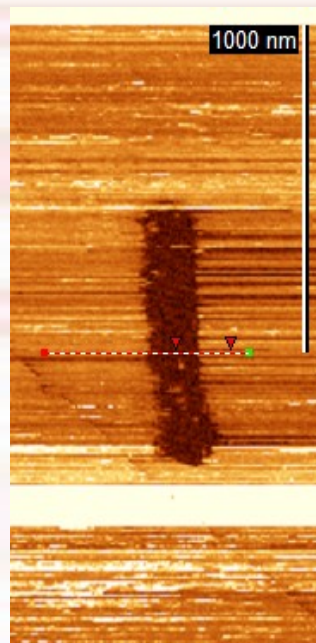


Зависимость относительного коэффициента трения от высоты окисленных областей

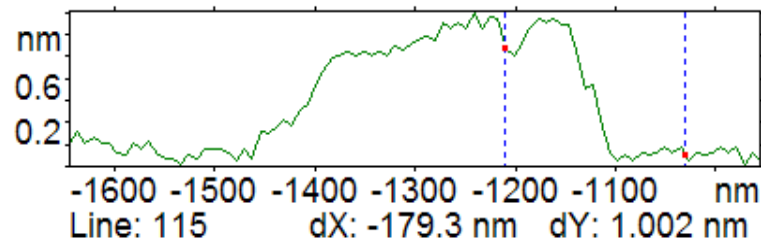
Топографическое
изображение



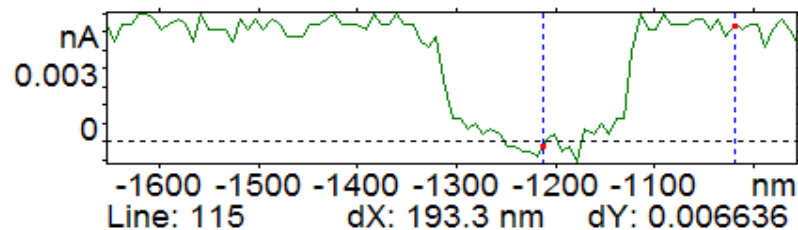
Токовое
изображение



Профиль топографического
изображения



Профиль токового
изображения



Сопротивление контактов:

Зонд-графит ~ 1 МОм;

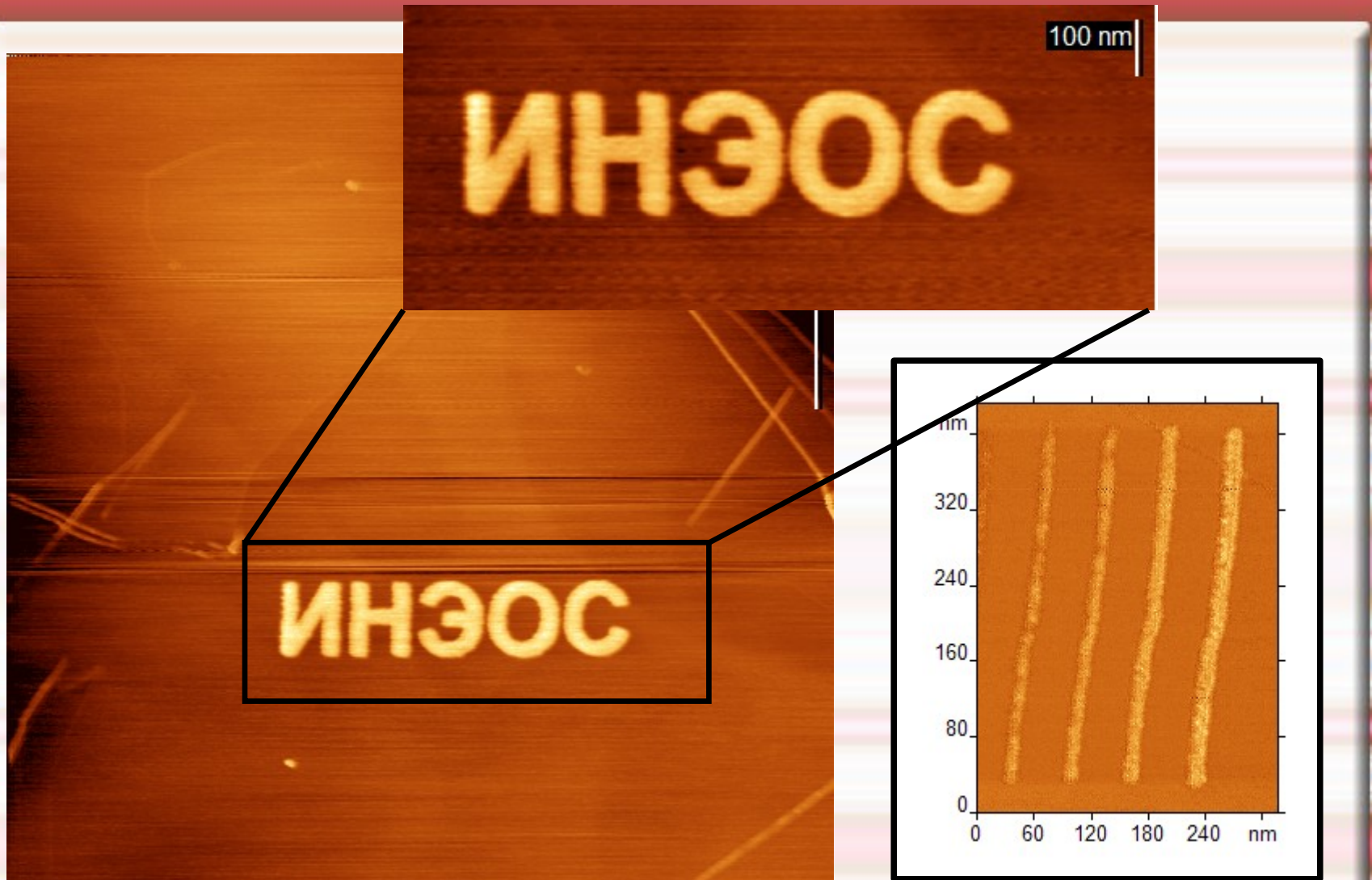
Зонд-оксид графита > 10 МОм

Удельное сопротивление материалов:

Графит $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ Ом \cdot см (вдоль слоев), $2 \cdot 10^{-1}$ Ом \cdot см (вдоль слоев),

Оксид графита $\sim 10^3$ - 10^7 Ом \cdot см

[Chang DDL Journal of Materials Science, 2002, 37, 1475]



Минимальная толщина полос, достигаемая с использованием стандартных кантилеверов, 10-20 нм

Перспективы метода:

Диэлектрические свойства оксида графита могут варьироваться при изменении его структуры:

- Степени окисления графитовых слоев (C/O)
- Типа интеркалянта (вода, полярные органические молекулы, полимеры, ...)
- Количества интеркалянта на один слой графита

Выводы:

1. Разработан метод частичного окисления графита
 2. Частичное окисление графита протекает в два этапа:
на первом этапе наблюдается резкий рост коэффициента трения между иглой и поверхностью;
на втором этапе происходит увеличение высоты модифицированной поверхности
1. Оксид графита перспективный диэлектрик для углеродной электроники

Получены патенты:

1. Мешков Г.Б., Сеницына О.В., Яминский И.В. Патент на изобретение «Зонд для локального анодного окисления материалов» №2383078, 27.02.2010, бюл. № 6.
2. Мешков Г.Б., Сеницына О.В., Яминский И.В. Патент на полезную модель «Зонд для локального анодного окисления материалов (Варианты)» №86342, 27.08.2009, бюл. № 24.

Спасибо за внимание!!!

Авторы выражают благодарность за поддержку Роснауке и Рособразованию (госконтракты: 02.512.11.2279, 02.513.11.3448, П255, П717, П973), НАТО (программа «Наука для мира» грант CBN.NR.NRSFP 983204) и Корейскому институту науки и технологий (проект KIST-MSU).

