

Муниципальное общеобразовательное бюджетное учреждение лицей № 4,
г. Таганрог

**«Разработка методики формирования нанолокальных областей для
позиционирования углеродных нанотрубок на подложке»**

Классификатор: 4.1. Получение, свойства и применение углеродных нанотрубок

Автор(ы): Иджилова Ольга Степановна (10 класс),
Шалова Анна Викторовна (9 класс)

Учитель: Якунина Ольга Борисовна

Тьютор(ы): Ильин Олег Игоревич,
Федотов Александр Александрович

2012 г.

Аннотация

В настоящее время нанотехнологии являются одной из важнейших областей науки. Одним из перспективных объектов изучения нанотехнологий являются углеродные нанотрубки, уникальные электрические и механические свойства которых открывают широкие перспективы для их применения в нанoeлектронных устройствах. Однако для приборного применения интерес представляют упорядоченные одиночные углеродные нанотрубки и массивы на их основе, расположенные в заданных местах в соответствии с разрабатываемой конструкцией устройства. Поэтому решение проблемы выращивания упорядоченных нанотрубок с позиционированием по месту является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка методики формирования нанолокальных областей для позиционирования углеродных нанотрубок на подложке.

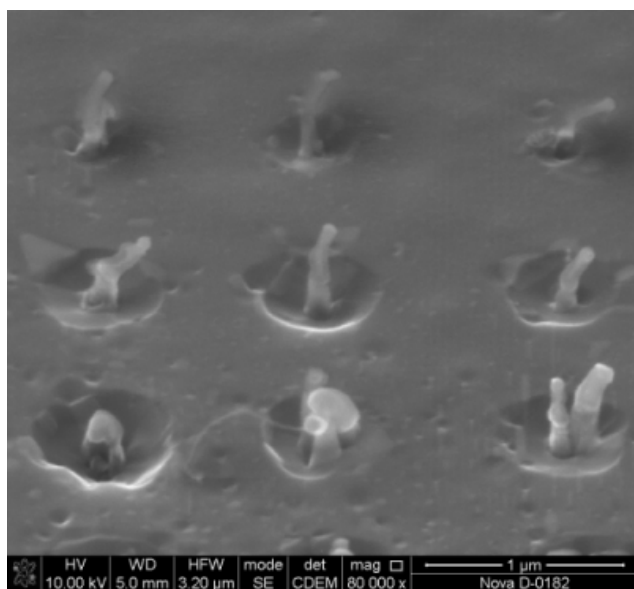
Для достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач, связанных с изучением основ формирования углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы, технологиями формирования тонких пленок металлов и оксидов на их основе, основами «взрывной» литографии, а также одним из методов методом наноразмерной обработки - фокусированными ионными пучками.

Новизна работы заключается в проведении комплексного исследования с использованием современного аналитического и технологического оборудования по локальному формированию областей Ni на подложке Si, с применением нестандартных приемов литографии с последующим выращиванием одиночных УНТ на созданных каталитических центрах.

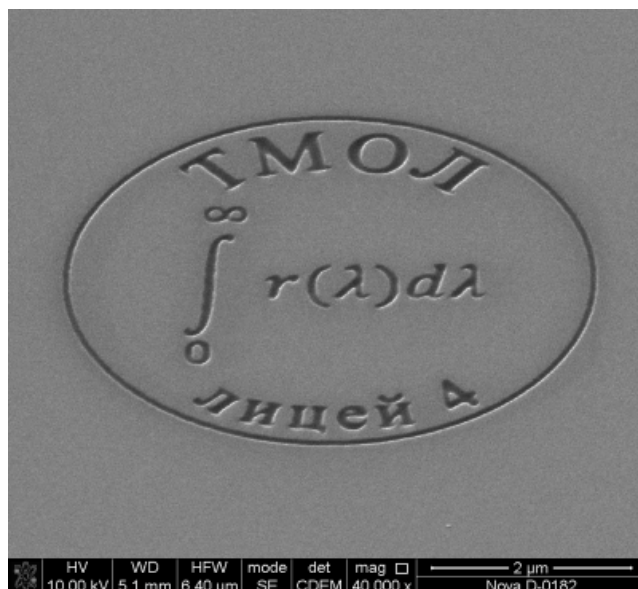
В результате выполнения работы были достигнуты следующие результаты:

- проведен обзор литературы, определены перспективный метод формирования углеродных нанотрубок и методы позиционирования каталитических центров;
- предложен и осуществлен нестандартный способ «взрывной» литографии с нанометровым разрешением, на современном технологическом оборудовании;
- полученные одиночные углеродные нанотрубки в заданном месте.

Несмотря на то, что все поставленные задачи были решены, для улучшения результата необходимо провести дополнительные исследования.



а)



б)

РЭМ-изображения: а) углеродные нанотрубки, выращенные в заданном месте; б) логотип лица, вытравленный в пленке ZnO

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	...2
1 ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	...3
1.1 Структура и свойства нанотрубок	...3
1.2 Методы получения углеродных нанотрубок	...3
1.3 Методы формирования тонких пленок	...4
1.4 Методы позиционирования каталитических центров	...5
1.4.1 Фотолитография	...5
1.4.2 Электронно-лучевая литография	...6
1.5 Метод фокусированных ионных пучков	...6
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	...7
2.1 Подготовка подложек	...8
2.2 Знакомство с методом импульсного лазерного осаждения	...9
2.3 Работа с модулем фокусированных ионных пучков	...9
2.4 Знакомство с методом магнетронного распыления	...11
2.5 Создание упорядоченных каталитических центров	...11
2.6 Выращивание углеродных нанотрубок	...13
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	...15
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	...15
Сведения об авторах	...16

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанотехнологии являются одной из важнейших областей науки. Одним из перспективных объектов изучения нанотехнологий являются углеродные нанотрубки (УНТ). Они обладают множеством уникальных свойств, таких как высокое aspectное соотношение, хорошая электропроводность и эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность, которые открывают широкие перспективы для их применения.

Для приборного применения интерес представляют упорядоченные одиночные УНТ и массивы на их основе, расположенные в заданных местах в соответствии с разрабатываемой конструкцией устройства. Поэтому решение проблемы формирования упорядоченных УНТ в локальном месте на подложке является актуальной задачей.

В настоящее время существует 2 направления, позволяющих использовать УНТ для приборного применения. В первом – материал углеродных нанотрубок, полученный различными методами, представляющий собой порошок, который необходимо подвергать очистке, фильтрации от нежелательных примесей (в виде аморфного углерода, дефектных нанотрубок, частиц катализатора). При этом возникает необходимость приготовления растворов, с дальнейшим высаживанием приготовленного раствора на подложку, где ориентация и плотность нанотрубок на поверхности контролируется при использовании различных методов осаждения: окунание, вытягивание, центрифугирование, распыление [1]. Второе направление связано с непосредственным выращиванием УНТ методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), в точках, заданных катализатором, сформированным одним из известных литографических методов [1]. Одним из наиболее перспективных методов литографии является электронно-лучевая литография (ЭЛЛ), однако она обладает рядом недостатков, связанных с необходимостью применения органических резистов и как следствие, невозможностью проведения высокотемпературных процессов, при нанесенном органическом слое.

Целью данной работы является разработка методики формирования нанолокальных областей для позиционирования углеродных нанотрубок на подложке.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач, связанных с изучением основ формирования УНТ методом ХОГФ, технологиями формирования тонких пленок металлов и оксидов на их основе, основами «взрывной» литографии, а также одним из методов методом наноразмерной обработки - фокусированными ионными пучками.

Новизна работы заключается в проведении комплексного исследования с использованием современного аналитического и технологического оборудования по локальному формированию областей Ni на подложке Si, с использованием нестандартных приемов литографии, и выращивании одиночных УНТ на созданных каталитических центрах.

1 ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

1.1 Структура и свойства нанотрубок

Идеальная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет ее электрические характеристики [2].

Наиболее изученными свойствами УНТ, которые лежат в основе создания наноматериалов и наноразмерных устройств, являются их электронные свойства [1].

Эмиссионные свойства УНТ обусловлены их малым диаметром, высоким аспектным отношением (~ 1000) и хорошей электропроводностью $1.9 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [3]. В силу этих особенностей, у катодов на основе УНТ наблюдаются достаточно высокие плотности тока эмиссии (порядка $10 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$) при напряженности электрического поля порядка $10^9 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ [3]. Эти особенности нанотрубок, наряду с их высокой механической и химической стабильностью, делают холодные катоды на основе УНТ перспективными материалами для создания электронных дисплеев, газоразрядных датчиков и вакуумных устройств, основанных на явлении автоэлектронной эмиссии.

Уникальные механические и теплофизические свойства УНТ связаны с высокой прочностью sp^2 – связей С-С, а также отсутствием, или малой плотностью дефектов структуры. По прочностным свойствам УНТ превосходят большинство других материалов [4]. Модуль Юнга ОУНТ имеет значение порядка 1,05 ТПа, а для МУНТ составляет 1,28 ТПа.

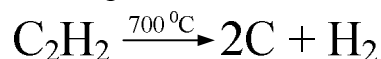
1.2 Метод получения УНТ

Существует огромное многообразие методов получения УНТ, которые различаются по параметрам получаемых материалов [5]. Особенностью большинства методов получения УНТ является то, что получаемый исходный материал представляет собой углеродные структуры с гарантированным содержанием УНТ. При этом для селекции УНТ необходимо разрабатывать технологические процессы выделения УНТ из исходного материала и их позиционирования по месту применения. В настоящее время, наибольший интерес представляют методы, позволяющие воспроизводимо получать как одиночные углеродные нанотрубки, так и ориентированные массивы нанотрубок с заданными параметрами, по месту их использования [5].

Существенные достижения в технологии получения нанотрубок связаны с использованием метода химического осаждения из газовой фазы [6].

Метод ХОГФ основан на проведении реакции термохимического разложения углеродсодержащих соединений, при этом особенностью данного метода является применение частиц каталитически активных металлов.

В качестве катализатора используется мелкодисперсный порошок переходных металлов Fe, Co, Ni, Mo, который насыпают в керамический тигель, расположенный в кварцевой трубе, и помещают в печь с диапазоном температур нагрева от 700 до 1000 °С. По кварцевой трубе продувают смесь газообразного углеводорода и буферного газа Ar [7]. Типичный состав смеси $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2$ в отношении 1:10. Процесс продолжается от нескольких минут до нескольких часов, согласно реакциям:



На поверхности катализатора вырастают углеродные нити, а также многослойные нанотрубки длиной до нескольких сотен микрометров с внутренним диаметром от 10 нм и внешним – до 100 нм. В случае использования неоптимальных режимов формируются металлические частицы, покрытые многослойной графитовой оболочкой.

Для повышения однородности параметров получаемых УНТ используют пористые подложки с высокой степенью однородности пор, заполненных частицами металлического катализатора.

Если поры имеют достаточную глубину и поверхностная плотность их высока, то трубки с высокой степенью однородности вырастают перпендикулярно поверхности. В этом методе, проблема сводится к изготовлению подложки с однородными наноразмерными каталитическими центрами, служащими для роста нанотрубок.

Более совершенным методом получения УНТ является метод ХОГФ в плазме (PECVD), в основе которого лежит принцип осаждения материалов в низкотемпературной плазме за счет активации химических реакций частицами разряда на специально подготовленной подложке с каталитическими центрами.

Разряд генерируется при низком давлении в межэлектродном пространстве в среде специальных технологических газов посредством постоянного электрического поля (рис.1).

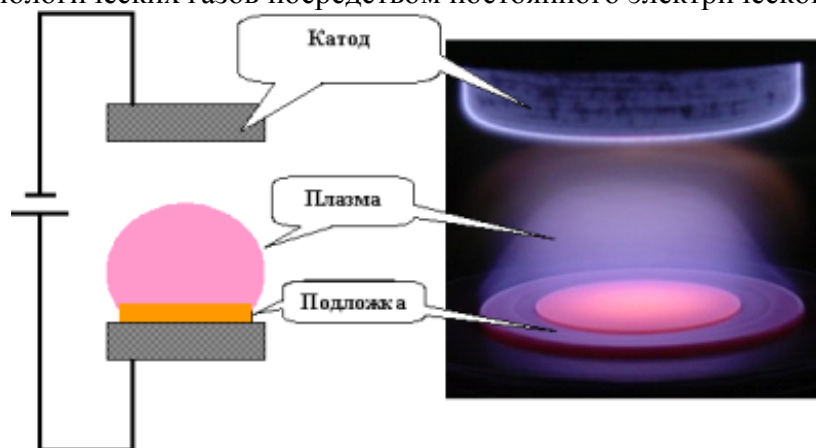


Рис. 1. Схема реактора установки PECVD

Проходя через газовый разряд, технологические газы претерпевают превращения и образуют положительные и отрицательные ионы, а также свободные радикалы (электрически нейтральные атомы или молекулы), которые способны вступать в химические реакции в газовой фазе или на поверхности подложки. Эти ионы и свободные радикалы становятся прекурсорами для образования растущих слоев материала на поверхности подложки. Образующиеся летучие химические соединения (или газообразные продукты) удаляются из межэлектродного пространства реактора с помощью вакуумного насоса. При этом существует возможность контролируемого роста УНТ за счет действия электрического поля с возможностью получения массивов вертикально-ориентированных УНТ [8].

Основными преимуществами данного метода являются осуществление контроля параметров УНТ, проведение процесса в вакууме и невысокие рабочие температуры. Применение данного метода вызывает большой интерес, т.к. организация производства ориентированных массивов УНТ с контролируемыми параметрами является одной из основных проблем технологии изготовления приборов и элементов нанoeлектроники и наносистемной техники.

1.3 Методы формирования тонких пленок

Методы получения тонких пленок непрерывно развиваются и совершенствуются, однако, в настоящее время, наиболее перспективными являются следующие: магнетронное напыление, химическое осаждение из газовой фазы и импульсное лазерное осаждение.

Метод магнетронного распыления

При магнетронном напылении атомы мишени выбиваются высокоэнергетичными ионами (рис. 2) и осаждаются на поверхности подложки [9].

Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов или осаждаются на стенках рабочей вакуумной камеры. При столкновении ионов с поверхностью мишени происходит передача момента импульса материалу. Падающий ион вызывает каскад столкновений в материале. После многократных столкновений импульс доходит до атома, расположенного на поверхности материала, и который отрывается от мишени и высаживается на поверхности подложки.

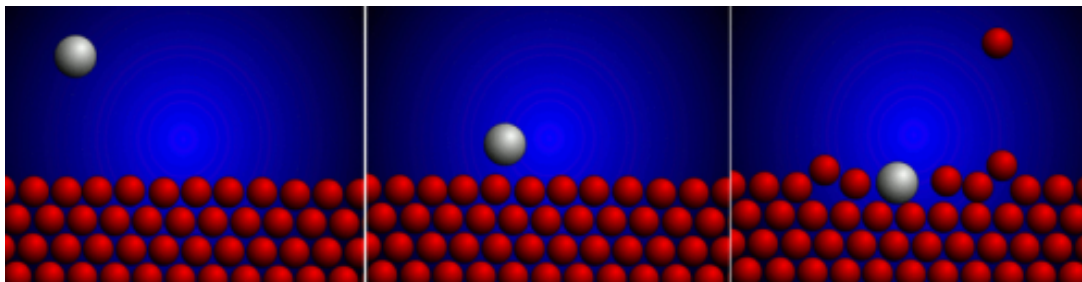


Рис. 2. Тяжелый ион аргона разгоняется в электрическом поле и выбивает атом материала, который высаживается на поверхности подложки, образуя на ее поверхности пленку

Метод импульсного лазерного осаждения

В последние годы активно развивается метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Схема установки лазерного напыления тонких пленок представлена на рис. 3. Излучение лазера с помощью линзы фокусируется на поверхности твердой мишени. Под действием лазерного излучения с поверхности мишени испаряется вещество и, как правило, образуется плазма [10].

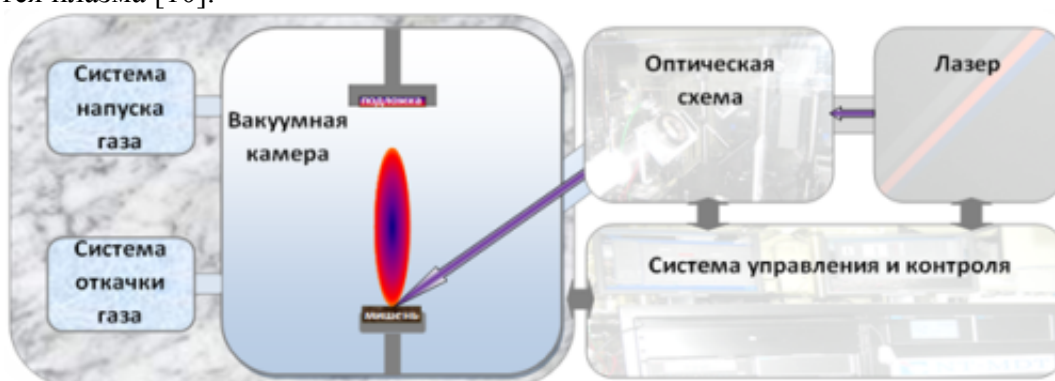


Рис.3. Схема установки для лазерно-плазменного напыления тонких пленок.

Благодаря уникальным свойствам тонкопленочных структур, создаваемых методом ИЛО, реализуется возможность создания бездефектных пленок. Методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование капель при испарении (абляции) мишени, которые, естественно, попадают на выращиваемую пленку.

1.4 Методы позиционирования каталитических центров

Для локального формирования упорядоченных массивов УНТ методом ХОГФ, необходимо рассмотреть методы, позволяющие создать каталитические центры в заданном месте на подложке.

1.4.1 Фотолитография

Фотолитография – это совокупность фотохимических процессов, создающая на поверхности материала защитный слой требуемой прочности от агрессивных воздействий и последующей операции селективного травления или осаждения, использующих этот защитный рельеф.

Выделяют несколько разновидностей фотолитографии: взрывная (для получения рисунка на пленках металла) и инверсионная (для получения профиля изображения с отрицательным наклоном стенок). В первом случае рисунок получается путем напыления слоя металла на пластину с проявленным фоторезистом, а при снятии фоторезиста удаляют часть металлического слоя, осевшего на маску; во втором - на позитивном фоторезисте получают негативный рисунок [11].

К основным достоинствам фотолитографического процесса следует отнести:

1) возможность получения пленочных и объемных компонентов весьма малых размеров (до единиц и долей микрона) практически любой конфигурации;

2) возможность применения групповой технологии (за одну операцию и на одном виде оборудования – получение сотен и тысяч элементов интегральных микросхем и дискретных полупроводниковых приборов).

Основным недостатком является многоэтапность процесса и невысокая разрешающая способность, что определяет высокую трудоёмкость и большую продолжительность процесса изготовления, и как следствие, накопление ошибок на каждом из этапов.

1.4.2 Электронно-лучевая литография

Электронно-лучевая литография – это специализированная технология изготовления структур предельно малых размеров. Основной принцип ЭЛЛ состоит в сканировании электронным лучом по поверхности, покрытой специальным резистом, чувствительным к облучению электронами. После соответствующей обработки резиста из него удаляются области взаимодействия с электронным лучом. Управляя движением луча, можно получать структуры на резисте любой заданной формы (рис. 4). Затем, с помощью ряда методов эту структуру можно перенести на различные подложки. Существует так же вид проекционной электронной литографии (электронный аналог фотолитографии), однако он мало распространен [12].

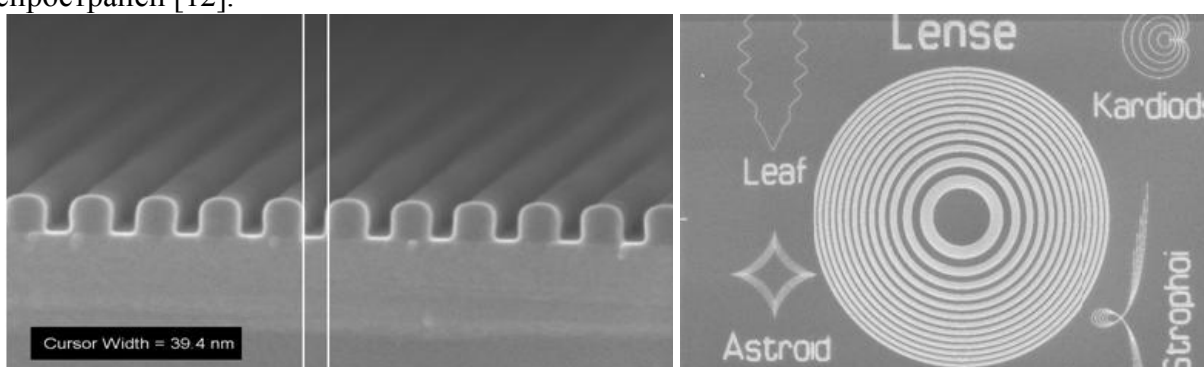


Рис. 4. Примеры структур в резисте, полученных с помощью ЭЛЛ

По сравнению с другими методами литографии, к преимуществам ЭЛЛ следует отнести:

- 1) высокое разрешение;
- 2) отсутствие шаблонов – возможность использования неограниченного числа различных форм структур и разнообразных материалов.

Недостатками метода являются:

- 1) низкая производительность (на несколько порядков медленнее оптической литографии);
- 2) дороговизна и сложность оборудования и обслуживания.

1.5 Технология фокусированных ионных пучков

Технология фокусированных ионных пучков (ФИП) позволяет: производить сверхпрецизионное ионно-лучевое травление, основанное на ионном распылении материалов под действием острофокусированного ионного пучка при высоком ускоряющем напряжении, селективное ионно-стимулированное травление, основанное на локальной ионной активации процесса при введении в зону обработки химически активных газов, ионно-стимулированное осаждение материалов, основанное на локальной ионной активации процесса при введении в зону обработки химически активного газа, источника осаждаемого материала [13]. Основными режимами работы ФИП являются: режим визуализации образцов во вторичных электронах и ионах, режим прецизионного локального ионно-лучевого травления и режим газовой химии (сверхлокального осаждения материалов из газовой фазы и селективного ионно-стимулированного травления). На рис. 5 показаны схемы основных режимов работы ФИП.

При взаимодействии ионного пучка с поверхностью происходит её травление и эмиссия заряженных частиц, которые улавливаются детектором вторичных электронов.

Разрешение операций ФИП составляет около 15 нм при ионно-лучевом травлении и порядка 7 нм в микроскопическом режиме наблюдения топологии во «вторичных» электронах.

Наличие в составе комплекса газовых инжекционных систем (ГИС) позволяет травить или осаждать в камере установки различные материалы путём ионного стимулирования системы «химически-активная газовая среда - поверхность объекта» [13].

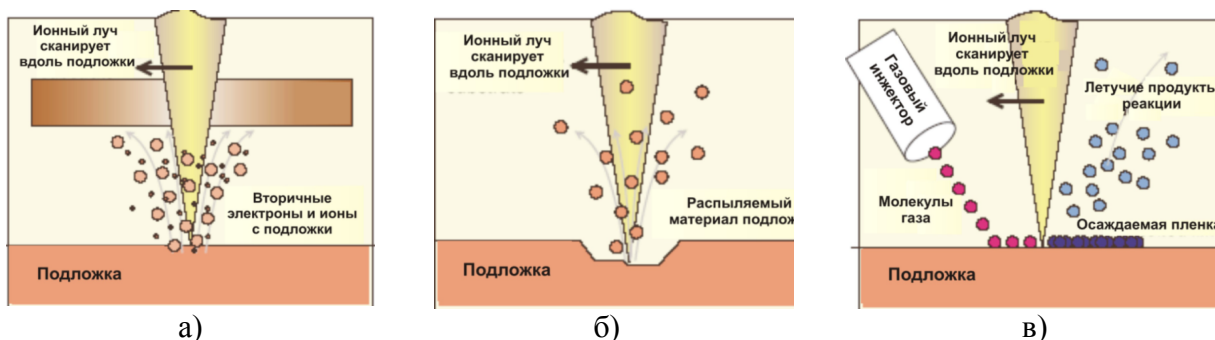


Рис. 5. Схемы основных режимов работы ФИП и примеры их реализации: а) визуализация топологии; б) ионно-лучевое травление; в) ионно-стимулированное осаждение

Ионно-стимулированный процесс осаждения (или травления) основан на химической реакции, активируемой ионами высокой энергии. В отличие от других часто применяемых технологических процессов, он проводится при обычной комнатной температуре.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

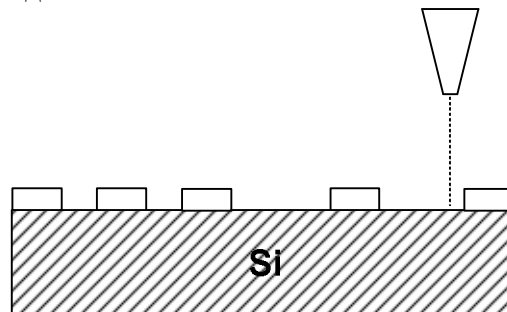
Для получения упорядоченных одиночных УНТ, в разрабатываемой методике предлагается провести процесс взрывной литографии, неклассическим способом. Отличие состоит в том, что вместо обычного резиста (органического соединения), на подложку наносится оксид, выступающий в качестве жертвенного слоя (ZnO). Литография осуществляется травлением жертвенного слоя ZnO методом ФИП, что позволяет избежать операций, связанных с сушкой резиста, его проявлением, дублированием и т.д.

После формирования рисунка в пленке ZnO, образец запляется слоем каталитического материала (Ni). Затем подложка травится в водном растворе аммиака, для удаления жертвенного слоя с нанесенным на него металлом и проведение процесса выращивания УНТ.

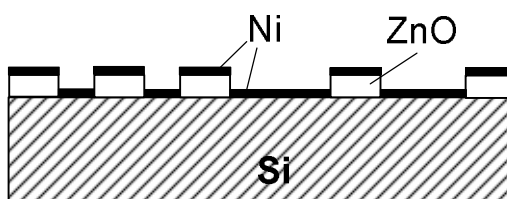
- 1) Очистка пластины Si
- 2) Нанесение слоя ZnO методом ИЛО, 25 нм



- 3) Травление ZnO до Si методом ФИП



- 4) Нанесение пленки Ni методом магнетронного распыления, 10 нм



- 5) Травление ZnO в растворе NH₄OH



б) Выращивание УНТ на полученных каталитических центрах

Для проведения экспериментальных исследований по формированию нанолокальных областей для позиционирования УНТ на подложке были получены навыки работы с современным технологическим оборудованием: 1) специализированный модуль плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) и модуль фокусированных ионных пучков (FIB UHV), входящие в состав многофункционального сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 (производитель ЗАО «Нанотехнологии-МДТ», г. Зеленоград); 2) растровый электронный микроскоп «Phenom» (FEI Company, Netherlands); 3) сканирующий зондовый микроскоп «Solver P47-N» (производитель ЗАО «Нанотехнологии-МДТ», г. Зеленоград). Нанесение пленок методом ИЛО и магнетронным распылением, а также контроль получившихся структур на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Nova NanoLab 600 (FEI Company, Netherlands), осуществлялось коллективом Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

2.1 Подготовка подложек

В качестве подложек был использован кремний. Пластина была порезана на образцы размером 1x0.5 см, и проведена очистка, по следующей технологии:

№	Состав	Номер посуды	Температура, °С	Время, мин	Эффект
1	Изопропиловый спирт	1	77	2	удаляет органические загрязнения
2	Вода				
3	$H_2O_2:H_2SO_4$ 1:2	2	130	10	При воздействии серной кислоты органические примеси восстанавливаются до углерода. Углерод взаимодействует с кислородом, образуя оксид углерода. В результате выделяется оксид углерода CO_2 , вязкость раствора в травильном резервуаре увеличивается.
4	Вода				
5	$H_2O:HF$ 10:1			3	Удаление SiO_2
6	Вода				
7	$H_2O_2:NH_4OH:H_2O$ 1: 1 : 3	3	70	10	Удаляет жиры, неорганические загрязнения, металлы
8	Вода				
9	$H_2O:HF$ 10:1			3	Удаление SiO_2
10	Вода				
11	$HCl:H_2O_2:H_2O$ 1: 1 :5	4	80	10	Удаляет органические загрязнения, металлы
12	Вода				
13	$H_2O:HF$ 10:1			3	Удаление SiO_2
14	Вода				

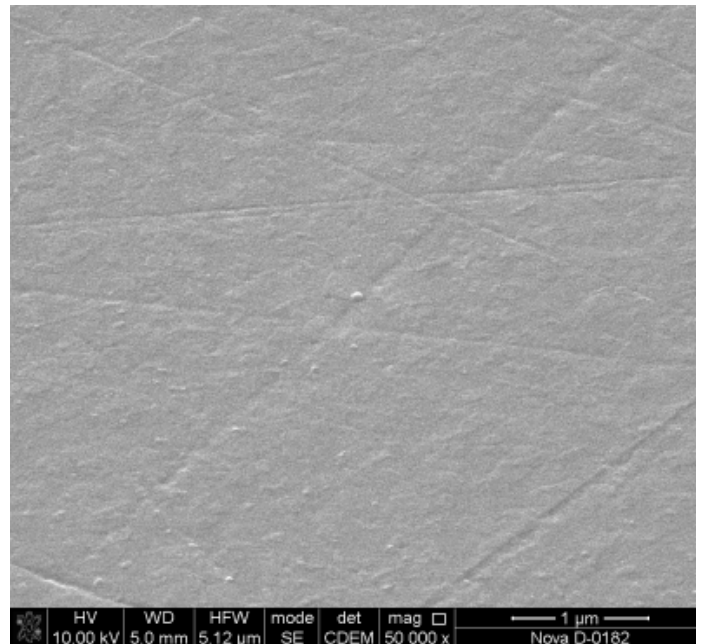
Сушка образца осуществлялась с помощью центрифугирования.

2.2 Знакомство с методом импульсного лазерного осаждения

После очистки, образцы помещались в камеру модуля ИЛО (рис. 6-а) сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса «Нанофаб» для напыления пленки ZnO (рис. 6-б) толщиной 25 нм.



а)



б)

Рис.6. Модуль ИЛО: а) внешний вид; б) РЭМ-изображение пленки ZnO

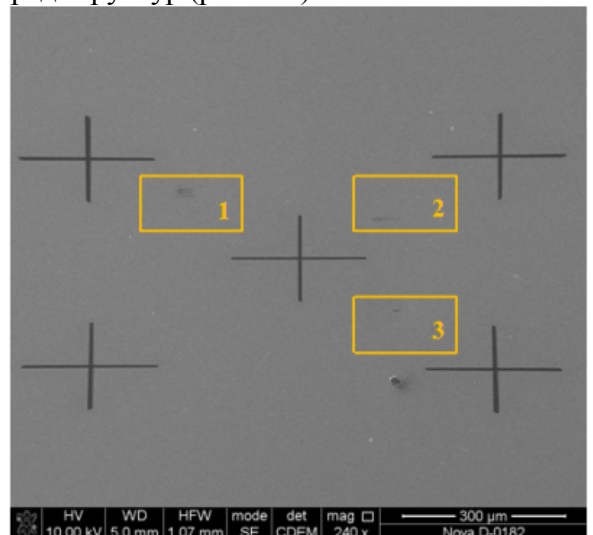
Пленка напылялась из мишени оксида цинка в атмосфере O_2 при температуре $30^\circ C$. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени составляла 2 Дж/см^2 .

2.3 Работа с модулем фокусированных ионных пучков

После напыления ZnO, подложка передавалась в модуль ФИП (рис. 7-а). Для отработки режимов ионно-лучевого травления мы формировали ряд структур (рис. 7-б).



а)



б)

Рис. 7. Работа с модулем ФИП: а) модуль управления FIB UNV; б) РЭМ-изображение областей травления

- 1) Область 1 - массив точек 5×5 (рис. 8-а). Сформирован методом ФИП, причем в каждой точке происходило увеличение времени стояния пучка. Такие массивы формировались при различных токах ионного пучка.
- 2) Область 2 - массив «островков» (рис. 8-б). Параметры шаблона были заданы таким образом, что в каждой строке увеличивалось время воздействия пучка, а в столбце уменьшался диаметр «островка».
- 3) Область 3 - линии разной толщины (рис. 8-в).

Исследование полученных структур проводилось на РЭМ Nova NanoLab 600 и сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Solver P47.

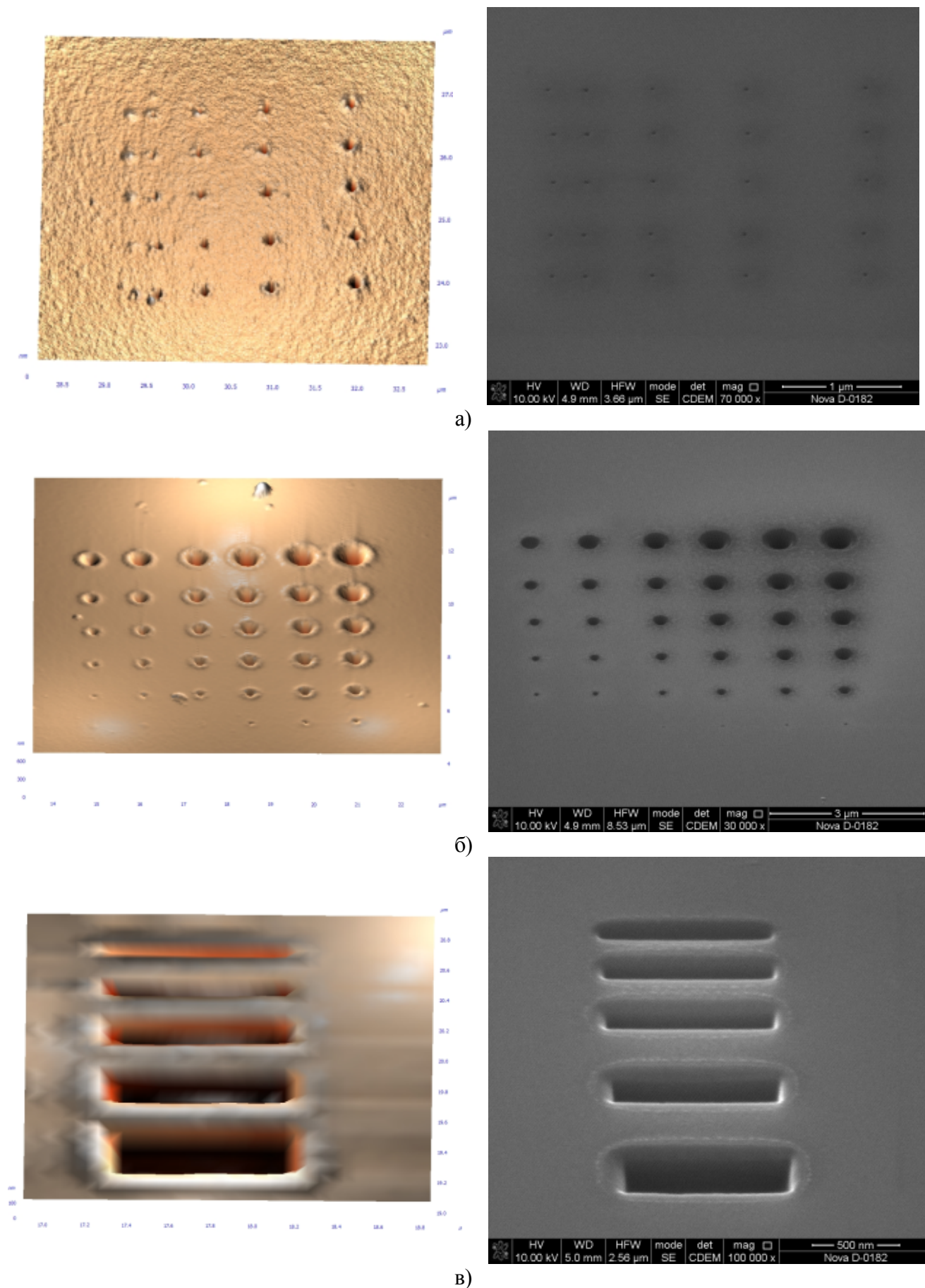


Рис. 8. АСМ и РЭМ изображения сформированных структур: а) «точки»; б) «островки»; в) линии.

2.4 Знакомство с методом магнетронного распыления

Образец, с созданным рисунком в ZnO передавался для напыления Ni методом магнетронного распыления, на установке Auto500 (рис. 9).



Рис. 9. Знакомство с установкой магнетронного распыления Auto500

Напыление проводилось в атмосфере Ar, из фольги никеля, при температуре 200 °С. Толщина напыляемой пленки составила 15 нм.

2.5 Создание упорядоченных каталитических центров

Образец со структурой Si/ZnO/Ni (рис. 10-а) был помещен в водный раствор аммиака на несколько секунд.

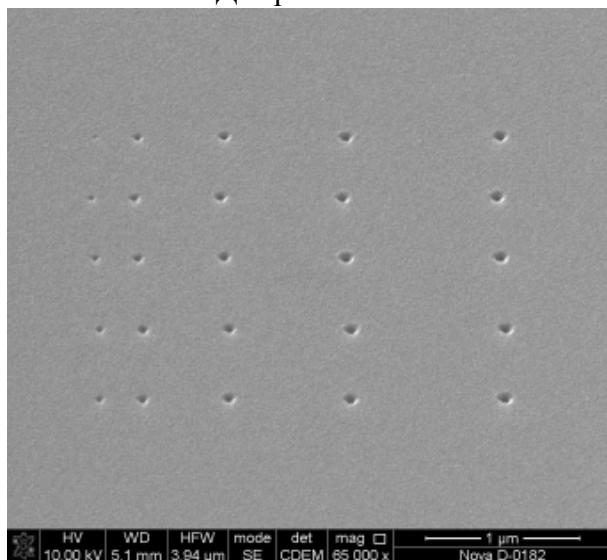


Рис. 10. Работа на химическом участке: а) погружение ; б) процесс «взрыва» ZnO со слоем Ni

При этом наблюдалось отслаивание структуры ZnO/Ni (рис.10-б).

После, образец был промыт в деионизованной воде и высушен. Исследования подложки со сформированными структурами проводились с использованием РЭМ (рис. 11).

До травления:



После травления:

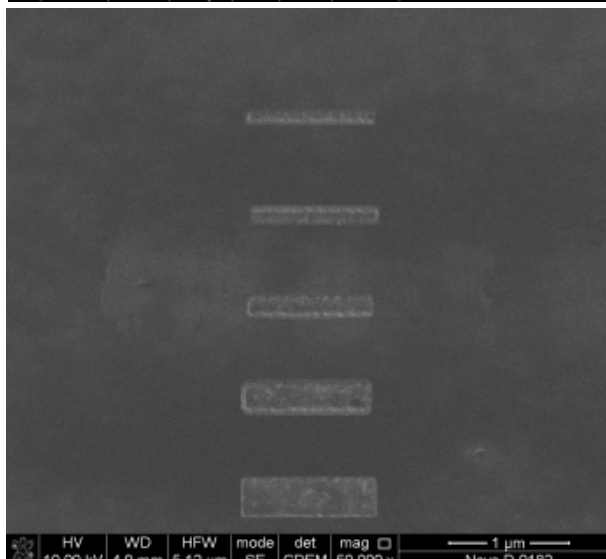
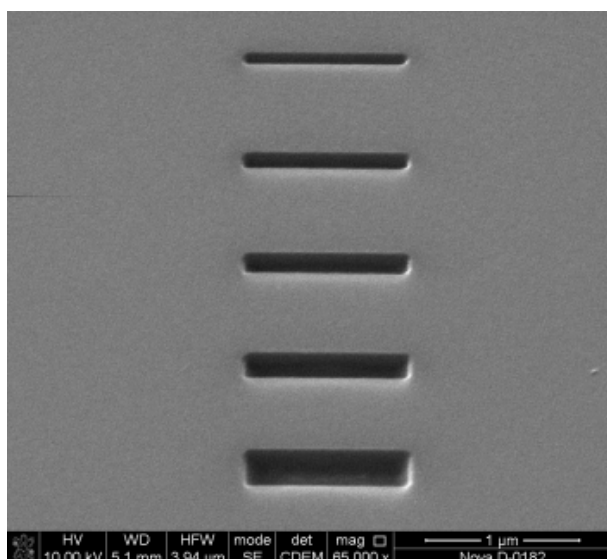
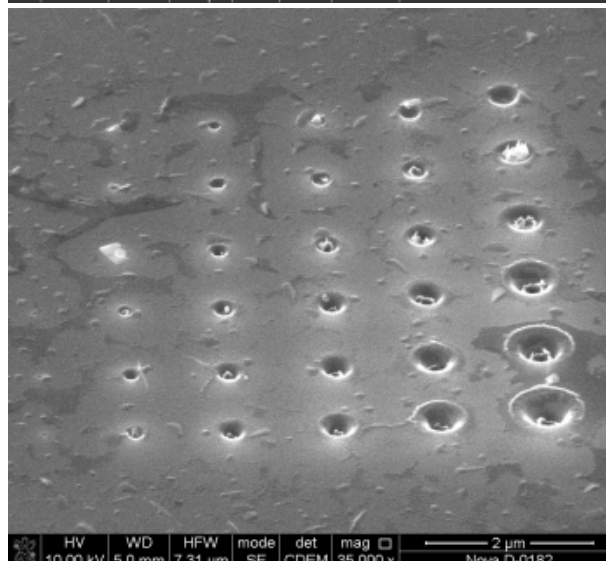
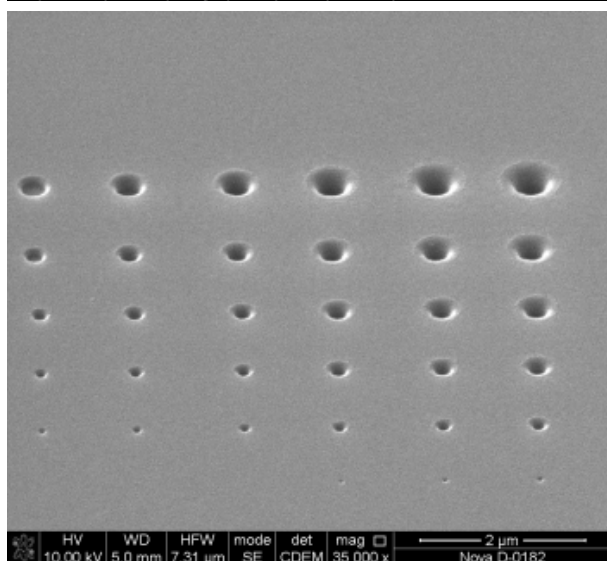
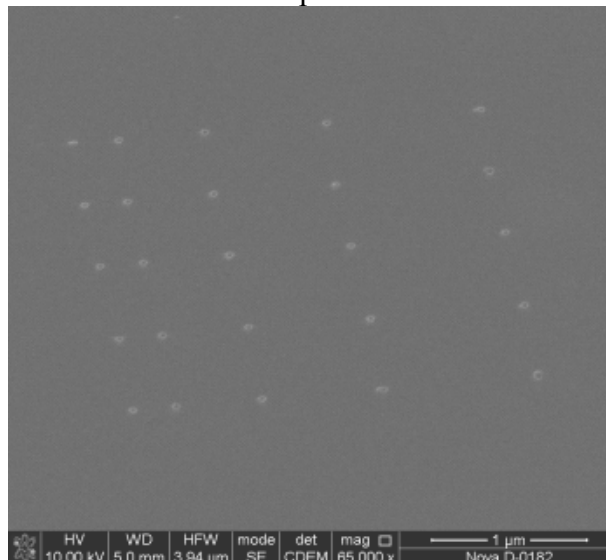


Рис. 11. РЭМ-изображения структур до и после травления в водном растворе аммиака

Было установлено наличие металлических частиц в областях с литографией (т.е. Si/Ni), а металлическая пленка лежащая на оксиде цинка и сам ZnO были удалены во время травления по принципу взрывной литографии.

2.6 Выращивание углеродных нанотрубок

Следующим этапом стало выращивание УНТ на созданных упорядоченных каталитических областях. Для этого мы поместили образец со структурой Si/Ni в камеру модуля PECVD (рис. 12), и провели процесс роста.

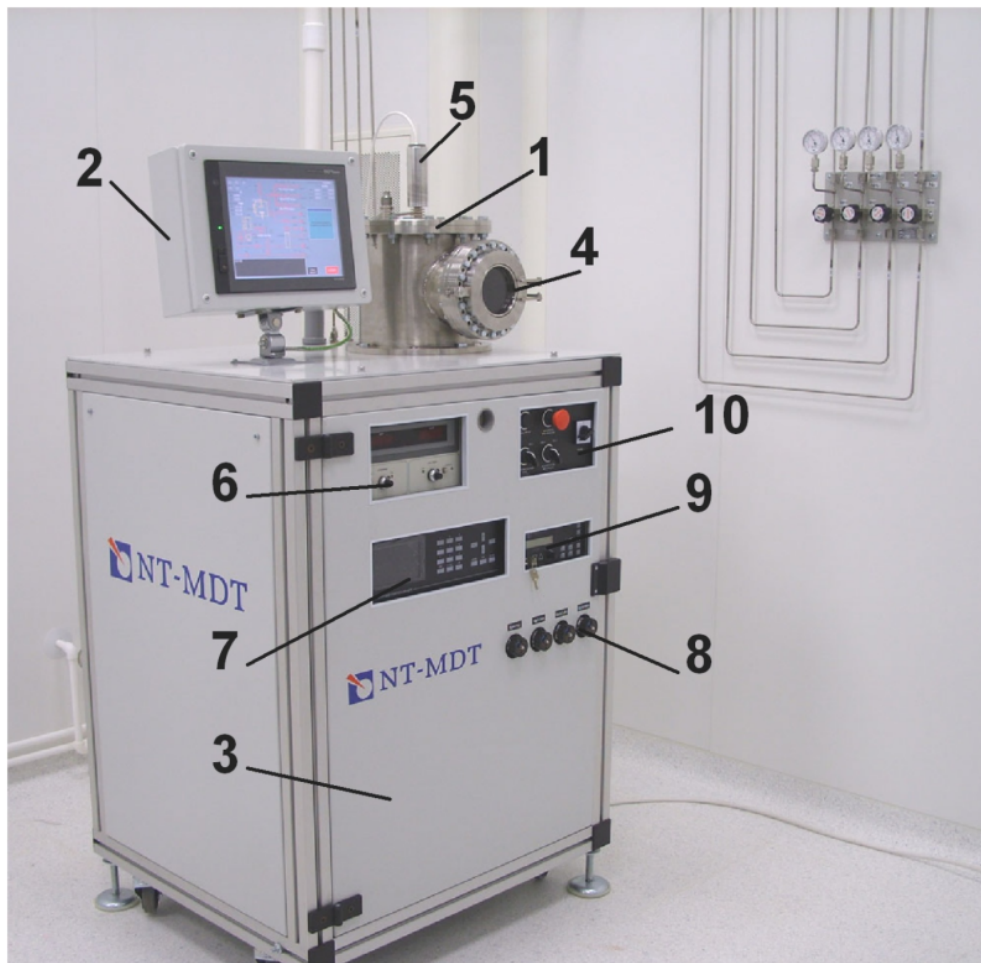


Рис. 12. Внешний вид установки для осаждения нанотрубок:

- 1 – реакторный блок; 2 – компьютер с сенсорным экраном; 3 – дверь; 4 – окно-дверь загрузочного реактора; 5 – высоковольтный разъем; 6 – высоковольтный источник; 7 – контроллер регуляторов расходов газов; 8 – входные запорные газовые краны; 9 – контроллер регулирующего клапана; 10 – пульт управления установкой

Параметра процесса роста УНТ в модуле PECVD представлены в таблице №1.

Таблица 1. Параметры выращивания УНТ

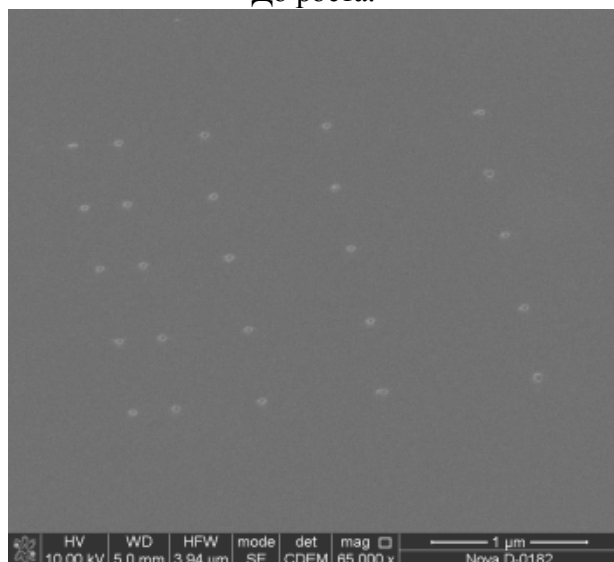
	Газы	t, время (мин)	Q, скорость (см ³ /мин)
нагрев	Ar (1)	20	40
	NH ₃ (1)		15
активация	NH ₃ (2)	1	210
рост	NH ₃ (3)	5	210
	C ₂ H ₂ (3)		70
охлаждение	Ar (4)	60	100

T ₀ , °C	750
T ₁ , °C	300

P, Торр	4,5
---------	-----

После процесса роста, образец исследовался на РЭМ (рис. 13).

До роста:



После роста:

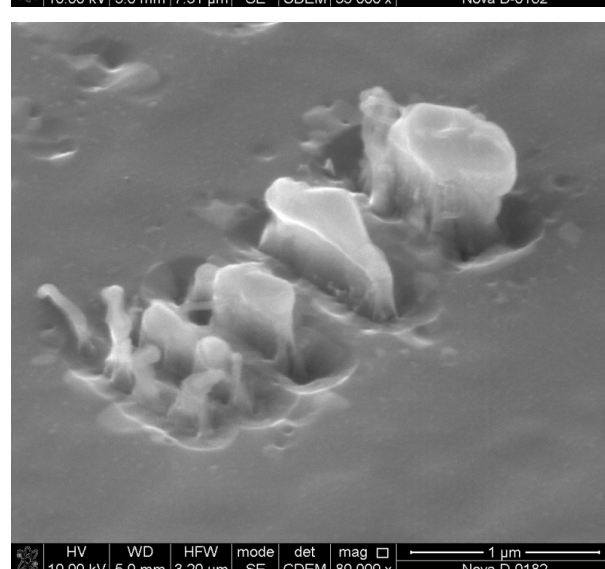
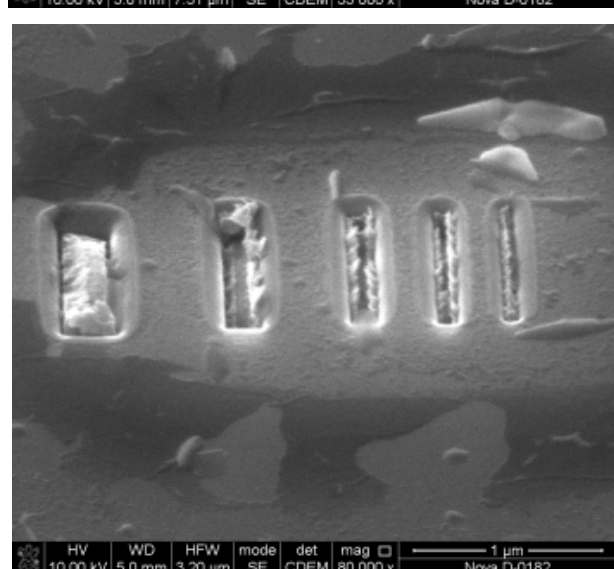
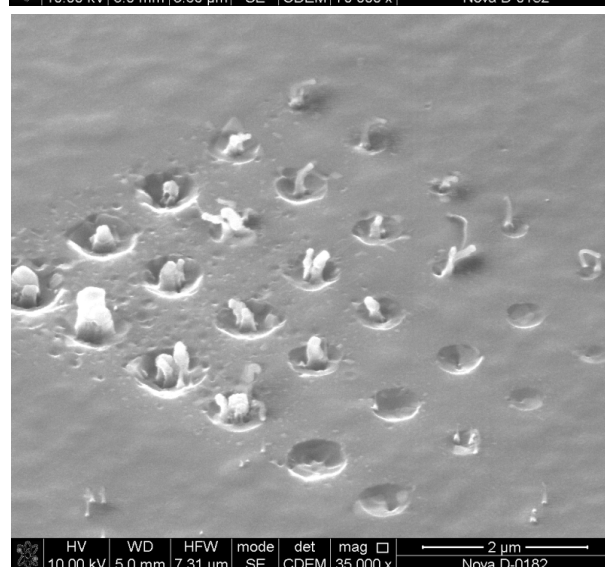
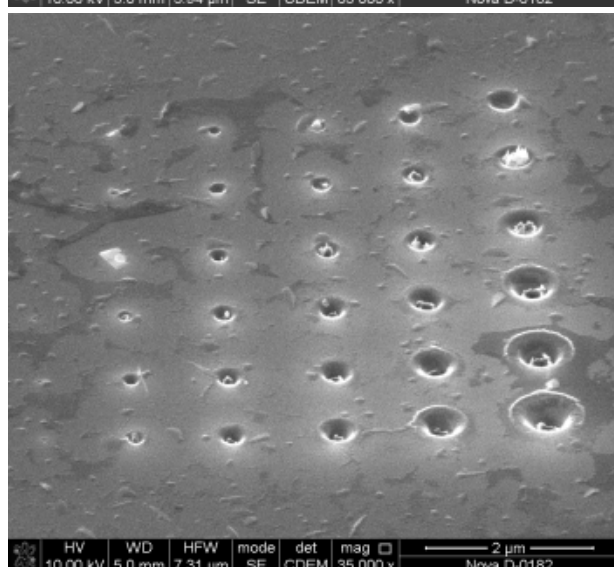
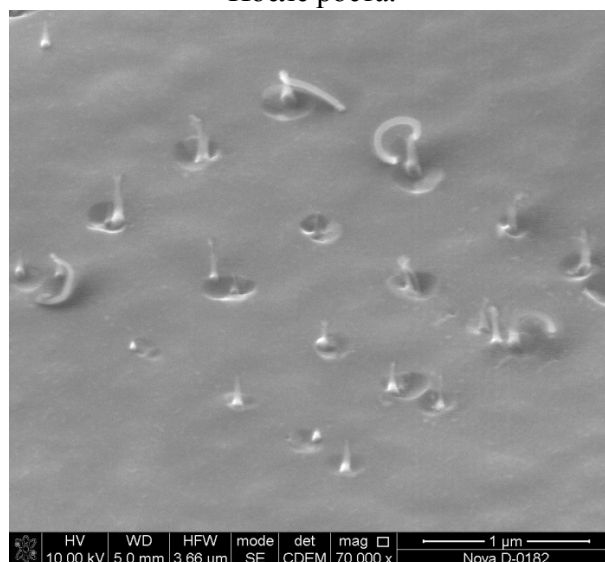


Рис. 13. РЭМ-изображения структур до и после выращивания УНТ

Из РЭМ-изображений видно наличие УНТ в местах с литографией, причем диаметр каталитических центров определяет диаметр будущих нанотрубок. Также, видно негативное влияние воздействия ионов после травления методом ФИП, что связано с выбором не оптимальных параметров ионно-лучевого воздействия и требует дальнейшей отработки режимов, для достижения наилучшего результата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы, была разработана методика нанолитографии, пригодная для формирования наноразмерных каталитических центров и последующего выращивания на них УНТ.

Достоинства разработанной методики:

- прецизионный контроль толщины и высокая однородность жертвенного слоя;
- возможность проведения высокотемпературных технологических процессов, за счет устойчивого к температуре жертвенного слоя (ZnO, T~1975 C);
- возможность использования любых материалов за счет большого набора селективных травителей ZnO;
- обеспечение необходимой адгезии жертвенного слоя к материалу подложки (низкая адгезия) и функционального материала к материалу подложки и жертвенному слою (высокая адгезия);
- высокая разрешающая способность метода ФИП;
- литография по жертвенному слою методом ФИП позволяет избежать операций, связанных с сушкой резиста, его проявлением и дублированием.

Недостатки:

- низкая скорость роста при формировании качественных однородных пленок методом ИЛО;
- высокая чувствительность метода ФИП к однородности толщины жертвенного слоя;
- необходимость отработки режимов травления ZnO до подложки, без создания дефектов.

В результате проведения работы нами были изучены основы формирования УНТ методом ХОГФ, технологиями формирования тонких пленок металлов и оксидов на их основе, основами «взрывной» литографии и принципом работы фокусированных ионных пучков. Получены навыки работы с научной и научно-популярной литературой, опыт ведения научно-исследовательской работы, а также основы работы с современным технологическим и аналитическим оборудованием.

В настоящее время работа продолжается и в дальнейших экспериментах планируется определить влияние:

- 1) толщины напыляемого жертвенного слоя;
- 2) толщины напыляемого каталитического слоя;
- 3) параметров травителя: концентрацию, температуру или другой тип травителя;
- 4) удаления жертвенного слоя в камере модуля PECVD в потоке/плазме аммиака.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бобренецкий И.И. «Методы параллельной интеграции углеродных нанотрубок при формировании функциональных устройств микроэлектроники и сенсорной техники» // Микроэлектроника, 2009, том 38, №5, с.353-360
2. Дьячков П.Н., Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // Природа, 2000, №11, с.23-30.
3. Durkop T., Kim B.M., Fuhrer M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. R553–R580.
4. Salvetat J.-P., Bonard J.-M. Mechanical properties of carbon nanotubes.// Appl. Phys.- 1999. P. 255 – 260.
5. Лозовский В.Н., Константинова Г.С.. Нанотехнология в электронике. Введение в специальность: Учебное пособие. 2-е изд., испр. - СПб.: Издательство «Лань», 2008. - 336 с.
6. http://www.nanometer.ru/2009/11/01/nanotubes_157852.html
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки// Успехи физических наук.-1997.-том 167.-№9.
8. Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, Simpson M.L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 041301-1 – 041301-39.
9. http://ru.wikipedia.org/wiki/магнетронное_распыление

10. Замбург Е.Г., Пташник В.В., «Влияние температуры подложки при импульсном лазерном осаждении на морфологию плёнок ZnO» // «Известия ЮФУ. Технические науки» 2011. №4. Стр. 218
11. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4886.html>
12. «Учебно-методическое обеспечение для подготовки кадров по программам высшего профессионального образования для национальной нанотехнологической сети в области обеспечения единства измерений, стандартизации и оценки соответствия», МФТИ, 2009 г., http://www.nano-obr.ru/file.php/1/metod_material/mfti/mfti_12.pdf
13. Орликовский А.А. Кремниевая транзисторная наноэлектроника. // Известия высших учебных заведений. Электроника. №5, 2006 г.

Сведения об авторах

Мы, Иджилова Ольга Степановна (10 класс) и Шалова Анна Викторовна (9 класс) являемся ученицами лицея №4 (ТМОЛ). С 2010 г. занимаемся на факультативных занятиях по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы», проводимых на базе кафедры технологии микро- и наноэлектронной аппаратуры (ТМиНА) и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

В качестве темы проектной работы выбрали тематическую область, связанную с углеродными нанотрубками, так как считаем ее перспективной.

В рамках заданной тематики был проведен обзор литературы, предложенной тьюторами, а также параллельно пройдено обучение по работе на модуле PECVD, предназначенного для выращивания углеродных нанотрубок. Однако, выращивание УНТ на предоставленных стандартных образцах (сплошная пленка катализатора на всей поверхности образца) позволяло получить только разупорядоченные массивы УНТ, а проведенный обзор указывал на перспективность применения одиночных вертикально-ориентированных УНТ и массивов на их основе. В связи с этим, мы обратились за помощью к тьюторам с идеей позиционирования УНТ по месту, однако, отсутствие электронно-лучевой литографии, не позволило сразу решить эту проблему. Так появилась идея проекта, связанная с разработкой методики формирования нанолокальных областей для позиционирования углеродных нанотрубок на подложке, которая была успешно реализована в представленной на конкурс работе.

Для выполнения работы по заданной тематике мы прошли обучение по основам работы на модуле ФИП, входящий в состав многофункционального сверхвысоковакуумного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9, а также, обучение по работе с электронным микроскопом Phenom.

Нанесение пленок методом ИЛО и магнетронным распылением, которые использовались при выполнении работы, в соответствии с разрабатываемой методикой, а также контроль получившихся структур на РЭМ Nova NanoLab 600 осуществлялось коллективом НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ.

Общее руководство проектом осуществлялось учителем физики Якуниной Ольгой Борисовной и тьюторами, сотрудниками НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ и кафедры ТМиНА ТТИ ЮФУ - к.т.н., доцентом Федотовым Александром Александровичем и ассистентом Ильиным Олегом Игоревичем.

Выражаем благодарность Директору НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ и заведующему кафедрой ТМиНА Агееву Олегу Алексеевичу, за предоставленную возможность в освоении уникального оборудования и проведении экспериментальных исследований.