



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 900** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **B 82 B 3/00, C 01 B 31/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2003104104/28, 11.02.2003

(24) Дата начала действия патента: 11.02.2003

(46) Дата публикации: 20.05.2004

(56) Ссылки: Т.Тada, Т.Капаяана. Jpn. J. Appl. Phys. V.35, 1996, p.L63. RU 2196731 C2, 20.01.2003. RU 2179526 C2, 20.02.2002. WO 00/40508 A1, 13.06.2000. EP 0947466 A1, 06.10.1999. US 6309798 B1, 30.10.2001. US 5482601 A, 09.01.1996. US 2003/0002627 A1, 02.01.2003.

(98) Адрес для переписки:
194021, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, 26, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН,
патентно-лицензионная служба

(72) Изобретатель: Микушкин В.М. (RU),
Гордеев Ю.С. (RU), Шнитов В.В. (RU)

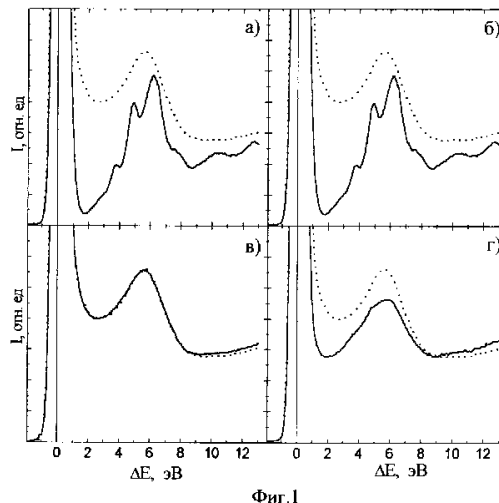
(73) Патентообладатель:
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

(57) Реферат:

Использование: при получении наноструктур на поверхности твердых тел. С помощью предлагаемого способа можно создавать квантовые проволоки, точки, затворы полевых транзисторов и другие элементы приборных структур. Сущность изобретения: технологические операции способа получения углеродных наноструктур, включая подготовку поверхности подложки, нанесение фуллеритной пленки, ее облучение электронами, осуществляют в сверхвысоком вакууме в режиме постоянного контроля методом спектроскопии характеристических потерь энергии рассеянных электронов. Техническим результатом изобретения является улучшение качества и повышение воспроизводимости параметров углеродных наноструктур за счет обеспечения высокой чистоты структур, устойчивости к испарению и

стабильности их параметров. 2 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг.1

RU 2 228 900 C1

RU 2 228 900 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 900** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **B 82 B 3/00, C 01 B 31/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2003104104/28, 11.02.2003

(24) Effective date for property rights: 11.02.2003

(46) Date of publication: 20.05.2004

(98) Mail address:
194021, Sankt-Peterburg, ul.
Politekhnikeskaja, 26, FTI im. A.F.Ioffe
RAN, patentno-litsenzionnaja sluzhba

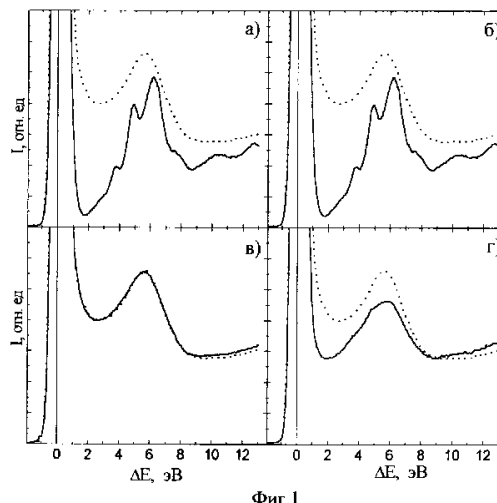
(72) Inventor: Mikushkin V.M. (RU),
Gordeev Ju.S. (RU), Shnitov V.V. (RU)

(73) Proprietor:
Fiziko-tehnicheskij institut im. A.F. Ioffe
RAN (RU), 194021, Sankt-Peterburg, ul.
Politekhnikeskaja, 26

(54) **METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOSTRUCTURES**

(57) Abstract:

FIELD: production of nanostructures of solid body surfaces. SUBSTANCE: proposed method that can be used to produce quantum wires, points, field-effect transistor gates, and other components of device structures involves following operations: substrate surface preparation, its coating with fullerite film, and irradiation with electrons in high-vacuum environment while continuously monitoring characteristics of energy loss of dissipated electrons using spectroscopy method so as to provide for high purity of structures, their resistance to evaporation, and stability of their parameters. EFFECT: improved quality and enhanced parameter reproducibility of carbon nanostructures. 3 cl, 3 dwg



Фиг.1

RU 2 228 900 C1

RU 2 228 900 C1

Изобретение относится к области исследования и модификации материалов с помощью излучения, конкретно к получению углеродных наноструктур на поверхности твердых тел. С его помощью можно создавать квантовые проволоки, квантовые точки, затворы полевых транзисторов и другие элементы приборных структур. Изобретение направлено также на решение проблемы создания сухой электронной нанолитографии с применением фуллеритных пленок в качестве электроннорезиста. Преимуществом фуллеритного электроннорезиста является низкая скорость его распыления ионами - на порядок меньшая скорости распыления кремния и других полупроводниковых материалов.

В качестве аналога предлагаемого изобретения можно привести способ получения углеродных наноструктур интеркаляцией графита атомами металлов [1]. В этом способе на поверхность графита в вакууме напыляется слой металла. Затем образец отжигается. В процессе отжига атомы металла диффундируют в объем и скапливаются между графеновыми плоскостями, образуя моноатомные слои металла. В результате получается сверхрешетка, у которой моноатомные слои металла чередуются с моноатомными слоями углерода. В описанном способе возможно также напыление атомов металла на подогретую подложку графита.

В качестве еще одного аналога можно привести способ [2], также использующий явление интеркаляции. На поверхность металла в вакууме осаждают слой углеводородных молекул. Затем образец отжигают при высокой (600-700°C) температуре. В результате крекинга молекул образуется моноатомный слой углерода. На этот слой напыляются атомы практически любого металла, и структура отжигается при более низкой температуре (400-500°C). В итоге, в результате интеркаляции монослоя графита атомами металла образуется слоистая наноструктура, в которой моноатомный слой металла располагается между исходной металлической поверхностью и монослоем графита.

Известны и способы получения тонких пленок фуллеритов и углеродных нанотрубок на поверхности твердых тел. Так, фуллеритные пленки получают методом испарения фуллеренов на холодную или подогретую подложку [3]. Пленки вертикально ориентированных углеродных нанотрубок получают методом термохимического напыления (Thermal Chemical Vapor Deposition), при котором на подогретую подложку одновременно наносятся углеродные и металлические наночастицы [4]. Способы получения пленок из нанотрубок особенно актуальны в связи с проблемой создания плоских эмиттеров для мониторов. Приведенные выше аналоги позволяют получать лишь слоистые квазидвумерные наноструктуры или тонкие пленки углеродных материалов. Их недостатком является невозможность получать углеродные наноструктуры меньшей размерности, такие, например, как проволоки и точки.

Известен способ, с помощью которого можно создавать наноструктуры с латеральным разрешением [5]. Он состоит в

том, что на поверхность кремния в сравнительно невысоком вакууме (10^{-4} Па) наносится пленка фуллерита C_{60} толщиной 35 нм. Затем выбранные на поверхности этой пленки участки в виде ряда точек последовательно облучаются сфокусированным пучком электронов с энергией 20 кэВ и дозой 0,24 кул/см² ($\sim 8 \times 10^{-14}$ кул на точку). Выбор энергии облучающих электронов обусловлен использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S900, который обеспечивал в одной строке растра 10^3 точек. Диаметр электронного зонда составлял 20-30 нм. Доза подбиралась в специальных экспериментах, представляющих собой серию напылений, облучений и растворов пленок. В результате облучения в материале выбранных участков пленки (точках) происходят существенные структурные изменения - фуллерит полимеризуется. После операции облучения образец извлекают из вакуумной камеры и на несколько минут помещают в хлорбензол, который растворяет необлученную пленку и мало растворяет ее облученные и полимеризованные области. Таким образом, была сформирована углеродная наноструктура, представляющая собой ряд углеродных столбиков диаметром порядка диаметра электронного зонда и высотой, несколько меньшей толщины исходной пленки, поскольку часть полимеризованной пленки все же растворяется. Полученная наноструктура была использована в качестве маски при травлении кремниевой подложки в ЭЦП-плазме в SF_6 при давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Поскольку скорость травления фуллеритной маски в десять раз меньше, чем кремния, в результате травления вместо углеродных наностолбиков были получены наностолбики кремния диаметром ~ 20 -30 нм и высотой ~ 30 нм. Эти столбики наблюдались с помощью сканирующего электронного микроскопа. По большому числу признаков данный метод в части получения углеродных наноструктур (углеродной маски) ближе других к предлагаемому изобретению, поэтому он и был выбран за прототип. Таким образом, рассматриваемый способ-прототип по своему назначению является способом получения углеродных масок, то есть способом электронной литографии с использованием фуллеритной пленки в качестве резиста.

Поскольку проявление изображения осуществляется в жидкости, способ относится к традиционным способам "мокрой" литографии со всеми присущими им недостатками. Так, в результате извлечения из вакуума и помещения образца в раствор происходит загрязнение его поверхности, что затрудняет дальнейший контроль поверхностно-чувствительными методами (методами электронной спектроскопии, микроскопии, СТМ) и приводит к внедрению (вколачиванию) адсорбированных примесей в подложку при обработке в плазме. Также в прототипе невозможен контроль процесса проявления изображения в жидкости и не предусмотрен контроль структурных изменений фуллерита в процессе его облучения электронами. Использование

обычных методов электронной спектроскопии при достигнутом в прототипе вакууме (10^{-4} Па) невозможно. Прекращение облучения очередной точки осуществляется при достижении дозы, которая определяется в специальном эксперименте (серия напылений-облучений-растворений) для одной используемой энергии облучающих электронов. При выборе другой энергии (угла падения, фокусировки) облучающих электронов или изменении режима напыления пленки необходимо подобрать другую дозу в новых экспериментах. При этом использование оптимально подобранной дозы не может исключить брак (полное растворение элементов изображения, неоднородность и неодинаковость этих элементов) в условиях неполного воспроизводства сплошности и кристалличности исходной пленки фуллерита. Прототип практически не может использоваться в качестве способа получения углеродных наноэлементов электроники, таких как проволоки, в том числе квантовые, затворы полевого транзистора, проводящие электроды и проч. Неэффективность использования фуллеритного полимера в качестве наноэлементов обусловлена термической обратимостью полимеризации при прогревах [6, 7], которые неизбежны при создании интегральных наноструктур. Результатом такой обратимости является сублимация материала и потеря его и так очень низкой проводимости.

Предлагаемый способ решает задачи улучшения качества и повышения воспроизводимости получаемых углеродных наноструктур за счет обеспечения высокой чистоты структур, устойчивости к испарению и стабильности их параметров.

Задачи решаются тем, что в известном способе получения углеродных наноструктур, включающем нанесение в вакууме фуллеритной пленки на предварительно очищенную подложку, облучение участков пленки выбранных формы и размера пучком сфокусированных электронов до получения требуемых структурных изменений и последующее удаление необлученных участков, процесс получения упомянутых наноструктур проводят в условиях сверхвысокого вакуума, толщину наносимой пленки выбирают меньшей средней глубины проникновения облучающих электронов в материал пленки, энергию облучающих электронов выбирают большей энергии электронного перехода между наивысшим занятым и наименьшим свободным электронными состояниями фуллерена, в процессе облучения регистрируют спектры характеристических потерь энергии рассеянных электронов, выбирают одну из особенностей спектра, интенсивность которой изменяется при облучении, контролируют зависимость интенсивности этой особенности от дозы электронного облучения, и при выходе этой зависимости в насыщение процесс облучения прекращают, а необлученные участки пленки удаляют прогревом при температуре, достаточной для сублимации фуллерита.

Предлагаются также способы по п.2 и п.3 получения углеродных наноструктур.

Так, в п.2 для получения электрически изолированных углеродных наноструктур в

способе по п.1 после прогрева структуры при температуре, достаточной для сублимации фуллерита, дополнительно производят травление пленки ионами до полного удаления атомов углерода из необлученных участков.

В п.3 для получения полупроводниковых и комбинированных углеродно-полупроводниковых наноструктур в способе по п.1 в качестве подложки берут слоистую полупроводниковую наноструктуру, а после упомянутого прогрева производят травление структуры ионами на требуемую глубину.

В прототипе задача получения углеродных наноструктур решается тем, что электронным облучением добиваются таких структурных изменений фуллерита (полимеризации), которые приводят к изменению его растворимости: растворимость полимеризованного фуллерита резко уменьшается. Но этот процесс обратим. При нагреве полимерные цепочки рвутся и фуллерит возвращается в исходное состояние. В предлагаемом способе используется новый физический процесс, который приводит к образованию не полимера, а одной из форм аморфного углерода [8, 9]. Амorfизация фуллерита происходит в результате электронно-стимулированной фрагментации молекул-фуллеренов вследствие образования большого числа химических связей между атомами соседних молекул [9]. Полученная в результате электронно-стимулированной модификации фуллерита форма аморфного углерода, как впервые было установлено авторами (не опубликовано), не только термически необратима, но характеризуется высокой температурой сублимации (более 800°C).

Толщину наносимой пленки фуллерита в изобретении выбирают не большей средней глубины проникновения облучающих электронов в материал пленки. В противном случае облученная неиспаряемая ее часть окажется на необлученном испаряемом слое фуллерита, который при прогреве в вакууме передаст импульс верхнему модифицированному слою и оторвет его от образца, то есть испарит создаваемую углеродную наноструктуру и сделает бессмысленным решение задач предлагаемого способа.

Энергию облучающих электронов выбирают большей энергии электронного перехода между наивысшим занятым и наименьшим свободным электронными состояниями фуллерена для того, чтобы была возможна электронно-стимулированная реакция образования химической связи между атомами углерода соседних молекул-фуллеренов и образование термически необратимой фазы аморфного углерода. При невыполнении этого условия создание неиспаряемой фазы аморфного углерода и получение углеродных структур в вакууме невозможно.

Выход из условий сверхвысокого вакуума (соответствующего давлению менее 10^{-6} Па /9/) исключает и постоянный контроль структурных изменений материала. В отличие от прототипа изобретение представляет собой способ, позволяющий контролировать структурные изменения материала на всех

этапах. Контроль осуществляется методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), применимым только в сверхвысоковакуумных условиях. Для этого в процессе облучения регистрируют спектры рассеянных электронов, которые, как обнаружено авторами, содержат особенности (пики, провалы), чувствительные к структурным изменениям фуллерита. А именно к плотности межплоскостных π -электронов, из которых формируются химические связи между атомами соседних молекул [10]. Авторами показано, что интенсивности I этих особенностей имеют вид экспоненциально возрастающих/убывающих функций дозы Q облучающих электронов с насыщением: $I(Q) \sim I_{\max} (1 - \exp(-\alpha Q))$, где α - восприимчивость материала к модификации [11]. Начальная область этих кривых соответствует процессу полимеризации фуллерита, а область насыщения - образованию фазы аморфного углерода. Таким образом, контролируя зависимость интенсивности одной из особенностей спектра от дозы электронного облучения и определяя область насыщения, можно определять момент окончания операции облучения выбранной точки.

Это является существенным, поскольку иначе невозможно установить момент, когда структурные изменения окажутся достаточными. Преимуществом описанного способа является универсальность: его можно использовать для пучков различных энергий и углов падения, а также для фуллеритных пленок различного состава и структуры. Заметим, что в прототипе для одной выбранной энергии доза электронного облучения была определена в специальных экспериментах (серия облучений-растворений), и для другой энергии или для фуллеритных пленок иного состава или качества нужны другие дополнительные эксперименты. Качество же пленок фуллерита (сплошность, кристалличность), как известно, пока еще плохо воспроизводится и контролируется.

Достигнутые в предлагаемом способе в результате электронного облучения необратимые структурные изменения материала позволяют проявить облученные участки пленки путем испарения в вакууме необлученных участков при температуре, достаточной для сублимации фуллерита (не менее 380°C [6, 7]), в отличие от прототипа, в котором производили помещение образца в органический растворитель. Процесс испарения в предлагаемом способе возможно контролировать методами электронной спектроскопии, включая метод ХПЭЭ, и другими известными методами. Момент завершения испарительного процесса определяется по появлению сигнала от подложки. Однако практически необходимость в регистрации этого сигнала отсутствует вследствие простоты и однозначности этого процесса.

Все технологические операции, начиная с подготовки поверхности подложки и нанесения фуллеритной пленки, заканчивая проявлением изображения прогревом, осуществляются в сверхвысоком вакууме, процесс облучения проводят в режиме

постоянного контроля методом спектроскопии характеристических потерь энергии рассеянных электронов (ХПЭЭ). При этом для контроля может быть использован тот же электронный зонд, что и для технологических операций. Способ позволяет получать в плоскости нанозлементы электроники любой формы, в том числе проволоки и точки, с латеральным разрешением, определяемым диаметром электронного нанозонда.

По п.2 после прогрева структуры при температуре, достаточной для сублимации фуллерита, пленку травят ионами до полного удаления атомов углерода из необлученных участков. При этом в отличие от прототипа с необлученных участков удаляют только один монослой фуллеренов, который остается после прогрева пленки фуллерита на поверхности большинства материалов. Этот монослой сам по себе, как и объемный фуллерит является плохо проводящим широкозонным полупроводником. Однако его интерфейс с другими материалами вследствие перераспределения заряда может обладать значительно более высокой проводимостью. Поэтому удаление остаточного фуллеренового монослоя позволяет получать электрически полностью изолированные углеродные наноструктуры.

В способе по п.3 пленку наносят на подложку, которой является слоистая полупроводниковая наноструктура, а после облучения электронами и прогрева в вакууме производят травление ионами на требуемую глубину для того, чтобы получить либо чисто полупроводниковые структуры, либо комбинированные структуры с углеродным слоем для таких, например, приборов, как полевой транзистор. Без использования в качестве подложки структуры со слоями материалов, обладающих различными физическими свойствами, например слоистой структуры металл/диэлектрик/полупроводник (МДП), изготовить приборы в рамках современных литографических технологий невозможно. Травление ионами необходимо для удаления одного или нескольких слоев структуры в местах, не защищенных резистом (модифицированным фуллеритом), с целью создания определенных электрических связей и получения в конечном итоге прибора.

Таким образом, поставленные задачи не могут быть решены при невыполнении любого из приведенных признаков, поэтому приведенные признаки необходимо признать существенными.

Новизна способа проявляется в том, что впервые предлагается использовать новый процесс электронно-стимулированной аморфизации фуллерита, впервые установлено и предлагается использовать свойство слабой испаряемости фуллерита, модифицированного электронами, впервые предлагается новый критерий для определения момента остановки операции облучения. Новой является вся совокупность приведенных признаков.

Способ осуществляется следующим образом. Исследуемый образец вводят в вакуумную систему, снабженную электронным спектрометром. В условиях сверхвысокого вакуума [9] очищают его поверхность от адсорбированного слоя молекул атмосферы любым из известных методов, например ионным травлением или отжигом образца в

атмосфере кислорода. Далее, с помощью сублимационного (например, ячейки Кнудсена) источника на подготовленную подложку наносят пленку фуллерита, облучают выбранные участки пленки сфокусированным пучком электронов (например, с помощью электронной пушки), контролируют с помощью электронного спектрометра структурные изменения в пленке, заканчивают облучение при установлении факта достаточности структурных изменений и, наконец, проявляют изображение прогревом в вакууме при температуре, достаточной для сублимации молекул необлученных участков (не менее 380°С [6, 7]). Для ускорения процесса создания изображения контроль момента его остановки может осуществляться не в каждой точке, а периодически. Процесс испарения при прогреве также возможно контролировать. Для этого помимо метода ХПЭЭ могут быть использованы любые другие методы электронной спектроскопии. Момент завершения испарительного процесса определяется по появлению сигнала от подложки. Однако большой практической необходимости в таком контроле нет.

По п.2 дополнительно производят травление ионами (например, известным методом ионной бомбардировки) до полного удаления атомов углерода из необлученных участков и получения таким образом электрически изолированных углеродных наноструктур. В этом пункте для более точного определения момента полного удаления атомов углерода из необлученных участков следует воспользоваться известными методами контроля элементного состава материала, например методами электронной спектроскопии.

По п.3 фуллеритную пленку наносят на слоистую полупроводниковую наноструктуру, а после ее облучения и прогрева травят наноструктуру ионами на требуемую глубину (для удаления ненужных для создаваемых приборов слоев). Процесс травления также желательно контролировать известными диагностическими методами.

Пример 1. Для демонстрации предлагаемого способа на поверхности пирографита пучком обычной электронной пушки EQ 22/35 фирмы Leybold-Heraeus GMBH (Германия), на установке LHS10 этой фирмы, имеющей электронный спектрометр, была создана углеродная наноструктура в виде диска толщиной 5 нм и диаметром около 200 мкм. Образец пирографита, используемый в качестве подложки, был введен в сверхвысоковакуумную камеру электронного спектрометра с базовым вакуумом при давлении порядка 10^{-8} Па. Столь высокий вакуум позволял добиться более высокой чистоты пленки и ее поверхности. Последнее обеспечило более точную диагностику процесса модификации методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), который, как известно, является

поверхностночувствительным. Предварительно сколотая поверхность пирографита была дополнительно очищена прогревом образца до температуры $T=1000$ °С. После очистки были измерены с помощью энергоанализатора EA10

(полусферического дефлектора) используемой установки реперные спектры характеристических потерь энергии электронов, рассеянных на чистой поверхности подложки. На фиг. 1 (пунктирная кривая) приведен спектр ХПЭЭ чистого пирографита. По оси абсцисс отложена энергия неупругой потери электрона ΔE , по оси ординат - количество электронов, регистрируемых при этой энергии I , или спектральная интенсивность. Ноль шкалы потерь соответствует центру пика упруго рассеянных электронов. При энергии потерь около 6 эВ наблюдается второй пик, соответствующий возбуждению π -плазмона графита. На чистую поверхность подложки в условиях сверхвысокого вакуума (давление порядка 10^{-9} Тор) была нанесена пленка фуллерита C_{60} толщиной около 5 нм. Пленка создавалась потоком молекул-фуллеренов из сублимационного источника (ячейки Кнудсена). Для ее характеристики в двух разных областях пленки "А" и "Б" были измерены спектры ХПЭЭ, представленные сплошными кривыми на фиг. 1. Панели с индексами "а" и "в" соответствуют области "А", а панели с индексами "б" и "г" соответствуют области "Б". В спектре фуллерита также наблюдается пик π -плазмона. Однако в отличие от спектра графита в спектре фуллерита имеются более узкие молекулярные линии, часть из которых попадает на пик плазмона. Другим отличием спектра фуллерита является глубокий, достигающий почти до нуля минимум (антипик) в области ($\Delta E \sim 1,5$ эВ) между пиком упруго рассеянных электронов и плазменным пиком. Этот минимум соответствует низкоэнергетическим переходам, характеризует низкую плотность свободных состояний вблизи уровня Ферми фуллерита, который, как известно, является полупроводником с широкой запрещенной зоной. Соответствующий минимум в спектре графита, напротив, характеризуется значительно меньшей глубиной, что обусловлено высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми и, как следствие, высокой проводимостью. В условиях сверхвысокого вакуума свежеприготовленная нанопленка фуллерита была подвергнута облучению пучком электронов в одной из точек - точке "Б". Энергия облучающих электронов $E_0=1000$ эВ была выбрана много большей минимальной энергии возбуждения НОМО-LUMO (энергии электронного перехода между наивысшим занятым и наинизшим свободным электронным состоянием фуллерена - 2,7 эВ) фуллерита C_{60} . Таким образом, было выполнено условие, необходимое для реализации механизма электронно-стимулированной полимеризации и аморфизации фуллерита. В соответствии с расчетными данными работы [11] средняя глубина проникновения облучающих электронов в твердых телах с атомным номером $Z < 30$ составляет несколько десятков нанометров, что значительно превышает толщину приготовленной пленки (5 нм). Таким образом, можно заключить, что пленка фуллерита облучалась и модифицировалась электронами по всей толщине. В процессе облучения измерялись спектры ХПЭЭ. На фиг. 2 наряду с исходным спектром

фуллерита (кривая 1) приведены два спектра, измеренные в точке "Б" после облучения с возрастающей дозой (кривые 2 и 3). Видно, что в процессе облучения молекулярные пики исчезают, интенсивность плазменного пика незначительно уменьшается, а интенсивность спектра в низкоэнергетическом минимуме резко возрастает. Именно последняя особенность спектра как наиболее чувствительная к электронному облучению и была выбрана для характеристики процесса модификации пленки фуллерита. Для исключения погрешностей, связанных с изменением эффективности детектора и величины потока облучающих электронов, в качестве критерия степени модификации фуллерита было использовано отношение интенсивности указанного минимума (I_2) к интенсивности плазменного пика (I_1): $P=I_2/I_1$. Это отношение оказывается еще более чувствительной величиной вследствие разной направленности изменения интенсивностей указанных особенностей. В результате последовательного измерения указанного параметра в ходе электронного облучения была определена его зависимость $P(Q)$ от дозы электронного облучения Q . Эта зависимость является монотонно возрастающей функцией с экспоненциальным насыщением: $P(Q) \sim P_{\max}(1 - \exp(-\alpha Q))$. На фиг. 3 приведена зависимость для параметра $P(Q)$, нормированного на свое максимальное значение P_{\max} , получаемое в результате экстраполяции кривой. Начальная, быстро возрастающая часть этой кривой, как отмечалось выше, соответствует фазе полимеризации фуллерита, а медленно меняющаяся область вблизи насыщения - фазе аморфизации, которая характеризуется образованием нелетучей субстанции, являющейся одной из форм аморфного углерода. При выходе параметра в область $P/P_{\max} > 0,9$, то есть при выходе в область насыщения, основные структурные изменения материала на пути превращения его в нелетучий аморфный углерод завершаются. При таких значениях параметра практически все молекулы-фуллерены уже разрушаются, о чем свидетельствует уменьшение более чем на треть плотности π -электронов [10]. В этот момент процесс облучения был остановлен. Далее в течение нескольких минут был проведен прогрев структуры при температуре $T=450^\circ\text{C}$, превышающей известную температуру активной сублимации фуллерита $T=380^\circ\text{C}$ [7]. Процесс прогрева контролировался по спектрам ХПЭЭ, которые измерялись, как для подвергнутой облучению точки "Б" (фиг. 1 (г), сплошная кривая), так и для точки "А" (фиг. 1 (в), сплошная кривая), находящейся в необлученной области. Спектр необлученной области, как это следует из фиг. 1 (в), совпал со спектром графитовой подложки, что является доказательством полного испарения необлученного фуллерита. В то же время спектр облученной точки "Б", фиг. 1 (г), остался неизменным, а именно спектром аморфного углерода. Таким образом, на поверхности пирографита была создана качественная и воспроизводимая углеродная наноструктура в виде диска толщиной 5 нм и диаметром порядка диаметра электронного пучка, то есть около 200 мкм.

Пример 2. Пленка фуллерита наносилась на поверхность кремния, очищавшегося ионной бомбардировкой, и подвергалась обработке в полном соответствии с тем, как это делалось в примере 1. В результате был получен аналогичный углеродный диск-кластер. Однако в отличие от примера с графитовой подложкой немодифицированный фуллерит не полностью испаряется в результате прогрева с поверхности кремния: на поверхности остается около одного монослоя молекул. Поэтому для получения изолированного углеродного диска образец был подвергнут ионному травлению (бомбардировке ионами аргона с энергией 2500 эВ из ионного источника IQE 12/38 фирмы Leybold-Heraeus) до полного исчезновения атомов углерода из участков, не облученных электронами. Момент исчезновения атомов углерода определялся по спектрам ХПЭЭ из необлученных участков, а именно по появлению спектра чистого кремния. При этом облученная электронами область в виде диска осталась чисто углеродной, несмотря на распыление небольшой части (одного монослоя) атомов углерода полученного объекта (диска).

Пример 3. Пленка фуллерита толщиной около 10 нм наносилась на поверхность слоистой наноструктуры SiO_2/Si . Наноструктура приготавливалась в подготовительной камере спектрометра установки LHS10 фирмы Leybold-Heraeus термическим окислением предварительно протравленной кремниевой пластины в разреженной атмосфере кислорода (давление $\sim 10^{-3}$ Па), напускаемого в камеру из серебряного натекавателя. Толщина оксидного слоя была около 2-3 нм. Полученная наноструктура была облучена электронами в полном соответствии с тем, как это делалось в примере 1.

После удаления прогревом необлученных участков фуллеритной пленки наноструктура была подвергнута травлению ионами Ar^+ с энергией 2500 эВ (как в примере 2). Процесс травления контролировался по плазменным спектрам ХПЭЭ с помощью электронного спектрометра и продолжался до полного удаления слоя SiO_2 в области, не подвергнутой электронному облучению и не защищенной слоем аморфизированного фуллерита. Удаление оксидного слоя проявлялось в увеличении энергии плазменного пика в спектре ХПЭЭ от значения в оксиде (16 эВ) до значения в чистом кремнии (18 эВ). По завершении травления была получена наноструктура, представляющая собой слоистый диск диаметром около 200 мкм и высотой около 10 нм на поверхности кремния. Верхний слой диска толщиной около 7 нм был проводящим углеродным слоем, а нижний толщиной около 3 нм - диэлектрическим слоем SiO_2 . Все вместе можно рассматривать в качестве МДП наноструктуры, а именно модели затвора полевого транзистора.

Таким образом, приведенные примеры демонстрируют возможность получения высококачественных, воспроизводимых углеродных структур с нанометровыми толщинами и с латеральным разрешением, определяемым диаметром электронного пучка (нанозонда). Весь процесс получения структур происходит в сверхвысоком вакууме

и контролируется.

Литература

1. F.Batallan, J.Bok and I.Rosenman, J.Melin, Phys. Rev. Lett., v. 41, Iss. 5, pp.330 (1978).
2. A.Ya. Tontegode, Progr. Surf. Sci., v.38, p.201 (1991); E.B.Пуцьков, А.Я.Тонтегоде, УФН, т. 163, с.57 (1993).
3. A.F.Hebard, R.C.Haddon, R.M.Fleming and A.R.Kortan, Appl. Phys. Lett., v. 59, Iss. 17, p.2109 (1991).
4. I. Y.J.Li, Z.Sun, S.P.Lau, G.Y.Chen and B.K.Tay, Appl. Phys. Lett., v. 79, Iss. 11, p.1670 (2001).
5. T.Tada and T.Kanayana, Jpn. J.Appl. Phys., v.35, p.L63 (1996).
6. C.Pan, M.P.Sampson, Y.Chai, R.H.Hauge, J.L.Margrave, J.Chem. Phys., v. 95, p.2944 (1991);
7. Eklund P.C., Rao A.M. (Eds.). "Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites." Springer Series in Material Science, v.38, Berlin, 1999.
8. В.М.Микушкин, В.В.Шнитов, ФТТ, т.39, с.184 (1997).
9. Физическая энциклопедия, т.1, с.235, Москва, Советская энциклопедия, 1988.
10. Ю.С.Гордеев, В.М.Микушкин, В.В.Шнитов, ФТТ, т. 42, с.371 (2000).
11. H.J.Fitting, H.Glaefeke, W.Wild, G.Nuemann. J.Phys. D, v.9, 2499 (1976).

Формула изобретения:

1. Способ получения углеродных наноструктур, включающий нанесение в вакууме фуллеритной пленки на предварительно очищенную подложку,

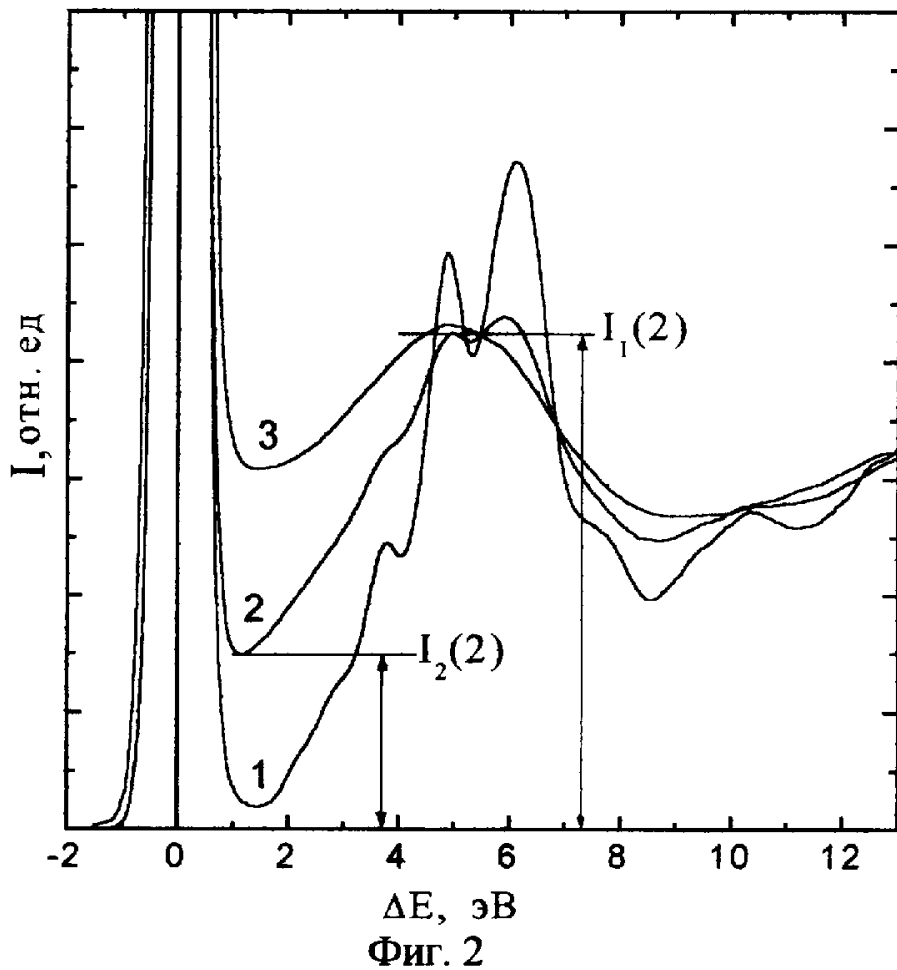
облучение в вакууме участков пленки выбранных формы и размера пучком сфокусированных электронов до получения требуемых структурных изменений и последующее удаление необлученных участков, отличающийся тем, что процесс получения упомянутой наноструктуры проводят в условиях сверхвысокого вакуума, толщину наносимой пленки выбирают меньше средней глубины проникновения облучающих электронов в материал пленки, энергию облучающих электронов выбирают больше энергии электронного перехода между наивысшим занятым и наимизшим свободным электронными состояниями фуллерена, в процессе облучения регистрируют спектры характеристических потерь энергии рассеянных электронов, выбирают одну из особенностей спектра, интенсивность которой изменяется при облучении, контролируют зависимость интенсивности этой особенности от дозы электронного облучения и при выходе этой зависимости в насыщение процесс облучения прекращают, а необлученные участки пленки удаляют прогревом при температуре, достаточной для сублимации фуллерита.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после упомянутого прогрева дополнительно производят травление наноструктуры ионами до полного удаления атомов углерода из необлученных участков.

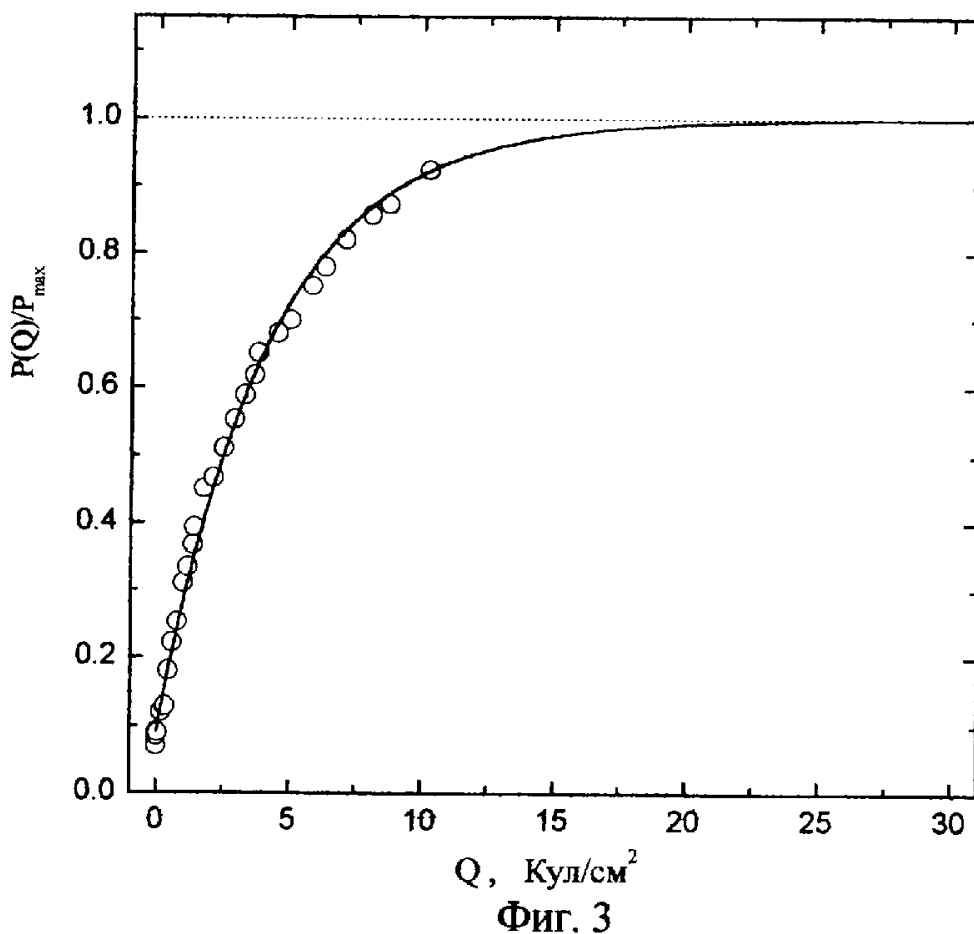
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве подложки берут слоистую полупроводниковую наноструктуру, а после упомянутого прогрева производят травление наноструктуры ионами на требуемую глубину.

RU 2228900 C1

RU 2228900 C1



Фиг. 2



Фиг. 3