

На правах рукописи



Песков Вадим Вячеславович

**Низкоэнергетическое травление в пучково-плазменном разряде как
метод создания материалов и структур нанoeлектроники**

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Фрязино 2012

Работа выполнена в Фрязинском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Шустин Евгений Германович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор,
Любченко Владимир Евтихиевич

доктор физико-математических наук,
доцент,
Савинов Владимир Павлович

Ведущая организация: ФГУП «НПП «Исток»

Защита состоится «16» марта 2012 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета «Д 002.231.01» при ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН в конференц-зале по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая 11, корп.7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Автореферат разослан «7» февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м. н., профессор



С.Н. Артеменко

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время при производстве широкого спектра полупроводниковых приборов используются различные плазмохимические процессы как для травления и очистки поверхности полупроводников, диэлектриков и металлов, так и осаждения на поверхность полупроводниковых структур полупроводниковых и диэлектрических пленок.

Для задач современной наноэлектроники отчетливо наметилась потребность в оборудовании, способном производить “мягкое” бездефектное травление открытой поверхности полупроводниковых гетероструктурных соединений GaN, AlGaAs/InGaAs/GaAs, InAlAs/InGaAs/InP.

В исследованиях [1] было предложено использовать эффект формирования ионного потока в пучково-плазменном разряде (ППР) для травления гетероструктурных соединений. Регистрируемый диапазон энергий ионов аргона 20-70 эВ есть оптимальный диапазон для мягкого травления (распыления) инертными газами (без участия химически активных сред) соединений типа АПВV и гетероструктур на их основе: ионы с меньшей энергией практически не вызывают распыления, ионы с энергией больше 100 эВ создают радиационные дефекты структуры полупроводника.

Отличительными особенностями плазмохимического реактора на базе ППР являются простота управления функцией распределения ионов по энергиям и низкое рабочее давление. Эти особенности в совокупности с возможностью простого переключения между различными режимами обработки поверхности позволяют решать в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда различные исследовательские задачи.

Для оптимизации процесса травления и очистки поверхности полупроводников и диэлектриков необходимо исследовать и научиться управлять характеристиками ионного потока.

“Мягкое” бездефектное травление открытой поверхности полупроводниковых и диэлектрических структур не единственная задача, решаемая в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда. Одно из перспективных направлений применения плазмохимии в технологии получения новых наноматериалов – осаждение алмазоподобных (DLC) пленок. DLC пленки имеют перспективу широкого применения в качестве защитных покрытий для оптических окон, магнитных дисков, биомедицинских приборов и микромеханических устройств. В работе [2] предложено для осаждения алмазоподобных пленок использовать специальную модификацию ППП, названную «отражательным ППП». В этой модификации в качестве коллектора мишени используется диск из графита диаметром 10 см, на который подается потенциал катода.

Для оптимизации этого процесса также необходимо исследовать и научиться управлять характеристиками ионного потока.

Одним из самых перспективных направлений применения плазмохимии в технологии получения наноматериалов нового поколения является получение выделенного недавно в свободном виде при нормальных условиях монослоя графита (графен). Первые образцы графена, полученные механическим отщеплением от графита, имели латеральный размер порядка нескольких микрон и могли быть использованы только для лабораторных исследований.

Практическая реализация наноструктур на основе графена в электронике и оптоэлектронике поставила вопрос получения образцов высококачественного графена большой площади.

Целью диссертационной работы является:

Оптимизация процесса травления и очистки поверхности полупроводников и диэлектриков в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда для современных задач наноэлектроники. Поставленная цель достигается путем проведения компьютерных и физических экспериментов, направленных на

разработку методов и технических средств управления энергетическими характеристиками ионных потоков на поверхность различных материалов.

Основные задачи диссертационной работы:

1. Разработка электронного инжектора, обеспечивающего необходимые для различных задач режимы пучково-плазменного разряда для модернизированного плазмохимического реактора.
2. Разработка модели, позволяющей без проведения трудоемких экспериментов производить расчет динамики токов и напряжений непроводящей структуры при подаче на нее или на коллектор разряда низкочастотного напряжения произвольной формы.
3. Анализ и оптимизация при помощи разработанной модели технологических режимов травления.
4. Применение низкоэнергетичного травления в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда для получения моноатомных слоев графита (графен) и других электропроводящих слоистых материалов большой площади.
5. Определение основных электрофизических характеристик полученных образцов графена.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Построена модель для расчета динамики токов и напряжений обрабатываемой непроводящей структуры. Адекватность расчетов при помощи разработанной модели подтверждена экспериментально.
2. На базе построенной модели показано, что метод модуляции потенциала плазмы позволяет в значительной степени преодолеть проблему заряда поверхности и облегчить решение задачи создания ионного потока заданной энергии как для травления полупроводников и диэлектриков, так и осаждения на поверхность полупроводниковых структур полупроводниковых и диэлектрических пленок.
3. Продемонстрирована возможность получения моноатомных слоев графита (графен) большой площади при помощи совокупности методов механического

отслоения и низкоэнергетичного травления тонких монокристаллов графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда.

4. Получены не имеющие аналогов образцы монокристаллов однослойного графена и биграфена с характерными размерами, превышающими 100×100 мкм², а также образцы монокристаллов FLG (графен из нескольких слоев) с размерами, превышающими 500×500 мкм².
5. Методами рентгеновской дифрактометрии, оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии, магнитотранспортных измерений показано высокое с точки зрения задач нанoeлектроники качество полученных пленок и их однородность по площади.

Практическая ценность работы состоит в следующем:

1. Разработанный электронный инжектор специальной конструкции может служить прототипом инжектора для использования в технологических плазмохимических реакторах на базе пучково-плазменного разряда.
2. Разработанная программа Ратон позволяет производить расчет динамики токов и напряжений непроводящей структуры, а также оптимизировать процесс обработки поверхности диэлектриков и полупроводников в различных типах плазмохимических реакторов.
3. Метод модуляция потенциала плазмы может быть использован в промышленных установках для эффективного управления энергетическими характеристиками ионов.
4. Продемонстрирована возможность применения плазмохимического реактора на базе пучково-плазменного разряда в качестве модуля для получения графенов и других электропроводящих слоистых материалов большой площади.
5. Полученные образцы графена используются для макетирования и исследования электронных свойств структур и приборов нанoeлектроники.

На защиту выносятся следующие содержащие новизну положения:

1. Разработанная для расчета динамики токов и напряжений непроводящей структуры модель позволяет оптимизировать режимы работы плазмохимических реакторов с модуляцией разности потенциалов плазмы и подложки. Адекватность модели подтверждена сопоставлением результатов расчета с экспериментом.
2. Низкоэнергетичное травление тонких монокристаллов графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда применимо для получения наноразмерных монокристаллических слоев графита (графен) и других слоистых материалов большой площади.
3. Полученные образцы монокристаллов графена, биграфена и FLG (графена из нескольких слоев) с характерными размерами, превышающими существующие аналоги, обладают высоким с точки зрения задач нанoeлектроники качеством и однородностью по площади.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

1. XXXIV - XXXVII Международные (Звенигородские) конференции по физике плазмы и УТС, Звенигород, 2007-2010 гг. (5 докладов)
2. Конкурс работ молодых ученых, специалистов, аспирантов и студентов имени Ивана В. Анисимкина, Москва, 2008-2010 гг. (4 доклада)
3. Научная сессия МИФИ-2008, Москва, 2008 г.
4. VI Российский семинар «Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды», Москва, 22-24 октября 2008 г.
5. X International Workshop “Plasma Electronics and new methods of acceleration”, Ukraine, Kharkov, August 25-29, 2008.
6. Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Rusnanotech, Москва, 2009 г.

7. 2 International conference on nanotechnologies (NanoIsrael-2010), Israel, November, 22 - 24 ноября 2010
8. 4-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" имени Ю. В. Дубровского, Черноголовка, 2010 г.
9. VII Научно-практическая конференция "НАНОТЕХНОЛОГИИ – ПРОИЗВОДСТВУ 2010", Фрязино, 2010 г.
10. II региональная конференция «Молодежные научно-инновационные проекты московской области», Черноголовка, 2011 г.

Результаты также опубликованы в 20 печатных работах по теме диссертации, список которых приведен в конце автореферата.

Личный вклад соискателя:

Все представленные в диссертации результаты получены самим автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения. Работа изложена на 121 странице, содержит 58 рисунков, 4 таблицы, список литературы из 125 наименований, в том числе 20 публикаций по теме диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи, научная новизна, практическая ценность и выносимые на защиту положения.

Первая глава содержит обзор плазмохимических реакторов, являющихся наиболее перспективными для современных задач микро- и нанoeлектроники.

Для создания плазмы в большинстве технологических установок применяются ВЧ или СВЧ источники. ВЧ источники используют, как правило, согласованную для промышленных применений частоту 13.56 МГц [3], СВЧ источники на электронном циклотронном резонансе (ЭЦР) – работают на частоте 2,45 ГГц [4]. Существенной частью таких источников являются согласующие устройства, обеспечивающие оптимальную передачу мощности в плазму.

Рассмотрен также относительно новый вид источника плазмы высокой плотности (НДР) - источник на геликоновых волнах [5]. Изложены основные конструктивные особенности этих плазмохимических реакторов, а также основные принципы управления энергиями падающих на обрабатываемую поверхность ионов. Из обзора следует, что хотя используемое в настоящее время плазмохимическое оборудование удовлетворяет современным требованиям по бездефектной обработке различных структур, возникающие новые задачи, в основном, при исследовании новых материалов и процессов для нанoeлектроники, стимулируют поиск альтернативных способов и схем плазменной обработки поверхности материалов.

В обзоре рассматриваются физические механизмы, отвечающие за уникальные свойства пучково-плазменного разряда. Из обзора следует, что пучково-плазменный разряд является источником радиального ионного потока с характерным для бездефектного травления поверхности полупроводников и диэлектриков диапазоном энергий ионов аргона 20-70 эВ [1]. Отличительной особенностью плазмохимического реактора на базе пучково-плазменного разряда является простота регулирования функции распределения ионов в описанном выше диапазоне и низкое рабочее давление.

Также в обзоре проведен анализ современных методов получения моноатомных слоев графита (графен). Первые образцы графена, полученные механическим отщеплением от графита, имели латеральный размер порядка нескольких микрон и могли быть использованы только для лабораторных исследований.

Значительный прогресс был достигнут недавно с помощью метода химического осаждения графена из газовой фазы (CVD-метод) на Ni-подложку с последующим перенесением его на произвольную подложку [6]. Хотя полученные таким образом сплошные графеновые пленки имеют большую площадь, микроскопически они имеют значительный разброс по толщине от десяти до одного графенового слоя. Соответствующие домены одно- и двуслойного графена имеют латеральные размеры всего около 5 мкм.

На основе обзора сделано предположение, что наиболее перспективными методами получения графена для исследования электронных свойств наноразмерных материалов и для создания и исследования макетов приборов наноэлектроники может являться микромеханическое расщепление монокристаллов графита в сочетании с низкоэнергетичным травлением полученных тонких монокристаллов в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда.

Вторая глава содержит описание плазмохимического реактора на базе пучково-плазменного разряда, диагностического оборудования, систем питания и создания и поддержания рабочей среды.

Исследования проводились на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Плазма формируется в вакуумной камере цилиндрической формы объемом 20 литров. Все фланцевые соединения установки в ее высоковакуумной части выполнены в стандарте conflat. Рабочая камера снабжена системой прогрева для обезгаживания ее стенок. Предварительное разрежение в вакуумной камере обеспечивается форвакуумным скролл-насосом VARIAN SH-100 CH,

обеспечивающим скорость откачки 5 литров в секунду и предельное разрежение 10^{-2} Торр. Для создания высокого вакуума используются два высоковакуумных турбомолекулярных насоса TMU 075p, обеспечивающих скорость откачки 60 литров в секунду каждый и предельное разрежение 10^{-10} Торр. Контроль давления в объеме осуществляется с использованием вакуумметрических термопарных и ионизационных датчиков ПМТ – 2 и ПМИ 10-2 соответственно. Создание необходимой газовой среды осуществляется регулятором расхода газов Bronkhorts EL-FLOW F-200CV, соединенным через редуктор с баллоном, содержащим Ag под давлением 150 атм. Так же имеется возможность подключения баллонов с H_2 , O_2 или CH_4 .

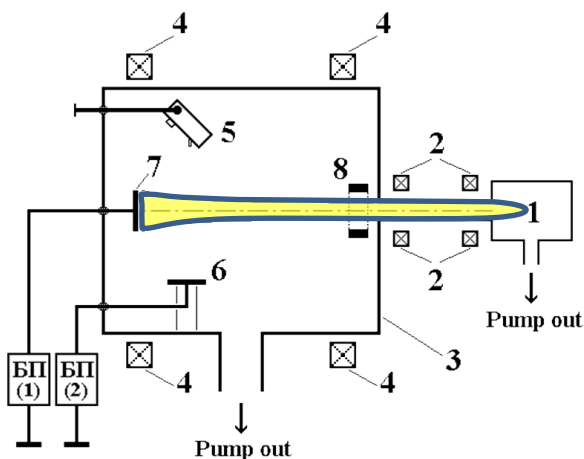


Рис. 1. Схема установки. 1 – электронный инжектор, 2 – фокусирующие катушки, 3 – вакуумная камера, 4 – катушки Гельмгольца, 5 – анализатор энергии ионов, 6 – держатель подложки, 7 –коллектор разряда, 8 – модулирующее кольцо.

У противоположной стенки плазменной камеры помещен коллектор разряда. Потенциалом приосевой области можно управлять, меняя спектр возбуждаемых колебаний либо изменяя потенциал коллектора разряда.

Система генерации плазмы включает в себя инжектор электронов типа Пирса специальной конструкции; магнитную систему с регулируемым полем от 3 до 6 мТл в области камеры и от 10 до 50 мТл в области электронного инжектора.

Конструкция специально разработанного инжектора электронов типа Пирса отвечает следующим требованиям: возможность использования в установке с плазмой в рабочей камере; простота замены основных элементов; возможность использования в прототипе технологического плазмохимического реактора для задач нанoeлектроники с малым или отсутствующим магнитным полем в рабочей камере. Характеристики разработанного инжектора: ускоряющее напряжение до 3 кВ; мощность накала до 100 Вт; ток эмиссии до 0.5 А. Диаметр пучка на входе в камеру 1–1,5 см; коэффициент прохождения не менее 90%.

Система питания реактора состоит из источника высокого напряжения для электронного инжектора, источника питания накала катода инжектора, источника питания катушек и источники питания вакуумной аппаратуры. Источник питания инжектора обеспечивает его работу, как в непрерывном, так и в импульсном режиме с длительностью импульса $\tau_b = 10 - 200$ мс.

В качестве приемника ионного потока используется электростатический анализатор с плоским отклоняющим зеркалом, перемещаемый вдоль оси у боковой стенки плазменной камеры. Параметры анализатора: диапазон анализируемых энергий – 0÷100 эВ, чувствительность $\sim 0,5 \cdot 10^{-9}$ А/см², разрешающая способность по энергиям - $\Delta W/W_0 = 0,12$. Сигнал с энергоанализатора снимается при помощи цифрового осциллографа Tektronix 1001В.

Третья глава посвящена разработке и применению модели для расчета динамики токов и напряжений непроводящей структуры при подаче на нее или на коллектор разряда пульсирующих напряжений различной формы.

Для борьбы с эффектом зарядки изолированной поверхности в пучково-плазменном разряде до положительного плавающего потенциала было предложено подавать на держатель подложки переменное напряжение [7].

Для оптимизации процесса обработки поверхности необходимо иметь информацию о токах, напряжениях и как следствие энергиях ионов, падающих на обрабатываемую поверхность. Ввиду большой сложности, а в некоторых случаях и невозможности проведения прямых измерений была построена модель,

позволяющая без проведения трудоемких экспериментов получить информацию о токах и энергиях ионов, падающих на непроводящую поверхность в пучково-плазменном разряде при подаче на держатель подложки переменного сигнала.

Электрическая цепь «держатель подложки - непроводящий образец - плазменный слой» моделируется R-С цепью (рис 2).

Емкость C_d образована непроводящей средой между держателем подложки, к которому подводится переменное напряжение, и поверхностью, контактирующей с плазмой. Емкость C_p образована слоем объемного заряда между невозмущенной плазмой и поверхностью образца.

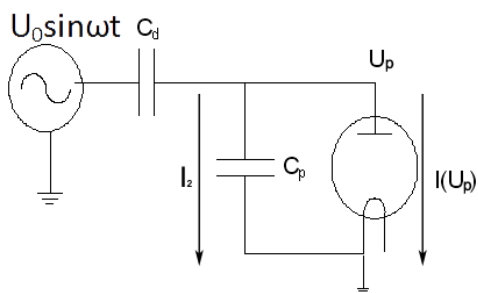


Рис.2. Эквивалентная электрическая схема, заложенная в основу модели

Диод, по которому протекает ток $I(U_p)$, является условным обозначением нелинейного сопротивления слоя объемного заряда. Вольтамперная характеристика (ВАХ) этого слоя измеряется экспериментально при замене образца электродом равной площади. Экспериментальные кривые с большой точностью аппроксимируются экспоненциальной зависимостью:

$$I(U_p) = -I_i + I_e \exp\left(\frac{eU_p}{kT}\right)$$

Нелинейное дифференциальное уравнение 1-го порядка для эквивалентной схемы решается в разработанной в среде Matlabtm компьютерной программе Ратон методом Рунге-Кутты 4-го порядка. В отличие от опубликованных моделей [8] разработанная модель позволяет производить расчет на основе легко измеряемой характеристики, без использования трудно проверяемых теоретических посылок.

Для проверки адекватности модели измерялось напряжение на зонде-имитаторе полупроводниковой структуры при подаче на держатель подложки переменного сигнала с различной частотой и амплитудой с генератора ГЗ-33

Результаты измерений и расчетов представлены на рис. 3.

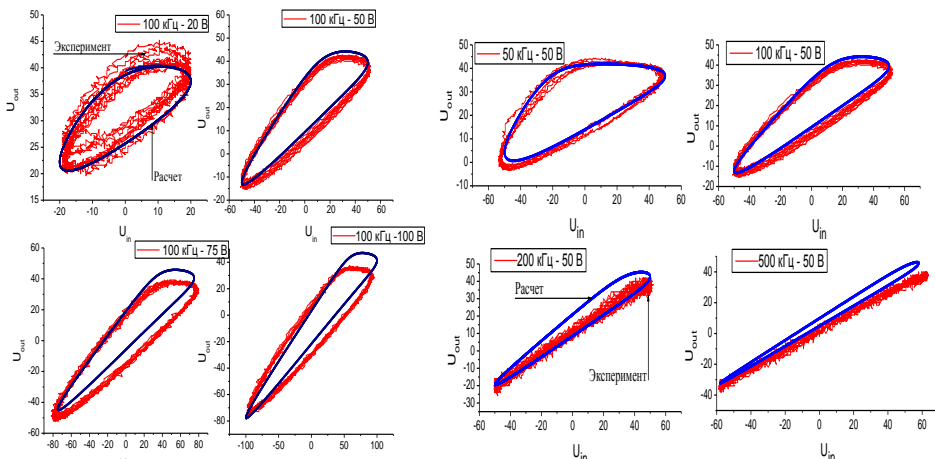


Рис.3. Результаты сравнения экспериментальных данных с результатами моделирования.

Из рисунка видно, что результаты расчета совпадают с результатами эксперимента. Отклонение модели от эксперимента незначительно растет с ростом амплитуды сигнала. Это объясняется тем, что модель не учитывает зависимость емкости слоя объемного заряда от напряжения на нем. Отклонение от модели наблюдается также при росте частоты сигнала. Это связано с использованием квазистатической модели, хотя известно, что на частотах, больших или близких к плазменной частоте ионов $\omega_p \sim 300$ kHz, инерция ионов искажает динамику плазменного слоя.

Синусоидальное напряжение на держателе подложки приводит к изменению потенциала контактирующей с плазмой поверхности, а, следовательно, и энергии ионов на поверхности в широких пределах, а время воздействия сигнала используется недостаточно эффективно. Для уменьшения этих эффектов предложено использовать импульсное напряжение на подложке.

Для анализа этого режима программа расчета дополнена возможностью задания в качестве управляющего сигнала напряжения произвольной формы, в том числе реализуемого в экспериментах при работе с высокочастотным модулятором [9] (рис. 4).

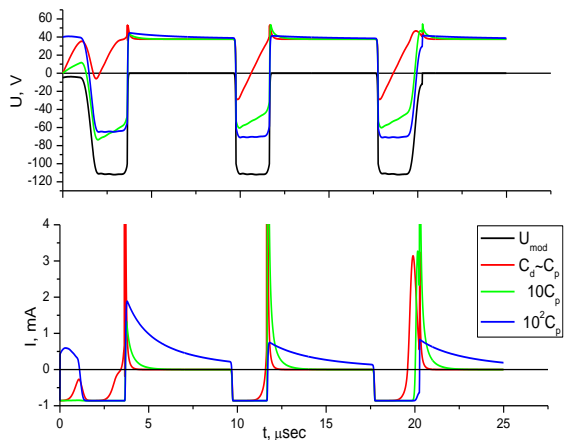


Рис.4. Зависимости ускоряющего потенциала и тока на подложку от времени в режиме травления ($U_{col}=60$ В) для различных емкостей пленки C_d при подаче на держатель подложки однополярного осциллирующего потенциала амплитудой 110 В.

Описанный выше способ компенсации заряда поверхности, контактирующей с плазмой, ограничен по применению: в случае большой толщины подложки и ее малой диэлектрической проницаемости падение напряжения на емкости подложки оказывается слишком большим.

Предложен также альтернативный способ управления плавающим потенциалом поверхности электроизолированной структуры – модуляцией потенциала плазмы [10]. Для аппроксимации ВАХ в режимах с модуляцией потенциала плазмы использовалась следующая зависимость:

$$I(U_p) = -I_i(U_p) + I_e \exp\left(\frac{eU_p}{kT}\right)$$

$$I_i(U_p) = A + B \cdot U_p$$

Для увеличения точности расчета в данном режиме был добавлен учет зависимости ширины слоя объемного заряда от напряжения на нем:

$$d = \frac{2}{3} \left(\frac{2V}{kT_e} \right)^{3/4} r_D$$

На рис. 5 приведено сравнение результатов эксперимента из работы [9] с результатами расчета. Видно, что результаты расчета соответствуют экспериментальным результатам.

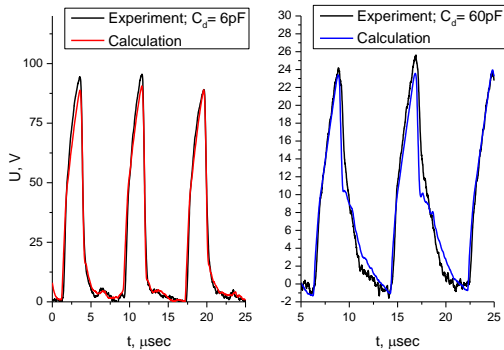


Рис. 5. Экспериментальные зависимости плавающего потенциала и тока на подложку от времени при модуляции потенциала плазмы однополярным осциллирующим потенциалом амплитудой 110 В в сравнении с результатами расчета. Параметры разряда – $p=0.4$ мТорр (Ar), $H=20$ Э.

Из сравнения результатов расчета для различных методов следует: с точки зрения потенциалов на обрабатываемой непроводящей структуре метод импульсной модуляции потенциала плазмы идентичен методу импульсной модуляции подложки.

Преимуществом метода модуляции потенциала плазмы в случае, когда необходимо оптимизировать процесс травления по скорости, является возможность одновременного управления, как энергией ионов, так и током ионов на обрабатываемую поверхность. В случае же, когда необходимо воздействовать только на один параметр, например, энергию ионов, наиболее подходящим является метод модуляции потенциала подложки.

Таким образом, представленные экспериментальные результаты вместе с изложенными выше данными компьютерного анализа позволяют уверенно прогнозировать энергетические характеристики ионного потока, воздействующего на обрабатываемую поверхность в характерных режимах травления и напыления, и оптимизировать режимы по этим характеристикам

В **четвертой главе** продемонстрирован метод получения моноатомных слоев графита высокого с точки зрения задач нанoeлектроники качества при помощи травления в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда, а также проведена характеристика полученных образцов.

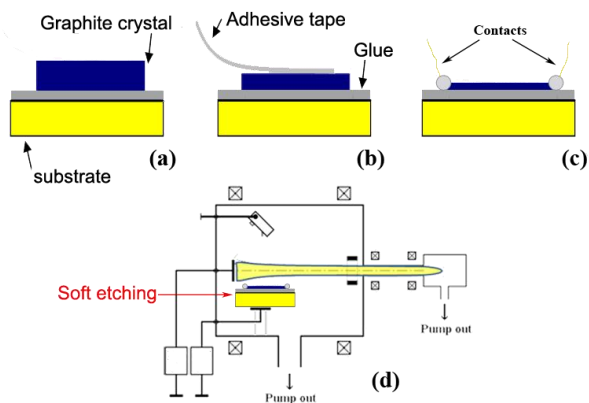


Рис.6. Метод получения тонких монокристаллов графита.

Тонкие монокристаллы графита толщиной от десяти до сотни атомных слоев с латеральными размерами от 0.5 мм, служащие заготовками для последующего травления, получают многократным утонением с помощью адгезионной ленты монокристаллов естественного графита, приклеенных на подложку из поликора, сапфира или атомно гладкого стекла (рис. 6. a-b). В качестве клея использовались эпоксидные клеи White Stycast, PoxiPol, Araldit или фотополимер NOA61. Далее к границам образца прижимались индиевые электроды или электроды из серебряной пасты ПП-17 (c) и далее полученный монокристалл утонялся с помощью низкоэнергетического плазменного травления в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда (d). Травление производится в атмосфере аргона.

Контроль толщины пленок осуществляется on-line по их проводимости in situ в камере плазменного реактора, что позволяет точно выбрать момент прекращения процесса (сопротивление квадрата однородного монокристаллического слоя оценивается как $\sim 1.5 - 2$ кОм), а также контролировать однородность процесса травления по времени (рис.7).

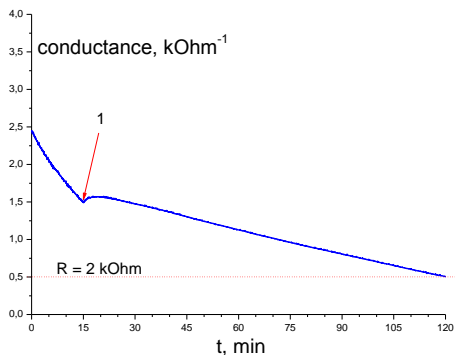


Рис.7. Изменение проводимости образца графита в процессе травления.

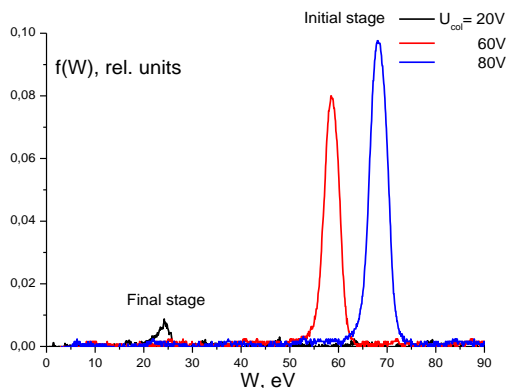


Рис.8. ФРИЭ в режимах травления монокристаллов графита в зависимости от потенциала коллектора.

Контроль кривой функции распределения ионов по энергиям с энергоанализатора проводится непрерывно с помощью цифрового осциллографа TEKTRONIX 1001B (рис.8). Узость функции распределения – важное достоинство для бездефектного травления графена. Средняя энергия ионов составляет ~ 70 эВ на начальной стадии травления и уменьшается до ~ 20 эВ на заключительной стадии – при достижении сопротивления между электродами ~ 100 Ом.

Таким образом впервые были получены образцы монокристаллов однослойного графена и биграфена с характерными размерами, превышающими 100×100 мкм² (рис. 9) и образцы монокристаллов FLG (рис. 10) с характерными размерами, превышающими 500×500 мкм². Метод получения таким способом одно- и двухатомных слоев может быть распространен и на другие слоистые материалы.

Были проведены исследования используемого в работе природного графита методом рентгеновской дифрактометрии в Neel Institute, CNRS, Grenoble, France.

Исследования показали, что используемый в работе природный графит является высоко ориентированными не разупорядоченным, а также что данный природный графит на 80% состоит из стабильного гексагонального (AB или 2H) графита и на 20% из метастабильного ромбоэдрического (ABC или 3R) графита, располагающихся друг над другом в виде относительно толстых блоков. С точки зрения однослойного графена данный факт не играет роли. Однако его необходимо учитывать при исследовании характеристик и в технологических экспериментах с двухслойным и многослойным графеном.

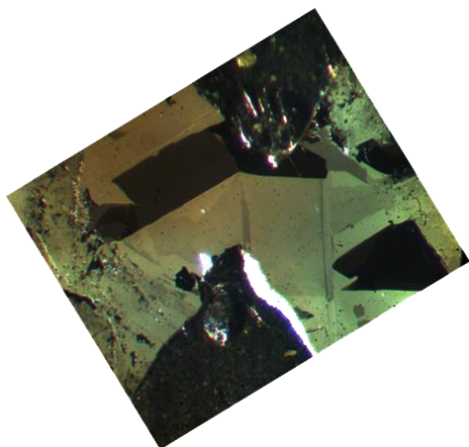


Рис.9. Образец биграфена приклеенный на подложку из поликора после плазменного травления

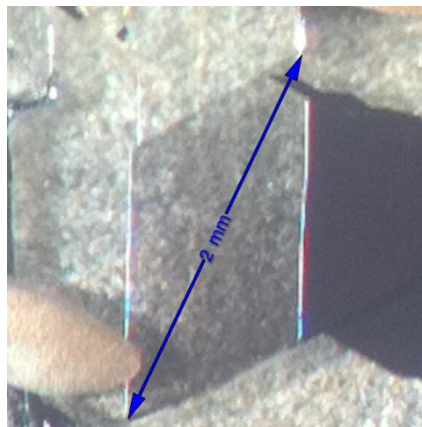


Рис.10. Максимально полученный на данный момент образец FLG, приклеенный на подложку из сапфира.

При помощи измерений на атомно-силовых микроскопах (АСМ) Solver-PRO (производство НТ-МДТ, Россия) и Smart SPM-1000 («АИСТ-НТ», Россия) показана однородность по площади образца, а также что в процессе получения графена на этапе механического отщепления монокристаллов естественного графита на поверхности кристаллов часто образуются складки. Ребро складки представляет собой очень однородный квазиодномерный объект, свойства которого могут отличаться от плоской полоски того же самого кристалла из-за наличия кривизны поверхности ребра. В некотором смысле ребро на складке графена можно рассматривать как часть незамкнутой одностенной нанотрубки. Наличие кривизны в

области складки может также приводить к возникновению локальных магнитных псевдополей [11], меняющих спектр носителей в области ребра складки. Все вышесказанное указывает на складки в графене как на новый интересный квазиодномерный нанообъект, перспективный как для фундаментальных исследований, так и для применений в нанoeлектронике на основе графена.

При помощи измерений на рамановском микроспектрометре Invia Raman Microscope (ЗАО НТ-МДТ, Россия) показано высокое с точки зрения задач нанoeлектроники качество получаемых образцов (рис 11). Отношение амплитуд G-линии к 2D-линии соответствует 2-слойному графену. Узость G-линии говорит о высоком качестве образца. Результаты сканирования области $74 \times 1.6 \text{ мкм}^2$ с шагом 0.2 мкм с накоплением полного спектра в каждой точке показывают однородный контраст центра тяжести 2D-линии в этой области.

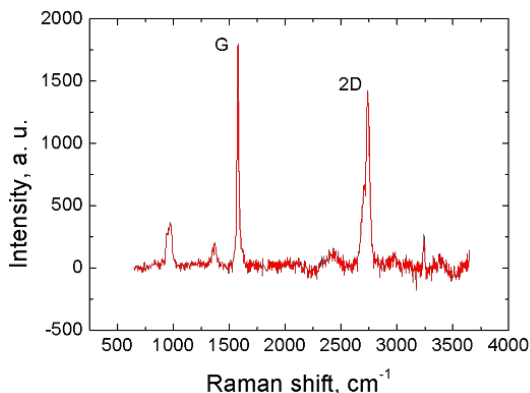


Рис.11. Локальный спектр комбинационного рассеяния образца графита после травления. Соответствует биграфену.

Полученный монокристалл однослойного графена был охарактеризован с помощью магнитотранспортных измерений, проведенных в Neel Institute, CNRS, Grenoble, France. Измерения показали наличие отрицательного магнетосопротивления при гелиевых температурах в полях менее 1 Тл, что характерно для эффекта слабой локализации, обусловленного наличием дефектов в образце. Однако холловские измерения показали, что образец обладает довольно высокой подвижностью $\sim 10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при концентрации носителей заряда

$\sim 10^{11}$ см⁻². Наличие дефектов может как являться следствием относительно высоких энергий ионов на начальном этапе травления, так и зависеть от типа клея, используемого для приклеивания графита на подложку.

Полученный образец графена был передан в лабораторию наноразмерных наноструктур ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН для исследования в импульсных магнитных полях (до 55 Тл) в Neel Institute, CNRS, Grenoble, France. На образце графена был продемонстрирован квантовый эффект Холла, что говорит о хорошем качестве образца.

Таким образом, продемонстрировано новое направление нанотехнологии получения атомно-тонких монокристаллических пленок графита высокого с точки зрения задач нанoeлектроники качества и относительно больших латеральных размеров с помощью совокупности методов механического отслоения и контролируемого низкоэнергетического ионного травления тонких монокристаллов естественного графита.

В **заключении** сформулированы выводы и основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан электронный инжектор специальной конструкции, обеспечивающий надежное воспроизведение требуемых режимов пучково-плазменного разряда. Конструкция инжектора может служить прототипом инжектора для использования в технологических плазмохимических реакторах на базе пучково-плазменного разряда.
2. Построена модель для расчета динамики токов и напряжений непроводящей структуры, подвергаемой обработке в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда. На базе модели разработана программа Ратон в среде Matlabtм. Адекватность модели подтверждена сопоставлением результатов расчета с экспериментом.
3. На базе проведенных в программе Ратон расчетов показано:

- а) В случае потенциала синусоидальной формы энергия ионов на поверхности меняется в широких пределах, а время воздействия сигнала используется недостаточно эффективно. Использование импульсного напряжения на подложке способствует уменьшению этих эффектов.
 - б) Использование импульсного напряжения на подложке также эффективно для управления энергетическими характеристиками ионных потоков в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда в режиме напыления DLC.
 - в) Метод модуляции разности потенциалов плазмы и подложки эффективен при емкости обрабатываемой структуры, более чем на порядок превышающей емкость плазменного слоя.
 - г) Метод модуляции потенциала плазмы позволяет в значительной степени преодолеть проблему заряда поверхности и облегчить решение задачи создания ионного потока заданной энергии как для травления полупроводников и диэлектриков, так и осаждения на поверхность полупроводниковых структур полупроводниковых и диэлектрических пленок.
4. Показано, что метод модуляции потенциала плазмы может быть эффективен при массовой обработке непроводящих структур, а также применен в совокупности с другими типами воздействия на обрабатываемую структуру.
 5. Представленные экспериментальные результаты вместе с данными компьютерного анализа позволяют уверенно прогнозировать энергетические характеристики ионного потока, воздействующего на обрабатываемую поверхность в характерных режимах травления и напыления, и оптимизировать режимы по этим характеристикам.
 6. Показана возможность получения монокристаллических наноразмерных слоев графита высокого с точки зрения задач наноэлектроники качества совокупностью методов механического отслоения и низкоэнергетичного травления тонких монокристаллов графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда.

7. Получены не имеющие аналогов образцы однослойного графена и биграфена с характерными размерами, превышающими 100×100 мкм² и образцы FLG (графена из нескольких слоев) с характерными размерами, превышающими 500×500 мкм².
8. Методами рентгеновской дифрактометрии, оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии, магнитотранспортных измерений показано высокое с точки зрения задач нанoeлектроники качество полученных пленок и их однородность по площади.
9. В процессе получения графена на этапе механического отщепления монокристаллов естественного графита с помощью адгезионной ленты на поверхности кристаллов выявлено формирование складок - нового квазидномерного нанобъекта, перспективного как для фундаментальных исследований, так и для применений в нанoeлектронике на основе графена.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: 04-02-97257-p2004наукоград_a; 06-08-01496-a; 07-08-00014-a; 11-02-12167-офи-м; 11-08-00257-a; 11-02-90515-Укр_ф_a; Госконтракта: 16.513.11.3066.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в журналах из списка ВАК:

1. В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Исследование взаимодействия плазмы с непроводящей поверхностью в пучково-плазменном разряде при слабом магнитном поле // Нелинейный мир, № 6, т.7, 2009, стр. 495.
2. В.А. Курнаев, В.В. Песков, А.И. Чмил, Е.Г. Шустин. Ионный поток на непроводящую поверхность в пучково-плазменном разряде: расчет и эксперимент // Прикладная физика №6, 2009, стр. 118.
3. И.Л. Клыков, В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Управление энергией ионов при напылении алмазоподобных пленок на диэлектрическую подложку // Нелинейный мир, № 2, т.8, 2010, стр. 113.
4. V. A. Kurnayev, V. V. Peskov, A. I. Chmil', E. G. Shustin. Ion Flux onto a Nonconducting Surface in a Beam-Plasma Discharge: Simulation and Experiment // Plasma Physics Reports, 2010, Vol. 36, No. 13, pp. 1177-1180.
5. И.Л. Клыков, В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Инжектор электронов для плазмохимического реактора на базе пучково-плазменного разряда // Нелинейный мир, № 2, т.8, 2010, стр. 117.

6. E.G. Shustin, N.V. Isaev, I.L. Klykov, V.V. Peskov. Control of the energy of ion flow affecting electrically insulated surface in plasma processing reactor based on a beam-plasma discharge // Vacuum 85 (2011) 711-717.
7. В.В. Песков, Ю.И. Латышев, Е.Г. Шустин. Оптимизация режима травления монокристаллов естественного графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда для получения графена // Нелинейный мир, № 1, т.9, 2011, стр. 5-6.
8. Ю. И. Латышев, А. П. Орлов, В. В. Песков, Е. Г. Шустин, А.А. Щекин, В.А. Быков. Получение графена при помощи травления монокристаллов естественного графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда // Доклады Академии Наук, 2012, том 442, № 2, с. 1–3.

Материалы международных и национальных конференций:

9. Визгалов В.И., Клыков И.Л., Курнаев В.А., Песков В.В., Шатунов В.Г., Федоров Ю.В., Е.Г. Шустин. Плазмохимический реактор на основе пучково-плазменного разряда // Тезисы докладов XXXIV Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, Москва, 2007, стр. 299.
10. Визгалов В.И., Клыков И.Л., Курнаев В.А., Песков В.В., Е.Г. Шустин. Инжектор электронов для плазмохимического реактора на основе пучково-плазменного разряда // Тезисы докладов XXXIV Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, Москва, 2008, стр. 329.
11. Визгалов В.И., Клыков И.Л., Курнаев В.А., Песков В.В., Федоров Ю.В., Е.Г. Шустин. Установка для бездефектного травления гетероструктур в плазменно-пучковом разряде // Тезисы докладов Научной сессии МИФИ -2008, Москва, 2008.
12. Песков В.В., Исаев Н.В., Курнаев В.А., Шустин Е.Г. Исследование взаимодействия плазмы с непроводящей поверхностью в пучково-плазменном разряде при слабом магнитном поле // Тезисы докладов
13. VI Российский семинар «Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды», МИФИ, Москва, 22-24 октября 2008, стр. 84.
14. В.А. Курнаев, В.В. Песков, А.И. Чмиль, Е.Г. Шустин. Исследование потока ионов на непроводящую поверхность в пучково-плазменном разряде в слабом магнитном поле // Тезисы докладов XXXVI Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, Москва, 2009, стр. 316.
15. Н.В. Исаев, И.Л. Клыков, В.А. Курнаев, В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Плазмохимический реактор для задач нанoeлектроники на базе пучково-плазменного разряда: компьютерные модели // Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Rusnanotech, 2009, стр. 209.
16. Н.В. Исаев, И.Л. Клыков, В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Пучково-плазменный реактор в режиме осаждения алмазоподобных пленок // Тезисы докладов

XXXVII Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, Москва, 2010, стр. 317.

17. И.Л. Клыкков, В.В. Песков, Е.Г. Шустин. Оптимизация режимов осаждения алмазоподобных пленок а плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда // Тезисы докладов XXXVII Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, Москва, 2010, стр. 318.
18. E.G. Shustin, N.V. Isaev, I.L. Klykov, Yu.I. Latyshev, V.V. Peskov. Plasma processing reactor on a base of beam plasma discharge for soft low energy processing of materials for nanoelectronics // Abstracts of 2 Intern. Conf. On nanotechnologies (NanoIsrael-2010), November 2010.
19. В.В. Песков, Ю.И. Латышев, Е.Г. Шустин. Оптимизация режима травления монокристаллов естественного графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда для получения графена // 4-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" имени Ю. В. Дубровского 22 - 24 ноября 2010 г., стр.23.
20. В.В. Песков, Ю.И. Латышев, Е.Г. Шустин. Травление монокристаллов естественного графита в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда для получения графена // VII Научно-практическая конференция "НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОИЗВОДСТВУ 2010".

Список цитировавшейся литературы:

- 1 Н.В. Исаев, А.И. Чмиль., Е.Г. Шустин. //Физика плазмы, 2004, т.30, С.292
- 2 Научный отчет по НИР «Управление энергетическими характеристиками ионного потока из пучково-плазменного разряда: механизм и возможные применения» («Лоск-ИРЭ»). Н. рук. Е.Г. Шустин. ФИРЭ РАН, г. Фрязино, 2006
- 3 Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. (John Wiley, New York, 1994)
- 4 Electron cyclotron emission and electron cyclotron heating. Ed. G. Grrizzi, Paris, World Scientific, 2002
- 5 Shinohara S. Characteristics of a large volume, helicon plasma source // Phys. Plasmas, 2005, v. 12, pp. 044502-5
- 6 A. Reina, X. Jia, J. Ho et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition // Nano Lett., 2009 V.9, P.30.
- 7 E.G. Shustin, N.V. Isaev, M.P. Temiryazeva and Yu.V. Fedorov. Beam plasma discharge at low magnetic field as plasma source for plasma processing reactor // Vacuum, 2009, V.83 №11, P.1350-1354
- 8 Kawamura E, Vahedi V, Lieberman MA, Birdsall CK. Ion energy distributions in rf sheaths; review, analysis and simulation // Plasma Sources Sci. Technol., 1999, v. 8, pp. R45-R64.
- 9 E.G. Shustin, N.V. Isaev, I.L. Klykov, V.V. Peskov. // Vacuum 85 (2011) 711-717.
- 10 Научный отчет о НИР «Использование эффекта генерации ионных потоков в пучково-плазменном разряде для решения задач обработки материалов микро- и нанoeлектроники» («Шелк-ИРЭ»). Н. рук. Е.Г. Шустин. ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, 2010.
- 11 Guinea F., Katsnelson M.I., Geim A.K. Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering //Nat. Phys. 2010. V.6. P.30.