

## СОЗДАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ НАНОАБЛЯЦИИ

В. И. Конов<sup>1</sup>, В. Д. Фролов<sup>1</sup>, Е. В. Заведеев<sup>1</sup>, В. В. Кононенко<sup>1</sup>,  
С. В. Кошелева<sup>1</sup>, А. А. Хомич<sup>1</sup>, В. Г. Переверзев<sup>1</sup>, А. Григоренко<sup>2</sup>,  
К. С. Новоселов<sup>2</sup>

*Приводятся данные исследований наноабляции графена под механическим воздействием ультраострой (радиус закругления  $\sim 2$  нм) иглы сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Установлено, что контакт СЗМ-зонда с графеном приводит к удалению из зоны воздействия  $7 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  нм пленки в среднем за проход, т.е. всего несколько атомов или кластеров углерода. Возможности данного прецизионного процесса наноабляции продемонстрированы при создании графеновых наноостровков и нанополосок длиной  $\sim 1$  мкм и шириной  $\sim 10$  нм.*

**Ключевые слова:** графен, наноабляция, наноструктура.

С момента получения первых образцов графена [1] и обнаружения большого числа его уникальных свойств (предельно малая эффективная масса электронов, рекордные электро, теплопроводность и пр.), которые делают графен столь перспективным материалом для наноэлектроники и нанофотоники, встала задача разработки гибких и эффективных методов наноструктурирования графенового листа. Важность решения этой задачи в значительной мере связана с тем, что для многих применений графена в его энергетическом спектре необходимо создать запрещенную зону [2], что достигается переходом от двумерной квантово-размерной структуры (графеновый лист) к одномерной (графеновые полоски или “nanoribbons”). Как показывают оценки, при ширине полоски  $\leq 10$  нм ширина запрещенной зоны превышает тепловую энергию носителей при комнатной температуре. Согласно [3], для формирования минимальной щели ширина полоски должна быть порядка 50 нм. Более того, при структурировании графенового листа по двум координатам возможно создание еще более низкоразмерных объектов

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова 38; e-mail: konov@nsi.gpc.ru.

<sup>2</sup> Университет Манчестера, Англия.

– графеновых наноточек. Неудивительно поэтому огромное внимание, которое уделяется созданию технологий наноструктурирования графенового листа. Они включают рисование электронным [4] и ионным пучком [5], ионную имплантацию [6], лазерную фотолитографию [7] и прямое лазерное воздействие [8]. В настоящее время для создания наноструктур в графене в большинстве случаев используют электронную или ионную литографию с последующим ионно-плазменным травлением [9, 10]. Наиболее принципиальные вопросы здесь – это сложность и многоступенчатость процесса, влияние материала резиста на графеновый слой и трудности при создании наноструктур с размером элементов в единицы и даже десятки нанометров. Не позволяют получить такие сверхмалые структуры и лазерная фотолитография и сканирование обрабатываемой поверхности сфокусированным лазерным лучом. В целом можно утверждать, что в настоящее время достигнут уровень пространственного разрешения  $\approx 50\text{--}100$  нм и необходимость в дальнейших разработках технологий наноструктурирования графена не вызывает сомнений.

Нужно также отметить попытки структурировать графен с помощью нанозондов [11, 12]. Травление и абляция материалов в сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ), как метод наноструктурирования, представляет серьезную альтернативу электронной и ионной литографии. Основным приемом такого наноструктурирования графеновых материалов считается локальное анодное окисление, обусловленное протеканием токов между проводящим зондом и подложкой через тонкий слой адсорбированной воды. Однако в большинстве случаев в месте такого воздействия вместо удаления атомов и кластеров углерода наблюдается образование выступа, который обусловлен предположительно формированием оксида графита. В работах [13, 14] было показано, что при увеличении приложенного к зонду электрического напряжения и давления зонда на поверхность графенового слоя зондовое воздействие приводит к удалению (абляции) материала. Размер созданных методами сканирующей зондовой литографии элементов графеновых наноструктур превышал 20–50 нм [15].

Ранее нами был представлен новый метод зондовой наноабляции графита и графена, заключающийся в использовании биполярных электрических импульсов в сочетании с давлением зонда на образец [16]. Было показано, что в результате такого воздействия удаляется порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$  нм пленки в среднем за цикл (импульс), т.е. даже не монослой, а всего несколько атомов или кластеров углерода. В случае с ориентированным графитом получены наноструктуры с разрешением 15 нм, что является, по-видимому, рекордом при использовании в таком роде технологии “стандартных” зондов с радиусом

закругления иглы  $\sim 10$  нм. В настоящей работе мы исследуем особенности процесса создания графеновых наноструктур при механическом воздействии ультраострых зондов с радиусом закругления иглы  $< 10$  нм.

Исходными образцами для создания наноструктур служили графеновые пленки, перенесенные на подложки Si/SiO<sub>2</sub> (University of Manchester, UK). Расположение графеновых чешуек на поверхности образца контролировалось в оптическом микроскопе. Количество атомных слоев графена определялось по спектрам комбинационного рассеяния света (1–7 слоев по данным измерений). Эксперименты по наноструктурированию графена выполнены в условиях воздушной среды на СЗМ Solver P47, используя сверхострые кремниевые кантилеверы Super Sharp Silicon probe SSS-NCHR-AFM производства NANOSENSORS (силовая константа  $F_c \sim 40$  Н/м, радиус закругления иглы  $r \sim 2$  нм). Наноструктурирование проводилось путем многократного сканирования зонда в контактном (contact mode) режиме вдоль заданной линии со скоростью  $V_s \sim 250$  нм/с (по кругу для “вырезания” в графеновом листе nanoостровков, т.е. воспроизведения топологии квантовых точек, и по параллельным линиям для формирования нанополоски). Для оценки силы прижима иглы к образцу  $P = F_c \Delta Z$  снималась калибровочная зависимость сдвига  $\Delta Z$  зонда нормально к поверхности от величины сигнала обратной связи. Величина  $P$  задавалась равной  $P = 0.2$  мкН и  $P = 0.4$  мкН и поддерживалась постоянной в ходе наноструктурирования системой обратной связи. Результаты наноструктурирования оценивались по изменениям рельефа поверхности в зоне воздействия, для чего осуществлялось картографирование заданного участка поверхности образца в полуконтактном (tapping mode) режиме до и непосредственно после литографической операции.

Основные результаты экспериментов состоят в следующем.

По данным СЗМ, шероховатость поверхности исходной графеновой пленки составляет  $\sim 0.4$  нм, что приводит к соответствующему ограничению точности в определении глубины абляции материала пленки. На рис. 1 приведена зависимость глубины образованной впадины ( $D$ ) от числа циклов сканирования ( $N$ ) при  $P = 0.2$  мкН. Штриховыми линиями на рис. 1 отмечена толщина листа монослойного, двухслойного и трехслойного графена (аналогично высокоориентированному графиту, расстояние между атомными слоями графена составляет  $\sim 0.34$  нм). Представленные экспериментальные данные свидетельствуют, что скорость абляции составляет в среднем  $7 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  нм пленки за проход, т.е. при взаимодействии иглы зонда с образцом удаляется даже не монослой, а всего несколько атомов или кластеров углерода. В заданных условиях число циклов

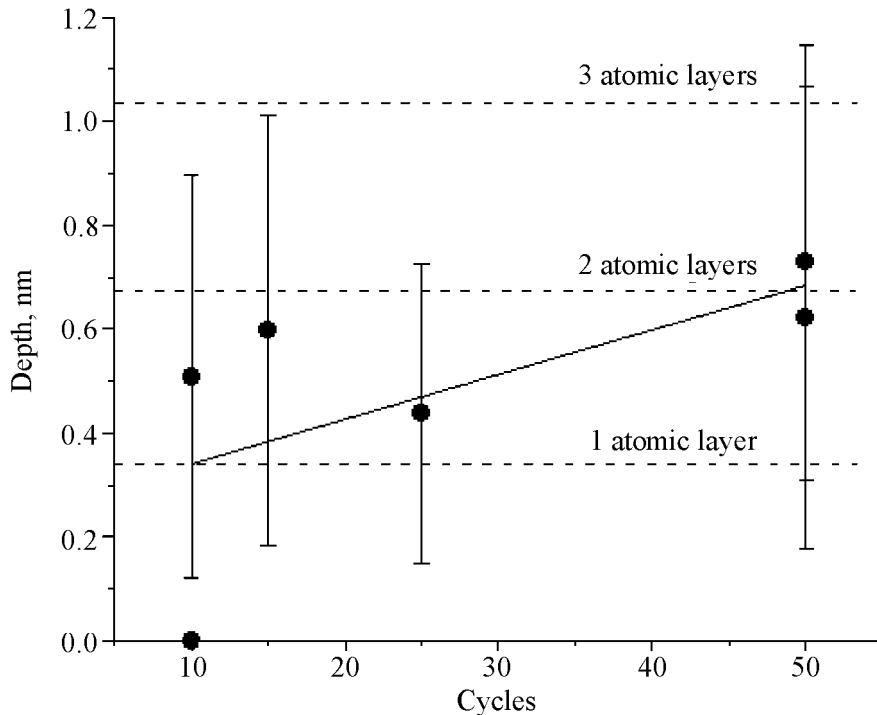


Рис. 1: Зависимость глубины образованной впадины ( $D$ ) от числа циклов сканирования ( $N$ ). Сканирование по кругу диаметром 250 нм, сила прижима зонда во время абляции  $P \sim 0.2$  мкН. Вертикальные отрезки обозначают среднеквадратичные отклонения величины  $D$  от среднего значения. Горизонтальные штриховые линии отмечают толщины графенового листа при определенном числе его атомных слоев. Сплошная линия показывает линейную аппроксимацию зависимости.

$N = 10$  можно считать пороговым для инициирования процесса наноабляции, т.к. в ряде случаев наноабляции графена при  $N = 10$  не обнаружено. С возрастанием числа циклов проявляется тенденция к увеличению числа удаленных в ходе наноабляции атомных слоев. Так, при  $N = 15$  число удаленных слоев, с учетом среднеквадратичного отклонения  $D$ , составляет 1–2, при  $N = 25$  это также составляет 1–2, а при  $N = 50$  удаляется уже 1–3 слоя. Аналогичная тенденция к возрастанию  $D$  проявляется при линейной аппроксимации зависимости  $D(N)$  (см. рис. 1). Мы полагаем, что наблюдаемый разброс значений  $D$  связан в основном с шероховатостью поверхности пленки. С некоторой оговоркой можно утверждать, что на атомарно-гладких пленках данный метод зондовой наноабляции способен осуществить послойное удаление графена.

На рис. 2 представлено СЗМ-изображение кольцевой наноструктуры, сформирован-

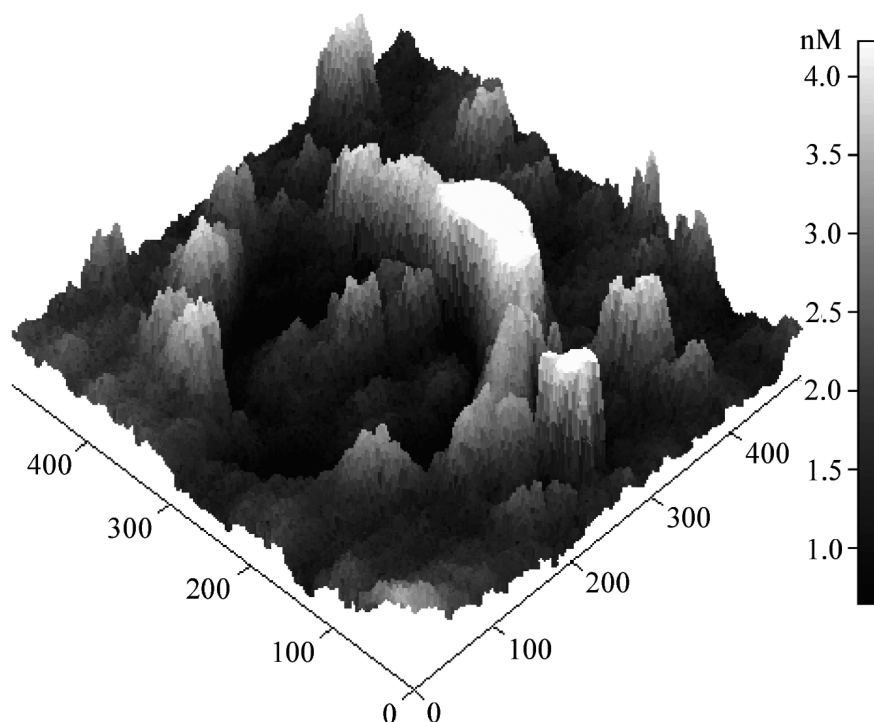


Рис. 2: Кольцевая наноструктура (наноостровок) на графеновой пленке. Сила прижима зонда в процессе нанооблечения  $P \sim 0.4$  мкН, число циклов  $N = 25$ .

ной на графеновой пленке при  $P = 0.4$  мкН,  $N = 25$ . В центре наноструктуры виден наноостровок – аналог квантовой точки. Глубина кольцевого реза при этом составляет  $D \sim 2$  нм, что свидетельствует о существенном увеличении скорости нанооблечения с возрастанием  $P$  (до  $\sim 0.08$  нм или  $\sim 0.25$  атомарных слоя за проход). Однако увеличение силы прижима нанозонда приводит к ухудшению качества реза, что проявляется в неравномерности глубины реза, скоплению удаленного из области нанооблечения материала вокруг реза (см. рис. 2). В этом отношении режим  $P = 0.2$  мкН представляется оптимальным.

Возможности описанного метода зондовой нанооблечения графена продемонстрированы на рис. 3, где изображен фрагмент графеновой нанополоски (nanoribbon) длиной  $\sim 1$  мкм и шириной  $\sim 10$  нм.

Таким образом показано, что многократное контактное сканирование сверхострого кремниевого зонда по заданному рисунку на поверхности графеновой пленки приводит к прецизионному (на уровне отдельных атомов и кластеров) механическому разрушению и удалению (истиранию) графенового слоя. Дальнейшее усовершенствование процесса зондовой нанооблечения графена связывается нами с осуществлением биполярного

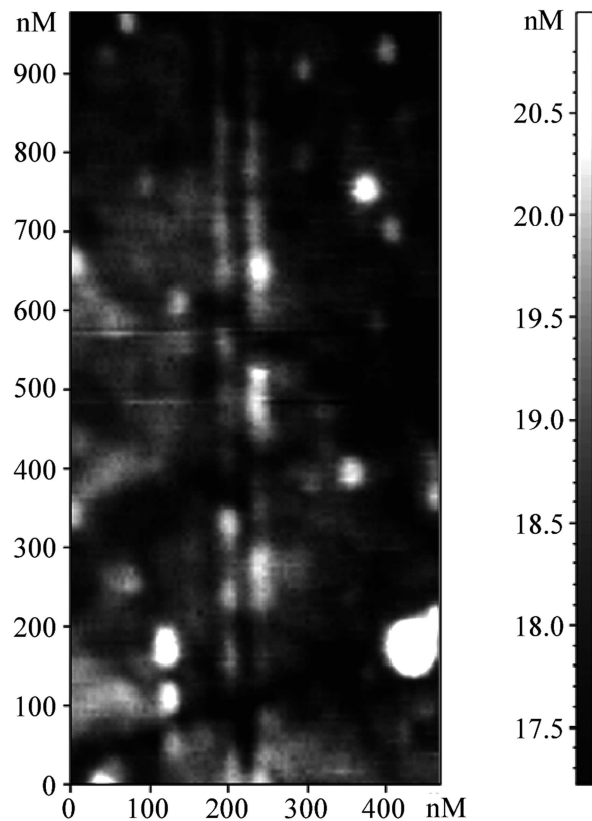


Рис. 3: Нанополоска (*nanoribbon*), сформированная в графеновом листе методом зондовой нанообляци. Длина реза графенового листа  $\sim 1$  мкм, ширина  $\sim 10$  нм. Глубина реза  $\sim 0.5$  нм.

электрического воздействия проводящего ультраострого зонда в сочетании с механическим воздействием зонда на образец. Мы полагаем, что развитие данного метода позволит создать наноструктуры – квантовые точки и нанополоски с латеральными размерами в единицы нанометров.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2012-1.2.1-12-000-2013-061 и гранта Президента РФ НШ-3076.2012.2.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, et al., *Science* **306**(5696), 666 (2004).
- [2] T. G. Pedersen, A.-P. Jauho, and K. Pedersen, *Phys. Rev. B* **79**, 13406 (2009).

- [3] L. Brey and H. A. Fertig, *Phys. Rev. B* **73**, 235411 (2006).
- [4] C. T. Nottbohm, A. Turchanin, A. Beyer, and A. Golzhauser, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 3059 (2009).
- [5] B. Prevel, J.-M. Benoit, L. Bardotti, et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 083116 (2011).
- [6] S. Tongay, M. Lemaitre, J. Fridmann, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 073501 (2012).
- [7] J. A. Leon, E. S. Alves, D. C. Elias, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **29**, 021204 (2011).
- [8] L. Guo, H.-B. Jiang, R.-Q. Shao, et al., *Carbon* **50**, 1667 (2012).
- [9] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, *Physica E* **40**, 228 (2007).
- [10] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [11] G. Rius, N. Camara, P. Godignon, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 3149 (2009).
- [12] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 082107 (2009).
- [13] Yan Jiang and Wanlin Guo, *Nanotechnology* **19**, 345302 (2008).
- [14] Joonkyu Park, K. B. Kim, Jun-Young Park, et al., *Nanotechnology* **22**, 335304 (2011).
- [15] Soeren Neubeck, Frank Freitag, Rui Yang, et al., *Phys. Status Solidi B* **247**, 2904 (2010).
- [16] V. D. Frolov, V. I. Konov, S. M. Pimenov, and S.V. Kosheleva, *J. Phys. Conf. Ser.* **291**, 012035 (2011).

Поступила в редакцию 9 ноября 2012 г.