



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

KONTAKTOVÁNÍ JEDNOROZMĚRNÝCH NANOSTRUKTUR

PREPARATION OF CONTACTS TO ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Daniel Citterberg

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Daniel Citterberg**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Kontaktování jednorozměrných nanostruktur

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Jednorozměrné nanostruktury (nanodráty) jsou velkým příslibem pro mnohé aplikace, zejména v elektronice a optoelektronice. Pro měření relevantních vlastností jednotlivých nanovláken je potřeba tyto nakontaktovat, což je vzhledem k rozměrům těchto nanostruktur (délka několik mikrometrů, poloměr v desítkách nanometrů) netriviální úkon. Student si osvojí a přizpůsobí odpovídající (zejména litografické) techniky, které bude využívat ke kontaktování připravených nanodrátů.

Cíle bakalářské práce:

1. Navrhněte geometrii a vhodný materiál pro kontaktování Ge nanodrátů a WS₂ nanotrubic, pokuste se nanostruktury kontaktovat dle navrženého schématu.
2. Vytvořte sestavu elektrod tak, aby bylo možné nanodráty umísťovat na elektrody pomocí dielektroforézy, a pokuste se experiment realizovat.

Seznam doporučené literatury:

Leonard, F. et al., Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials, Nature Nanotechnology 6, 773 (2011).

Dellas, N. S. et al., Formation of nickel germanide contacts to Ge nanowires, Appl. Phys. Lett. 97, 263116 (2010).

Freer, E. M. et al., High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis, Nature Nanotechnology 5, 525 (2010).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje metodologii kontaktování jednorozměrných nanostruktur. Teoretická část práce definuje pojem jednorozměrných nanostruktur, následně se věnuje potenciálu jejich využití, a to především v oblasti polem řízených tranzistorů. Věnuje se i možnosti měření elektrických vlastností jednorozměrných nanostruktur a možnosti vytváření kontaktů s dostatečně malými rozměry v podobě lithografického přístupu. Experimentální část nejprve přináší stručný přehled činností, které je třeba zvládnout při kontaktování jednorozměrných nanostruktur. Následně jsou jednotlivé úkony podrobněji popsány a na závěr jsou uvedeny výsledky měření elektrických vlastností jednorozměrných nanostruktur.

Klíčová slova

Jednorozměrné nanostruktury, nanodráty, nanotrubičky, polem ovládaný tranzistor, litografie, rezist.

Abstract

This bachelor thesis deals with methodology of contacting one-dimensional nanostructures. Theoretical part of the thesis defines the concept of one-dimensional nanostructures, then it deals with the potential of their usage, especially in field effect transistors. This part also deals with the possibility of measuring the electrical properties of one-dimensional nanostructures and the possibility of fabricating contacts with sufficiently small sizes using lithographic approach. Experimental part gives a brief overview of the tasks that need to be done during the contact fabrication. Subsequently, the individual steps are described in more detail and, finally, initial results of electrical characterization are shown.

Keywords

One-dimensional nanostructures, nanowires, nanotubes, field effect transistor, lithography, resist.

CITTERBERG, D. *Kontaktování jednorozměrných nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 26 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému „Kontaktování jednorozměrných nanostruktur“ som vypracoval samostatne pod odborným vedením vedúceho práce Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D. s použitím odbornej literatúry a ďalších zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname použitej literatúry na konci práce.

Brno

.....
(podpis autora)

Pod'akovanie

Ďakujem Ing. Miroslavovi Kolíbalovi, Ph. D. za odborné vedenie, pomoc a podporu pri písaní a realizácii tejto bakalárskej práci. Ďalej ďakujem Ing. Tomášovi Pejchalovi a Ing. Pavlovi Procházkovovi za pomoc pri meraní elektrických vlastností nanoštruktúr, Ing. Vojtechovi Švarcovi a Ing. Mgr. Tomášovi Šamořilovi, Ph.D. za školenia potrebné pre prácu na elektrónovom mikroskope, Ing. Erikovi Páleschovi, Ph. D. za školenia a pomoc pri práci s optickým litografom, Ing. Jakobovi Piastekovi za pomoc pri príprave vzoriek na meranie, Ing. Petrovi Dvořákovi a kolegovi Jakobovi Holobrádkovi za pomoc pri depozícii kovových vrstiev. Veľká vďaka patrí Ing. Marekovi Vaňatkovi za pomoc pri elektrónovej nanolitografii. Taktiež ďakujem Ing. Milošovi Hrabovskému za pomoc pri začiatkoch mojej práce. Nakoniec by som chcel poďakovať mojej rodine a priateľom za ich podporu počas celého štúdia.

Táto práca vznikla za podpory Zdieľaných laboratórií STI Nano – Stredoeurópsky Technologický Inštitút.

Daniel Citterberg

Obsah

Úvod	1
1. Teoretická časť	2
1.1. Jednorozmerné nanoštruktúry	2
1.2. Polovodiče	3
1.3. Pohyblivosť nosičov náboja a vodivosť	4
1.4. Meranie elektrických vlastností	6
1.4.1. Dvojbodové a štvorbodové meranie	8
1.4.2. Meranie v zostave poľom ovládaného tranzistora	9
1.5. Litografia	10
1.5.1. Elektrónová a optická litografia	10
1.5.2. Rezist	11
2. Experimentálna časť	13
2.1. Stručný prehľad	13
2.2. Prístup využívajúci optickú litografiu	14
2.3. Zameriavacie značky	15
2.4. Nanášanie rezistu	17
2.5. Nanášanie jednorozmerných nanoštruktúr	18
2.6. Presnosť kontaktovania	20
2.7. Príprava vzorky na meranie	22
2.8. Výsledky merania	23
Záver	25
Literatúra	26

Úvod

V posledných desaťročiach ľudstvo zaznamenáva významný pokrok v oblasti vytvárania prístrojov a zariadení. Prístroje sú stále výkonnejšie, sofistikovanejšie a menšie. Jednotlivé súčiastky už dosahujú rozmery v rádoch nanometrov. Jednorozmerné nanoštruktúry majú veľký potenciál využitia, a to hlavne v oblasti nanoelektroniky, fotoelektroniky a v mnohých ďalších odvetviach priemyslu. Jedným z najdôležitejších využití jednorozmerných nanoštruktúr z polovodičových materiálov je v poľom ovládaných tranzistoroch. Tento typ tranzistorov sa nachádza v procesoroch dnešných počítačov. Využitie viacerých druhov jednorozmerných nanoštruktúr predstavuje potenciálne vytvorenie efektívnejších tranzistorov. Jedným druhom takýchto nanoštruktúr sú germániové nanodrôty, ktoré sú predmetom záujmu tejto práce. Ich dôležitou vlastnosťou je, že majú vysokú hodnotu dierovej pohyblivosti. Kombináciou germániových nanodrôtov s jednorozmernými nanoštruktúrami, ktoré majú vysokú hodnotu elektrónovej pohyblivosti, je možné dosiahnutie vyššej efektivity moderných procesorov.

Táto práca v teoretickej časti najprv definuje pojem jednorozmerných nanoštruktúr a ich rozdelenie. Následne prináša vysvetlenie, prečo využitie jednorozmerných nanoštruktúr predstavuje zefektívnenie poľom ovládaných tranzistorov. Približuje pojem polovodičov a ich výrobu. Vysvetľuje význam fyzikálnych veličín popisujúcich elektrické vlastnosti, menovite pohyblivosť nosičov náboja a vodivosť. Prináša pohľad na možnosti merania elektrických vlastností jednorozmerných nanoštruktúr, a to hlavne na meranie s využitím Hallovhov javu, dvojbodovú a štvorbodovú metódu merania elektrických vlastností. Objasňuje pojem litografia a dôvod jej využitia pri kontaktovaní jednorozmerných nanoštruktúr. Experimentálna časť začína stručným prehľadom úkonov, ktoré je nutné pri kontaktovaní jednorozmerných nanoštruktúr zvládnuť. Nasledujúce kapitoly sa venujú konkrétnym úkonom podrobnejšie. V práci je popísaná praktická realizácia optickej a elektrónovej litografie, ďalej je popísané vytváranie značiek na substráte, potrebných pre nasledujúcu litografiu. Ďalšie kapitoly sa venujú nanášaniu jednorozmerných nanoštruktúr na substrát, praktickej realizácii kontaktovania a samotnému meraniu elektrických vlastností nakontaktovaných jednorozmerných nanoštruktúr.

1. Teoretická časť

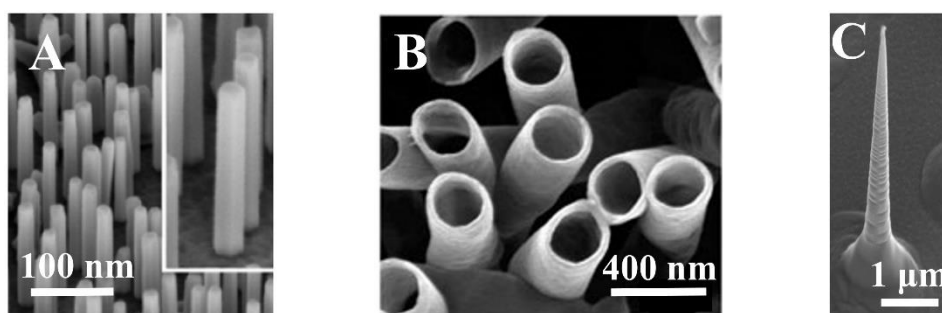
Vďaka neustálemu pokroku ľudstva v technológii výroby prístrojov a zariadení je dnes ľudstvo schopné vytvárať štruktúry, a z nich vyrobené súčiastky, s rozmermi v rádoch nanometrov. Zmenšovanie rozmerov so sebou v mnohých prípadoch prináša zvýraznenie javov, ktoré vo veľkom objeme toho istého materiálu nie sú badateľné alebo sa vôbec neprejavujú. Vedecký popis javov a technickú prípravu takýchto štruktúr všeobecne spája pojem nanotechnológie. Nanotechnológie sa zaoberajú štruktúrami s rozmermi v rádoch nanometrov [1]. V závislosti na to, v koľkých dimenziách sú rozmery nanoštruktúr obmedzené na rády nanometrov rozlišujeme nularozmerné, jednorozmerné a dvojrozmerné nanoštruktúry.

Pojem dvojrozmerná nanoštruktúra označuje objekt, ktorého rozmer v jednej dimenzii sa pohybuje v rádoch nanometrov a v zvyšných dvoch môže mať rozmery ľubovoľné, avšak rádovo väčšie než v obmedzenej dimenzii. Príkladom takýchto objektov môžu byť rôzne tenké vrstvy, ktorých hrúbka môže dosahovať veľkosť jediného atómu. Asi najznámejším príkladom tenkej vrstvy s hrúbkou jediného atómu je grafén.

Jednorozmerná štruktúra má rozmery v dvoch dimenziách obmedzené na rády nanometrov a nularozmerná štruktúra má rozmery obmedzené vo všetkých troch dimenziách. Príkladom nularozmerného objektu môže byť takzvaná kvantová bodka. V mojej práci sa budem podrobnejšie venovať jednorozmerným nanoštruktúram.

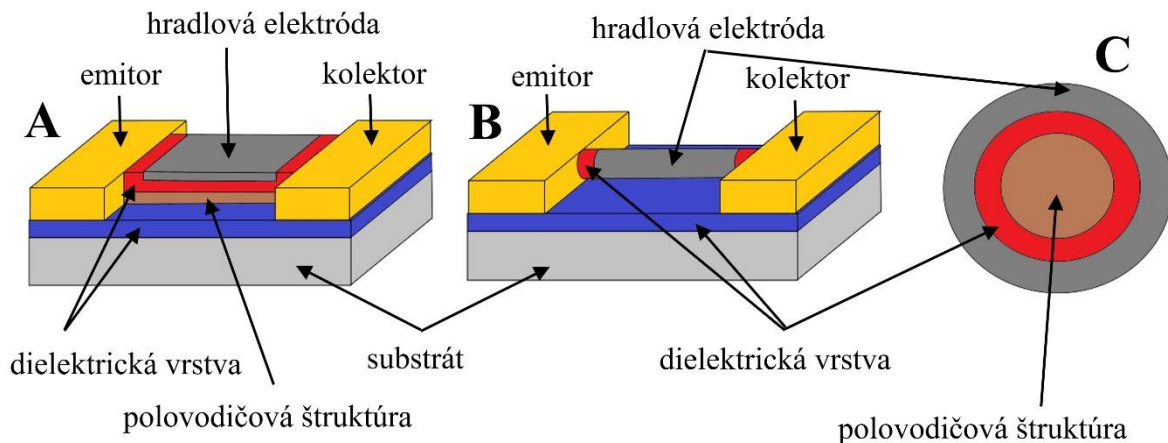
1.1 Jednorozmerné nanoštruktúry

Výroba a charakterizácia jednorozmerných nanoštruktúr zaznamenala v posledných dvoch desaťročiach výrazný nárast [2]. Spôsobil to ich veľký potenciál využitia v nanoelektronike, pri výrobe senzorov a v iných elektrických zariadeniach. Pojem jednorozmerná nanoštruktúra všeobecne pomenúva viacero druhov objektov. Medzi najpoužívanejšie v praxi patria nanodrôty, nanotrúbice a nanohroty (viď obrázok č.1A, B, C).



Obrázok č.1: Rozdelenie jednorozmerných nanoštruktúr. Na obrázku A sú zobrazené nanodrôty [3], na obrázku B sú zobrazené nanotrúbice [4] a obrázok C zobrazuje nanohroty [5].

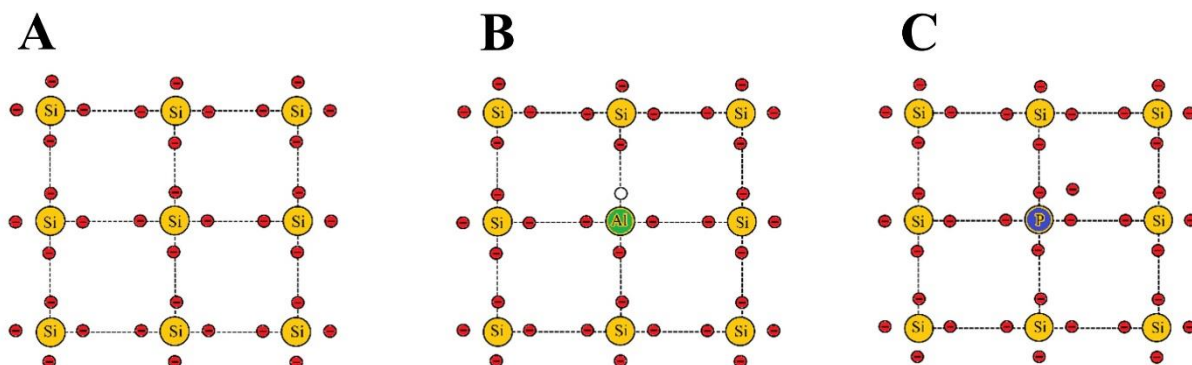
Jednorozmerné nanoštruktúry s polovodičových materiálov je možné v nanoelektronike využiť napríklad ako fotodetektory, optické spínače, alebo je možné využiť ich vlastnosti v poľom ovládaných tranzistoroch [6]. Schematické zobrazenie klasického, poľom ovládaného tranzistora a rovnakého typu tranzistora založenom na jednorozmernej nanoštruktúre, je zobrazené na obrázku č.2. Využitie jednorozmernej nanoštruktúry so sebou prináša možnosť umiestniť hradlovú elektródu okolo použitej nanoštruktúry, a tým zefektívniť účinky hradlovej elektródy na nanoštruktúru [7]. Znamená to, že ak privedieme rovnaký potenciál na hradlovú elektródu klasického poľom ovládaného tranzistora a na tranzistor založený na nanoštruktúre, tak pre druhý prípad bude odozva tranzistora na priložené hradlové napätie výraznejšia a prúd prechádzajúci takýmto tranzistorom bude vyšší.



Obrázok č.2: Schematické zobrazenie poľom ovládaných tranzistorov. Obrázok A zobrazuje klasický poľom ovládaný tranzistor. Obrázok B zobrazuje poľom ovládaný tranzistor s polovodičovým nanodrôtom uprostred, okolo ktorého je dielektrická vrstva a navrchu je hradlová elektróda. Takéto usporiadanie umožňuje využitie nanotrúbice ako hradlovej elektródy. Obrázok C zobrazuje prierez tranzistoru schematicky zobrazenom na obrázku B.

1.2 Polovodiče

Pojem polovodiče označuje zväčša pevné látky charakteristické tým, že ich elektrický odpor je vyšší než odpor kovov, avšak nižší než elektrický odpor izolantov. Elektrický odpor polovodičov klesá so zvyšujúcou sa teplotou, čo je jav opačný ako v prípade kovov. Zníženie elektrického odporu u polovodičov je taktiež možné dosiahnuť vhodným dopovaním. Vysvetlenie je možné ukázať na prípade polovodiča s kryštalovou štruktúrou (viď obrázok č.3).



Obrázok č.3: Schematické zobrazenie kryštálovej štruktúry čistého a dopovaného kremíka. Obrázok A zobrazuje ideálnu kryštálovú štruktúru čistého kremíka. Na obrázku sú žltými guľčkami zobrazené atómy kremíka usporiadané v mriežke a červené guľčky zobrazujú valenčné elektróny. Obrázok B zobrazuje p-polovodič (prázdna guľčička označuje diery) a na obrázku C je zobrazený n-polovodič.

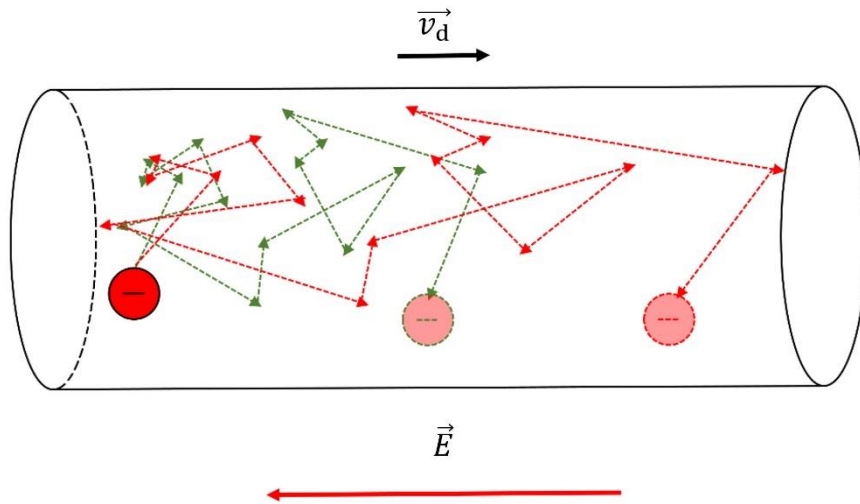
Vytvorenie polovodiču typu p je pre prípad kremíka (Si) možné vložením prvku s nižším počtom valenčných elektrónov, napríklad hliníka (Al), do kryštálovej mriežky tvorenej kremíkom. Týmto spôsobom vznikajú nosiče náboja – diery. Podobným spôsobom je možné vytvoriť polovodič typu n, kde je do kryštálovej štruktúry kremíka pridaný prvok (napríklad fosfor P) s vyšším počtom valenčných elektrónov. Niektoré elektróny následne môžu prispievať k vedeniu elektrického prúdu.

1.3 Pohyblivosť nosičov náboja a vodivosť

Schopnosť polovodičov (a materiálov všeobecne) viesť elektrický prúd, je možné popísať veličinami pohyblivosť nosičov náboja a vodivosť. Obe veličiny sú charakteristické pre daný materiál a dávajú do súvislosti pohyb nosičov náboja (respektíve prúd) a intenzitu priloženého elektrického poľa (respektíve priložené napätie).

Pre zjednodušené vysvetlenie pojmu pohyblivosť nosičov náboja je výhodné použiť klasickú fyziku. Následne je možné predstaviť si pevnú látku ako spojenie statickej mriežky tvorenej kladne nabitými jadrami atómov a elektrónov, ktoré sa v prostredí tvorenom touto mriežkou pohybujú. Pohyb elektrónov je potom náhodný (stochastický) a žiadny smer pohybu elektrónov nie je preferovaný. Po priložení vonkajšieho elektrického poľa (charakterizovaného elektrickou intenzitou toho poľa) sa však v materiáli objaví význačný smer pohybu nosičov náboja (v prípade elektrónov ako nosičov náboja v smere opačnom ako smer priloženej elektrickej intenzity) a ustáli sa takzvaná driftová rýchlosť \vec{v}_d nosičov náboja v tomto smere (viď obrázok č.4). Pohyblivosť nosičov náboja μ následne vyjadruje vzťah medzi ustálenou driftovou rýchlosťou \vec{v}_d a intenzitou priloženého elektrického poľa \vec{E} nasledujúcim spôsobom:

$$\vec{v}_d = \mu \vec{E} \quad (1.1)$$



Obrázok č.4: Schematické zobrazenie pohybu elektrónu materiálom pred a po priložení elektrického poľa s intenzitou \vec{E} . Zelenou farbou je označená trajektória elektrónu bez prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa a červenou je označená trajektória elektrónu za prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa. Napriek náhodnému pohybu elektrónu je zrejmé, že po priložení vonkajšieho elektrického poľa sa elektrón dostal ďalej vďaka jeho driftovej rýchlosti v smere opačnom, než smer priloženej elektrickej intenzity.

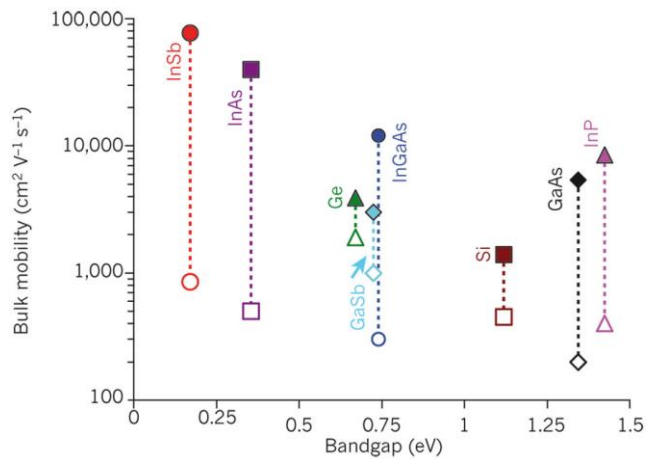
Pohyblivosť nosičov náboja závisí na náboji q , ktorý nesú, na ich hmotnosti m a na takzvanej relaxačnej dobe τ , ktorá je všeobecne závislá na teplote T , a preto aj pohyblivosť nosičov náboja závisí na teplote. Relaxačná doba reprezentuje priemerný čas, za ktorý sa pohybujúci elektrón rozptýli, a tým zmení svoj smer pohybu. Pohyblivosť je potom daná nasledujúcim vzťahom:

$$\mu(T) = \frac{q\tau(T)}{m} \quad (1.2)$$

Elektrónová a dierová pohyblivosť sa líšia, pretože hodnoty m a τ sú pre elektróny a diery rôzne. Celková pohyblivosť nosičov náboja v danom materiáli je rovná súčtu dierovej a elektrónovej pohyblivosti. Hodnoty dierových a elektrónových pohyblivostí niektorých polovodičov sú uvedené na obrázku č.5. Z obrázku č.5 je zrejmé, že Germánium (Ge) má spomedzi uvedených polovodičov najvyššiu hodnotu dierovej pohyblivosti. Preto bolo primárnym cieľom tejto práce kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr vyrobených práve z germánia, a následné meranie ich elektrických vlastností.

S pohyblivosťou súvisí ďalšia fyzikálna veličina popisujúca elektrické vlastnosti nazývaná vodivosť σ . Táto veličina súvisí s koncentráciou nosičov náboja v materiáli n , s nábojom, ktorý nesú q a s ich pohyblivosťou μ podľa vzťahu

$$\sigma = qn\mu \quad (1.3)$$

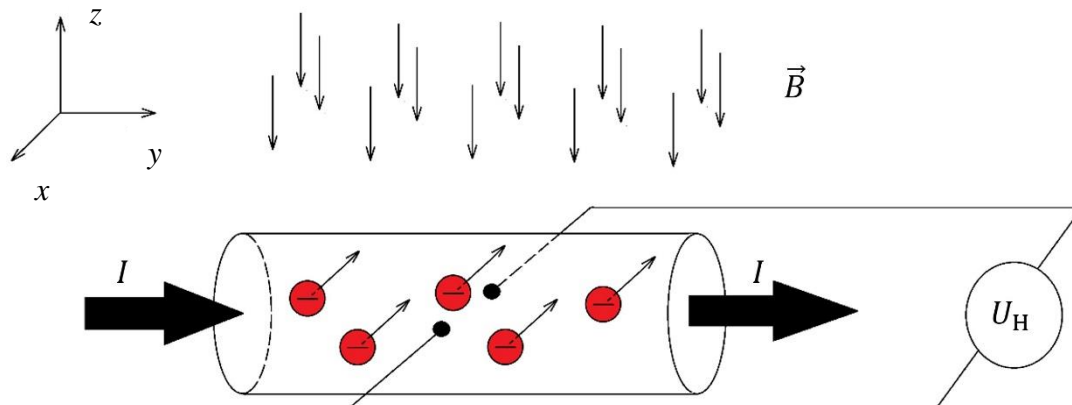


Obrázok č.5: Grafické zobrazenie hodnôt pohyblivostí nosičov náboja pre vybrané polovodiče. Jedná sa o závislosť pohyblivosti v závislosti na šírke zakázaného pásu polovodiča. Vyplnené značky znázorňujú hodnotu elektrónovej pohyblivosti daného polovodiča a prázdne značky znázorňujú hodnoty dierovej pohyblivosti (prevzaté z [8]).

1.4 Meranie elektrických vlastností

Pre aplikáciu jednorozmerných nanoštruktúr v elektronických súčiastkach je nutné zvládnuť technológiu merania ich elektrických vlastností. Takéto meranie je stále náročnou úlohou. V súčasnej dobe sa využíva viacero prístupov, avšak väčšina je náročná jednak na technológiu prípravy meraných vzoriek, na analýzu nameraných dát a v neposlednom rade je príprava meraných vzoriek časovo náročná.

Jedným s najpresnejších meraní v dnešnej dobe je meranie s využitím Hallovhovho javu. Využitie Hallovhovho javu pre meranie pohyblivosti nosičov náboja vo vzorke je vysvetlené na obrázku č.6.



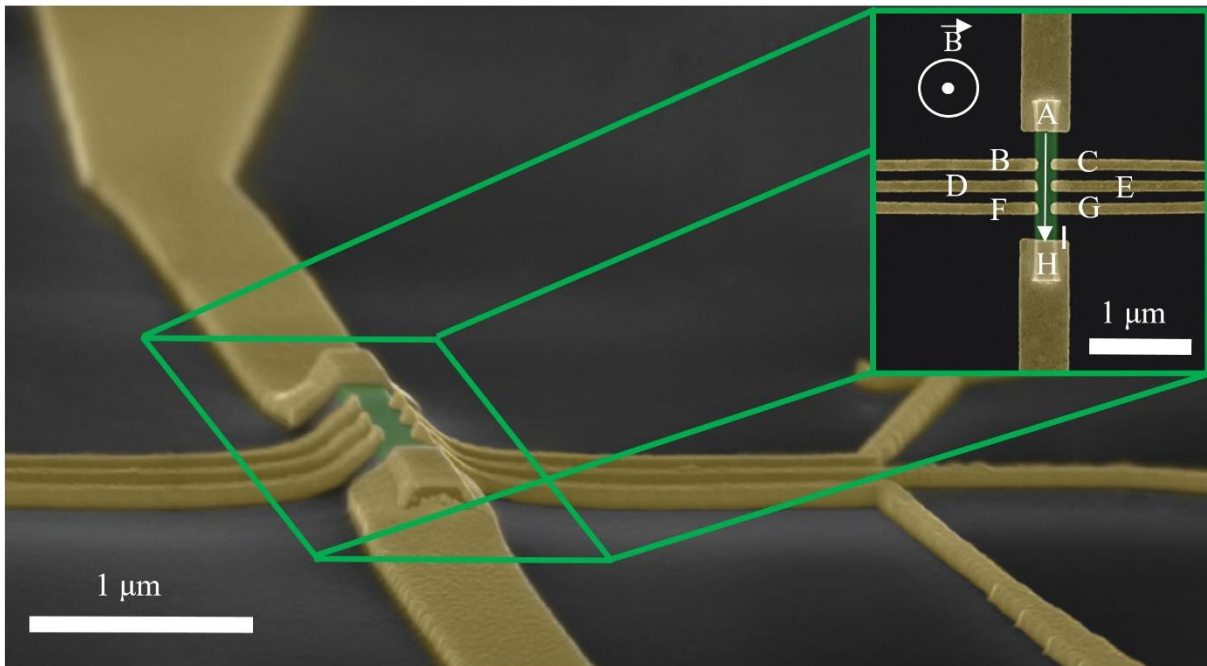
Obrázok č.6: Schematické zobrazenie Hallovhovho javu vo vzorke. Na obrázku je zobrazená vzorka valcovitého tvaru a červené guľičky reprezentujú elektróny pohybujúce sa v smere opačnom než smer prúdu (záporný smer osi y). Ku vzorke je priložené magnetické pole v zápornom smere osi z , ktoré spôsobuje ohýbanie dráhy elektrónov smerom ku stene vzorky v zápornom smere osi x . Na stene dochádza k hromadeniu náboja, čo má za následok potenciálový rozdiel medzi protiľahlými stenami a je medzi nimi možné merať Hallovo napätie U_H .

Po priložení magnetického poľa s magnetickou indukciou \vec{B} na vzorku v kolmom smere na smer prechádzajúceho prúdu I , začne na pohybujúce sa nosiče náboja pôsobiť Lorentzova sila

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v}_d \times \vec{B}) \quad (1.4)$$

kde q je veľkosť náboja, \vec{E} je intenzita elektrického poľa sprostredkujúceho prechod prúdu I vzorkou, \vec{v}_d je driftová rýchlosť pohybujúcich sa nosičov náboja a \vec{B} je magnetická indukcia priloženého magnetického poľa. Táto sila spôsobí, že nosiče náboja sa začnú pohybovať smerom k stenám vzorky. Hromadenie náboja na stenách vzorky bude ukončené vo chvíli, keď bude Lorentzova sila vykompenzovaná elektrickou silou, ktorú spôsobuje elektrické pole vytvorené hromadením náboja na stenách vzorky. Takto vytvorené elektrické pole vytvára napätie U_H nazývané Hallovo napätie, ktoré je možné merať. Pomocou tohto napätia, pri znalosti rozmerov vzorky, veľkosti prechádzajúceho prúdu a veľkosti priloženého magnetického poľa, je možné určiť elektrickú vodivosť, koncentráciu nosičov náboja a pohyblivosť nosičov náboja.

Príklad usporiadania takého experimentu pre meranie elektrických vlastností jednorozmerných nanoštruktúr je zobrazený na obrázku č.7.

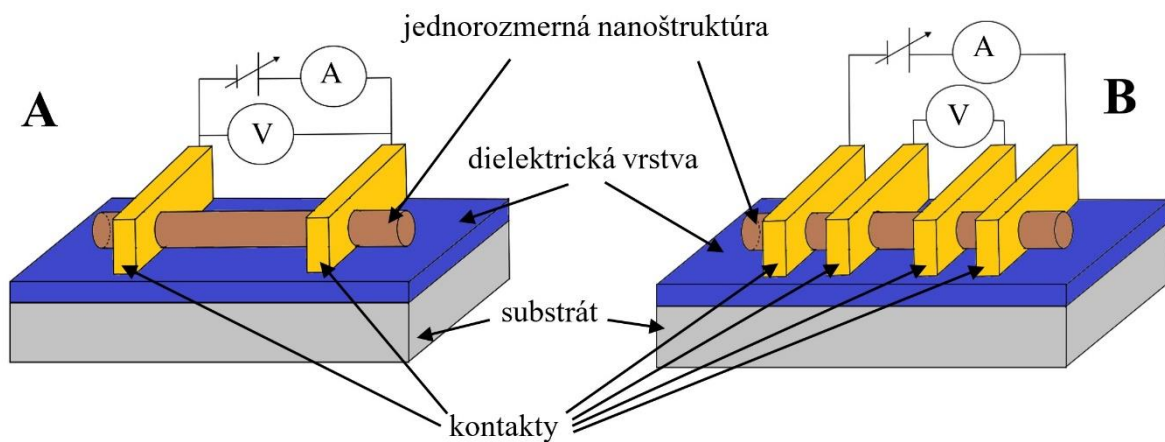


Obrázok č.7: Usporiadania experimentu pre meranie elektrických vlastností jednodimenziálnych nanoštruktúr s využitím Hallovhovho javu. Na obrázku je zobrazená jednorozmerná nanoštruktúra, na ktorú je privedených 8 kontaktov (A,B,C,D,E,F,G,H). Pomocou kontaktov A a H je na nanoštruktúru privádzaný prúd. Na kontaktoch B,C,D,E,F a G je merané Hallovo napätie. Pre toto meranie je možné využiť protíahlé kontakty (dvojice BC, DE, FG ale napríklad aj BG). Pri meraní Hallovhovho napätia viacerými dvojicami kontaktov je možné určiť priestorovú (pozdĺž nanoštruktúry) závislosť koncentrácie nosičov náboja, a tým lepšiu charakterizáciu študovanej vzorky (obrázok prevzatý a upravený z [9]).

Toto experimentálne usporiadanie je veľmi náročné na prípravu. Existujú menej náročné, avšak zároveň menej presné metódy určenia elektrických vlastností jednorozmerných nanoštruktúr. Jedná sa o klasické dvojbodové a presnejšie štvorbodové meranie s využitím dodatočnej elektródy (hradla), ktorou sme schopný ovplyvňovať elektrické vlastnosti študovanej nanoštruktúry.

1.4.1 Dvojbodové a štvorbodové meranie

U dvojbodového merania sú na jednorozmernú nanoštruktúru pripojené dva kontakty, pomocou ktorých je na nanoštruktúru privádzaný prúd, a zároveň je pomocou nich merané napätie na nanoštruktúre. Schematické zobrazenie takejto zostavy je zobrazené na obrázku č.8A. Dvojbodové meranie má jednu hlavnú nevýhodu. Napätie je merané na kontaktoch, pomocou ktorých je privádzaný prúd. Pri tomto meraní dochádza na kontaktoch k úbytkom napätia, takže merané napätie neodpovedá napätiu na nanoštruktúre. Riešením je prídanie dvoch dodatočných kontaktov, pomocou ktorých sa bude merať napätie priamo na nanoštruktúre. Vysoký vnútorný odpor pripojeného voltmetra zabezpečí, že cez napäťové kontakty bude tiecť len zanedbateľný prúd, a preto bude merané napätie odpovedať napätiu na nanoštruktúre omnoho lepšie, než v prípade dvojbodového merania. Schematické zobrazenie zostavy je zobrazené na obrázku č.8B.



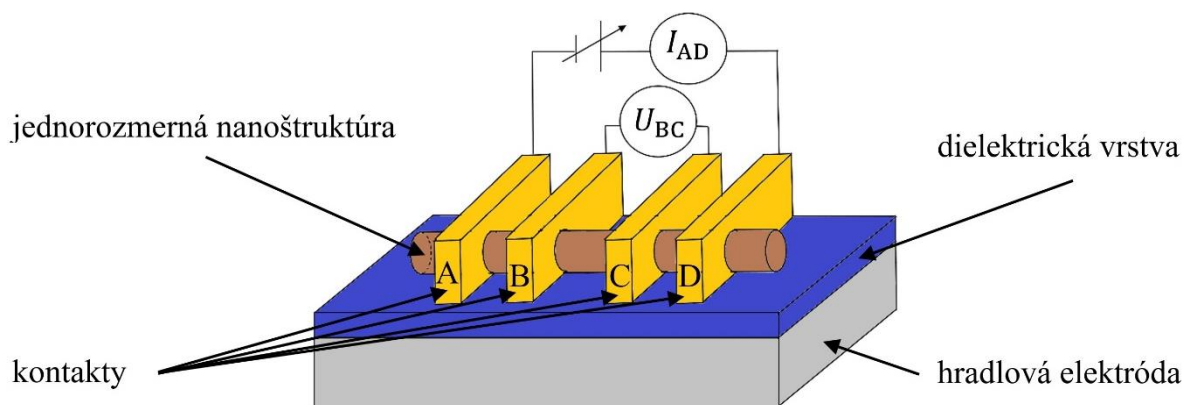
Obrázok č.8: Schematické zobrazenie dvojbodovej (A) a štvorbodovej (B) metódy merania elektrických vlastností jednorozmerných nanoštruktúr. Obrázok A zobrazuje dva kontakty na jednorozmernej nanoštruktúre, ktoré sú pripojené cez ampérmetr A s prúdovým zdrojom a paralelne je pripojený voltmeter V. Obrázok B zobrazuje dva vonkajšie kontakty pripojené cez ampérmetr k prúdovému zdroju a vnútorné dva kontakty, ktoré sú pripojené priamo na voltmeter, čo umožňuje presnejšie určenie napätia na nanoštruktúre.

Zvládnutie technológie výroby sústavy potrebnej pre meranie elektrických vlastností za použitia Hallého javu je náročná úloha. Preto som vo svojej bakalárskej práci vybral štvorbodové meranie s použitím hradlovej elektródy. Odpovedajúca meracia sústava je schematicky zobrazená na obrázku č.8B pre prípad, kedy je substrát tvorený dopovaným kremíkom a dielektrická vrstva je tvorená oxidom kremičitým (SiO_2).

Pri meraní elektrických vlastností na takto zostavenej meracej sústave je nutné vziať do úvahy veľké množstvo premenných. Výsledky merania pre jednorozmerné polovodičové nanoštruktúry závisia na kove, ktorým je nanoštruktúra nakontaktovaná, na teplote, pri ktorej sa meranie odohráva, na priemere nanoštruktúry, na jej dĺžke, na šírke kontaktu a ďalších premenných. Pre kontaktovanie jednorozmerných polovodičových nanoštruktúr je dôležité z akého materiálu sú vyrobené, aký majú priemer, ale aj to, či sú kontakty privedené v smere kolmom na nanoštruktúru alebo v smere rovnobežnom (kontakty sú pripojené kontinuálne na konce nanoštruktúry). Pre kontaktovanie germániových nanodrôtov je podstatný jav vzniku Schottkyho bariéry na rozhraní kov – polovodičová nanoštruktúra [10].

1.4.1 Meranie v zostave poľom ovládaného tranzistora

Príklad meracej sústavy založenej na poľom ovládanom tranzistore je na obrázku č.9. Pre meranie v tomto usporiadaní je dostačujúce využitie dvoch kontaktov, avšak pri použití štyroch kontaktov je možné určiť napätie na nanoštruktúre presnejšie.



Obrázok č.9: Schematické zobrazenie meracej sústavy. Hradlová elektróda je tvorená dopovaným kremíkom a je na ňu privádzaný potenciál U_{HR} . Dielektrická vrstva je tvorená oxidom kremičitým a má hrúbku o veľkosti h . Jednorozmerná nanoštruktúra má priemer d . Na kontakty A a B je privádzaný prúd I_{AD} a napätie na nanoštruktúre U_{BC} je merané medzi kontaktmi B a C, ktorých vzájomná vzdialenosť je L .

V takomto zostavení je možné určiť pohyblivosť nosičov náboja v skúmanej polovodičovej jednorozmernej nanoštruktúre pomocou nájdenia hodnoty veličiny nazývanej transkonduktancia g_m . Táto veličina vyjadruje, ako sa zmení prúd prechádzajúci skúmanou nanoštruktúrou I_{AD} pri zmene potenciálu na hradlovej elektróde U_{HR} a je v nasledujúcom vzťahu s pohyblivosťou nosičov náboja μ (prevzaté a upravené z [11]):

$$g_m = \frac{dI_{AD}}{dU_{HR}} = \frac{\mu C}{L^2} U_{BC} \quad (1.5)$$

kde L , U_{BC} majú význam podľa obrázka č.9 a C označuje kapacitu takejto sústavy.

Spojenie hradlovej elektródy, dielektrickej vrstvy a polovodičovej jednorozmernej nanoštruktúry tvorí kondenzátor s kapacitou C , ktorú je možné vypočítať pomocou nasledujúceho aproximačného vzťahu (prevzaté a upravené z [11]):

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r L}{\ln \frac{4h}{d}} \quad (1.6)$$

kde ϵ_0 je permitivita vákua, ϵ_r je relatívna permitivita použitej dielektrickej vrstvy (v prípade zobrazenom na obrázku č.9 oxid kremičitý) a ostatné parametre majú význam popísaný na obrázku č.9. Vzťah pre výpočet kapacity C meracej sústavy je aproximačný, a predpokladá konštantný priemer a dokonalú valcovú symetriu u jednorozmernej nanoštruktúry a konštantnú hrúbku dielektrickej vrstvy. Tento člen vnáša do merania najväčšiu nepresnosť.

1.5 Litografia

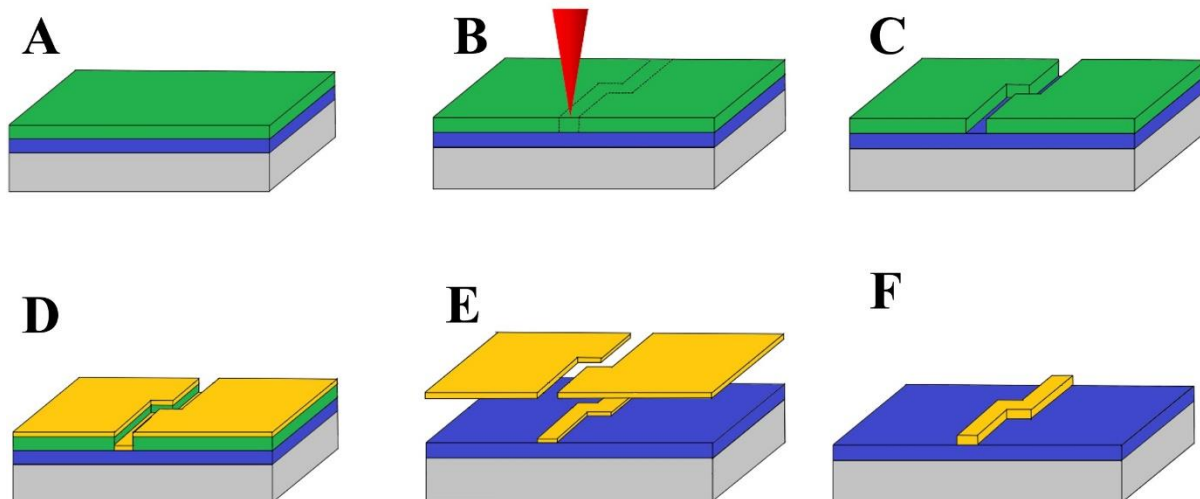
Pri vytváraní meracej sústavy zobrazenej na obrázku č.9 je podstatnou úlohou vytvorenie kontaktov privedených na študovanú jednorozmernú nanoštruktúru. Vzhľadom na to, že rozmery takýchto nanoštruktúr sa pohybujú v rádoch stoviek nanometrov, je nutné vytvorenie kontaktov s podobne malými rozmermi. Jeden z prístupov, ktorý vytváranie kontaktov s tak malými rozmermi umožňuje, je nanolitografia.

Nanolitografiu je možné rozdeliť do viacerých kategórií a je možné využitie viacerých prístupov a prístrojov pomocou ktorých je realizovaná. Pri mojej práci som sa zaoberal optickou litografiou s priamym zápisom s použitím rezistu a predovšetkým elektrónovou nanolitografiou s priamym zápisom a využitím rezistu. Tieto dva prístupy sú stručne popísané v nasledujúcej časti.

1.5.1 Elektrónová a optická litografia

Principiálne fungovanie nanolitografie bude vysvetlené na príklade elektrónovej nanolitografie s priamym zápisom a využitím rezistu schematicky zobrazenom na obrázku č.10. Na substrát je najprv nanosená vrstva rezistu. Pomocou elektrónového zväzku sú ožiarené presne definované oblasti, a týmto spôsobom je v reziste možné vytvoriť principiálne akékoľvek útvary. Pri tomto kroku sa štruktúra rezistu v mieste kde bol ožiarený elektrónovým zväzkom mierne pozmení. To umožní v kroku nazývanom vyvolanie odstrániť oblasti rezistu, ktoré boli vystavené elektrónovému zväzku. Pri vyvolaní je vzorka na presne definovaný čas ponorená do vývojky. Na takto pripravenú vzorku je možné naniest' vrstvu kovu. Nasleduje krok nazývaný liftoff. Pri tomto kroku je odstránený rezist spolu s kovom, ktorý je na ňom nanosený, a teda na vzorke zostane len vrstva kovu v miestach, kde bol rezist odstránený pri vyvolaní. Týmto spôsobom je na substráte s dielektrickou vrstvou vytvorená definovaná štruktúra, napríklad požadované kontakty s malými rozmermi umiestnené na presne určenom mieste.

Optická litografia s priamym zápisom s využitím rezistu využíva rovnaké princípy ako elektrónová s tým rozdielom, že miesto zväzku elektrónov je využitý zväzok fotónov – laser a miesto rezistu citlivého na elektróny sa využíva rezist citlivý na svetlo. Optická litografia je všeobecne omnoho rýchlejší proces než elektrónová nanolitografia.

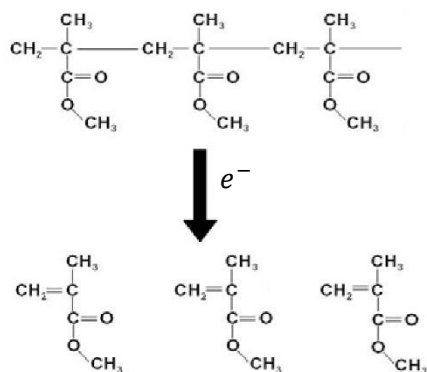


Obrázok č.10: Schematické zobrazenie elektrónovej nanolitografie s priamym zápisom a využitím rezistu. Sivá farba zobrazuje substrát, modrá zobrazuje dielektrickú vrstvu, zelená farba predstavuje rezist a žltá farba predstavuje nanosený kov. Obrázok A zobrazuje vrstvu rezistu nanosenú na substráte s dielektrickou vrstvou. Obrázok B zobrazuje ožiarenie definovaných častí rezistu elektrónovým zväzkom. Obrázok C predstavuje vyvolanie rezistu. Na obrázku D je na štruktúru pripravenú v predchádzajúcich krokoch nanosená vrstva kovu. Obrázok E predstavuje krok nazývaný liftoff. Obrázok F zobrazuje štruktúru vytvorenú na substráte s dielektrickou vrstvou pomocou elektrónovej nanolitografie s priamym zápisom a s využitím rezistu..

1.5.2 Rezist

Rezisty je možné rozdeliť do mnohých skupín. Rezisty, ktoré je podstatné spomenúť sú optické rezisty a rezisty pre elektrónovú litografiu. Ďalším podstatným delením je delenie na pozitívne a negatívne rezisty. Rozdiel týchto dvoch druhov rezistov je v reakcii na vývojku. U negatívnych rezistov sa po ožiarení, či už laserom alebo elektrónovým zväzkom a následnom vyvolaní vo vývojke odplaví tá časť, ktorá nebola ožiarená. U pozitívnych rezistov je vo vývojke odplavená práve ožiarená časť. Druh rezistu je vhodné voliť tak, aby ožarovaná časť vzorky bola tou menšou časťou, pretože ožarovanie veľkých častí môže byť časovo veľmi náročné.

Dôležitou vlastnosťou rezistu je zmena jeho štruktúry po ožiarení. Rezisty sú rôzne, a preto bude princíp fungovania vysvetlený na konkrétnom druhu rezistu, ktorý som najviac využíval, a nesie sériové označenie AR-P 630-670. Jedná sa o pozitívny rezist pre elektrónovú litografiu. Po chemickú stránku sa jedná o polymér PMMA (polymetylmetakrylát) rozpustený v rôznych organických zlúčeninách, zabezpečujúcich dobrú priľnavosť k povrchu vzorky, na ktorú je nanášaný. Princíp fungovania tohto rezistu je zobrazený na obrázku č.11.



Obrázok č.11: Schematické zobrazenie zmeny štruktúry pozitívneho rezistu AR – P 630 – 670 po ožiarení elektrónovým zväzkom. Po ožiarení sú jednotlivé reťazce PMMA (znázornené v hornej časti) v danej oblasti depolymerizované a jednotlivé fragmenty (znázornené v dolnej časti) sú odplavené vo vývojke, čo je zmes vhodných organických rozpúšťadiel. (prevzaté a upravené z [12])

Používajú sa rezisty s rôznou dĺžkou reťazcov PMMA rôzne koncentrované v organických látkach. Taktiež je možné využitie viacerých vrstiev rôznych rezistov. Koncentrácia reťazcov PMMA v organických látkach určuje hrúbku, s akou je možné rezist naniesť na vzorku. Správnou voľbou rezistu je možné dosiahnuť vytvorenie štruktúr s rozmermi menšími než sto nanometrov.

2. Experimentálna časť

2.1 Stručný prehľad

Pre splnenie cieľov predloženej bakalárskej práce bol pre kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr zvolený prístup využívajúci litografiu. Prvotná myšlienka spočívala vo využití optickej litografie, čo je pomerne rýchla metóda, a preto predurčovala veľké množstvo nakontaktovaných nanoštruktúr v pomerne krátkom čase. Ukázalo sa však, že optickú litografiu nebude možné využiť. Optický litograf ktorý bol použitý (UV Direct Write Laser system Heidelberg Instruments DWL 66 – fs), bol schopný vytvárať štruktúry s minimálnou šírkou jedného mikrometra, a pre kontaktovanie nanoštruktúr s rozmermi v rádoch stoviek nanometrov je teda nepoužiteľný. Optickú litografiu je však možné výhodne využiť pre vytváranie väčších štruktúr. Myšlienka bola taká, že pomocou optickej litografie budú vytvorené veľké elektródy, ku ktorým budú nanoštruktúry nakontaktované pomocou elektrónovej nanolitografie, a tieto elektródy budú už dostatočne veľké na to, aby k nim bolo možné priviesť drôty jednoduchšími metódami, a tak ich následne pripojiť k meracím prístrojom. Ukázalo sa však, že jednoduchší prístup spočíva vo využití elektrónovej nanolitografie bez vytvárania väčších štruktúr pomocou optickej litografie.

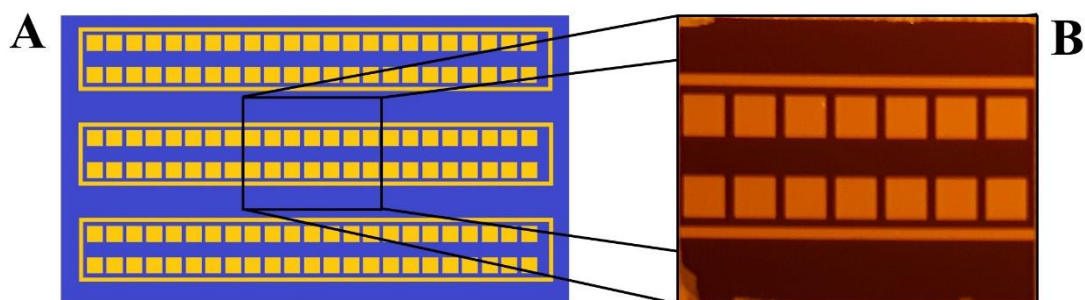
Kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr pomocou litografie má jednu primárnu nevýhodu, ktorá celý proces sťažuje. Po nanosení rezistu na vzorku nie je možné danú nanoštruktúru zobraziť v elektrónovom mikroskope, pretože následne by bol rezist s tejto oblasti odplavený vo vývojke a prekrytý súvislou vrstvou kovu cez celú nanoštruktúru. Jedinou možnosťou je vytvorenie značiek, vzhľadom ku ktorým je zameraná poloha nanoštruktúry pred nanosením rezistu. Po nanosení je nutné nájsť značku, ktorou je určená aj poloha nanoštruktúry bez nutnosti zobrazenia oblasti, v ktorej sa skutočne nanoštruktúra nachádza. Následné prekrytie značky kovovou vrstvou kvôli jej zobrazeniu v elektrónovom mikroskope už nepredstavuje problém, keďže bola vytvorená len pre účel zamerania požadovanej nanoštruktúry. Pre požadovanú presnosť musel byť zvolený prístup elektrónovej nanolitografie realizovaný na prístroji Scanning Electron Microscope/E-beam writer TESCAN MIRA3.

V prvom kroku sú na substráte skladajúcom sa z dopovaného kremíku s hrubou vrstvou oxidu kremičitého (280 nm) litograficky vytvorené značky. Na vzorku so značkami sú privedené jednorozmerné nanoštruktúry, ktoré majú byť nakontaktované. Po zameraní ich polohy (pomocou elektrónového mikroskopu) voči týmto značkám je nanosený rezist a vzorka je pripravená na následné vytvorenie samotných kontaktov. Po vybraní vhodného kovu na kontaktovanie danej jednorozmernej nanoštruktúry je vzorka pripravená na ďalšiu manipuláciu. Nasledujúcim krokom je pripevnenie takto vytvorenej vzorky k takzvanému expandéru. Jedná sa o substrát s vopred vytvorenými elektródami dostatočne veľkými na to, aby k nim bolo možné pripevniť kontakty meracích prístrojov. Spojenie elektród na vzorke, a tých na expandéri, je realizované pomocou prístroja Wire bonder TPT HB 16.

Posledným krokom je samotné meranie elektrických vlastností študovaných jednorozmerných nanoštruktúr.

2.2 Prístup využívajúci optickú litografiu

Optická litografia je určená pre prácu na väčších vzorkách, preto bol použitý substrát s rozmermi (3 x 3) cm, na ktorý bola nanosená vrstva optického rezistu AR – P 3500 o hrúbke 1,4 μm pomocou rotačnej lakovky (Resist coating and development system SÜSS MicroTec RCD8). Návrh spočíval vo vytvorení poľa elektród s rozmermi (1 x 1) mm, ku ktorým budú privedené kontakty vedúce z jednorozmernej nanoštruktúry a k týmto elektródam budú pripojené kontakty meracích prístrojov. Návrh a jeho realizácia je zobrazená na obrázku č.12.



Obrázok č.12: Schematické zobrazenie návrhu vytvoreného pre optickú litografiu a jeho realizácia. Obrázok A schematicky zobrazuje návrh pri pohľade zhora na substrát. Žlté štvorce predstavujú elektródy. Na obrázku B je fotografia (mobilný fotoaparát) časti štruktúry vytvorenej pomocou návrhu na obrázku A.

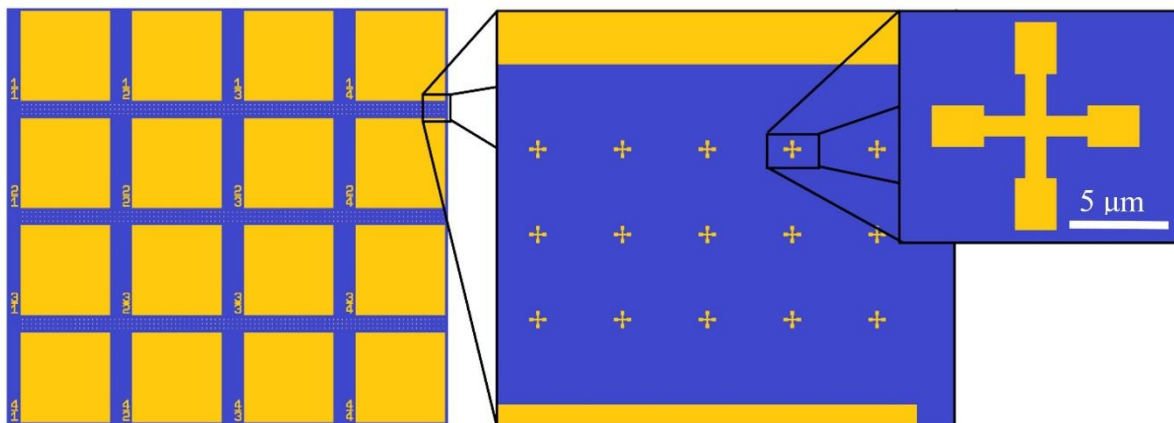
Najprv som sa miesto kontaktovania germániových nanodrátov snažil o kontaktovanie wolfrámdisulfidových nanotrúbíc. Tie mali rozmery v rádoch jednotiek mikrometrov a preto boli na prvé skúšobné kontaktovanie vhodnejšie než germániové nanodrôty s rozmermi v rádoch stoviek nanometrov.

Nanotrúbice boli prenesené na substrát zobrazený na obrázku č.12 a nasledovalo hľadanie týchto nanotrúbíc na substráte pomocou elektrónového mikroskopu. Pri hľadaní nanoštruktúr už bolo jasné, že pre ich kontaktovanie nebude možné využiť optickú litografiu, pretože zameranie voči elektródam by nebolo dostatočne presné na to, aby sa bolo možné vytvorenými kontaktami trafiť na nanoštruktúru a to aj napriek väčším rozmerom použitých wolfrámdisulfidových nanotrúbíc.

Alternatívou bolo vytvorenie kontaktov pomocou elektrónovej nanolitografie a ich pripojenie na už existujúce elektródy. Vzhľadom na to, že zameranie polohy nanotrúbíc nebolo s dostatočnou presnosťou možné, bol vyskúšaný iný prístup. Na vzorku bola nanosená vrstva rezistu. Následne bola vzorka pozorovaná v elektrónovom mikroskope s malou intenzitou elektrónového zväzku v nádeji, že zväzok nepoškodí rezist natoľko, aby bola oblasť pozorovania odplavená vo vývojke. Rezist však znižuje kontrast oblasti pozorovanej v elektrónovom mikroskope, a preto nanotrúbice pod rezistom nebolo možné pozorovať ani vtedy, keď bola známa približná poloha nanotrúbíc vzhľadom k elektródam. Do procesu musel byť pridaný ďalší krok – vytvorenie zameriavacích značiek.

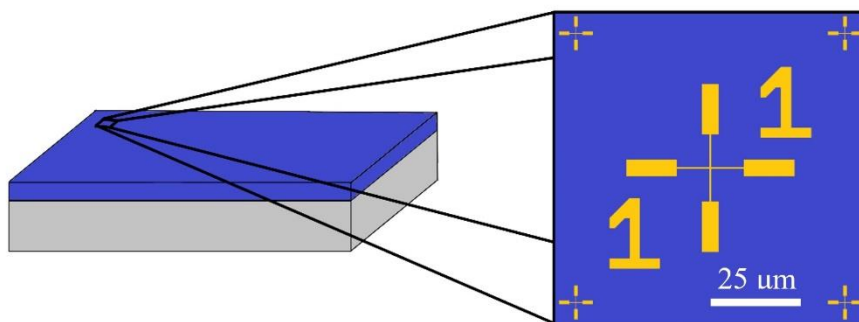
2.3 Zameriavacie značky

Prvý návrh značiek bol určený pre vytvorenie pomocou optickej litografie. Medzi elektródy bolo umiestnené pole značiek (zameriavacích krížov), voči ktorým by bolo následne možné v elektrónovom mikroskope zamerať polohu nanoštruktúr. Návrh je zobrazený na obrázku č.13.



Obrázok č.13: Schematické zobrazenie značiek vytvorených pomocou optickej litografie. Obrázok znázorňuje návrh pri pohľade zhora na substrát a obsahuje priblíženie na oblasť značiek a na značku samostatnú. Značka bola navrhnutá s rozmermi (10 x 10) μm a vo vzdialenosti 50 μm jedna od druhej.

Tieto značky nebolo možné vytvoriť s požadovanou presnosťou pomocou optickej litografie, a preto optická litografia prestala byť pri kontaktovaní využívaná. Softvér na prístroji Scanning Electron Microscope/E beam writer TESCAN MIRA3 (skrátene MIRA3), pomocou ktorého bola realizovaná elektrónová litografia aj samotné hľadanie a pozorovanie jednorozmerných nanoštruktúr, poskytoval možnosť využitia predefinovaných značiek, ktoré softvér dokáže rozpoznať a dokáže s nimi pracovať. Finálny návrh obsahuje len značky (bez vopred vytvorených elektród ako to bolo u predchádzajúcich návrhov) a je schematicky zobrazený na obrázku č.14.



Obrázok č.14: Schematické zobrazenie substrátu s dielektrickou vrstvou a priblížený pohľad na značku vytvorenú na takomto substráte. Na substráte o rozmeroch (6 x 6) mm sa nachádza pole 6 x 6 značiek so vzdialenosťou 1 mm od seba očíslovaných spôsobom, kde ľavá dolná číslica označuje riadok a pravá horná číslica označuje stĺpec, v ktorom sa značka nachádza.

Značky sú na substráte s rozmermi (6 x 6) mm usporiadané do matice vo vzdialenosti 1 mm jedna od druhej. Zvolené číslovanie a usporiadanie značiek na substráte uľahčuje orientovanie sa pri pozorovaní, hľadaní a zameriavaní polôh jednotlivých jednorozmerných nanoštruktúr.

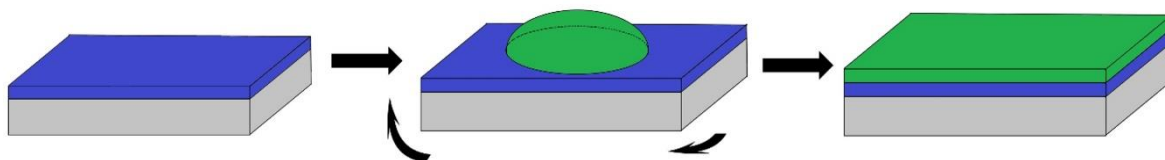
Značka ako celok sa skladá z troch častí (viď obrázok č.14). V centrálnej časti sa nachádza takzvaná globálna značka. Jedná sa o zameriavací kríž s rozmermi (50 x 50) μm . Okolo tejto značky sa nachádzajú číslice určujúce, o ktorú zo značiek na substráte sa jedná, a tým uľahčujú orientáciu. V rohoch sa nachádzajú takzvané lokálne značky. Jedná sa o zameriavacie kríže s rozmermi (10 x 10) μm . Význam lokálnych a globálnych značiek bude vysvetlený v ďalšom odstavci.

Softvér na prístroji MIRA3 umožňuje takzvané zošitie návrhu a reálnej vzorky vlozenej do prístroja. Po zošití je možné pohybovať sa v softvérovo vytvorenom návrhu, a prístroj pri tom pohybuje interferometricky navádzaným držiakom na vzorky s presnosťou na jednotky nanometrov. Po nanosení nanoštruktúr na substrát so zameriavacími značkami a po nájdení jednotlivých nanoštruktúr vhodných na kontaktovanie je možné ich polohu zaznamenať do takto zošitého návrhu. Potom je poloha nanoštruktúry známa aj po nanosení rezistu. Pre zošívanie návrhu a reálnej vzorky je nutné pomocou prístroja MIRA3 nájsť nejakú značku a označiť v návrhu, že zväzok elektrónov prístroja smeruje presne do tejto značky vytvorenej na skutočnej vzorke. Potom je už pohyb so vzorkou možný pomocou pohybu v takto zošitom návrhu. K tomuto je vhodné využiť globálne značky (ich stredy). Pre presné navádzanie držiaku na vzorky pomocou pohybu v návrhu je ešte nutné zabezpečiť, aby pohnutie sa v návrhu o nejakú vzdialenosť znamenalo pohnutie sa držiaku na vzorky o rovnakú vzdialenosť. Jedná sa o takzvané zošitie zapisovacieho poľa (z angl. writefield alignment) a k tomuto je vhodné využitie lokálnych značiek. Lokálne značky sú menšie než tie globálne, čo prináša presnejšie zošitie zapisovacieho poľa.

Pre vytvorenie značiek je nutné vybrať kov s dobrým rozlíšením v elektrónovom mikroskope, aby bolo možné nájsť značku aj pod nanosenou vrstvou rezistu. Postupne bola vyskúšaná vrstva zlata s hrúbkou v rozmedzí 80 nm až 140 nm, ďalej vrstvu zlata s tenkou vrstvou (3 nm až 10 nm) titánu pre vytvorenie pevnejšej väzby s dielektrickou vrstvou oxidu kremičitého nachádzajúceho sa na dopovanom kremíkovom substráte, a tým zvýšeniu odolnosti značiek voči mechanickému poškodeniu. Taktiež je možné využitie medi, ktorá je lacnejšia, a má takmer rovnako dobré rozlíšenie v elektrónovom mikroskope ako zlato.

2.4 Nanášanie rezistu

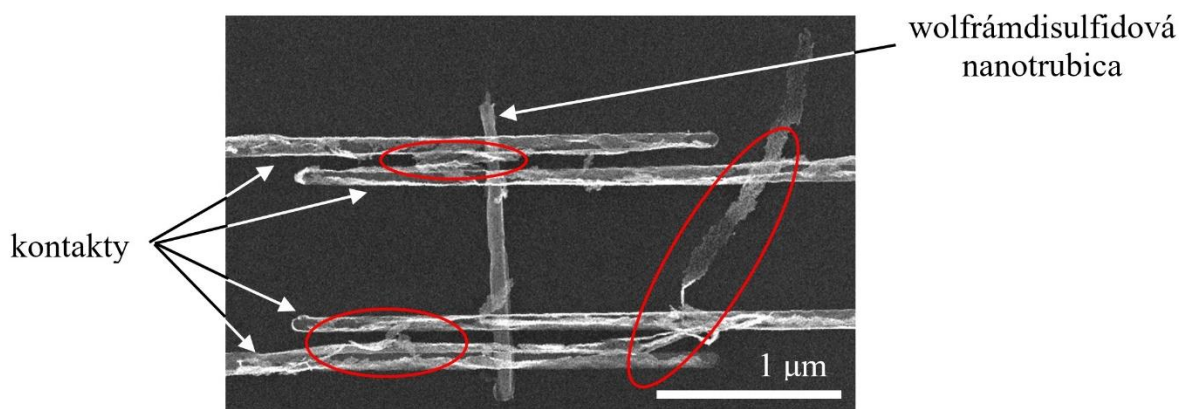
Pre čo najlepšie výsledky litografie je nutné nanosenie rezistu na substrát čo možno najrovnomernejšie po celej ploche substrátu. Cieľom je, aby mal rezist konštantnú, čo najpresnejšie definovanú hrúbku po celej ploche substrátu. Metódy nanášania sú rôzne, avšak bežne používanou metódou s dobrými výsledkami je nanášanie pomocou rotačnej lakovky (z angl. spincoater). Princíp je jednoduchý a je schematicky zobrazený na obrázku č.15.



Obrázok č.15: Schematické zobrazenie nanášania rezistu na substrát. Na substrát je nanosená kvapka rezistu a následným otáčaním substrátu sa rezist nanesie rovnomerne po celej ploche substrátu.

Hrúbka nanesej vrstvy závisí na niekoľkých parametroch, medzi nimi sú koncentrácia rezistu, rýchlosť otáčania, veľkosť zrýchlenia a čas otáčania. Všeobecne existujú dva druhy nanášania rezistu: statické a dynamické nanášanie. Statické nanášanie znamená nanosenie kvapky na substrát a následné roztočenie, a dynamické nanášanie znamená nanosenie kvapky rezistu na už otáčajúci sa substrát.

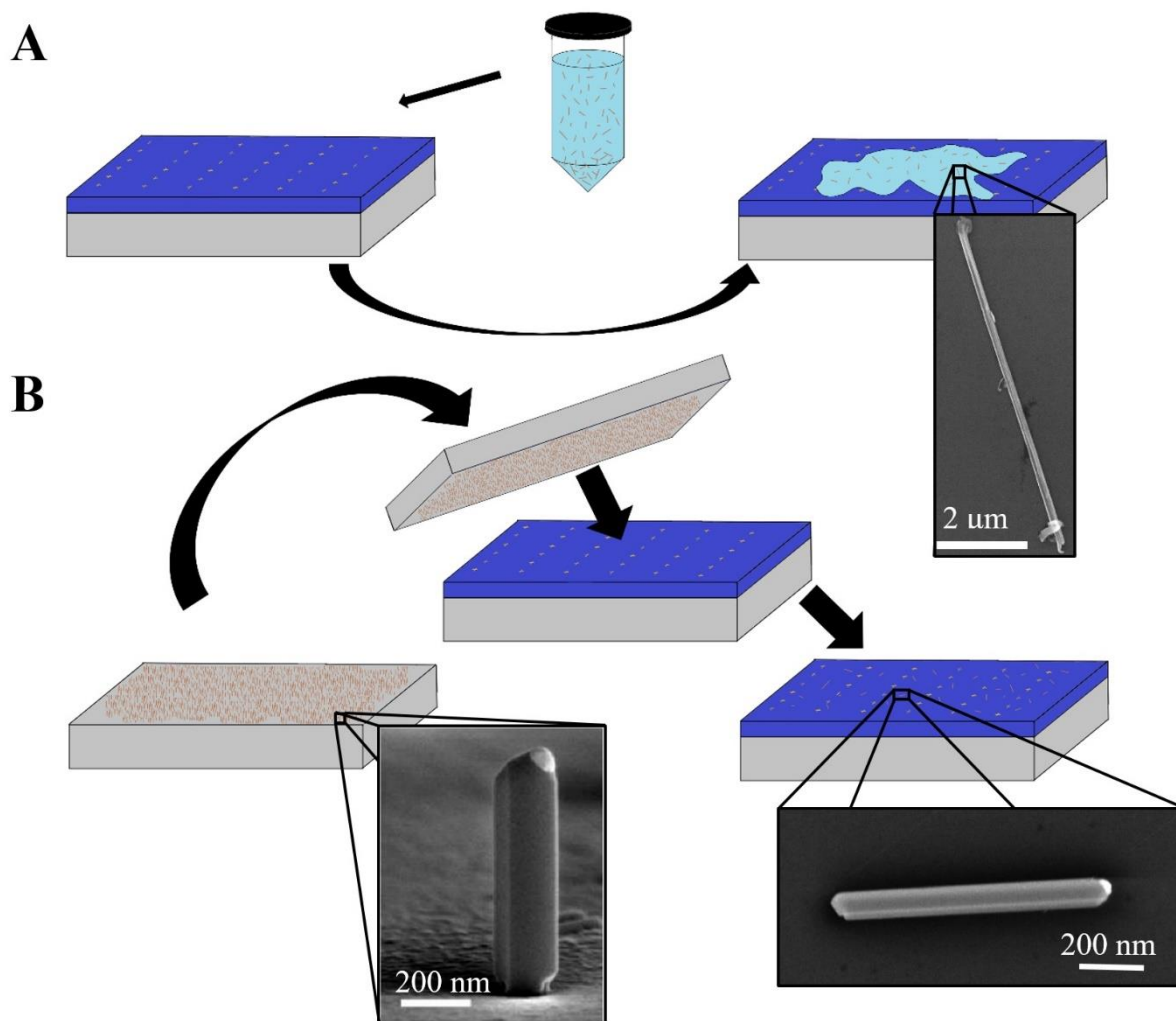
Nanosenie rezistu v homogénnej vrstve na malé vzorky je všeobecne problematické. V priebehu experimentu sa osvedčilo nanášanie 60 μl kvapky rezistu v statickom režime na substrát o rozmeroch (6 x 6) mm. Hrúbka nanesej vrstvy rezistu by mala byť zvolená podľa predpokladanej hrúbky následne nanesej kovovej vrstvy. Hrúbka rezistu by mala byť minimálne 3,5 násobne vyššia, než predpokladaná výška následne nanesej kovovej vrstvy. V prípade menšieho pomeru môže dôjsť k tomu, že kovová vrstva nanesená na reziste nemusí byť odstránená úplne, a na vzorke tak môžu ostať nechcené kusy kovovej vrstvy nedokonale odstránenej z hrán objektov, ktoré v prípade kontaktov umiestnených blízko seba môžu spôsobiť ich spojenie ako je uvedené na obrázku č.16.



Obrázok č.16: Zobrazenie prípadu, kedy hrúbka rezistu bola nedostatočne veľká v pomere k hrúbke nanesej kovovej vrstvy. Obrázok zobrazuje štyri kontakty privedené na nanotrubicu wolfrámdisulfidu a kusy kovovej vrstvy nedokonale odstránenej z hrán objektov, spôsobujúcich nechcené prepojenie kontaktov. Nechcené prepojenia sú zvýraznené v červených elipsách.

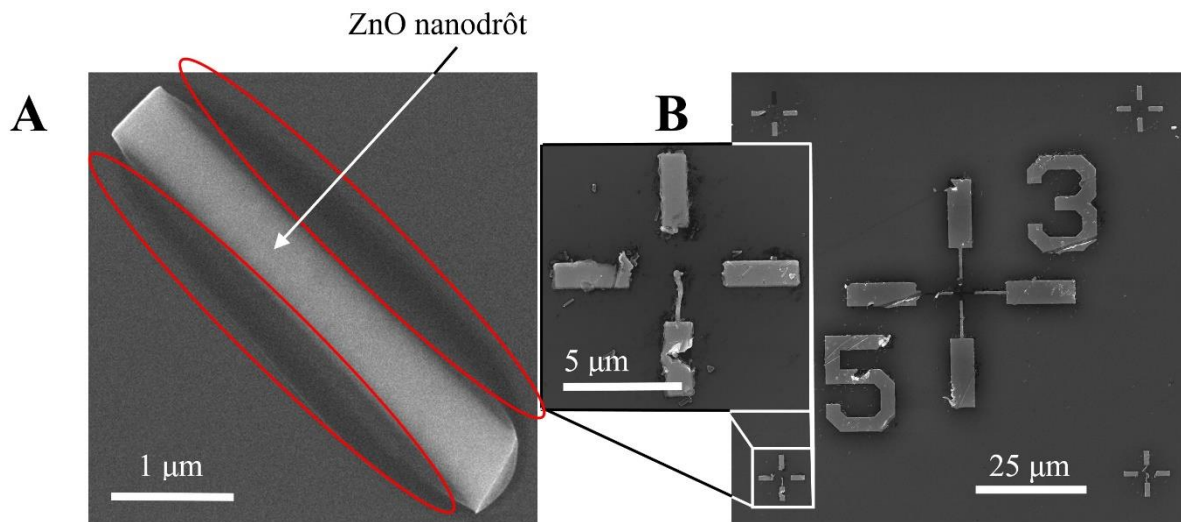
2.5 Nanášanie jednorozmerných nanoštruktúr

Pre kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr a následné meranie ich elektrických vlastností je nutný ich prenos zo substrátu, na ktorom boli vytvorené, na vopred pripravený substrát z dopovaného kremíka s hrubou vrstvou oxidu kremičitého na povrchu s vytvorenými zameriavacími značkami. V priebehu experimentov boli využívané dva prístupy prenosu jednorozmerných nanoštruktúr na substrát so značkami. Prístupy sú schematicky zobrazené na obrázku č.17.



Obrázok č.17: Schematické zobrazenie prenosu nanoštruktúry na substrát so zameriavacími krížmi. Obrázok A predstavuje prenos, kedy sú nanoštruktúry so substrátom, na ktorom boli pripravené ponorené do izopropylalkoholu a vložené do ultrazvuku. Nanoštruktúry sa v ultrazvuku odlomia od substrátu, na ktorom boli pripravené a uvoľnia sa do izopropylalkoholu. Roztok obsahujúci nanoštruktúry je následne možné naniest' v podobe kvapky na substrát so zameriavacími krížmi. K schéme je priložený obrázok (SEM) takto prenesenej wolfrámdisulfidovej nanotrúbice. Obrázok B predstavuje mechanický prenos, pri ktorom je substrát s narastenými nanoštruktúrami pritlačený k substrátu so zameriavacími krížmi, a pri vhodnej sile pritlačenia sa nanoštruktúry zlomia a zostanú na substráte s krížmi. K schéme je vľavo priložený obrázok germániového nanodrátu vytvoreného na substráte (prevzaté z [13]) a vpravo priložený obrázok (SEM) germániového nanodrôtu preneseného týmto spôsobom.

Pri prenose nanoštruktúr v podobe kvapky je nutné zohľadniť, že na substráte zostávajú okrem žiadúcich nanoštruktúr aj nežiadúce zvyšky izopropylalkoholu. V prípade, že zvyšky izopropylalkoholu zostanú na povrchu nanoštruktúry, môžu tieto zvyšky spôsobiť nevodivé spojenie medzi nanoštruktúrou a následne vytvorenými kontaktmi. Prípád zvyškov obklopujúcich nanoštruktúru je uvedený na obrázku č.18A. Mechanický prenos nanoštruktúr môže spôsobiť mechanické poškodenie zameriavacích krížov v prípade použitia nevhodne veľkej prítlačnej sily. Je nutné nájsť ideálne veľkej prítlačnej sily, ktorá poškodí zameriavacie kríže len minimálne a zároveň je dostatočná pre odlomenie nanoštruktúr od substrátu, na ktorom boli pripravené. Príklad poškodeného zameriavacieho kríža je zobrazený na obrázku č.18B. Mechanický prenos je vhodnejší pre nanoštruktúry s väčším priemerom, ktoré v ultrazvuku nie je možné odlomiť od substrátu. Prenos pomocou odlomenia nanoštruktúr v ultrazvuku je vhodný pre prípad, kedy sa nanoštruktúry na substráte nachádzajú vo vysokej koncentrácii. Tento prístup umožňuje zriadenie nanoštruktúr vo väčšom množstve izopropylalkoholu, a tým je možné dosiahnuť, aby boli nanoštruktúry prenesené na substrát so zameriavacími krížmi v akejkoľvek požadovanej koncentrácii.

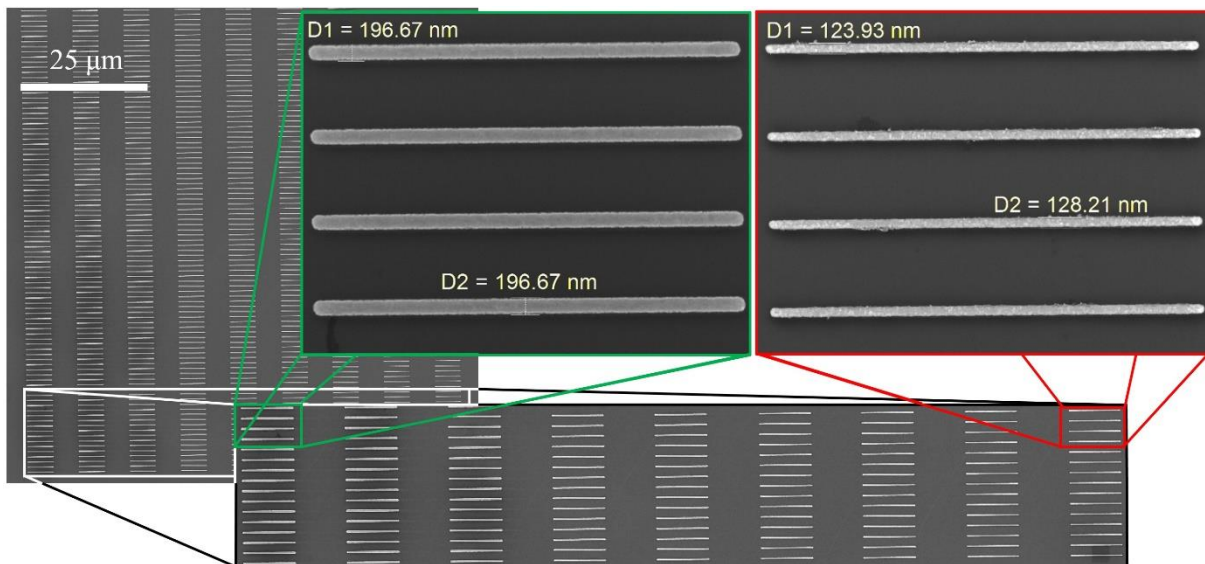


Obrázok č.18: Problémy spojené s nanášaním nanoštruktúr na substrát so zameriavacími krížmi. Obrázok A zobrazuje ZnO nanodrôt prenesený na substrát so zameriavacími krížmi metódou kvapnutím nanodrôtov rozptýlených v izopropylalkohole. Okolo nanodrôtu sú viditeľné (zvýraznené v červených elipsách) zvyšky izopropylalkoholu. Obrázok B zobrazuje mechanické poškodenie zameriavacieho kríža pri prenose nanoštruktúr metódou pritlačenia substrátov o seba.

2.6 Presnosť kontaktovania

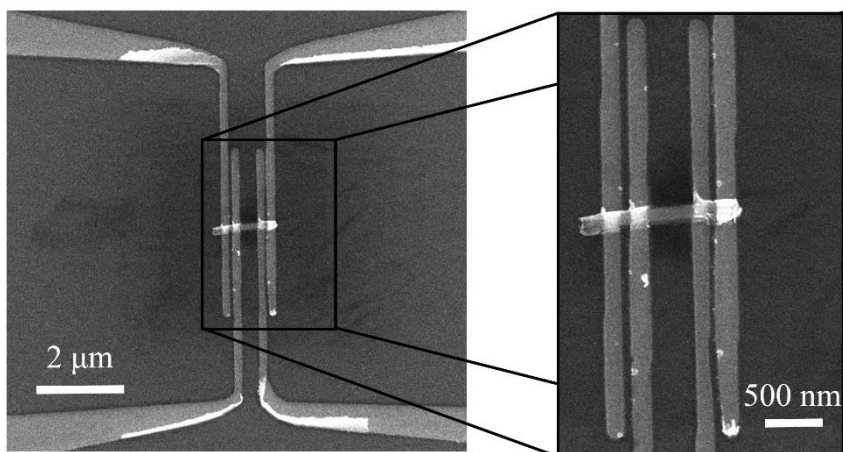
V ideálnom prípade by bolo pri elektrónovej nanolitografii možné zväzok elektrónov zaostriť do jedného bodu s teoreticky nulovými rozmermi, a tým by bolo možné vytvárať štruktúry s ľubovoľne malými rozmermi. Pri reálnej aplikácii elektrónovej nanolitografie to však nie je možné a každý prístroj zaostruje zväzok elektrónov do stopy s nenulovou veľkosťou. Elektrónová nanolitografia v praxi prebieha tak, že objekty, ktoré majú byť v reziste vytvorené sú vyskladané z plôch o rozmeroch veľkosti stopy (z angl. spot size) elektrónového zväzku. Pre presné vytváranie štruktúr podľa návrhu je nutné optimalizovať parametre, ako sú čas ožarovania jednej plochy o veľkosti stopy (z angl. dwelltime), vzdialenosť stredov plôch stopy zväzku (z angl. step size) a predovšetkým dávku (z angl. dose). Dávka znamená množstvo elektrónov, ktoré musí rezist v danom mieste prijať, aby bola táto oblasť dokonale odplavená vo vývojke.

Dávka by mala byť parametrom pre daný druh rezistu, avšak bolo zistené, že závisí na veľkosti objektov, ktoré majú byť v reziste vytvorené. Vzhľadom na rozmery germániových nanodrôtov v rádoch stoviek nanometrov a nutnosti privedenia štyroch kontaktov na takúto štruktúru, museli byť kontakty dostatočne tenké, ideálne so šírkou 100 nm a menej. Za účelom zistenia minimálnych rozmerov kontaktov, ktoré je na prístroji MIRA3 možné vytvoriť bol realizovaný takzvaný test dávok. Jeho výsledky sú uvedené na obrázku č.19.



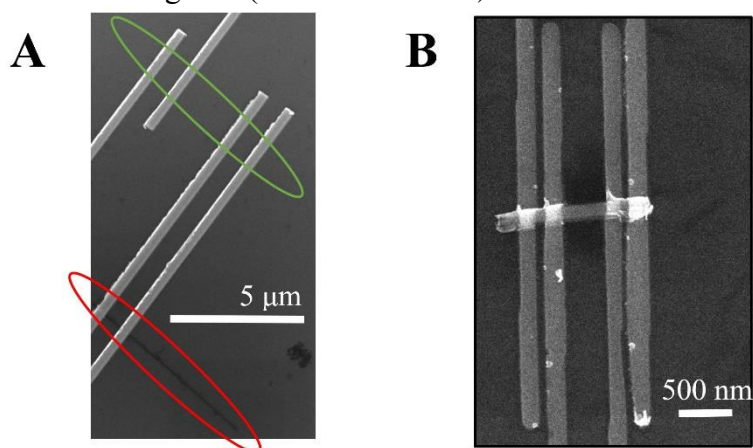
Obrázok č.19: Výsledky testu dávok (SEM). Návrh spočíval vo vytvorení poľa obdĺžnikov vytváraných pomocou rôznych dávok. Všetky obdĺžniky mali mať šírku 5 μm a hrúbka sa mala meniť od 100 nm pre obdĺžniky v ľavom stĺpci, po 20 nm v stĺpci pravom. Rozdiel šírky obdĺžnikov v jednotlivých stĺpcoch mal byť podľa návrhu 10 nm. Jednotlivé riadky boli vytvárané rôznou dávkou. Na obrázku sú v priblížení fotky pravého a ľavého stĺpca.

Z testu dávok (viď obrázok č.19) je zrejmé, že na prístroji MIRA3 nebolo možné vytvorenie kontaktov so šírkou menšou než 100 nm. Ďalším dôležitým faktorom je to, že kontakty nie je možné k sebe priblížiť na ľubovoľne malú vzdialenosť. Pri približovaní dvoch objektov k sebe sa začnú prejavovať efekty, ktoré limitujú ďalšie priblíženie. Minimálna vzdialenosť kontaktov medzi sebou ktorú bolo možné dosiahnuť, je 50 nm až 100 nm. Prípád takého priblíženia je zobrazený na obrázku č.20.



Obrázok č.20. Zobrazenie minimálnej vzdialenosti, do akej sme boli schopný umiestniť kontakty vedľa seba. Na obrázku je zobrazená nakontaktovaná wolfrámdisulfidová nanotrúbica. Nanotrúbica je nakontaktovaná štvorbodovo kontaktmi so šírkou 100 nm, ktoré sú približne 50 nm od seba pre prípad dvoch blízkych kontaktov. Vzdialenosť medzi dvomi dvojicami kontaktov je približne 400 nm.

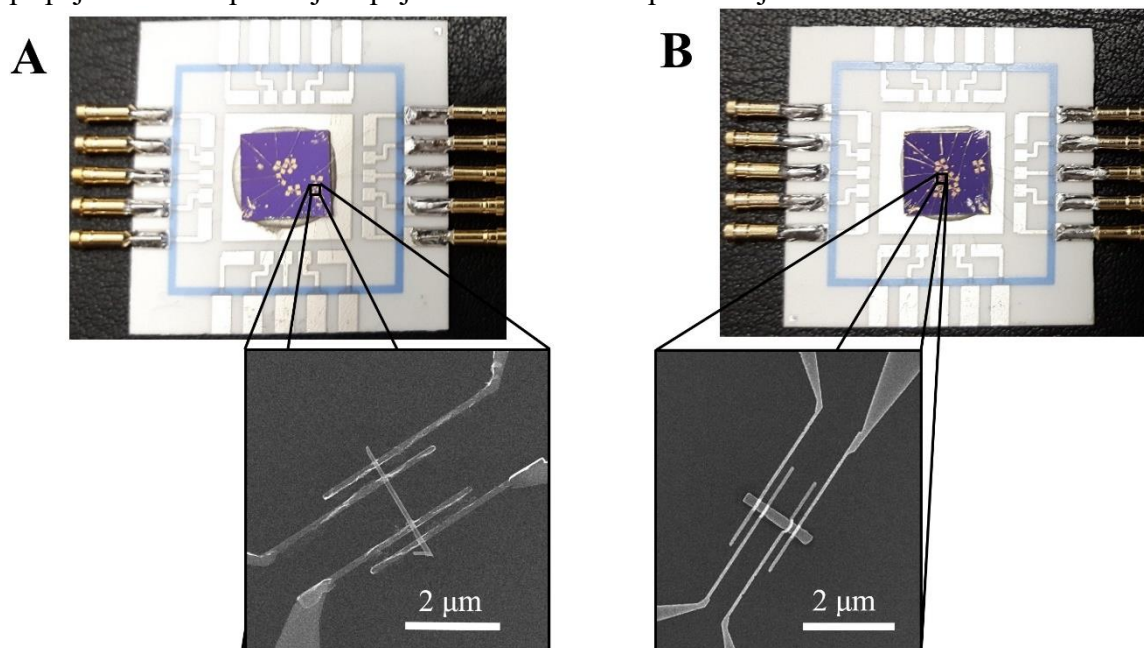
Posledným problémom kontaktovania jednorozmerných nanoštruktúr bolo zameranie ich presnej polohy na substráte voči polohám zameriavacích krížov. Držiak na vzorky v prístroji MIRA3 je síce navádzaný interferometricky, teda s veľmi vysokou presnosťou, ale pri litografii je podstatnejšie už spomínané zošitie návrhu a reálnej vzorky. Pri dokonalom zošití je možné dosiahnuť presnosť pri litografii až na desiatky nanometrov, čo bolo pre kontaktovanie germániových nanodrôtov s rozmermi v rádoch stoviek nanometrov podstatnou úlohou. Aj pri dokonalom zošití však existuje ešte jeden problém. Pri takto vysokej presnosti zohral úlohu aj nechcený posun držiaku na vzorky (z angl. drift) v prístroji MIRA3. Držiak na vzorky nezostáva na svojom mieste dokonale v kľude, ale samovoľne sa môže náhodne pohnúť pár nanometrov niektorým smerom. Optimalizáciou procesu zaznamenávania polohy nanoštruktúr a zohľadnením posunu držiaku na vzorky bolo možné na prístroji MIRA3 dosiahnuť požadovanú presnosť nanolitografie (viď obrázok č.21).



Obrázok č.21: Porovnanie presnosti zamerania nanoštruktúr voči polohe zameriavacích krížov. Na oboch obrázkoch sú zobrazené wolfrámdisulfidové nanotrúbice. Na obrázku A je zelenou elipsou vyznačená predpokladaná poloha nanotrúbice a červenou elipsou jej skutočná poloha. Obrázok B zobrazuje najpresnejšie privedené kontakty.

2.7 Príprava vzorky na meranie

Substrát s nakontaktovanými jednorozmernými nanoštruktúrami, obsahujúci hradlovú elektródu na spodnej strane, je pripravený na meranie elektrických vlastností týchto nanoštruktúr. Na tomto substráte sú vytvorené elektródy s rozmermi (300 x 300) μm , ku ktorým sú jednotlivé kontakty pripojené. Kontakty meracích prístrojov sú však príliš veľké na to, aby boli k týmto elektródam pripojené, navyše pripájaním by mohli byť tieto elektródy poškodené. Riešením bolo spojenie substrátu, na ktorom boli nanoštruktúry nakontaktované, s takzvaným expandérom, ktorý obsahuje elektródy dostatočne veľké a odolné na to, aby k nim bolo možné pripájať meracie prístroje. Spojenie substrátu a expandéru je zobrazené na obrázku č.22.



Obrázok č.22: Zobrazenie dvoch vzoriek s nakontaktovanými nanoštruktúrami nalepených na expandéroch (fotky expandérov vytvorené pomocou mobilného fotoaparátu, detaily zachytené pomocou SEM). Kontakty na nanoštruktúrach sú pripojené k strieborným elektródam na expandéroch. Obrázok A zobrazuje substrát s nakontaktovanými wolfrámdisulfidovými nanotrubicami pripevnený na expandér a obrázok B zobrazuje substrát s nakontaktovanými ZnO nanodrôťmi pripevnený na expandér.

Veľká strieborná elektróda v strede expandéru slúži na to, aby k nej mohla byť pripojená hradlová elektróda, ktorú predstavuje spodná časť substrátu. Pre spojenie expandéru a substrátu bolo použité tekuté striebro, ktoré v spojení s epoxidovým lepidlom vytvára pevné a vodivé spojenie. Elektródy na substráte, a tie na expandéri boli spojené pomocou prístroja Wire bonder TPT HB 16. Prístroj obsahuje hrot, na konci ktorého sa nachádza tenký zlatý drôt. Tento drôt je na jednom konci pripojený k elektróde na substráte a druhým koncom k elektróde na expandéri. Pripájanie k elektródam je realizované pritláčaním hrotu so zlatým drôtom na konci k elektródam za pôsobenia ultrazvuku, poprípade ešte za zvýšenej teploty.

Zlato s oxidom kremičitým nevytvára dostatočne pevnú väzbu na to, aby bolo možné elektródy prepájať vyššie uvedeným spôsobom. Zlato z elektród sa po priblížení hrotu prístroja zo substrátu odtrhne. Toto je možné vyriešiť nanosením tenkej vrstvy titánu medzi oxid kremičitý a samotnú zlatú elektródu. Z tohto dôvodu je pri kontaktovaní germániových nanodrôtov nutná dvojkroková litografia, keďže musia byť nakontaktované čistým zlatom.

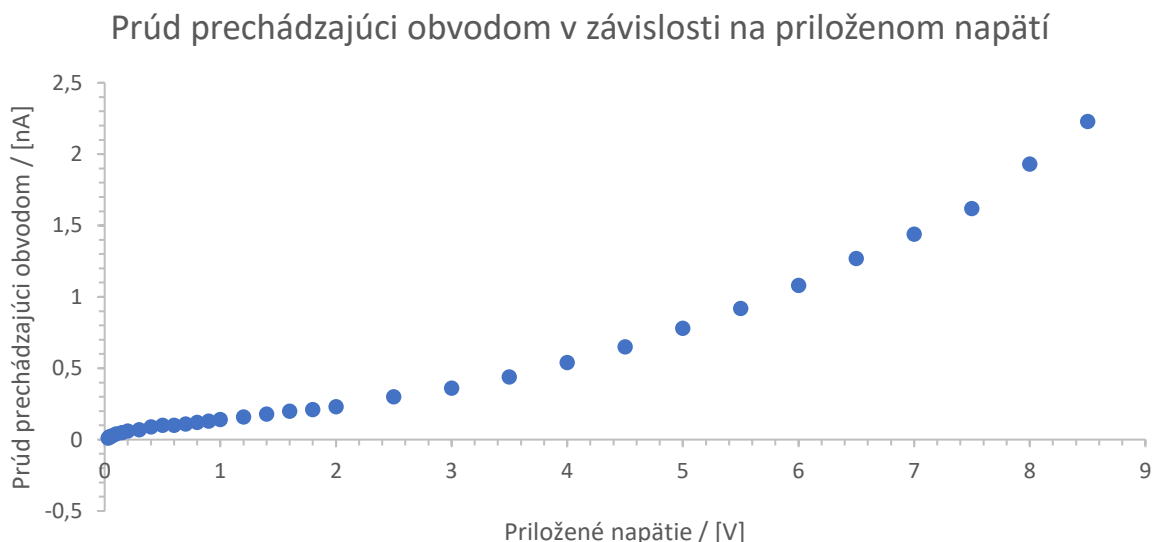
2.8 Výsledky merania

Meranie prebiehalo na dvoch vzorkách. Vzorka A obsahovala nakontaktované wolfrámdisulfidové nanotrúbice (viď obrázok č.22A) a vzorka B obsahovala nakontaktované ZnO nanodrôty (viď obrázok č.22B). Pre kontaktovanie wolfrámdisulfidových nanotrúbic bolo využité čisté zlato o hrúbke 90 nm (elektrody boli litograficky vytvorené v druhom kroku, kde bola pod zlato nanosená tenká vrstva titánu) a pre kontaktovanie ZnO nanotrúbic bolo využité zlato s hrúbkou 100 nm, pod ktorým sa nachádzala vrstva titánu s hrúbkou 10 nm.

Vzorka A obsahovala dve nanotrúbice nakontaktované štvorbodovou metódou (viď obrázok č.8A), a tri nanotrúbice nakontaktované dvojbodovou metódou (viď obrázok č.8A). Vzorka B obsahovala štyri nanodrôty nakontaktované štvorbodovou metódou.

Najprv merania prebiehali na vzorke A. Pred samotným meraním bolo overené, že hradlová elektróda je s expandérom vodivo spojená, čo zabezpečuje možnosť privádzať na túto elektródu rôzne potenciály. Nasledujúcou úlohou bolo zistiť, či sú vytvorené kontakty vodivé. Bohužiaľ bolo zistené, že väčšina vytvorených kontaktov je nevodivá. Jediná dvojica kontaktov, zo všetkých možných kombinácií v prípade štvorbodovo nakontaktovaných nanotrúbic, vykazovala zvýšenie prúdu prechádzajúceho obvodom pri priložení napätia. Jedná sa o dva vnútorné kontakty na nanotrubicu zobrazenej v priblížení na obrázku č.22A.

Následné meranie na týchto kontaktoch bolo realizované tak, že na tieto kontakty bolo privádzané napätie v rozmedzí 0 V až 8,5 V a pomocou pikoampérmetru bol meraný prúd prechádzajúci obvodom. Výsledky merania sú graficky zobrazené na obrázku č.23.



Obrázok č.23: Grafické zobrazenie výsledkov merania prúdu prechádzajúceho obvodom obsahujúcom nanotrubicu wolfrámdisulfidu v závislosti na priloženom napätí. Jediné neistoty merania, ktoré boli vzaté do úvahy, boli chyby prístrojov (pikoampérmetra a napät'ového zdroja) a bol zohľadnený šum a oscilácie hodnôt pri meraní prúdu. Tieto vplyvy sú tak malé, že chybové úsečky sú nepostrehnuteľné.

Z výsledku merania však o elektrických vlastnostiach študovaných nanotrubíc nemôžeme nič povedať. Dôvod bude vysvetlený v nasledujúcom texte.

Nasledujúcim krokom bolo meranie pri priloženom hradlovom napätí. Merania boli realizované pre hodnoty hradlového napätia +5 V, +10 V, +30 V, +50 V, -10 V a -50 V. Namerané hodnoty boli pri všetkých meraniach rovnaké (v rámci presnosti merania) a výsledky sa zhodovali s meraním pri nulovom hradlovom napätí.

Posledným krokom bolo overenie, že medzi hradlovou elektródou a kontaktmi na substráte, ktoré oddeľuje dielektrická vrstva v podobe 280 nm hrubej vrstvy oxidu kremičitého, netečie žiadny prúd. Meranie spočívalo v privedení napätia medzi elektródy na povrchu a hradlovú elektródu naspodku substrátu, a bol meraný prúd prechádzajúci týmto obvodom. Nanešťastie bolo zistené, že medzi elektródami, na ktorých bola nameraná vyššie uvedená závislosť (viď obrázok č.23) a hradlovou elektródou prechádza pri priložení napätia 1 V prúd v rádoch jednotiek mikroampérov. Tento výsledok odpovedá prípadu, kedy elektródy na povrchu a hradlová elektróda na spodku substrátu sú vodivo spojené. Z tohto dôvodu namerané hodnoty nevypovedajú o elektrických vlastnostiach meraných nanotrubíc. Pri meraní elektrických vlastností nanodrôtov na vzorke B som narazil na rovnaký problém.

Možným vysvetlením vodivého spojenia elektródy na povrchu a hradlovej elektródy naspodku substrátu je, že pri spájaní elektród na substráte a tých na expandéri som hrotom prístroja prešiel cez zlatú elektródu a aj cez vrstvu oxidu kremičitého, a zlatý drôt tak bol pripojený až na hradlovú elektródu naspodku substrátu. Aj keby hrot neprešiel celou dielektrickou vrstvou tak ju mohol oslabiť natoľko, že po priložení napätia na elektródu došlo k prerazu dielektrickej vrstvy.

Záver

Predložená bakalárska práca sa zaoberá kontaktovaním jednorozmerných nanoštruktúr a meraním ich elektrických vlastností. V teoretickej časti tejto práce som sa zaoberal rozdelením jednorozmerných nanoštruktúr a využitím jednorozmerných nanoštruktúr z polovodičových materiálov v poľom ovládaných tranzistoroch. Uviedol som fyzikálne veličiny popisujúce elektrické vlastnosti týchto nanoštruktúr. Venoval som sa možnostiam merania elektrických vlastností jednorozmerných nanoštruktúr, menovite meraniu s využitím Hallovhov javu, dvojbodovému a štvorbodovému meraniu s využitím hradlovej elektródy. V práci som taktiež podal stručné vysvetlenie princípov optickej a elektrónovej litografie s využitím rezistov. V experimentálnej časti som sa venoval predovšetkým konkrétnej realizácii vytvárania kontaktov pomocou optickej a elektrónovej litografie. Postupne bolo prediskutované vytváranie návrhov, nanášanie jednorozmerných nanoštruktúr na substrát, optimalizácia parametrov litografie, hľadanie a kontaktovanie nanoštruktúr na substráte. Záverom experimentálnej časti sú výsledky merania elektrických vlastností wolfrámdisulfidových nanotrubic a ZnO nanodrôtov.

Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce bolo vytvoriť metodológiu pre kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr. Primárnym cieľom bolo kontaktovanie germániových nanodrôtov a wolfrámdisulfidových nanotrubic. Kontaktovanie germániových nanodrôtov, sa vďaka ich rozmerom v rádoch stoviek nanometrov ukázalo ako netriviálna úloha. Preto som sa v práci venoval predovšetkým kontaktovaniu wolfrámdisulfidových nanotrubic a ZnO nanodrôtov, ktorých rozmery sa pohybovali v rádoch jednotiek mikrometrov. Druhým cieľom bolo vytvorenie postupu, ktorým by bolo možné ovládať pohyb jednorozmerných nanoštruktúr pomocou dielektroforézy. V priebehu práce sa však ukázalo, že proces kontaktovania jednorozmerných nanoštruktúr by sa splnením tohto cieľa výrazne neulahčilo a z časových dôvodov som sa sústredil len na kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr.

Pre vytváranie kontaktov bol zvolený prístup litografie. Optická litografia sa ukázala ako nedostatočne presná metóda, a zároveň nebolo možné vytvárať kontakty s dostatočne malými rozmermi. Keďže pri kontaktovaní jednorozmerných nanoštruktúr je dôležitá presnosť, bol pre kontaktovanie zvolený prístup elektrónovej nanolitografie, ktorý teoreticky umožňoval kontaktovanie nanoštruktúr s rozmermi v rádoch stoviek nanometrov. Cieľom práce bolo vytváranie štyroch kontaktov na jednu nanoštruktúru, pre možnosť následného merania elektrických vlastností týchto nanoštruktúr štvorbodovou metódou. Proces elektrónovej nanolitografie bol nakoniec dostatočne optimalizovaný na to, aby bolo možné vytváranie štyroch kontaktov na jednorozmerných nanoštruktúrach s dĺžkou 1 μm .

Vďaka dvojkrokovej litografii je možnosť kontaktovania akýchkoľvek polovodičových jednorozmerných nanoštruktúr. V prvom kroku sú vytvorené kontakty na samotných polovodičových nanoštruktúrach z kovu, ktorý zabezpečí dobrú vodivosť medzi kontaktom a nanoštruktúrou. V druhom kroku sú vytvorené elektródy zo zlata a titánu, čo umožňuje spájanie týchto elektród s elektródami pripojenými na meracie prístroje.

Meranie bolo realizované na nakontaktovaných wolfrámdisulfidových nanotrubicách a na nakontaktovaných ZnO nanodrôtoch. Z meraní však nie je možné vyvodzovať závery o elektrických vlastnostiach študovaných nanoštruktúr, pretože chybou v procese kontaktovania došlo k spojeniu kontaktov a hradlovej elektródy. Problém je možné odstrániť opatrnejšou manipuláciou pri spájaní substrátu s expandérom, prípadne využitím hrubšej dielektrickej vrstvy na povrchu substrátu.

Proces kontaktovania jednorozmerných nanoštruktúr je časovo náročný, avšak umožňuje štvorbodové kontaktovanie nanoštruktúr s minimálnou dĺžkou 1 μm a teoreticky dovoľuje dvojbodové kontaktovanie jednorozmerných nanoštruktúr s dĺžkou 600 nm a viac.

Literatúra

- [1] RAMSDEN, Jeremy. *Nanotechnology: an introduction*. William Andrew, 2016.
- [2] SCHMIDT, V.; WITTEMANN, J. V.; GOSELE, U. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical reviews*, 2010, 110.1: 361-388.
- [3] KOBLMÜLLER, G., et al. Self-induced growth of vertical free-standing InAs nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 2010, 21.36: 365602.
- [4] QU, Xue; KOMATSU, Teruyuki. Molecular capture in protein nanotubes. *ACS nano*, 2009, 4.1: 563-573.
- [5] ERMEZ, S.; GRADECAK S. Self-assisted GaAs Nanowire Growth by MOCVD. *MTL annual research report*, 2013.
- [6] ZHAI, Tianyou, et al. A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors*, 2009, 9.8: 6504-6529.
- [7] XIANG, Jie, et al. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 2006, 441.7092: 489-493.
- [8] PILLARISSETTY, Ravi. Academic and industry research progress in germanium nanodevices. *Nature*, 2011, 479.7373: 324-328.
- [9] STORM, Kristian, et al. Spatially resolved Hall effect measurement in a single semiconductor nanowire. *Nature nanotechnology*, 2012, 7.11: 718-722.
- [10] LÉONARD, François; TALIN, A. Alec. Electrical contacts to one-and two-dimensional nanomaterials. *Nature nanotechnology*, 2011, 6.12: 773-783.
- [11] SCHRICKER, April D., et al. Temperature dependence of the field effect mobility of solution-grown germanium nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110.13: 6816-6823.
- [12] ALLRESIST: Positive PMMA E-Beam Resists AR-P 630 – 670 series, 2014, [online], [Cit. 3.5.2017], dostupné z: http://www.allresist.com/wp-content/uploads/sites/2/2015/12/allresist_produkinfos_ar-p630-670_englisch.pdf
- [13] KOLÍBAL, Miroslav, et al. The synergic effect of atomic hydrogen adsorption and catalyst spreading on Ge nanowire growth orientation and kinking. *Nano Letters*, 2016, 16.8: 4880-4886.