

Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied

Ing. Jozef Vincenc Oboňa

autoreferát dizertačnej práce

***Príprava a vlastnosti tenkých vrstiev nových modifikácií uhlíka s
potenciálnou možnosťou ich využitia v kryoelektronike***

Na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor
v odbore 26-35-9 Elektrotechnológia a materiály

Bratislava

Január 2006

Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci dennej formy doktorandského štúdia na
Elektrotechnickom ústave SAV Bratislava

Predkladateľ: Ing. Jozef Vincenc Oboňa
Elektrotechnický ústav SAV
Dúbravská cesta 9
841 04 Bratislava

Školiteľ: Ing. Štefan Chromik, DrSc.

Oponenti: Prof. Ing. Rudolf Durný, DrSc.
FEI STU, Bratislava

Ing. Pavol Hrkút, CSc.
ÚI SAV, Bratislava

Mag. Dr. Martin Hulman
ARC Seibersdorf Research GmbH, Seibersdorf

Autoreferát bol rozoslaný dňa: ...12. 6. 2006.....

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa: ...5. 9. 2006 o .11,00....hod.
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia, vymenovanou
predsedom spoločnej odbornej komisie dňa ..2. 6. 2006.....
26-35-9 Elektrotechnológia a materiály špecializácia: na Elektrotechnickom ústave SAV,
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Predseda spoločnej odbornej komisie:

1. Úvod

Štvrtá a piata modifikácia uhlíka – fullerén C_{60} a uhlíkové nanotrúbice – púta pozornosť svojou vysokou symetriou molekúl. Kovalentné väzby medzi atómami uhlíka v uzavretých štruktúrach zabezpečuje týmto molekulám vysokú fyzikálnu stabilitu a špecifické chemické vlastnosti. Keďže ide o pomerne nové materiály, ich výskum a charakterizácia stále intenzívne prebieha.

Nameraním supravodivosti v systéme M_xC_{60} (M =alkalický kov a $x=3$) sa objavila nová skupina materiálov v strednotepelnej oblasti supravodivosti. Prvky M sa vyznačujú vysokou reaktivitou, čomu aj zodpovedá fakt, že dosiahnuté výsledky boli získané pri podmienkach vysokého vákua a teplotné závislosti odporu $R(T)$ boli merané in-situ. Po prerušení vákua vzorky rýchlo degradujú- vo vzorke prebiehajú nevratné chemické reakcie prvku M so vzduchom. To má za následok znemožnenie ďalších kryoelektronických, resp. elektrotechnických aplikácií. Hlavným cieľom v tejto časti práce bolo preskúmať možnosti prípravy pasivačných vrstiev a tým vytvorenia bariéry pred difúziou reagentov.

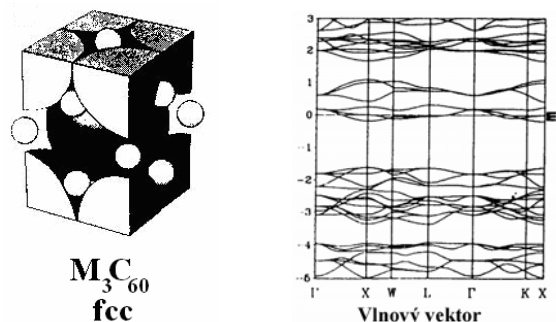
Pri širokom uplatnení C_{60} v aktívnych aplikáciách sa objavili aj aplikácie pasívne. V elektrotechnike sa využíva na prípravu rezistových masiek v technológii tvarovania štruktúr polovodičov chemickými, resp. fyzikálnymi postupmi. Našou úlohou bolo zamerať sa na využitie C_{60} , ako pasívneho prvku v kryoelektronických technológiách na tvarovanie supravodivých tenkých vrstiev.

Uhlíkové nanotrúbice disponujú zaujímavými vlastnosťami v oblasti vodivosti. V závislosti od spôsobu prípravy vznikajú štruktúry s polovodivými, vodivými, alebo zmiešanými vlastnosťami. Prenos náboja v uhlíkových nanotrubicách s kovovým charakterom vodivosti pri nízkych teplotách je sprostredkovaný cez jednorozmerný elektronový plyn. Naším cieľom bolo popísať mechanizmus vodivosti na vzorkách v podobe nanotrubicového „papiera“.

2. Súčasný stav

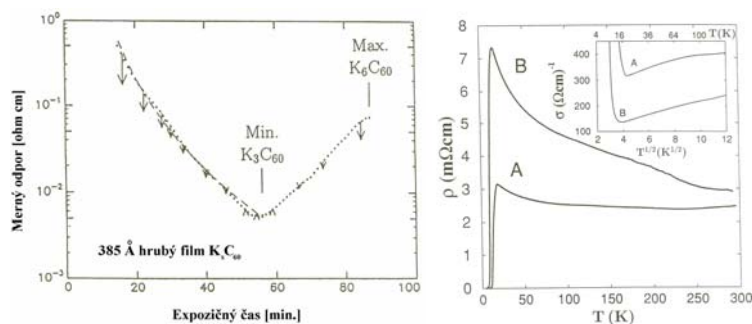
1) Fullerény sa dopujú prevažne alkalickými kovmi (AK). Tie odovzdávajú svoje valenčné elektróny zaplnenej štruktúre C_{60} a vytvárajú anión C_{60}^{n-} . Tento presunutý náboj je značne delokalizovaný. V rámci zachovania neutrality celej mriežky sú dopanty umiestnené do intersticiálnych dutín podmriežky C_{60} (interkalácia). Každý atóm uhlíka v molekule C_{60} má štyri valenčné elektróny a väzbu s tromi najbližšími atómami uhlíka. Pretože sú všetky vnútramolekulové väzby obsadené, predpokladáme, že C_{60} je van der Waalsov izolátor

(polovodič) s energetickou medzerou medzi obsadeným a neobsadeným stavom. Na to, aby sme previedli C_{60} (a tiež iné fullerény) do vodivého stavu, je potrebné dopovaním previesť posun náboja. Tak zabezpečíme posun Fermiho hladiny do vodivostného pásu Obr. 1.



Obr. 1. Elementárna plošne centrovaná kubická bunka C_{60} s atómami alkalického kovu v oktaedrických a tetraedrických dutinách. Napravo pasová štruktúra M_3C_{60} s posunutou Fermiho hladinou do vodivostného pásu.

Dosiahnutie fázy M_3C_{60} sa zabezpečí sledovaním závislosti merného odporu ρ od koncentrácie dopantu x počas dopovania AK a prerušením tohto procesu pri dosiahnutí minimálnej hodnoty ρ . V úzkom intervale okolo minima ρ vzorka vykazuje kovový charakter vodivosti. Ostatné fázy sú polovodivé. Jedine fáza M_3C_{60} po ochladení na nízke teploty prechádza do supravodivého stavu [1, 2, 3] Obr. 2.



Obr. 2. Závislosť $\rho(x)$ pre K_xC_{60} s minimom vo fáze K_3C_{60} . Vpravo a dole $R(T)$ závislosti K_3C_{60} v podobe polykrystalických filmov.

Ako už bolo spomenuté, všetky dosiahnuté výsledky boli získané v zariadeniach s vysokým vákuom a $R(T)$ charakteristiky merané in-situ. Články o úspešnom zvládnutí prípravy difúznej bariéry na týchto vzorkách, ktorá by zabezpečila ich funkčnosť po prerušení vákua doteraz publikované neboli.

2) Na tvarovanie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) vrstiev sa používajú tri hlavné technologické postupy.

➤ Leptanie roztokmi kyselín

Používajú sa predovšetkým kyseliny H_3PO_4 , HNO_3 a HCl . Typická rýchlosť leptania je väčšia ako $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ pri veľmi nízkych koncentráciách (1:40, kyselina:voda, udáva sa objemový pomer)

Výhody: týmto postupom nedochádza k znižovaniu T_{c0} materiálu.

Nevýhody: nie je vhodné pre mikrotvarovanie, pri ktorom sú požadované hladké steny leptu, vznikajú rezíduá (prednostne sa leptá Ba) a dochádza k podleptávaniu masiek.

➤ Leptanie pomocou etyléndiamín tetraacetátu (EDTA)

Výhody: Nasýtený vodný roztok reaguje s iónmi kovov. Dochádza k selektívnemu leptaniu YBCO a čistému vyleptaniu vzorov až po substrát. Je možné pripraviť $3\text{-}50 \mu\text{m}$ motívy, ktoré nevykazujú znižovanie T_{c0} a majú hladké steny.

Nevýhody: Ak počas leptania vystavíme vzorku atmosfére, dochádza k poklesu leptacej rýchlosti. Po niekoľkých takýchto cykloch sa leptanie zastavuje v dôsledku tvorby ochrannnej vrstvy.

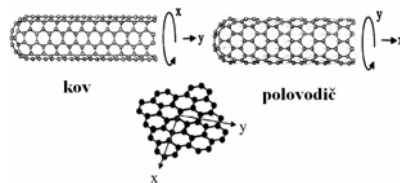
➤ Leptanie pomocou Br-etanolu [4]

Výhody: zabraňuje unikaniu kyslíka z povrchu leptanej vrstvy, udržiava sa stechiometrické zloženie na leptanom povrchu. Kvôli týmto vlastnostiam sa považuje za jedno z najlepších leptadiel pre YBCO.

Nevýhody: väčšina štandardných fotorezistov sa v Br-etanole rozpúšťa, a preto sa dajú použiť iba negatívne fotorezisty, ktoré sa však po leptaní zo vzorky ťažko odstraňujú.

Z uvedeného vyplýva, že všetky spomenuté metódy v sebe zahŕňajú aj značné obmedzenia. Po prvých testoch sme zistili, že rozpustnosť C_{60} v Br-etanole je zanedbateľná a zároveň je táto molekula stabilná pri kolíziách z časticami až do $\sim 1000 \text{ eV}$. Túto kombináciu vlastností sme sa snažili využiť v technologických postupoch tvarovania YBCO vrstiev mokrou, ako aj suchou cestou.

3) Uhlíkové nanotrubicе si môžeme predstaviť ako zrolované grafénové roviny. Výsledné elektrické vlastnosti týchto molekúl silne závisia od smeru zrolovania Obr. 3.



Obr. 3. Charakter vodivosti v závislosti od smeru zrolovania.

Kvôli silným príťažlivým silám medzi nanotrubicami je veľmi náročné odseparovať jednotlivú molekulu. Zrejme aj preto boli prvé merania elektrických vlastností uskutočnené na zväzkoch týchto molekúl, tzv. ropes [5]. Teoretické práce predpovedali a neskôr aj samotné experimenty potvrdili pri nízkych teplotách vznik Luttingerovej kvapaliny, ktorá je silne korelovaným jednorozmerným elektronovým plynom. Bola zistená exponenciálna teplotná závislosť odporu, ktorá je dôsledkom tunelovania elektrónov z kontaktov, medzi nanotrubicami, cez nečistoty a rôzne štruktúrne defekty v skelete nanotrubicе. Neskôr bol vypočítaný aj odpor pre balistickú nanotrubicu $R=h/4e^2$ [6]. Tento výsledok však nemožno priamo meraním potvrdiť, lebo pri štvorkontaktnom meraní nanotrubicе, vnútorné napäťové kontakty vytvárajú rozptylové centrá pre elektróny a tým je celé meranie ovplyvnené.

Z nanotrubic je možné vhodnými technikami pripraviť aj samonosný tzv. nanotrubicový „papier“ s rôznou hrúbkou. Našou úlohou bolo elektricky charakterizovať takúto vzorku.

3. Ciele dizertačnej práce

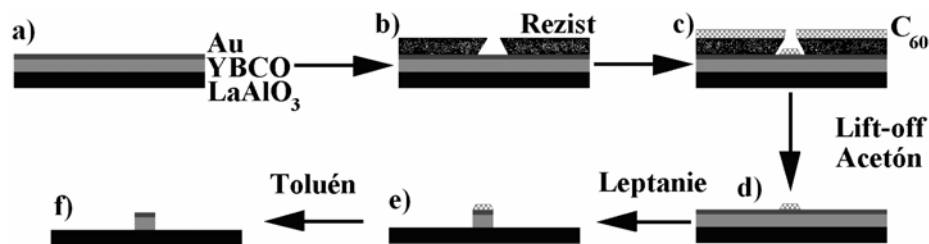
Na základe štúdia dostupnej literatúry, technologických a experimentálnych možností na EIÚ SAV sme ciele dizertačnej práce stanovili nasledovne:

1. Príprava a vlastnosti fullerénových vrstiev. Dopovaním niektorým z prvkov alkalických kovov, prípadne kovov alkalických zemín pripraviť systém A_3C_{60} . Preskúmať elektrické a štruktúrne vlastnosti A_3C_{60} tenkých vrstiev s prípadnou možnosťou ich využitia ako supravodivých vrstiev v kryoelektronike.
2. Zamerať sa na ďalšie progresívne využitie vrstiev C_{60} v kryoelektronike. Podrobiť bližšej analýze uplatnenie C_{60} tenkých vrstiev v procesoch vytvárania supravodivých štruktúr.
3. Preskúmať niektoré fyzikálne vlastnosti uhlíkových nanotrubic z hľadiska ich vodivosti.

4. Zvolené metódy spracovania

1) Substráty vybrané na nanášanie C_{60} vrstiev boli najprv naparením Ni-Cr kontaktovacích plôch usposobené na ďalšie elektrické merania. Následne bola nanosená vrstva C_{60} hrubá 50-400 nm odparovaním z lodičky vo vákuovom zariadení. V ďalšom kroku boli vzorky dopované sodíkom a draslíkom v aparátúre v horizontálnom a draslíkom vo vertikálnom usporiadaní experimentu. Vzorky boli v tomto technologickom kroku dvojkontaktne spojené so zariadením na zaznamenávanie odporu. Po ukončení dopovania sa pokusy o pasiváciu vykonávali in-situ v prípade naparovania BaF_2 , Na_3AlF_6 a Au vrstiev. V prípade použitia Ramseyovho tuku a silikónového oleja sa aparátúra naplnila He na atm. tlak a dané látky sa nanášali mechanicky. Elektrické vlastnosti týchto vzoriek sa ďalej analyzovali štvorbodovým meraním $R(T)$ závislosti v dewarovej nádobe v kvapalnom héliu. Vzorky sa kontaktovali kombináciou In a Ag pasty.

2) Schematický postup pri vytváraní štruktúr na YBCO vrstvách je naznačený na Obr. 4. YBCO c-orientované vrstvy hrúbky 180-600 nm boli pripravené buď laserovou abláciou, alebo



Obr. 4. Schematický postup pri vytváraní štruktúr na YBCO vrstvách mokrou a suchou cestou.

jednosmerným magnetronovým naprašovaním na $LaAlO_3$ (LAO) substráty. Následne bola odparovaním nanosená 50-70 nm hrubá vrstva Au (a).

V prípade mokrého leptania sa požadovaný motív vytvaroval cez negatívnu masku k požadovanej štruktúre na fotoreziste Shipley SH 1813 (b). Na vyvolaný rezist sa následne nanesla 800 nm hrubá vrstva C_{60} (c). Po lift-off kroku (d) sa vzorka leptala v Br-etanole (e). Nakoniec sa C_{60} rezistová maska odstránila rozpustením v toluéne (f).

V prípade suchého leptania sa na tvarovanie štruktúr použil elektronový rezist PMMA E2041 (DuPont) (b), do ktorého sa elektronovým lúčom zadefinovala štruktúra. Po nanosení 800 nm hrubej C_{60} vrstvy (c) sa previedol lift-off krok v acetóne (d). Vzorka sa následne leptala

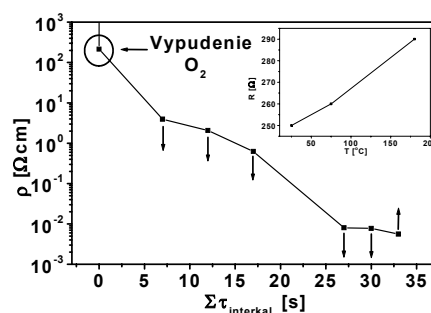
urýchlenými Ar iónmi v zariadení MIM-TLA 15 (Technics) (e). Elektrické vlastnosti vyleptaných mostíkov sme získali štvorbodovým meraním $R(T)$ a $I_c(T)$ závislosti v dewarovej nádobe v kvapalnom hélíu. Vzorky boli kontaktované na štvorbodové meranie hliníkovým drôtom o priemere 25 μm na medený plošný spoj pomocou ultrazvukového kontaktovacieho zariadenia.

3) Nanotubicový papier sme získali od Max Planck Institute for Solid State Research (Stuttgart, Nemecko). Elektrické charakteristiky sme získali štvorbodovým meraním v kvapalnom hélíu po nakontaktovaní vzoriek Ag pastou.

5. Hlavné výsledky dizertačnej práce

1)

- Dopovaním C_{60} vrstiev alkalickými kovmi pri tlaku 10^{-3} Pa sa nám podarilo dosiahnuť hodnoty merného odporu ρ vrstiev porovnateľné s publikovanými prácami (10^{-8} Pa).
- Zaznamenali sme minimum na krivke $\rho(x)$, v ktorom vzorka vykazuje kovový charakter vodivosti Obr. 5.



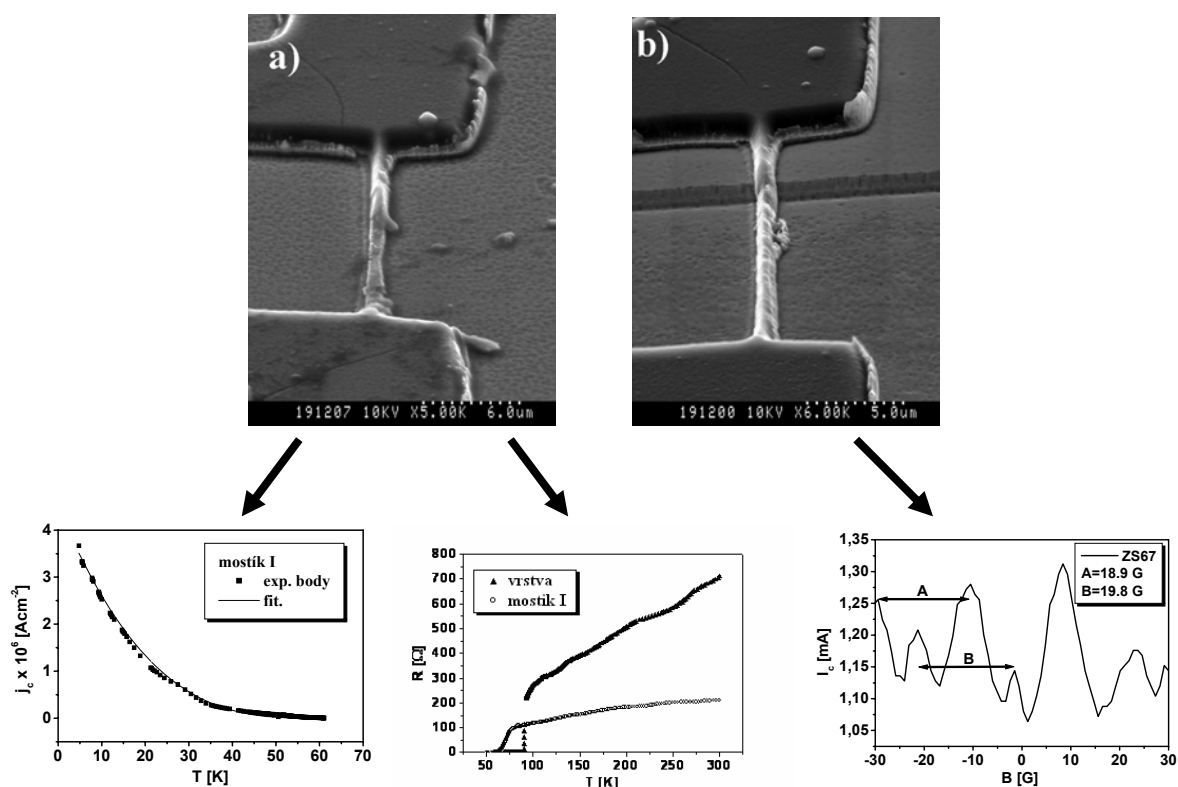
Obr. 5. Priebeh dopovania C_{60} vrstiev draslíkom s dosiahnutím bodu s najnižšou hodnotou ρ a kovovým charakterom vodivosti. Šípky smerujúce od jednotlivých bodov závislosti $\rho(\Sigma\tau_{\text{interkal.}})$ znamenajú zmenu merného odporu vzorky pri zvyšovaní teploty.

- Po vyhodnotení termodynamických údajov možných reakcií sme navrhli mechanizmus degradácie vzoriek [a4].
- Uskutočnili sme viaceré pokusy o pasiváciu K_3C_{60} vrstiev.
- V technológii prípravy a pasivácie vzoriek sme vyriešili mnohé konštrukčné problémy. Zostrojili sme aparáturu na dopovanie v horizontálnom usporiadaní a ďalšiu aparáturu prispôbili na dopovanie vo vertikálnom usporiadaní. Ďalej sme zostrojili piecku umožňujúcu

vyhrievať vzorky na požadované teploty a v následnom kroku vytvárať pasivačné vrstvy naparováním príslušných látok na rotujúcu vzorku.

2)

- Podarilo sa nám vyriešiť tvarovanie YBCO vrstiev Br-etanolom bez následných problémov s pracným odstraňovaním negatívnych fotorezistov. Poslúžila nám na to C_{60} vrstva vytvarovaná pomocou elektronového rezistu PMMA a lift-off techniky do podoby pozitívnej rezistovej masky [a8]+[a7].
- Pomocou optimalizácie času expozície PMMA rezistu sme odladili sklon bočných stien C_{60} masky pre leptanie Ar iónmi. Vďaka tomu sa nám podarilo vytvárať na YBCO vrstvách hrubých až 600 nm mostíkové štruktúry so šírkou 0,6 μm (patent pripravený na podanie + [a7]). Na vrstvách YBCO s hrúbkou 180 nm sme na schodíku pripravili slabý spoj.



Obr. 6. Mostíkové štruktúry tvarované iónovým leptaním na YBCO vrstvách pomocou C_{60} rezistovej masky. Štruktúra planárna (a) a štruktúra pripravená na schodíku (b) s príslušnými elektrickými charakteristikami.

3)

- Elektricky sme charakterizovali „papier“ hrubý $\sim 30 \mu\text{m}$ vyrobený z uhlíkových nanotrubic pripravených rôznymi postupmi. Potvrdili sme tunelový charakter prenosu náboja a určili sme koeficienty α závislosti $\sigma(T^\alpha)$.

6. Závěry pre prax a ďalší rozvoj vednej disciplíny

Aplikačný potenciál M_3C_{60} za predpokladu stabilných tenkých supravodivých filmov je veľký. C_{60} vrstvy sa dajú dobre tvarovať, pri výbere vhodného substrátu sú nanosené vrstvy relatívne mechanicky odolné a aj samotná molekula C_{60} disponuje značnou fyzikálnou a chemickou odolnosťou. Celá technológia je však obmedzená vysokou reaktivitou dopantov so vzduchom. Pokiaľ sa nevyrieši príprava vhodnej pasivačnej vrstvy, ktorá zabráni prieniku O_2 a vzdušnej vlhkosti k fáze M_3C_{60} , je možnosť ďalších aplikácií v kryoelektronike iluzórna.

V rámci dizertačnej práce bola zvládnutá technológia tvarovania YBCO supravodivých vrstiev pomocou C_{60} rezistovej masky. Význam pre prax vidíme hlavne v dvoch bodoch. Po prvé, pri leptaní Ar iónmi sa dajú dobre tvarovať vrstvy YBCO až do hrúbky 600 nm. Tu sa ukazujú možnosti využitia fullerénových masiek aj pre širšiu oblasť (mikroelektronika) a rysuje sa perspektíva ich využitia pri tvarovaní nanoštruktúr. Odladením technológie prípravy masky C_{60} s takmer kolmými bočnými stenami voči substrátu sme zatiaľ pripravili mostíkové štruktúry široké $0.6 \mu\text{m}$ s dostatočnými elektrickými parametrami. Ďalším krokom, ktorý v čase odovzdania dizertačnej práce nebol dostatočne overený je príprava SQUID-ov na YBCO vrstvách s použitím C_{60} rezistovej masky.

Po druhé, pri leptaní mokrou cestou sa môže použiť Br-etanol, ako najlepšie známe leptadlo, bez následných problémov s pracným a neúčinným odstraňovaním doteraz používaných negatívnych fotorezistov.

Elektrická charakterizácia uhlíkových nanotrubic má veľký význam pre ich využitie v (kryo)elektronike. V súčasnosti je dobre zvládnutá príprava field effect tranzistorov (FET), hrotov pre AFM, displayov a iné. Výroba integrovaných obvodov pomocou jednej nanotrubicice je v štádiu riešenia.

7. Literatúra

- [1] G. P. Kochanski, A. F. Hebard, R. C. Haddon, and A. T. Fiory. *Science*, **255**, 184 (1992).
- [2] X. -D. Xiang, J. G. Hou, G. Briceño, W. A. Vareka, R. Mostovoy, A. Zettl, V. H. Crespi, M. L. Cohen. *Science*, **256**, 1190 (1992).

- [3] Z. H. Wang, A. W. P. Fung, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, K. A. Wang, P. Zhou, and P. C. Eklund. *Phys. Rev. B*, **47**, 15354 (1993).
- [4] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klaassen, R. Elberse, J. H. Rector, and R. Griessen. *Phys. Rev. B*, **62**, 1338 (2000).
- [5] M. Bockrath, C. H. Cobden. *Science*, **275**, 1922 (1997).
- [6] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, H. Dai, R. B. Laughlin, L. Liu, C. S. Jayanthi, and S. Y. Wu. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 106801-1 (2001).

8. Zoznam prác dizertanta k skúmanej problematike

[a1] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Gaži, Š. Chromik, Š. Beňačka, V. Skákalová, S. Roth: Jednosmerné a vysokofrekvenčné elektrické merania tenkých vrstiev tvorených jednostennými uhlíkovými nanotrubicami, Smolenice, 25-28 august 2003, Zbormík príspevkov 13. Konferencie Slovenských Fyzikov, str. 159.

[a2] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Chromik, D. Machajdík, M. Kadlečíková: Synthesis and electrical properties of thin films of fullerites on the various substrates, Praha, 13. – 17. september 2004, Konferencia Solid State Chemistry, Poster.

[a3] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Chromik, D. Machajdík, I. Kostič, M. Kadlečíková: Synthesis and electrical properties of thin films of fullerites on the various substrates, Smolenice, 10. november 2004, Konferencia Solid State Surfaces and Interfaces, Poster.

[a4] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Chromik, D. Machajdík, I. Kostič, M. Kadlečíková: Synthesis and electrical properties of thin films of fullerites on the various substrates, *Acta Physica Slovaca* **55**, 411 (2005).

[a5] **Posudok bakalárskej práce** Lenky Michalíkovej: Možné zdravotné ohrozenie pri syntéze, depozícii a manipulácii s nanočasticami a nanorúrkovými materiálmi.

[a6] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Chromik, M. Španková, V. Štrbík and I. Kostič: The new technique of submicrometer patterns preparation on the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting thin films, Bratislava, 16-19 september 2005, Workshop of Weak Superconductivity, Poster.

[a7] **J. Vincenc Oboňa**, Š. Chromik, M. Španková, Zs. Ószi, V. Štrbík and I. Kostič: C_{60} films as etching masks for creation of micrometer and submicrometer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ structures. Akceptovaný na publikáciu vo *Physica C*.

[a8] Podaná patentová prihláška 15.12.2005 pod číslom PP-51012005.

Summary

The thesis includes three individual parts, which are focused on the preparation and electrical measurements of intercalated fullerene C_{60} thin films as well as technological applications of the C_{60} film and some properties of single wall carbon nanotube (SWNT) bucky-paper.

The first articles about the superconductivity of the M_3C_{60} were published in 1991 and were concerned with the preparation and measurement of electrical and structural properties of the M_xC_{60} during the doping by alkali metals in the vacuum of 10^{-8} Pa. The aim of our work was

to prepare a system K_3C_{60} and study these layers after breaking of vacuum with a potential possibility to measure superconducting properties. We investigated the electrical properties of the K_3C_{60} films and suggested possible chemical reactions for the degradation processes in the ambient–atmosphere. Our attempts to passivate the M_3C_{60} system to be resistive against atmosphere was unsuccessful. This indicates, together with the absence of the articles about the preparation of efficient passivation films to avoid a degradation at atmosphere, that the M_3C_{60} films are not applicable in cryoelectronics at present.

In the second part we developed a C_{60} mask for the wet chemical (WCE) and ion beam etching (IBE) of the YBCO superconducting layers. In the case of the WCE the C_{60} resist mask allow us to prepare a pattern by using the best etchant for the YBCO Br/ethanol and the problem with the removal of the negative resist mask do not occur. In the case of IBE we have prepared 0.6 μm wide bridges with a good side-wall definition and with sufficient electrical characteristics.

In the last years the role of the carbon nanotubes in the field of electrotechnics has been arised. We have focused on the measurements of the electrical characteristics of SWNT bucky-paper. The exponential $\sigma(T^\alpha)$ behaviour of the samples was confirmed and the values of the α are in the range 0.11-0.32 in the dependence of the parameters of the nanotube preparation.