

Национальный исследовательский центр  
"Курчатовский институт"  
Центр фундаментальных исследований

На правах рукописи

Степанов Антон Сергеевич

Исследование электронного транспорта в планарных наноструктурах  
молекулярного масштаба

01.04.04 – физическая электроника

01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.ф.-м.н. Снигирев О.В.

к.ф.-м.н. Солдатов Е.С.

Москва – 2014

# Содержание

<b>Введение и постановка задачи</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Обзор методик создания металлических нанoeлектро- дов для молекулярных наносистем</b>	<b>14</b>
1.1 Методика механического разрыва нанопровода	16
1.2 Литографические методики формирования нанопроводов	18
1.3 Электрохимическая методика создания нанопроводов	20
1.4 Методика создания нанопроводов путем термического допыления	22
1.5. Методика электромиграции металлических нанопроводов	23
<b>Глава 2. Создание многослойной интегрированной системы нанопроводов для исследования электронного транспорта в молекулярных наносистемах</b>	<b>25</b>
2.1 Формирование системы металлических нанoeлектро- дов на образце	25
2.2. Создание многослойных систем электродов для управления электронным транспортом в наносистемах	37
<b>Глава 3. Изготовление нанозазоров с использованием эффекта электромиграции</b>	<b>60</b>
3.1 Геометрия золотых нанопроводов для электромиграции	67
3.2 Особенности проведения и алгоритм электромиграции	75
3.3 Саморазрыв нанопроводов в ходе электромиграции	80
<b>Глава 4. Формирование молекулярной части наносистем</b>	<b>88</b>
4.1 Получение атомарно гладких поверхностей золотых пленок	90
4.2 Встраивание наночастиц в нанозазоры	98

<b>Глава 5. Транспорт электронов в структурах молекулярного масштаба</b>	<b>109</b>
5.1 Экспериментальная установка для измерения электронного транспорта в наносистемах	109
5.2 Электрические характеристики нанозазоров в нанопроводах с размерами менее 5 нм	111
5.3 Электрические характеристики нанозазоров в нанопроводах с размерами более 5 нм	113
5.4 Транспорт электронов через туннельные наносистемы на основе наночастиц	115
<b>Заключение</b>	<b>120</b>
<b>Благодарности</b>	<b>124</b>
<b>Список публикаций автора</b>	<b>125</b>
<b>Литература</b>	<b>126</b>

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Идея о том, что молекулы и квантовые точки могут проводить электрический ток, была высказана достаточно давно. Однако именно сейчас эта возможность становится особенно актуальной. Молекулы, молекулярные соединения и наночастицы обладают фактически неисчерпаемым разнообразием электрических, оптических, магнитных свойств и характеристик. Это дает возможность рассматривать их как перспективных кандидатов на создание электронных элементов - выпрямителей, диэлектриков, транзисторов и ячеек памяти следующего поколения [1, 2]. Предельно малые размеры (до 1 нм и меньше) молекулярных соединений, одиночных молекул или малых наночастиц позволяют говорить о возможном получении сверхплотной упаковки таких элементов на поверхности ( $10^{12}$  -  $10^{13}$  на  $\text{см}^2$ ). Исследование свойств молекул (или ее аналогов в виде наночастиц) на основе химических реакций дало довольно много для понимания их свойств и характеристик молекул, но задумываться об их практическом применении в электронных устройствах нельзя без возможности прямого исследования электронного транспорта через одиночные молекулы и молекулярные соединения. Чем ближе такие прямые исследования будут к традиционным методам изучения полупроводниковых материалов, тем легче в будущем молекулы найдут практическое применение в реальных цифровых устройствах.

Сейчас поиск и исследование молекулярных соединений перестают быть уделом научного сообщества. Большие полупроводниковые компании активно ищут новые подходы к созданию новой элементной базы. На данный момент при производстве заказных микросхем используются технологические нормы 22 нм [3]. Дальнейшие увеличения плотности элементов и тактовой частоты микросхем невозможны без уменьшения технологических норм. Крупнейшие компании планируют переход на производственную норму 14 нм в ближайшем будущем [4 - 6]. При размерах

менее 14 нм все отчетливее становится понятна непригодность традиционных подходов к созданию полупроводниковых устройств. На столь малых масштабах начинает существенно проявляться влияние примесей в полупроводниковых материалах, падает качество изолирующих слоев, возникают сложности в процессе литографии и совмещения разных слоев масок между собой.

При проектировании элементов с размерами менее 10 нм открывается возможность использования новых физико-технических подходов к создаваемым устройствам. В том числе становится возможным использование одиночных молекулярных кластеров в качестве рабочих элементов. В последнее время стали появляться работы по конструированию электронных устройств на наноуровне, в частности, путем размещения с помощью иглы атомно-силового микроскопа одиночных протеиновых белков (10 нм) между металлическими электродами [7]. Более того, недавно с помощью сканирующего туннельного микроскопа и водородной литографии в зазор между электродами, образующими исток-сток транзистора, был помещен одиночный атом фосфора и исследован транспорт электронов через него [8]. Однако эти способы очень экзотичны и трудно проецируются на производственные технологии.

Более перспективным направлением может стать использование эффекта коррелированного туннелирования [9] электронов в туннельных наноструктурах. Как показано в настоящей диссертации, это направление совместимо с современными технологиями создания комплементарных структур металл-оксид-полупроводник (КМОП) и может стать основным для создания электронных устройств нового поколения. Устройства на основе данного эффекта, так называемые одноэлектронные транзисторы, имеют малый размер (единицы и десятки нм), сравнимый с размером больших молекул или малых наночастиц, и беспрецедентно низкий уровень выделяемого тепла (нВт). Таким образом, крайне актуальными являются

задачи создания планарных туннельных наноструктур молекулярного (нанометрового) масштаба и исследования их электрических характеристик.

Основным элементом электронных схем являются транзисторы. Поэтому создание лабораторного макета планарного транзистора, в котором используется эффект коррелированного туннелирования электронов, очень актуально. Такой транзистор может стать одним из основных элементов пост-КМОП технологии.

Первый 3х-мерный прототип такого одноэлектронного транзистора был реализован с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [10]. В эксперименте транзистор представлял собой молекулу таллиевого производного карборанового кластера  $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$ , слабо связанную туннельными переходами с проводящей подложкой с одной стороны и иглой микроскопа с другой. Затвором для данного транзистора служил металлический электрод, находящийся близко к используемой в качестве «острова» транзистора молекуле. В таком 3х-мерном лабораторном макете транзистора удалось наблюдать коррелированный транспорт одиночных электронов через молекулу-остров с регистрацией характеристик управления при комнатной температуре, предельно высокой для эффекта коррелированного туннелирования электронов.

Понятно, что построение каких-либо устройств [11, 12] на базе такого транзистора возможно только при его планарной реализации.

Основными элементами одноэлектронного транзистора являются центральный остров (наночастица или молекула) и туннельные переходы к подводющим металлическим электродам истока и стока. Размер наночастицы или молекулы, как центрального острова, по сути, влияет на размер всей структуры в целом и, самое главное, определяет максимальную температуру, при которой устройство еще сохраняет свою работоспособность в режиме коррелированного (одноэлектронного) туннелирования [9]. Эффект коррелированного туннелирования может быть разрушен под влиянием флуктуаций (как термических, так и квантовых), поэтому для его наблюдения

необходимо, чтобы эти флуктуации были малы по сравнению с зарядовой энергией перехода [9]:

$$1) \frac{e^2}{2C} \gg kT \quad (1.1)$$

$$2) R_T \gg R_q = \frac{h}{e^2} = 25.8 \text{ КОм} \quad (1.2)$$

Данные требования накладывают жесткие ограничения на размеры одноэлектронного транзистора: для комнатной температуры  $T = 300 \text{ К}$ , соответствующая емкость составляет  $C = 10^{-18} - 10^{-19} \text{ Ф}$  (для сравнения емкость плоского конденсатора с обкладками  $100 \text{ нм} \times 100 \text{ нм}$ , находящихся на расстоянии  $10 \text{ нм}$  составляет  $10^{-17} \text{ Ф}$ ), что приводит к необходимости использовать центральный остров транзистора размером  $1 - 3 \text{ нм}$ . При выполнении этих условий одноэлектронный режим работы такого транзистора будет наблюдаться при комнатной температуре. Именно при этом условии одноэлектронный транзистор, выполненный по планарной технологии, будет иметь практическую ценность и возможность применения в различных устройствах нанoeлектроники. Указанный выше размер острова ( $3 \text{ нм}$ ) приводит на первом этапе к задачам создания и исследования транспорта электронов в наноструктуре электрод – молекула (или наночастица) – электрод.

В лабораторных условиях к настоящему времени не существует единого подхода к построению таких структур. Можно упомянуть некоторые наиболее часто встречающиеся методы изготовления элементов планарного транзистора размером в несколько нанометров: метод сужения зазора между электродами напылением дополнительного слоя металла [13, 14], метод электрохимического зарощивания [15, 16] и метод электромиграции золотой пленки [17, 18]. Однако все перечисленные методы не имеют достаточной надежности (низкий процент выхода годных образцов) и зачастую непригодны для создания на их основе наноструктур. Таким образом, становится понятна актуальность задачи построения и исследования

транспорта электронов в структурах молекулярного (нанометрового) масштаба.

**Целью работы** являлись поиск и разработка практических методов создания наноструктур на основе одиночных молекул (наночастиц) и исследование особенностей электронного транспорта в наноструктурах молекулярного масштаба.

Для достижения этой цели в диссертации решались следующие **задачи:**

1. Поиск и разработка лабораторной технологии создания тонкопленочной многослойной структуры надежно изолированных друг от друга нанопроводов (с ширинами менее 100 нм), пригодных для создания электродов нанотранзистора.

2. Создание установки (стенда), позволяющей проводить электромиграцию атомов в нанопроводах и обладающей способностью быстро отслеживать изменение состояния нанопроводов для обеспечения контроля над процессом их разрыва. Установка должна обладать возможностью измерений электрических характеристик туннельных наноструктур и иметь для этого достаточно большое входное сопротивление (более 10 ГОм).

3. Исследование процесса разрыва тонких металлических пленок методом электромиграции с целью создания лабораторной технологии контролируемого разрыва тонкопленочных нанопроводов и получения в них предельно малых (5 - 6 нм) нанозазоров, пригодных для размещения одиночных молекул или наночастиц с размерами 2 - 3 нм.

4. Определение внешних условий и параметров контролируемого разрыва нанопровода и получения нанозазора для обеспечения статистической достоверности результатов эксперимента и возможности дальнейшего использования таких нанозазоров при построении наносистем молекулярного масштаба.

5. Исследование свойств поверхности тонких металлических пленок и исследование способов закрепления малых (менее 5 нм) наночастиц на поверхности таких пленок. Разработка экспериментальной методики размещения одиночных молекул или малых наночастиц в получаемых нанозазорах.

6. Исследование электронного транспорта при комнатной температуре через наноструктуры на основе одиночных молекул/наночастиц и выявление его особенностей.

**Объектами исследования** в работе являлись наноструктуры молекулярного масштаба (единицы нанометров), включающие в себя планарную многослойную систему нанoeлектродов и золотые наночастицы.

**Методики изготовления и исследования.** Основными методами создания планарных пленочных наноструктур в работе являлись: технология термического напыления металлических нанопленок, технология распыления материалов при помощи сфокусированного электронного пучка, технология магнетронного распыления материалов. Для создания интегрированной системы нанoeлектродов применялась ультрафиолетовая [УФ] (290 нм) фотолитография с использованием полимерных масок (1 и 2 слоя). Формирование рисунка мелких деталей маски наноструктуры проводилось при помощи электронно-лучевой литографии (характерный размер элементов менее 100 нм).

Основными методами морфологических исследований было изучение полученных наноструктур с помощью электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии. Исследование транспорта электронов через полученные сверхвысокоомные (более 10 ГОм) наноструктуры проводилось при помощи созданной установки (с разрешением по току менее 100 фА).

Для анализа результатов использовались методики численного расчета электрических характеристик туннельных структур с различными параметрами.

**Научная новизна** исследования определяется тем, что в работе впервые было продемонстрировано следующее:

1. Разработана новая лабораторная технология изготовления интегрированной трехэлектродной системы, состоящей из узких (50 нм) и тонких (15 нм) электродов исток-сток с расстоянием менее 5 нм между ними, изолированных от электрода управления диэлектрическим слоем толщиной менее 10 нм.

2. Спроектирована и создана автоматизированная установка, позволяющая проводить процесс электромиграции контролируемым образом, а также проводить измерения образцов с сопротивлениями более 10 ГОм.

3. Предложен и реализован алгоритм контролируемого проведения процесса электромиграции золотых нанопроводов, пригодный для изготовления статистически значимых количеств (~100 единиц) образцов с производительностью 1 образец/час.

4. Определен диапазон оптимальных параметров для стабильного получения нанозазоров с размером менее 5 нм в тонких нанопроводах с выходом годных образцов более 75 %.

5. Предложена и разработана методика размещения и закрепления малых (2 - 3 нм) наночастиц золота в нанозазорах.

6. Совместное применение всех упомянутых выше методик позволило получить лабораторные макеты планарных нанотранзисторов на основе одиночных наночастиц золота диаметром около 3 нм, помещенных в нанозазоры сток-исток размером менее 5 нм.

7. Продемонстрирован одноэлектронный транспорт электронов в изготовленных макетах планарных нанотранзисторов (наноструктурах

нанoeлектрод-золотая наночастица-нанoeлектрод (размер наночастицы 2 - 3 нм)) при комнатной температуре.

**Практическая значимость** результатов исследования заключается в том, что предложен способ создания многослойных планарных нанoeлектродов, образующих исток, сток и затвор одноэлектронного транзистора, допускающих размещение наночастицы или молекулы размером 2-3 нм в зазоре менее 5 нм между истоком и стоком транзистора.

Созданные наноструктуры позволяют исследовать управляемый электронный транспорт через малые наночастицы и даже через одиночные молекулы. Предложенный способ пригоден для создания прототипов цифровых и аналоговых устройств нового поколения. Использование современных методов электронной литографии высокого разрешения и стандартных для электронной промышленности методик изготовления наноструктур дает возможность промышленного изготовления подобных элементов нанoeлектроники.

Разработанный алгоритм проведения электромиграции для получения зазора между электродами истока и стока транзистора является полностью автоматизированным и позволяет получать большой выход годных образцов (более 75%), что также немаловажно для практического применения. Разработанная методика осаждения наночастиц с диаметром 2-3 нм в зазор между истоком и стоком открывает новые возможности для построения на их основе различных устройств: планарных одноэлектронных схем, чувствительных биосенсоров и блоков памяти сверхвысокой емкости.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Созданная лабораторная методика позволяет получать и изучать наноструктуры на основе одиночных молекул/наночастиц предельно малых размеров (2-3 нм).

2. Изготовленные многослойные системы планарных металлических нанoeлектродов, изолированных друг от друга, с нанозазорами сток-исток менее 5 нм пригодны для создания одноэлектронного транзистора.

3. Разработанная методика размещения и закрепления малых наночастиц золота (2-3 нм) в нанозазоре между электродами позволяет получать лабораторные макеты одноэлектронных транзисторов.

4. Разработанная экспериментальная установка и методика измерений пригодна для исследования электронного транспорта через наночастицы и молекулы и позволяет измерять электрические характеристики созданных устройств с высокой чувствительностью (входное сопротивление 100 ГОм, время реакции менее 20 мкс, контроль тока на уровне 100 фА).

5. Разработанный алгоритм и подобранные параметры проведения управляемого процесса разрыва тонкопленочного нанопровода для получения в нем нанозазора (менее 5 нм) с выходом годных образцов более 75% пригодны для формирования одноэлектронного транзистора.

6. Измеренные характеристики транспорта электронов через изготовленные наноструктуры на основе одиночных наночастиц демонстрируют одноэлектронный транспорт при комнатной температуре 300 К.

**Достоверность полученных результатов** в работе обеспечена совпадением экспериментально измеренных электрических характеристик с теоретически предсказанными значениями и зависимостями, а также совпадением с экспериментальными и теоретическими данными, известными из литературы.

#### **Личный вклад автора**

В диссертации приведены результаты, полученные непосредственно автором или при его активном участии. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментов,

проектировании и создании экспериментальной установки, обработке и анализе результатов, подготовке статей и докладов на конференциях.

**Апробация работы** Результаты работы были доложены на XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007», международной конференции «Микро и Нано электроника 2007», международной конференции «Микро и Нано электроника 2009», международной конференции «Сверхпроводимость и магнетизм 2010», международной конференции «Микро и Нано электроника 2012», XIV Всероссийской научной школе-семинаре «Физика и применение микроволн» («Волны-2013»).

Результаты диссертационной работы представлены в 9 публикациях, включая 3 статьи в рецензируемых журналах, 3 публикации в рецензируемых трудах конференций, тезисы докладов на 3 международных конференциях.

Исследование имеет следующие **структуру и объем**. Диссертация содержит введение, пять глав, заключение, список опубликованных работ автора и список использованной литературы. Текст диссертации изложен на 137 страницах, включающих 50 рисунков. Библиография включает 109 наименований.

## **Глава 1. Обзор методик создания металлических нанозлектродов для молекулярных наносистем**

Построение наносистемы молекулярных масштабов, даже с применением передовых нанотехнологий, остается достаточно трудной технической задачей. Как правило, построение молекулярной системы разбивается на два независимых этапа: построение интерфейса к рабочему объекту (молекуле, квантовой точке или наночастице) и подбор, размещение и закрепление рабочего объекта к внешнему интерфейсу. Под интерфейсом здесь и далее понимается создание металлических подводящих электродов от макроскопических контактных площадок к объектам молекулярного масштаба (наночастицам, молекулам, квантовым точкам).

Первые работы по исследованию наноструктур предполагали использование в качестве элемента наноструктуры иглы сканирующего туннельного СТМ [19 - 21] или атомно-силового микроскопа АСМ [22]. Данный подход для исследования молекулярных объектов остается популярным и на сегодняшний день [23 - 26]. Идея заключается в нанесении на проводящую подложку (или металлический электрод) молекулярных кластеров или наночастиц и последующем поиске и исследовании одиночных объектов путем снятия вольтамперных характеристик. Основным недостатком такого метода является температурный дрейф острия иглы микроскопа относительно подложки и, как следствие, сложность фиксации параметров воздействия на рабочие объекты при их исследовании. Отдельной проблемой при применении данного метода стоит формирование электрода управления для более полного исследования особенностей транспорта электронов. Как правило, для этого на подложке рядом с местом исследования приходится формировать дополнительный электрод [10]. Некоторое развитие данного метода связано с использованием самосборки химических соединений на поверхности или игле микроскопа [27,28]. Это позволяет добиваться большей однородности в создаваемых и исследуемых

структурах, однако, по-прежнему, применение такого метода требует использования в конечной наноструктуре иглы микроскопа, что значительно ограничивает дальнейшее применение изготавливаемых наноструктур.

Развитием подхода с использованием иглы СТМ для создания и исследования наноструктур можно считать создание планарных наноструктур с вертикальными переходами [29 - 32]. Идея подхода заключается в относительной простоте создания тонких (десятки нм) металлических и диэлектрических пленок (с использованием методов стандартной литографии), а также возможности применения химической самосборки веществ на поверхности. Малый вертикальный размер может соотноситься с размером исследуемого объекта, и в таком случае метод формирования вертикального интерфейса оказывается достаточно эффективным способом создания одиночных наноэлементов или наносистем.

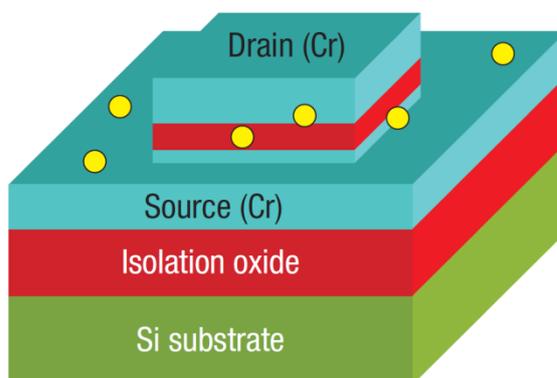


Рис. 1. Схематический рисунок вертикальной наноструктуры. Чередование слоев металла (Cr) и диэлектрика создает интерфейс к маленьким наночастицам золота [32]

В работе [32] предложен следующий способ формирования вертикального интерфейса к рабочим объектам (рисунок 1). На диэлектрической подложке с помощью термического напыления и последующего плазмохимического осаждения наносятся поочередно слой хрома и тонкий слой диэлектрика 10 нм. Затем с использованием

стандартных техник термическим напылением наносится еще один слой хрома заданной геометрии (формы электрода). После этого применяется реактивно-ионное травление [33], и рисунок электрода переносится в нижний слой хрома. Применение анизотропного режима травления позволяет оставить между двумя слоями хрома диэлектрическую прослойку всего 10 нм высотой. Таким образом, формируется вертикальный интерфейс к рабочему объекту наносистемы.

К слабым сторонам такого подхода следует отнести сложность размещения и закрепления рабочего объекта в вертикальной структуре. Как следствие этого, гораздо более перспективными для дальнейшего применения могут являться наноструктуры, выполненные по планарной технологии. Ниже представлены основные способы создания планарных нанoelectродов как интерфейса к объектам молекулярного масштаба (наночастицам, молекулам, квантовым точкам) в наносистемах.

### **1.1 Методика механического разрыва нанопровода**

Первым предложенным методом создания планарных электродов был механический разрыв металлического провода [34 - 37]. Такой подход позволяет осуществлять не только создание зазора между двумя электродами, но и в последующем контролировать его ширину. При этом возможно создание зазоров размером менее 10 нм и даже одноатомных контактов между электродами. Разрыв нанопровода и образование зазора достигаются за счет механического изгиба подложки (рисунок 2). Для более эффективного управления процессом разрыва в последних работах, использующих данный подход, применялся пьезо-электрический двигатель. Обратная связь в такой системе достигается за счет измерения проводимости разрываемого провода. Несмотря на то, что способ механического разрыва позволяет исследовать управляемый одноатомный транспорт, что само по себе очень ценно, и несколько научных групп продолжают исследования в этой области, его применение при создании электродов в наносистемах

ограничено. Связано это с необходимостью применения сейсмической защиты при использовании механического разрыва нанопроводов, низкой скоростью создания наноэлектродов и отсутствием способов тиражирования получающихся нанозазоров.

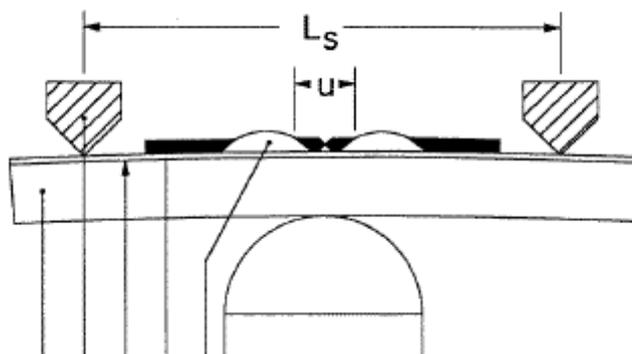


Рис. 2. Схема метода создания наноструктуры путем механического разрыва нанопровода. Подложка, закрепленная по краям, изгибается под действием микрометрического двигателя. [35]

В последнее время предложено несколько техник, совершенствующих подход механического разрыва нанопровода. Следует отметить возможность создания нависающих над подложной металлических нанопроводов [38,39]. Нависание обеспечивается за счет предварительного реактивно-ионного травления подложки [33]. Такое усовершенствование позволяет получать и исследовать зазор между электродами без влияния подложки. Стоит отметить также недостатки создания зазора методом механического контроля ширины. Главной проблемой является нестабильность зазоров, полученных таким методом [40], в том числе это происходит и из-за температурного дрейфа пьезо-элемента, формирующего зазор в нанопроводе. Ограничивающим фактором для применения данного метода создания зазора также является сложность размещения рабочего объекта в области зазора [41 - 48]. Кроме того, для этого способа характерны практически все недостатки упомянутого выше метода с применением иглы СТМ/АСМ микроскопа: температурный дрейф полученных наноэлектродов, сложность размещения исследуемого объекта (молекулы или наночастицы) в нанозазор, сложность

создания вблизи области исследования дополнительного электрода для управления электронным транспортом.

## 1.2 Литографические методики формирования нанопроводов

С развитием техники электронно-лучевой литографии было сделано несколько попыток адаптировать традиционную литографическую технику (рисунок 3) для создания интерфейса к рабочим объектам наносистем [49 - 51]. Суть методики заключается в формировании геометрии нанoelectродов в слое полимерной пленки, нанесенной на диэлектрическую подложку. После удаления модифицированных электронным лучом частей пленки (вскрытие окон маски) проводится прямое напыление металлических нанoelectродов. Поскольку толщина полимерной маски в таком подходе составляет несколько десятков нм, формирование зазора между электродами в несколько единиц нанометров становится довольно сложной задачей, требующей жесткой фиксации всех технологических параметров.

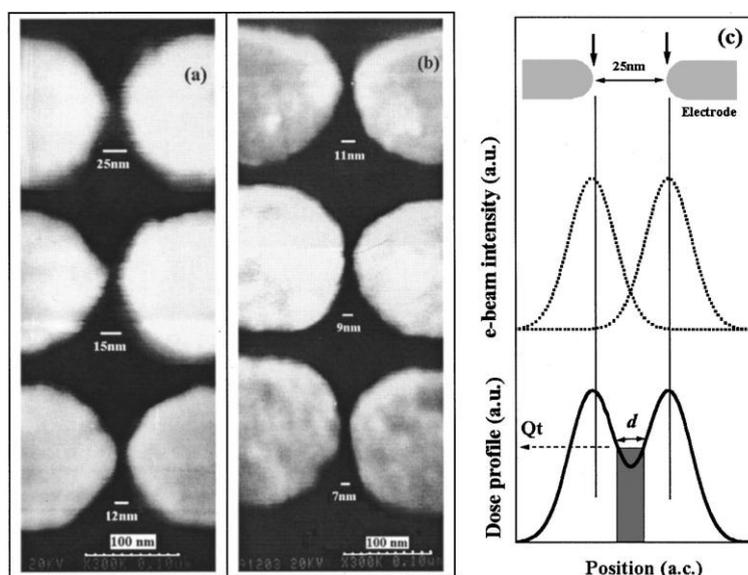


Рис. 3. Техника создания интерфейса к рабочему объекту наносистемы методом прямой литографии. В слое полимерной маски формируется структура электродов с расстоянием между ними 25 нм. За счет подбора дозы экспонирования электронным лучом зазоры между электродами имеют разную ширину [50]

В работе [50] точность фиксации окружающей температуры при удалении модифицированных частей пленки (вскрытие окон маски) составляла 0.2 С. Технологический разброс параметров, который нельзя исключить, приводит к необходимости формирования большого количества нанопроводов с разными по ширине зазорами между ними, разному времени экспонирования электронным лучом и последующему статистическому отбору получившихся нанозазоров. К сожалению, для молекулярной электроники размер нанозазоров, подходящих для формирования интерфейса к рабочему объекту, составляет единицы нанометров. Технологический разброс параметров стандартной литографической техники делает сложным получение достаточного количества нанозазоров нанометровой ширины для последующего применения в молекулярных системах.

К методикам формирования зазора на основе литографических техник также стоит отнести формирование нанозазора с помощью пучка ионов (рисунок 4) [52 - 57]. Идея метода довольно понятна, большая масса ионов позволяет проводить модификацию поверхности. При достаточно большом времени воздействия пучка на металлическую пленку нанопровода происходит перераспыление атомов пленки.

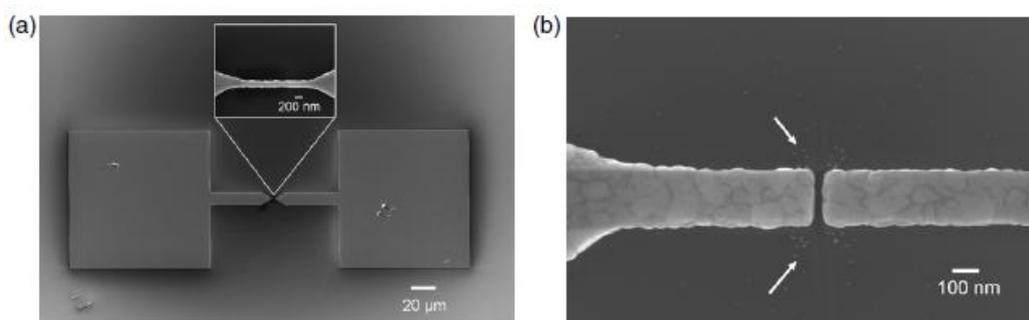


Рис. 4. Формирование зазора в металлическом нанопроводе с помощью пучка ионов. а) нанопровод, изготовленный методом стандартной литографии б) полученный зазор шириной 26 нм в нанопроводе [52].

На данный момент есть несколько работ, в которых применен данный подход для создания электродов наносистем. Например, в работе [52] с помощью электронно-лучевой литографии формировались нанопровода золота (300 нм толщиной) шириной 200 нм и 2 мкм длиной. После этого проводился разрез полученного нанопровода пучком ионов Ga. Ширина зазора, образованного в нанопроводе, составила около 26 нм. Преимуществом методики является возможность формирования практически любой геометрии нанопроводов, электродов и нанозазоров для применения в наносистемах. Однако использование для формирования нанозазора дорогостоящего оборудования (двухлучевого микроскопа) резко снижает доступность такого подхода. С другой стороны, применение пучка ионов делает невозможным создание структур с геометрией менее 10 нм. Еще одной негативной особенностью метода является значительная имплантация подложки ионами Ga в процессе формирования нанозазора. Вышеперечисленные недостатки указывают на малую пригодность использования этой методики для построения наносистем молекулярного масштаба.

### **1.3 Электрохимическая методика создания нанопроводов**

Еще одной методикой формирования нанозазоров между планарными нанoeлектродами, получившей достаточно широкое распространение, является методика сужения заведомо большого зазора между нанoeлектродами путем электрохимического осаждения дополнительных слоев металла [58, 59]. Данная методика базируется на стандартной литографической технике. Сначала на подложке методом стандартной литографии формируются нанoeлектроды с достаточно большими зазорами между ними (50, 100 нм). После этого образцы погружаются в раствор электролита  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , и к ним добавляют третий электрод, с которого будет проводиться электрохимическое осаждение (рисунок 5). После этого

разностью потенциалов между электродами инициируется процесс осаждения атомов золота на поверхность электродов.

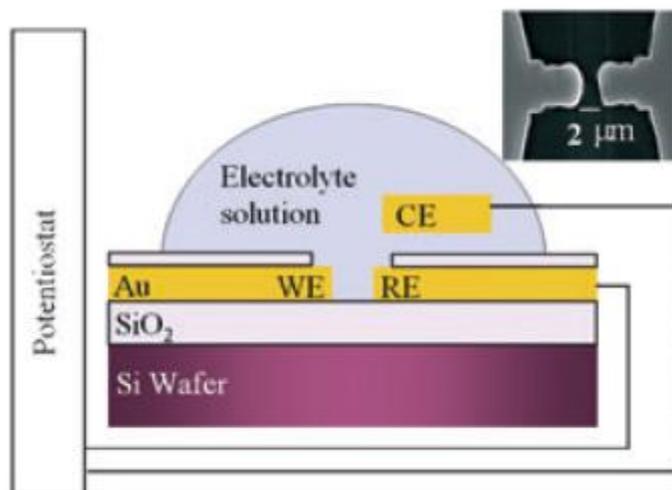


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для электрохимического зарастивания зазора между металлическими нанoeлектродами. Между золотыми электродами, помещенными в раствор электролита, подается в течение фиксированного времени заданная разность потенциалов. [61]

Подобная методика допускает применение сигнала обратной связи [15,16,60,61] для контролирования степени сужения зазора. В качестве сигнала обратной связи обычно используется проводимость между двумя соседними нанoeлектродами на образце. Такой подход к формированию интерфейса для молекулярных наносистем обладает несколькими недостатками. Главным недостатком такого способа формирования нанозазора являются использование химической реакции и погружение образца в раствор электролита, мешающие дальнейшему размещению и закреплению молекулярных рабочих объектов в наносистеме (которые тоже, как правило, используют химическую реакцию). В свою очередь, технологический разброс параметров на этапе литографии приводит к сильному отличию значений ширин нанозазоров между собой и, как следствие, необходимости проводить электрохимическое сужение каждого зазора в отдельности.

## 1.4 Методика создания нанопроводов путем термического допыления

Более технологичным способом сужения изначально большого зазора между электродами для формирования интерфейса к наносистемам является метод термического напыления дополнительных слоев металла в исходный зазор (рисунок 6) [13,14].

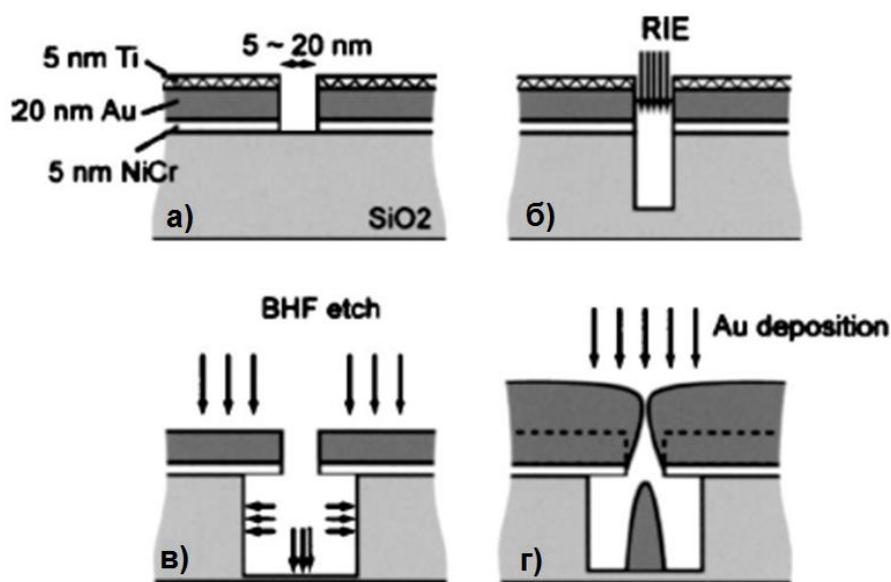


Рис. 6. Схема создания нанозазоров методом термического допыления металла. а) Формирование металлических электродов на подложке диэлектрика; б-в) реактивно-ионное травление (б - анизотропный режим, в - изотропный режим); г) допыление атомов металла в зазор. [14]

Основным преимуществом данного метода является использование только хорошо технически отработанных стандартных литографических техник и техники реактивно-ионного травления [33]. Идея заключается в создании на диэлектрической подложке нанoelectродов с заведомо большим зазором между ними (20 - 100 нм). Далее с помощью комбинации анизотропного и изотропного режимов реактивно-ионного травления можно добиваться формирования углубления (500 - 1000 нм) под областью исходного зазора. При последующем термическом допылении атомов металла часть этих атомов будет оседать на поверхности электродов,

постепенно сужая зазор до единиц нанометров. Основным недостатком такого подхода является отсутствие возможности организовать обратную связь и контролировать ширину получающегося нанозазора. Из-за технологического разброса исходных ширин зазоров процент выхода годных образцов при использовании такого метода остается довольно низким. Однако нельзя не отметить дополнительную особенность данного метода - формирование третьего электрода в области зазора по мере сужения расстояния между первоначальными электродами. Эта особенность может найти применение при построении на базе такого метода наносистем молекулярного масштаба.

### 1.5. Методика электромиграции металлических нанопроводов

В противоположность методам сужения изначально большого зазора между нанопроводами недавно был предложен метод разрыва нанопровода с формированием в нем зазора (рисунок 7) [17,18]. Сам эффект электромиграции атомов металла при протекании по проводнику тока высокой концентрации известен уже почти 50 лет [62,63]. Однако до недавнего времени отношение технологов к этому эффекту было сугубо негативное.

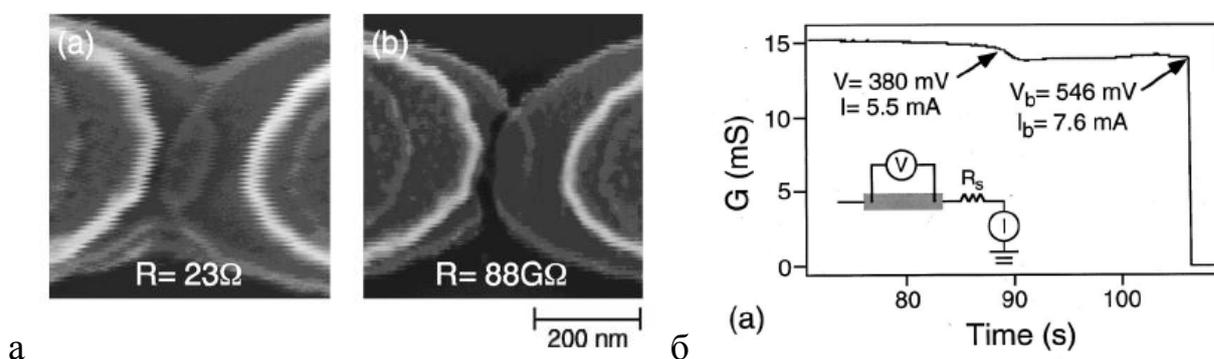


Рис. 7. Метод создания интерфейса к рабочим объектам молекулярных наносистем на основе эффекта электромиграции. а) - РЭМ снимок наноэлектродов; б) - изменение проводимости нанопровода в ходе электромиграции [18]

Сейчас, при построении интерфейсов к молекулярным системам, об этом эффекте вспомнили вновь, и предпринимаются попытки использовать его для создания наноэлектродов к рабочим объектам (наночастицам, молекулам и квантовым точкам). Применение методики создания наноэлектродов на основе эффекта электромиграции атомов золота до сих пор содержит много нерешенных проблем. Однако, по нашему мнению, эта методика является наиболее перспективной (более подробно предложенный и реализованный нами вариант методики рассматривается в главе 3).

Так называемые стандартные литографические техники на сегодняшний день получили очень широкое применение. К сожалению, даже с использованием передового оборудования, как было показано выше, не получается конструировать интерфейсы к молекулярным системам прямой литографией. В последнее время предложен целый ряд методик, базирующихся на применении электронно-лучевой литографии, для получения зазоров между электродами. Все из перечисленных выше методик создания нанозазоров имеют свои недостатки (стабильность получающихся нанозазоров, процент выхода годных образцов, сложность дальнейшего применения в наносистемах). Однако, по нашему мнению, наиболее перспективной с точки зрения дальнейшего применения в наносистемах молекулярного масштаба является методика на основе эффекта электромиграции. Поэтому именно она выбрана в качестве метода изготовления наноэлектродов в данной работе (подробнее сама электромиграция и предложенный в работе оригинальный алгоритм ее проведения рассмотрены в главе 3).

## **Глава 2. Создание многослойной интегрированной системы нанопроводов для исследования электронного транспорта в молекулярных наносистемах**

Для формирования планарных металлических нанопроводов использовались методики ультра-фиолетовой [УФ] литографии и электронно-лучевой литографии. Принцип данных техник заключается в нанесении на образец защитного полимерного слоя и формировании в нем прообраза электродов с заданной геометрией. Разрыв молекулярных связей в полимерных соединениях, обеспечивающий такое формирование, возможен под действием изменения химических свойств полимера при его облучении ультрафиолетом или под действием пучка электронов. Однако характерный размер получающегося рисунка (разрешение литографии) значительно отличается: для УФ  $\sim 500$  нм, для пучка электронов  $\sim 50$  нм. Удаление участков полимера с разорванными связями (засвеченные области) проводилось в проявителе (растворе толуола и спирта). Для разных геометрий электродов в работе использовались различные полимерные маски: 1 и 2 слоя полимер/ сополимер, и полимер/полимер.

### **2.1 Формирование системы металлических нанoeлектродов на образце**

Перед формированием нанопроводов проводилась подготовка подложки. Подложками в работе служили стандартные кремниевые пластины (1A2КДБ-10) диаметром 76 мм и толщиной 0.5 мм. Пластины первоначально промывались в ультразвуковой (УЗ) ванне в растворе ацетона и изопропилового спирта с целью удаления загрязнений, которые могли мешать при нанесении полимера. После этого пластины на 2 минуты помещались в 10 % раствор плавиковой кислоты (HF) для удаления загрязнений поверхности и слоя естественного оксида с поверхности пластины. После раствора HF пластины промывались в проточной дистиллированной воде. Затем проводилось нанесение на пластины толстого

слоя (400 нм) диэлектрика SiO<sub>2</sub>. Нанесение проводилось методом магнетронного распыления мишени SiO<sub>2</sub> в два этапа (2 слоя по 200 нм) с разрывом вакуума. Такое двухступенчатое нанесение необходимо для уменьшения вероятности образования дефектов в изолирующем слое. Напыление проводилось в установке марки Leybold Z-400 в атмосфере газов Ar (давление  $1.2 \cdot 10^{-2}$  мбар) и O<sub>2</sub> ( $3 \cdot 10^{-3}$  мбар). Скорость распыления устанавливалась 2 А/с.

Затем на сформированный слой диэлектрика наносились различные полимерные маски для проведения УФ литографии и электронно-лучевой литографии. В работе были определены оптимальные параметры нанесения и засветки для следующих масок: однослойная маска из полиметилметакрилата (ПММА - полимер фирмы Microchem РММА 950 С2[64]), двухслойная маска из ПММА и двухслойная маска из ПММА/ММА (ММА - сополимер фирмы Microchem 8.5EL11[65]). Стоит отметить, что все используемые в работе маски являются позитивными, то есть растворяются в проявителе засвеченные области с разорванными молекулярными связями.

Наиболее часто используемой в работе полимерной маской была маска из двух слоев ПММА/ММА разной толщины. Параметры нанесения, определенные в ходе работы для надежного получения нанопроводов, и сам процесс нанесения описаны ниже.

Первый слой ММА (сополимер фирмы Microchem 8.5EL11) наносился методом центрифугирования (скорость вращения подложки 5000 об/м) в течение 90 секунд. После чего проводилось стеклование сополимера на керамической плитке при температуре 160 С в течение 20 минут. Толщина пленки сополимера составляла около 400 нм.

Второй слой полимера (электронный резист Microchem РММА 950 С2) наносился также методом центрифугирования на скорости 3000 об/м в течение 30 секунд (толщина пленки около 50 нм). Стеклование полимера на керамической плитке проводилось при температуре 140 С в течение 10 минут.

После формирования на подложке двухслойной пленки ПММА/ММА керамическая пластина разрезалась алмазным резцом на маленькие образцы (чипы) размером 9x9 мм. Для снятия механических напряжений в полимерной пленке дальнейшие операции с образцами проводились не ранее чем через сутки. На рисунке 8 приведено схематичное изображение образца с изолирующим диэлектрическим слоем SiO<sub>2</sub> и двухслойной полимерной пленкой ПММА/ММА.

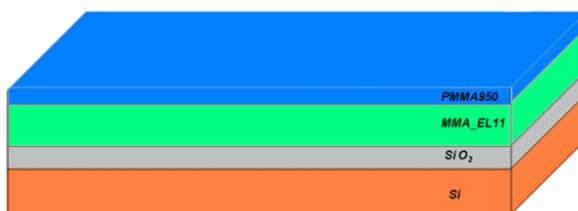


Рис. 8. Схематичное изображение образца (Si) с изолирующим диэлектрическим слоем SiO<sub>2</sub> и двухслойной полимерной пленкой.

Для формирования маски проводилась засветка грубой структуры (от 2 мм до 5 мкм) электродов с помощью УФ излучения с длиной волны 290 нм. Интенсивность излучения устанавливалась 25 - 27 мВт/см<sup>2</sup>, время засветки составляло 2 минуты. Топология засветки определялась кварцевым фотошаблоном (рис. 9). Светлые области на шаблоне соответствуют металлическому покрытию, препятствующему проникновению УФ излучения. Темные участки шаблона являются прозрачными для ультрафиолета и как раз они определяли геометрию электродов. Центральная область данного шаблона (80 x 80 мкм) является непрозрачной, это позволило в дальнейшем формировать в центре образца субмикронные структуры.

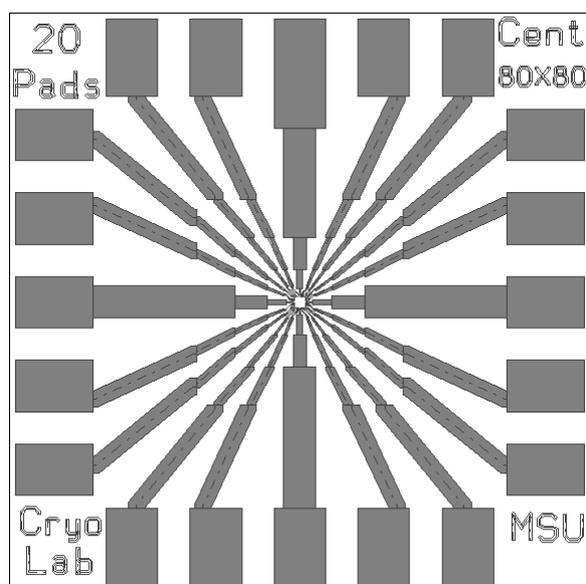


Рис 9. Кварцевый фотошаблон (темные участки - области прозрачные для УФ), формирующий маску для подводящих электродов при УФ засветке с длиной волны 290 нм и интенсивностью 25-27 мВт/см<sup>2</sup> в течение 2-х минут.

Заключительной фазой формирования маски было "вскрытие окон" электродов в двухслойной полимерной пленке, которое осуществлялось удалением засвеченных областей в смеси толуола и изопропилового спирта (соотношение 1 к 3). Смесь была термостатирована при температуре 20 С, время проявления составляло 25 секунд без УЗ и 5 секунд - в присутствии УЗ. После проявления образцы кратковременно помещались в изопропиловый спирт и затем высушивались на центрифуге.

Разная высота слоев двухслойной полимерной маски и разная чувствительность полимера и сополимера к УФ излучению обеспечили нависание верхнего слоя маски над поверхностью образцов. Это обстоятельство является крайне важным для двухслойных масок, именно с помощью такого нависания возможно добиваться ровных (незадранных) краев создаваемых электродов. Задранный край тонкопленочного электрода значительно усложняет последующее соединение с ним тонких нанопроводов (на неровном краю может отсутствовать электрический контакт). Параметры создания двухслойной маски оптимизировались с

учетом исключения такой ситуации. Наличие нависания верхнего слоя маски над нижним (рисунок 10) позволяет говорить об оптимальности определенных параметров.

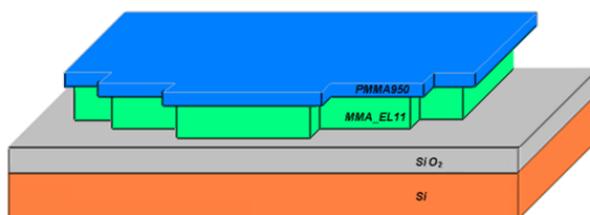


Рис. 10. Схематичное изображение образца (Si) с изолирующим диэлектрическим слоем SiO<sub>2</sub> и двухслойной полимерной маской. После засветки в УФ и удаления засвеченных областей в растворе проявителя.

Напыление пленки металлических электродов грубой структуры (подводящих электродов с размерами от 2 мм до 5 мкм) проводилось в установке Leybold L-560 при давлении не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. Первоначально методом термического распыления с помощью электронного луча на образцы наносился тонкий (2 нм) слой Cr. Хром обеспечивал адгезию пленок золота с поверхностью SiO<sub>2</sub>. Затем на образцы методом термического распыления с "лодочки" (емкость из тугоплавкого металла W, подогреваемая протекающим электрическим током) наносился слой Au толщиной 40 нм. Схематическое изображение образца после напыления слоев металла показано на рисунке 11.

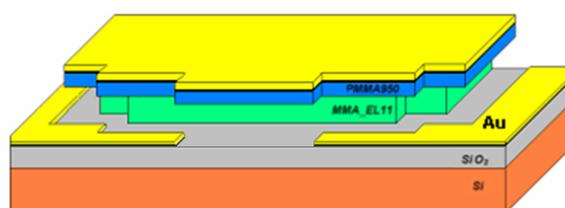


Рис. 11. Схематичное изображение образца (Si) с изолирующим диэлектрическим слоем SiO<sub>2</sub> и двухслойной полимерной маской после напыления Au.

Для удаления двухслойной полимерной маски и лежащих на них слоях Cr и Au образцы погружались в ацетон. Время удаления ("взрыва" (lift-off) [66]) маски составляло 15 - 20 минут до полного ее отслоения от образца. Такое небольшое время свидетельствует о созданном перед напылением металлических пленок достаточном нависании верхнего слоя маски над нижним. Из-за такого нависания электроды имеют ровные края и не препятствуют растворению и отслоению полимерной маски. Для ускорения процесса растворения иногда применялось кратковременное (1 - 2 мин) включение ультразвука. За счет тонкого слоя Cr, напыленного для увеличения адгезии под пленку Au, образцы выдерживают кратковременное применение УЗ (пленка Au не отрывается от поверхности  $\text{SiO}_2$ ). Схематичное изображение электродов Au на образце после удаления полимерной маски приведено на рисунке 12.

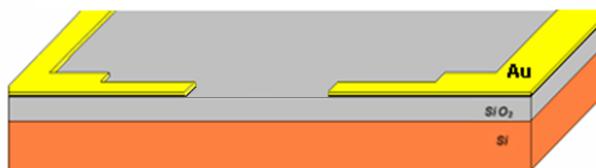


Рис. 12. Схематичное изображение образца (Si) с изолирующим диэлектрическим слоем  $\text{SiO}_2$  и напыленными электродами Au после удаления полимерной маски.

Снимок в РЭМ центральной части (80 x 80 мкм) реального образца приведен на рисунке 13. Хорошо видно, что электроды имеют ровные, незадранные края, это является следствием нависания верхнего слоя полимерной маски над нижним слоем, созданного на образцах в процессе проявления (вскрытия окон маски) двухслойной полимерной пленки.

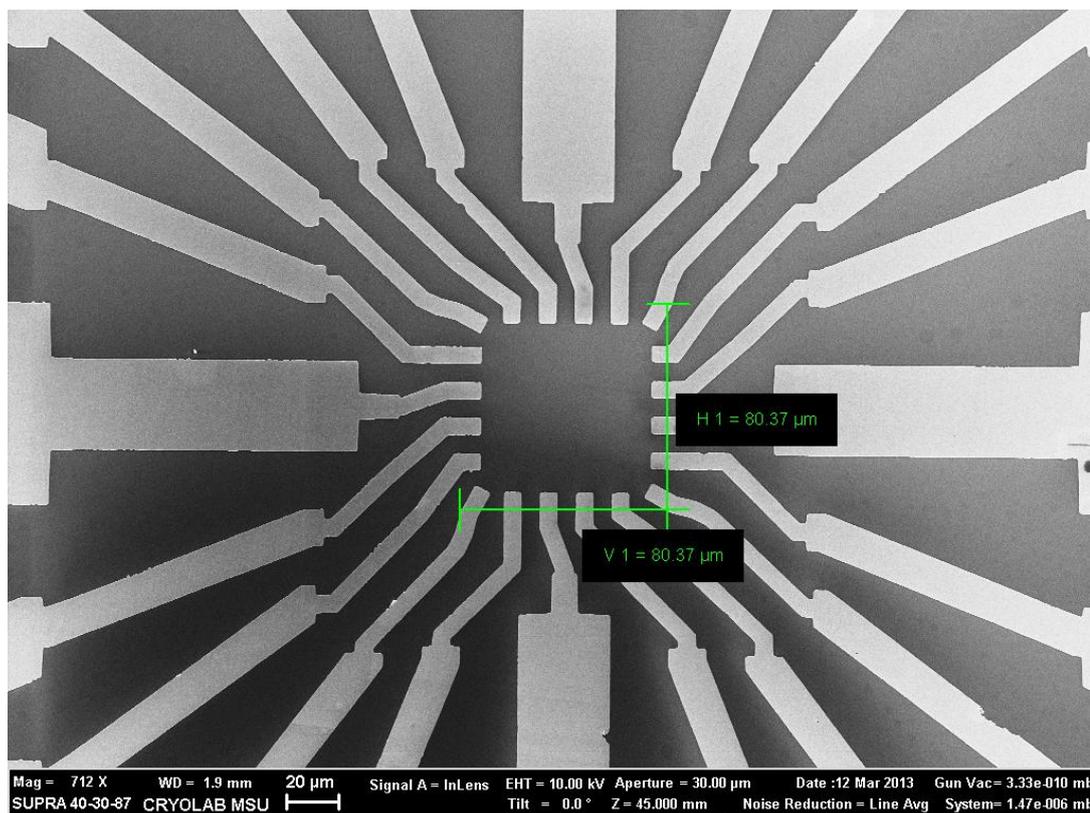


Рис. 13. РЭМ-снимок подводящих электродов золота в центре образца (область 80 x 80 мкм). Качество краев электродов обеспечено применением двухслойной полимерной маски ПММА/ММА.

Применение двухслойной маски ПММА/ММА позволило создать подводящие электроды (с размерами от 2 мм до 5 мкм) с ровными (незадранными) краями и достаточной адгезией даже при удалении полимерной маски в УЗ. Однако, применение маски с такой толщиной (более 400 нм) не пригодно для формирования наноэлектродов и нанопроводов с шириной менее 500 нм. Для создания таких нанопроводов были найдены оптимальные параметры нанесения и засветки электронным лучом двухслойной полимерной маски ПММА/ПММА. (Схематичное изображение процесса нанесения, засветки и проявки маски аналогичны рисункам 8,10,11,12, за исключением замены толстого слоя сополимера ММА (400 нм) на тонкий слой полимера ПММА (50 нм)).

При использовании маски ПММА/ПММА на подготовленные заранее образцы с диэлектрическим покрытием  $\text{SiO}_2$  на первом этапе наносился

нижний слой ПММА (электронный резист Microchem PMMA 950 C2). Слой полимера наносился методом центрифугирования на скорости 3500 об/м в течение 45 секунд (толщина пленки около 50 нм). Стеклование полимера на керамической плитке проводилось при температуре 160 С в течение 10 минут.

Особенностью двухслойной полимерной пленки в этом случае (ПММА/ПММА) является одинаковая чувствительность каждого слоя к источнику УФ излучения. Поэтому для повышения чувствительности нижнего слоя перед нанесением верхнего слоя производилась его кратковременная засветка. Засветка проводилась УФ излучением с длиной волны 290 нм. Интенсивность излучения устанавливалась 25 - 27 мВт/см<sup>2</sup>, время засветки составляло 3 минуты. Несколько серий проведенного нами эксперимента демонстрируют, что такой засветки нижнего слоя достаточно для оптимального соотношения скоростей проявки нижнего и верхнего слоев полимера.

Второй слой полимера ПММА наносился так же методом центрифугирования на скорости 3500 об/м в течение 45 секунд, однако температура стеклования составляла 140 С в течение 10 минут.

Таким образом, на образцах формировалась достаточно тонкая (около 100 нм) двухслойная пленка ПММА/ПММА с увеличенной к проявителю чувствительностью нижнего слоя.

Засветка топологии нанoeлектронов и нанопроводов для субмикронных областей (шириной менее 1 мкм) проводилась лучом растрового электронного микроскопа (РЭМ) фирмы Carl Zeiss Supra 40. Управление лучом микроскопа осуществлялось программно-аппаратной литографической платформой Elphy Quantum (разрешение ЦАП в поле засветки 16 бит, частота дискретизации ЦАП 2.5 МГц).

При ускоряющем напряжении 20 КВ и токе электронного луча 20 пА проводилась засветка топологии электродов и нанопроводов с шагом 2 нм. Эквивалентная доза для проводов с шириной более 500 нм составляла 300

мкКл/см<sup>2</sup>, для проводов с шириной менее 500 нм - 500 мкКл/см<sup>2</sup>. Шаблон для засветки нанопроводов представлен на рисунке 14. Топология нанопроводов представляет собой вытянутые прямоугольники, пересекающиеся между собой. Каждый прямоугольник является областью засветки полимерной пленки электронным лучом. Засветка производилась линиями (шаг луча по линии 2 нм) вдоль длинных сторон прямоугольников с интервалами 2 нм.

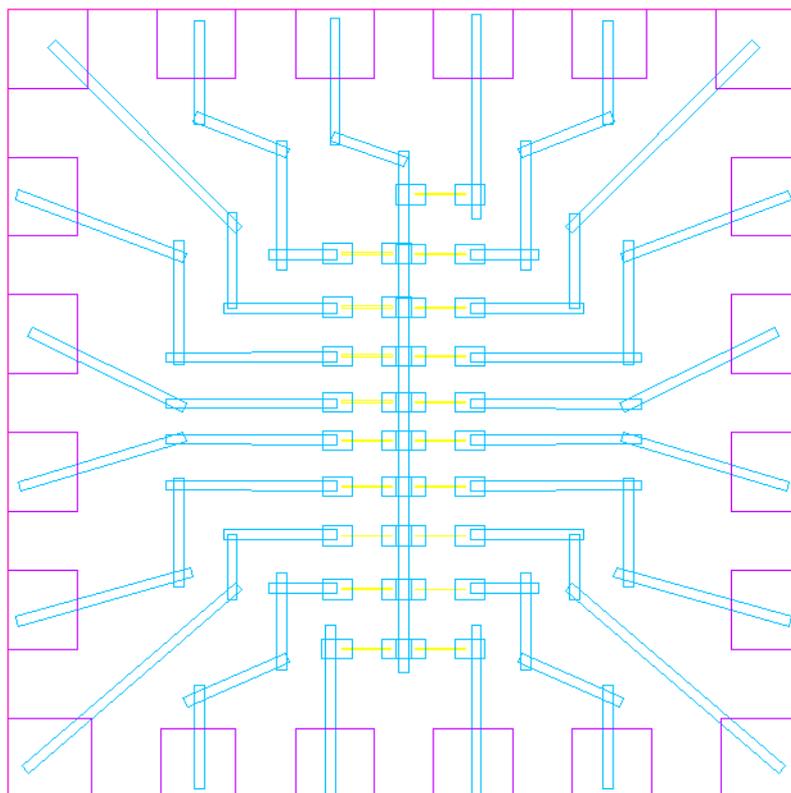


Рис 14. Шаблон для засветки центральной области 80x80 мкм двухслойной маски ПММА/ПММА в электронном микроскопе. Каждый прямоугольник представляет собой часть будущего нанопровода и засвечивается электронным лучом.

Проявление засвеченных участков пленки ПММА/ПММА (вскрытие окон маски) проводилось в растворе толуола и изопропилового спирта (соотношение 1 к 10). Смесь проявителя поддерживалась при температуре 20 С, время проявления образцов в смеси было 2 минуты. После проявления

образцы промывались в изопропиловом спирте и высушивались на центрифуге.

Затем на установке Leybold L-560 при давлении не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар на образец проводилось термическое напыление пленок Cr и Au. Распыление Cr происходило с помощью электронного луча, скорость напыления составляла 1 А/с, общая толщина напыленной пленки 2 нм. Толщина напыленной термически пленки Au составляла 40 нм.

Для исследования качества двухслойной маски ПММА/ПММА до удаления маски образцы были исследованы в РЭМ. Снимок в РЭМ тонкопленочного нанопровода золота приведен ниже (рис 15.). Черная линия вдоль границ нанопровода свидетельствует об отсутствии соединения пленки напыленного нанопровода со слоем металла, лежащим на маске. Это подтверждает наличие созданного при вскрытии окон двухслойной полимерной маски нависания верхнего слоя маски над нижним.

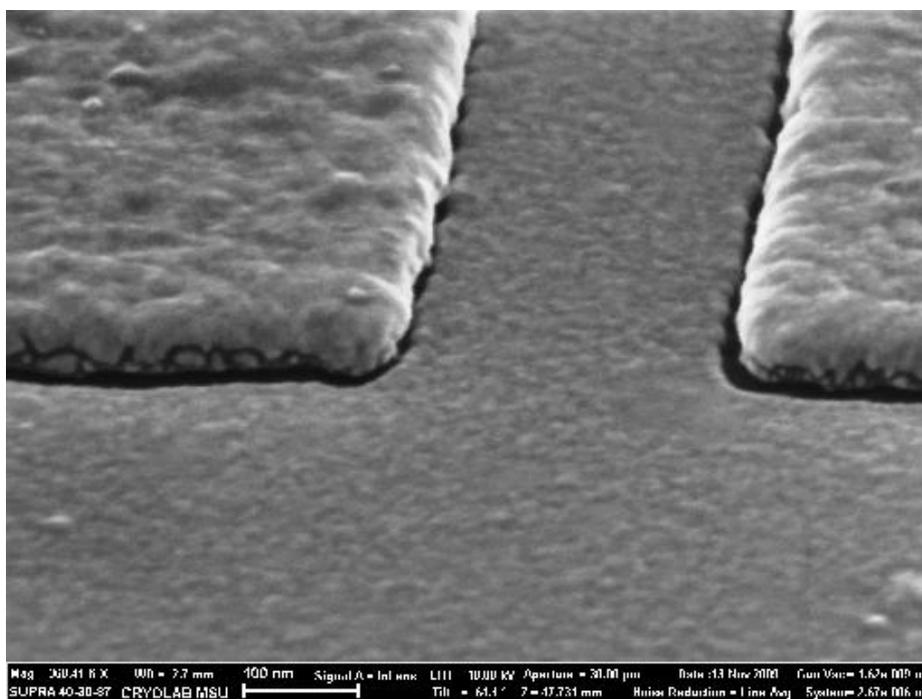


Рис. 15. РЭМ-снимок тонкопленочного нанопровода золота в центре образца до удаления двухслойной маски ПММА/ПММА. Качество краев электродов

обеспечено применением двухслойной полимерной маски ПММА/ПММА с искусственно подсвеченным нижним слоем.

Таким образом, при применении двухслойной маски из одинаковых слоев полимера возможно создание нависания верхнего слоя над нижним за счет искусственного увеличения чувствительности нижнего слоя полимера. Это дает возможность применять двухслойную полимерную маску для изготовления нанопроводов с субмикронными размерами.

Однако для создания нанопроводов с шириной менее 100 нм опять встает вопрос геометрического соответствия такой ширины и толщины маски (для двух слоев ПММА - около 100 нм). В работе было проведено исследование создания тонкопленочных (менее 20 нм) нанопроводов в однослойной маске ПММА (толщина 50 нм). Были определены оптимальные параметры нанесения полимера и засветки структуры нанопроводов с размерами менее 100 нм для получения ровных краев этих нанопроводов. Указанные далее цифры как раз и являются этими параметрами.

Для использования однослойной маски из полимера на образцы с диэлектрическим защитным слоем (400 нм SiO<sub>2</sub>) наносился полимер ПММА (электронный резист Microchem PMMA 950 C2). Нанесение полимера осуществлялось методом центрифугирования на скорости 3500 об/м в течение 45 секунд. Стеклование нанесенного тонкого (50 нм) слоя полимера проводилось на керамической плитке с температурой 160 С в течение 10 минут.

Засветка нанопроводов проводилась лучом растрового электронного микроскопа фирмы Carl Zeiss Supra 40. Ускоряющее напряжение устанавливалось 10 КВ, и ток электронного луча составлял 90 пА. Засветка узких (менее 100 нм) нанопроводов возможна как при помощи двумерного полигона (построчное прохождение луча с малым временем нахождения в одной точке), так и при однократном проходе луча с большой эквивалентной дозой вдоль оси будущего нанопровода. Наши эксперименты показали, что

для однослойной маски второй способ позволяет лучше контролировать ширину получающихся электродов. Полоски нанопроводов засвечивались с шагом 2 нм и эквивалентной дозой 1100 мкКл/см<sup>2</sup>.

После засветки полосок нанопроводов проводилось удаление засвеченных областей (вскрытие окон маски) полимерной пленки в растворе толуола и спирта (соотношение 1 к 10). Температура смеси поддерживалась на уровне 20 С. Наши эксперименты показали, что при применении однослойной полимерной маски для формирования вертикальных границ засвеченной и незасвеченной областей полимера проявление необходимо проводить в присутствии УЗ. Поэтому все образцы при проявлении находились в смеси толуола и спирта 2 минуты, с пятисекундным включением УЗ в конце каждой минуты. После раствора проявителя образцы погружались в изопропиловый спирт, а затем высушивались на центрифуге.

Напыление золота в окна полимерной маски проводилось в установке Leybold L-560. Давление в камере до начала напыления составляло не более  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. На образцы на первом этапе термическим способом напылялся Cr (толщина пленки 2 нм) со скоростью 1 А/с. На втором этапе термическим способом напылялась пленка Au толщиной 15 нм.

После напыления слоев металла образцы были погружены в ацетон на 20 минут для растворения полимерной маски и удаления лишнего металла, лежащего на маске. Ниже приведен РЭМ-снимок (рис 16.) золотых нанопроводов с шириной 50 нм, сформированных на диэлектрической подложке SiO<sub>2</sub> с адгезионным подслоем Cr.

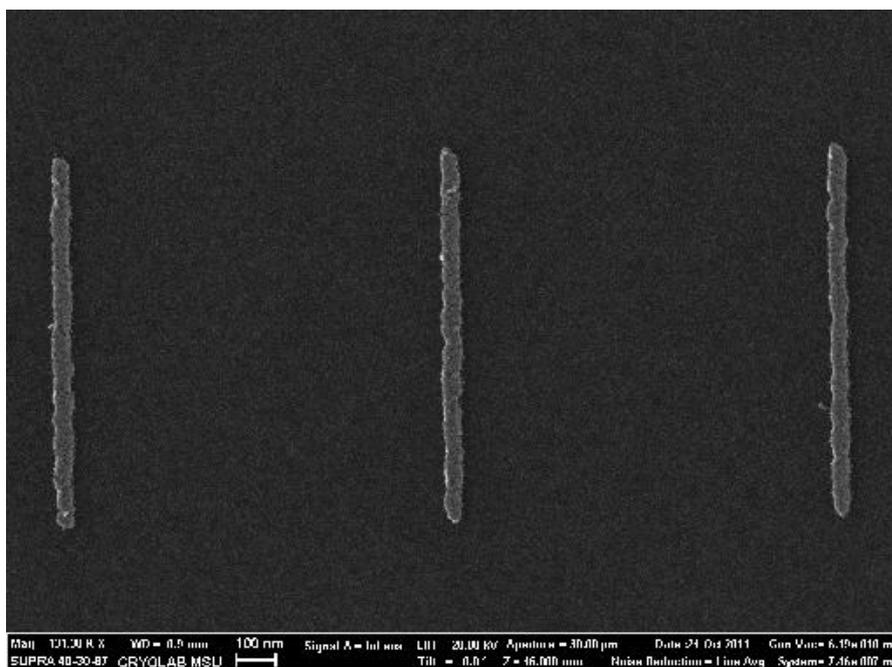


Рис. 16. РЭМ-снимок тонкопленочных нанопроводов золота шириной 50 нм, полученных с помощью однослойной полимерной маски ПММА.

Таким образом, в работе разработаны методики создания металлических тонкопленочных нанопроводов различной геометрии (шириной более 1 мкм, менее 1 мкм, менее 100 нм) с применением полимерных масок, содержащих 1 и 2 слоя. Оптимизированы параметры нанесения и засветки полимерной маски каждого типа с целью получения качественных (ровных и незадранных) краев металлических нанопроводов.

## **2.2. Создание многослойных систем электродов для управления электронным транспортом в наносистемах**

Для исследования свойств электронного транспорта и электрических характеристик наносистем необходимо создать удобный интерфейс от внешних приборов и устройств к очень малым объектам. Создание такого интерфейса за один технологический цикл (как, например, создание нанопроводов, описанное выше) является практически невозможной задачей.

Ограничение на одинаковость толщины всех нанопроводов и электродов, отсутствие возможности создания пересечений нанопроводов без замыканий между собой - все это приводит к необходимости создания многослойного интерфейса (системы нанопроводов). Более того, для измерения электрических характеристик управления важно понимать геометрию исследуемой наносистемы. Например, при размещении электрода управления под исследуемым объектом гораздо проще теоретически предсказать создаваемое им электрическое поле в области размещения исследуемого объекта и, соответственно, эффективность управления.

Создание многоуровневых систем нанoeлектродов содержит в себе немало трудностей. Во-первых, появляется необходимость учитывать толщины тонкопленочных нанопроводов в местах соединения. Во-вторых, могут появляться сложности с адгезией разных металлов в местах соединения нанопроводов. В-третьих, встает вопрос о способах совмещения слоев между собой. Наконец, очень важным становится вопрос об электрической изоляции между слоями.

Определенные в данной работе режимы нанесения и засветки полимерных масок позволяют создавать нанопровода с толщинами от 15 до 100 нм. В качестве материала нанопроводов для всех слоев (кроме электрода управления) выбрано золото за счет его большой химической инертности. Материалом электрода управления, напротив, выбран быстро окисляющийся алюминий. Подробнее необходимость такого выбора и процесс окисления алюминия рассмотрены при описании этапа создания (2 этап) электрода управления.

Для совмещения различных слоев с нанопроводами между собой принято использовать специальные металлические метки (маркеры), которые могут быть обнаружены сквозь полимерные пленки. Сложность их применения в том, что маркеры нельзя использовать многократно, с каждым новым слоем нанопроводов два использованных для совмещения маркера приходят в негодность (запыляются слоем металла). Кроме того, очень важен

подбор размера маркера, поскольку, во-первых, он занимает часть рабочей области, во-вторых, должен сразу попадать в поле зрения при поиске. Все это приводит к тому, что необходимо, по возможности, минимизировать количество слоев, создаваемых для исследования определенной наноструктуры.

Создание надежного слоя изоляции между слоями нанопроводов также является крайне важной задачей. Сложность ее при создании слоев изоляции заключается в ограничении на максимальную толщину диэлектрических слоев. Это обусловлено большой сложностью создания нанопроводов, лежащих "на ступеньке", то есть таких, которые соединяют нанопровода, лежащие на диэлектрическом покрытии (нанопровода верхнего уровня), и нанопровода, лежащие рядом с диэлектрическим слоем (нанопровода нижнего уровня).

Напыление толстых слоев диэлектрика также ограничивают толщины используемых полимерных масок, через которые производится напыление. И конечно, возможная потеря видимости маркеров под толстыми слоями диэлектрика тоже является актуальной сложной проблемой.

Принимая во внимание все выше сказанное, нами была разработана технология создания многослойной (4 слоя) системы нанопроводов, надежно изолированных друг от друга. Реализованная технология подразумевает создание металлического управляющего электрода, покрытие его слоем диэлектрика и размещение поверх этого диэлектрика нанопроводов, служащих наноэлектродами к рабочему объекту (молекуле или наночастице). Схематично процесс создания многослойной системы нанопроводов с изолированным электродом управления представлен на рисунке 17.

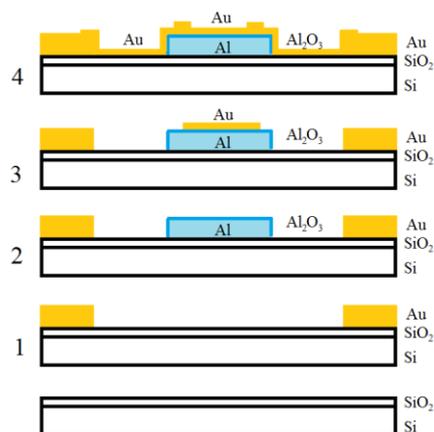


Рис. 17. Схематичное изображение этапов создания многослойной (4 слоя) структуры нанопроводов с изолированным электродом управления. (1 - создание грубой структуры подводящих электродов, 2 - формирование изолированного электрода управления, 3 - создание тонких (15 нм) и узких (50 нм) нанопроводов, 4 создание нанопроводов межсоединений) )

На первом этапе (рисунок 17) технологии на образце (пластинке Si размером 10x10 мм) с диэлектрическим покрытием (400 нм SiO<sub>2</sub>) создавались относительно толстые (50 нм) подводящие электроды золота. Эти подводящие электроды выполняли две задачи: во-первых, обеспечить электрическое подключение внешних приборов к центральной области образца, и, во-вторых, с использованием именно электродов грубой разводки выполнялось первоначальное выравнивание (юстировка) положения образца для последующего совмещения нескольких слоев нанопроводов между собой.

Для изготовления такой системы электродов использовалась двухслойная маска ПММА/ММА. Параметры нанесения и засветки которой были аналогичны приведенным в первой части главы.

Засветка структуры подводящих электродов проводилась по шаблону, представленному на рисунке 18.

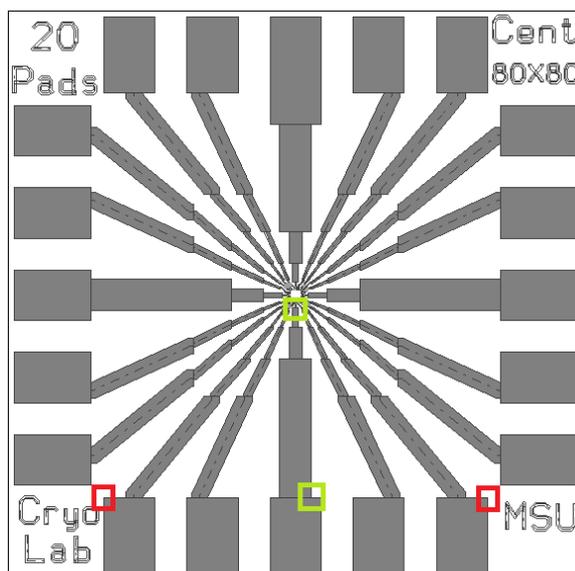


Рис 18. Кварцевый фотошаблон, формирующий маску для подводящих электродов (1-й слой электродов). Красным выделены области выравнивания угла поворота образца. Зеленым выделены области корректировки координат микрометрических двигателей столика растрового микроскопа.

Напыление металлических подводящих электродов проводилось в установке Leybold L-560 (при давлении не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар). Термическим способом сначала напылялся 2 нм слой Cr, необходимый для адгезии толстой пленки золота к поверхности диоксида кремния. Затем напылялся слой Au толщиной 50 нм. После напыления остатки двухслойной полимерной маски растворялись в ацетоне в течение 20 минут.

Таким образом, на образце была сформирована структура подводящих электродов, обеспечившая электрическое подключение наноструктур в центре образца (которые создавались на следующих этапах) к измерительной аппаратуре. Кроме того, эта структура служила начальной системой координат для напыления всех последующих слоев нанoeлектронов.

На рисунке 18 области, выделенные красным цветом, соответствуют местам, по которым осуществлялись определение и корректировка угла поворота образца. Области, выделенные зеленым цветом, указывают на места, в которых проводилась подстройка координат микрометрических

двигателей столика растрового электронного микроскопа при засветке каждого слоя нанопроводов.

При создании грубой структуры подводящих электродов центральная область образца (размером 80 x 80 мкм) оставалась без изменений. Однако именно в этой области на последующих этапах формировалась многослойная наноструктура. Изложение дальнейших этапов создания наноструктуры будет подразумевать проведение всех операций (засветки, проявки и напыления нанопроводов) в центральной части образца.

Следующим этапом (Рис. 17. этап 2) было создание металлического электрода управления в центральной части образца и покрытие его слоем диэлектрика. Тщательный анализ доступных методов создания диэлектрического покрытия привел к тому, что нами была предложена техника формирования диэлектрического слоя, полностью закрывающего электрод управления, в том же самом технологическом процессе, в котором формируется и электрод управления. Это было достигнуто за счет использования относительно толстых двухслойных полимерных масок ПММА/ММА.

Найденные в работе параметры нанесения и засветки такой маски позволяют обеспечить нависание верхнего слоя маски над поверхностью образца. Это приводит к возможности напыления различных материалов (в том числе и тонких слоев диэлектрика) под небольшими углами относительно вертикали. Такое напыление под разными углами позволяет надежно закрывать электрод управления желаемым слоем диэлектрика с двух сторон. Полученные результаты (представлены ниже) подтверждают это. Процесс нанесения двухслойной полимерной пленки на образец был аналогичен этапу 1 (подробно определенные оптимальные параметры и сам процесс нанесения описаны в первой части главы).

Засветка топологии электрода управления, в отличие от засветки подводящих электродов, проводилась в растровом электронном микроскопе

Carl Zeiss Supra 40 с использованием программно-аппаратной литографической платформы Elphy Quantum. Ускоряющее напряжение задавалось 20 КВ, ток электронного луча 20 пА. Засветка шаблона (рис 19) электрода управления и маркеров проводилась с шагом 2 нм. Эквивалентная доза засветки для электрода управления составляла  $300 \text{ мкКл/см}^2$ , а для маркеров -  $550 \text{ мкКл/см}^2$ . Геометрия электрода управления представляет собой две широкие (7 мкм) полосы длиной 50 мкм, соединенные между собой и соединенные с тремя (для последующего контроля качества) электродами грубой разводки. Полоски выбраны такой ширины для, с одной стороны, обеспечения совмещения последующих слоев наноструктуры и, с другой стороны, для минимизации токов утечки диэлектрического слоя.

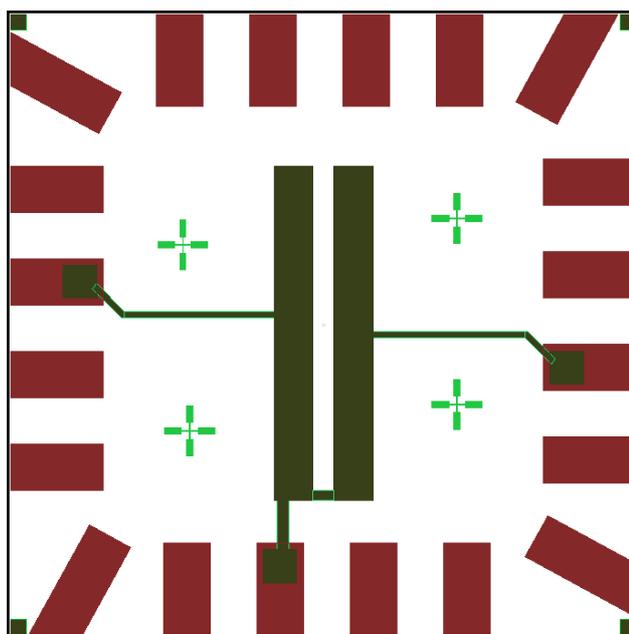


Рис 19. Шаблон для засветки с помощью растрового электронного микроскопа топологии электрода управления (темно-зеленый цвет) и системы маркеров (светло-зеленый цвет) в центральной области образца размером  $80 \times 80 \text{ мкм}$ .

Своеобразие многослойной структуры состоит в том, что рисунки нанопроводов во всех слоях должны быть согласованы (соединены) между

собой, для чего их расположение должно быть тщательно совмещено (отъюстировано). Совмещение невозможно без создания единой системы ориентиров, поэтому в самом нижнем слое нанопроводов помимо электрода управления создавались выравнивающие метки (маркеры), которые максимально точно совмещались с соответствующими маркерами в каждом слое.

При засветке электрода управления в центральной области, кроме меток совмещения (маркеров) в области 80 x 80 мкм проводилась засветка еще и точки фокуса рядом с областью 80 x 80 мкм. Для этого первоначально угол поворота координатной сетки электронного микроскопа выравнивался с точностью до 0.02 градуса по крайним контактным площадкам грубой разводки подводящих электродов (рис. 18, области, отмеченные красным). Затем проводилась настройка фокуса электронного микроскопа на краю центральной контактной площадки грубой разводки (рис. 18, нижняя область, отмеченная зеленым). После этого при выключенном электронном луче столик с образцами размещался так, чтобы поле зрения микроскопа совпадало с последним изгибом (коленом) центрального электрода грубой разводки (расстояние 3 мм). На этом месте при отключенных горизонтальной и вертикальной развертках электронный луч включался. Время нахождения луча в одной точке составляло 1 мин. За это время происходило значительное изменение двухслойной полимерной пленки в точке нахождения электронного луча. Происходило формирование точки фокуса (так называемой "contamination dot"). Расположение точки фокусировки вблизи области засветки исключительно важно при засветке топологий нанопроводов с геометрическими размерами менее 100 нм. После формирования точки фокусировки на ней еще раз проводилась настройка параметров электронного микроскопа, затем начало координатной сетки микроскопа привязывалось к последнему участку центрального электрода грубой разводки, и только после этого начиналась засветка центральной области 80 x 80 мкм.

Удаление засвеченных участков двухслойной полимерной пленки (вскрытие окон маски) проводилось в растворе толуола и спирта (соотношение 1 к 10) при температуре 20 С. Время проявления составляло 2 минуты с дополнительным использованием УЗ в течение 5 секунд в конце каждой минуты. После проявления полимерной пленки (формирования маски) образцы промывались в изопропиловом спирте и высушивались на центрифуге.

Напыление электрода управления проводилось в установке Leybold L-560. Давление перед напылением было не более  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. Сначала напылялся слой Cr толщиной 2 нм (скорость напыления 1 А/с) для обеспечения достаточной адгезии алюминия к диоксиду кремния. В качестве материала электрода управления был выбран алюминий, поскольку он обладает хорошей способностью к окислению и его окисел обладает хорошими технологическими параметрами. В тоже время размер оксидной пленки алюминия не превышает 2-3 нм, что является важным из-за малой толщины самого электрода управления. Напыление проводилось термическим распылением капли алюминия с помощью электронного луча. Скорость напыления выдерживалась на уровне 2 - 3 А/с. Толщина напыленной пленки алюминия составляла 30 нм. Малая толщина электрода управления необходима для обеспечения малости "ступеньки", что обеспечивает надежное подключение нанопроводов, которые будут ее пересекать. При большой разности высот (больших толщинах) наблюдается разрыв соединения нанопроводов.

После процесса термического напыления в камеру напускался кислород до давления  $8 \cdot 10^{-3}$  мбар. Окисление поверхности электрода управления проводилось в течение 20 минут. Затем подача кислорода в камеру прекращалась и камера продолжала откачиваться до давления  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар.

Для увеличения надежности изоляции электрода управления от нанопроводов, которые будут создаваться на верхних слоях, помимо

формирования естественного слоя окисла проводилось напыление тонких дополнительных слоев изолятора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Нависающий на поверхности образца верхний слой двухслойной полимерной маски позволил осуществить такое допыление с небольшим углом отклонения образца от вертикали.

Напыление дополнительного слоя изолятора проводилось путем термического распыления таблеток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  электронным лучом. Скорость напыления выдерживалась 1 - 2 А/с, что позволило напылить по 4 нм пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с двух углов (+ 1.5 град и - 1.5 град относительно вертикали), поворачивая столик с образцом непосредственно в процессе напыления. Отклонение от вертикали необходимо, чтобы изолировать боковые стенки электрода управления, что, как показал наш опыт, существенно увеличивает надежность изоляции.

Удаление полимерной маски проводилось в ацетоне в течение 20 минут. После высушивания образцы исследовались в РЭМ для анализа качества покрытия диэлектрическими слоями алюминиевого электрода управления (рисунок 20).

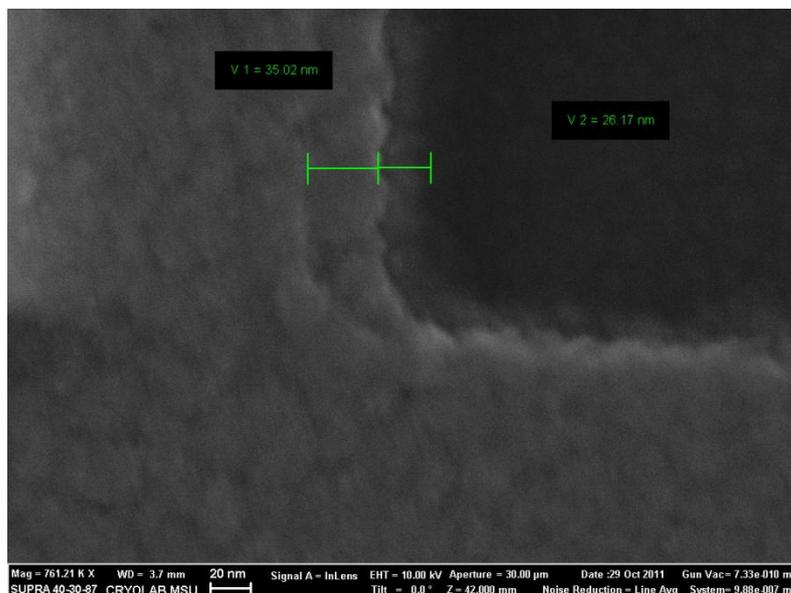


Рис. 20. РЭМ снимок управляющего электрода Al1 (средняя, наиболее контрастная грань), покрытого слоем диэлектрика  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Хорошо видно

смещение двух пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (маркеры 35 и 25 нм от грани электрода управления), напыленных под двумя разными углами (+1.5 град и -1.5 град).

На снимке РЭМ отчетливо виден край тонкопленочного (30 нм) электрода управления из алюминия. Сверху электрод покрыт двумя слоями (по 4 нм) диэлектрической пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Хорошо видно смещение напыленных пленок перпендикулярно оси поворота образца при напылении. Это является результатом напыления через нависающий верхний слой полимерной маски под двумя разными углами (+ 1.5 град и - 1.5 град относительно вертикали). На РЭМ видно надежное изолирование электрода с двух сторон (электрические характеристики достигнутой изоляции приведены ниже). Стоит отметить, что вместе с электродом управления напыляются и маркеры, по которым все последующие слои будут совмещаться между собой. Однако покрытие электрода управления тонкими слоями диэлектрика (в сумме 8 нм) не уменьшает контрастности алюминиевых маркеров (толщиной 30 нм) в растровый электронный микроскоп. Примененное ограничение на толщину диэлектрического слоя связано также с необходимостью создания в последующем соединяющих нанопроводов между грубой разводкой подводящих электродов и нанопроводами, которые будут располагаться на поверхности диэлектрического покрытия электрода управления.

Таким образом, нам удалось совместить в одном технологическом процессе создание электрода управления и его надежное электрическое изолирование от нанопроводов, которые будут формироваться на электроде управления.

На третьем этапе (Рис. 17. этап 3) построения многослойной системы нанопроводов проводилось создание тонких (15 нм) и узких (50 нм) золотых нанопроводов на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  над электродом управления. Данные нанопровода являются заготовками для проведения процесса

электромиграции и формирования итоговых электродов "исток-сток" нанотранзистора. Для создания таких узких нанопроводов мы использовали однослойную полимерную маску ПММА. Процесс нанесения и оптимальные параметры засветки структуры нанопроводов описаны в первой части главы.

Шаблон засветки нанопроводов приведен на рисунке 21, нанопровода (светло-зеленый цвет) представляют собой узкие полоски на изолированном электроде управления.

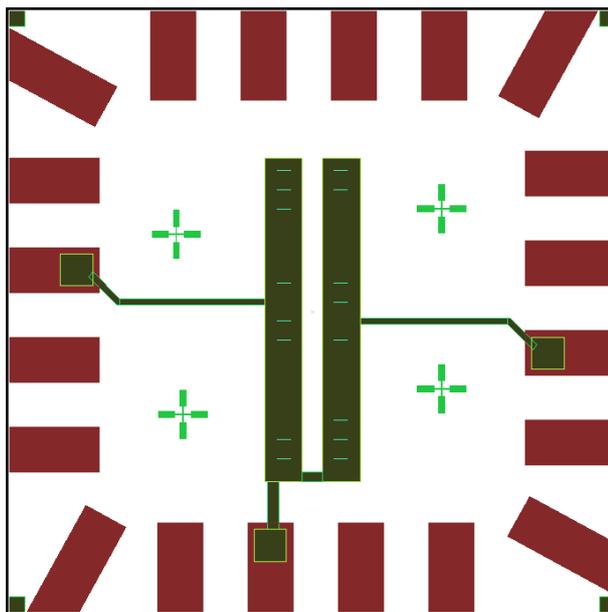


Рис 21. Шаблон для засветки с помощью растрового электронного микроскопа узких нанопроводов (светло-зеленый цвет) над изолированным электродом управления в центральной области образца размером 80x80 мкм.

Особую сложность засветки нанопроводов над электродом управления составляла точность совмещения слоев между собой. Для осуществления возможности точного совмещения вместе с напылением электрода управления рядом с ним (в зоне 80 x 80 мкм) напылялись специальные крестовидные маркеры. Маркеры, покрытые тонким слоем диэлектрика (необходимым для изоляции электрода управления от золотых нанопроводов) остаются видимыми и через тонкую (50 нм) однослойную полимерную маску. Это позволило надежно совмещать слой нанопроводов со

слоем электрода управления. Процесс совмещения можно разделить на 3 этапа. Сначала проводилось выравнивание координатной сетки электронного микроскопа по крайним контактам грубой разводки подводящих электродов (рис. 18, области, отмеченные красным, расстояние 7 мм) с точностью до 0.02 градуса. Затем с центральной контактной площадки грубой разводки при выключенном луче электронного микроскопа столик с образцами пододвигался так, чтобы поле зрения микроскопа совпало с последним изгибом (коленом) топологии грубой разводки подводящих электродов (рис. 18, области отмеченные зеленым, расстояние 3 мм). Здесь после включения электронного луча можно было обнаружить точку фокусировки, сформированную при засветке первого слоя нанопроводов (электрода управления). Стоит еще раз подчеркнуть важность размещения точки фокусировки рядом с непосредственной областью засветки. При размере образца 10 x 10 см смещение фокуса электронного микроскопа довольно значительно на краю образца и в центре образца. Поэтому при засветке наноструктур (в частности нанопроводов и наноэлектродов) с размерами менее 100 нм очень важным является подстройка фокуса микроскопа рядом с областью засветки.

После подстройки фокуса сетка координат микроскопа привязывалась к последнему изгибу центрального электрода грубой разводки проводов, и столик микроскопа (при выключенном электронном луче) смещался в центральную область 80 x 80 мкм.

В центральной области образца (80 x 80 мкм) проводился поиск маркеров, сформированных при напылении первого слоя нанопроводов (электрода управления). Фиксация координат проводилась для надежности сразу по четырем маркерам. После подстройки координатной сетки микроскопа проводилась засветка топологии будущих золотых нанопроводов.

После засветки в электронном микроскопе полимерная пленка на образцах проявлялась в смеси толуола и спирта (в соотношении 1 к 10) при

фиксированной температуре (20 С) в течение 2 минут. Наши эксперименты показали, что при проявлении засвеченных участков полимерной пленки без применения УЗ невозможно обеспечить достаточный контроль степени проявления узких нанопроводов. Поэтому в конце каждой минуты проявления применялся УЗ в течение 5 секунд. Это позволило обеспечить вертикальность краев полимерной маски после проявления и, как следствие, получать ровные края металлических нанопроводов после напыления и удаления полимерной маски.

Напыление узких золотых нанопроводов проводилось в установке Leybold L-560 при давлении в камере перед началом напыления не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. Скорость напыления устанавливалась 1 А/с, пленка золота напылялась толщиной 15 нм. За счет закрепления столика с образцами на большом расстоянии (более 30 см) от источника удалось обеспечить напыление как от точечного источника. Это позволило даже при применении однослойной полимерной маски толщиной 50 нм получать ровные края нанопроводов золота малой толщины (15 нм). После напыления однослойная полимерная маска растворялась в ацетоне в течение 20 минут.

Здесь уместно подробнее остановиться на вопросах адгезии золотых нанопроводов к поверхности диэлектрика. Традиционно при напылении золотой пленки на поверхность диоксида кремния используется тонкий (2 нм) подслой хрома или титана. В наших экспериментах мы использовали 2 нм слой Cr, напыляемый термическим способом при помощи электронного луча. Такой подслой позволяет обеспечить надежное закрепление пленки золота на поверхности даже при воздействии на образец продолжительного (5 - 10 минут) ультразвукового воздействия. Однако в процессе дальнейшего использования таких золотых нанопроводов выяснилась их непригодность для проведения электромиграции атомов золота (подробнее об этом в главе 3). Мы были вынуждены искать способы полностью отказаться от применения металлического подслоя под нанопроводами золота. Был проведен ряд экспериментов по изучению адгезии золотой пленки на

поверхности  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате оптимизации технологических процессов удалось определить оптимальные параметры создания нанопроводов золота, при которых обеспечивается достаточная адгезия узких золотых нанопроводов к поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без использования дополнительных металлических буферных слоев и к поверхности  $\text{SiO}_2$  с использованием тонкого буферного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (полученного в процессе естественного окисления пленки Al толщиной 2 нм). Для создания тонких и узких нанопроводов золота без использования адгезионных слоев металла необходимо применение однослойной полимерной маски ПММА (Microchem PMMA 950 C2). Параметры нанесения и засветки для однослойной маски подробно аналогичны описанным в первой части главы. При засветке топологии нанопроводов в растровом электронном микроскопе следует использовать режим однократного прохода с большим временем нахождения в одной точке электронного луча вдоль будущих нанопроводов. Определенная оптимальная эквивалентная доза для получения нанопроводов шириной 50 нм составляет 1100 мкКл/см<sup>2</sup>. Проявление засвеченных участков пленки необходимо проводить в проявителе (смесь толуола и изопропилового спирта 1:10) в течение 2 минут с включением УЗ на 5 секунд в конце каждой минуты. Применение УЗ позволяет добиваться вертикальных краев маски, что способствует образованию ровных краев нанопроводов.

За счет вертикальности краев проявленной однослойной полимерной маски и малых толщин напыляемых нанопроводов (15 нм) растворение полимерной маски происходит без образования "задранных" краев нанопроводов. В случае напыления нанопроводов на поверхность подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ ) необходимо до напыления золота предварительно сформировать тонкий (2 нм) слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Проведенное нами исследование показывает, что для создания такого тонкого слоя диэлектрика может быть использовано термическое напыление тонкой (2 нм) пленки Al с последующим естественным окислением в атмосфере (при давлении  $8 \cdot 10^{-3}$  мбар) кислорода в течение 20 минут. Окисление в течение 20 минут, видимо,

позволяет тонкой 2 нм пленке Al (фактически, отдельным гранулам пленки) полностью окислиться. Такой тонкий адгезионный слой из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет получать ровные края золотых нанопроводов (толщиной 15 нм) на поверхности  $\text{SiO}_2$  (или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при растворении маски в ацетоне. Снимок РЭМ напыленных тонких нанопроводов (15 нм) золота на  $\text{SiO}_2$  представлен на рисунке 22.

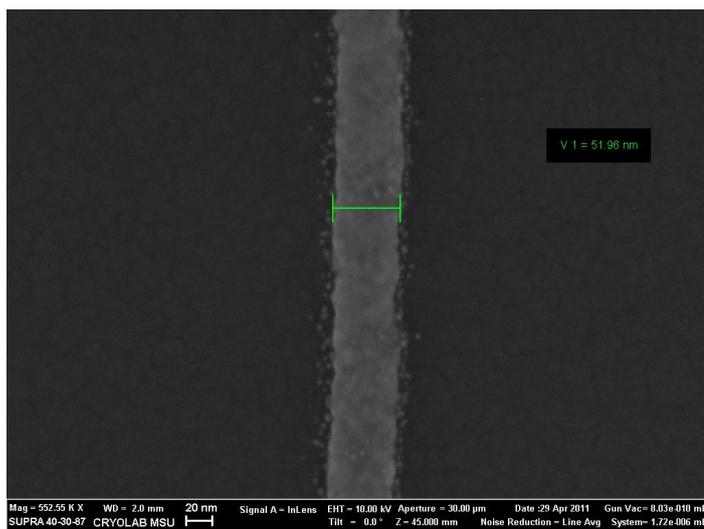


Рис. 22. РЭМ снимок золотого нанопровода шириной 50 нм и толщиной 15 нм на поверхности  $\text{SiO}_2$  с использованием дополнительного диэлектрического буферного 2-нм слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На снимке РЭМ четко видна граница золотого нанопровода, отсутствие после удаления полимерной маски неровных (задранных) краев свидетельствует о хорошей адгезии золотой пленки к поверхности.

Сложность применения на практике однослойной полимерной маски обычно связана с образованием неровных краев при удалении маски и, как следствие, повышенным требованиям к качеству адгезионного слоя под нанопроводами. В разработанной технике использования 2 нм адгезионного слоя из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  удалось совместить простоту создания этого слоя (путем естественного окисления Al в атмосфере  $\text{O}_2$ ) с рядом полученных

преимуществ: во-первых, такой слой обеспечивает достаточную адгезию золотой пленки к поверхности, во-вторых, позволяет получать нанопровода с ровными краями и, наконец, является диэлектрическим и не препятствует проведению электромиграции золотых нанопроводов.

Таким образом, на третьем этапе создания многослойной структуры нанопроводов удавалось получить тонкие (15 нм) и узкие (50 нм) золотые нанопровода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенного на электрод управления. Помимо этого, нами была отработана техника напыления золотых нанопроводов на поверхность  $\text{SiO}_2$  с использованием адгезионного слоя из диэлектрика  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Использование неметаллического адгезионного слоя позволяет проводить электромиграцию атомов золота в нанопроводах с получением зазоров нанометрового размера (подробнее - в главе 3).

На заключительном этапе создания (Рис. 17. этап 4) многослойной системы нанопроводов формировались нанопровода межсоединения, соединяющие электроды грубой разводки с нанопроводами-заготовками, лежащими на изолированном электроде управления. При этом важно отметить согласование (близость) по толщине между электродом управления с диэлектрическим покрытием (30 нм и 8 нм соответственно) и электродами грубой разводки (50 нм). Такое согласование позволяет для соединения в единую цепь использовать нанопровода толщиной 50 - 60 нм, создание которых, в свою очередь, может обеспечивать двухслойная полимерная маска из ПММА/ММА, пригодная для напыления нанопроводов до 100 нм толщиной.

Для создания нанопроводов межсоединения использовалась двухслойная полимерная маска ПММА/ММА, аналогичная использованной на 1 этапе создания нанопроводов.

Засветка топологии нанопроводов межсоединения проводилась в растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 с применением литографической платформы Elphy Quantum. Шаблон засветки

электронным лучом представлен на рисунке 23, нанопровода межсоединения выделены синим цветом. Они соединяют тонкопленочные нанопровода-заготовки, лежащие на поверхности изолированного электрода управления с электродами грубой разводки.

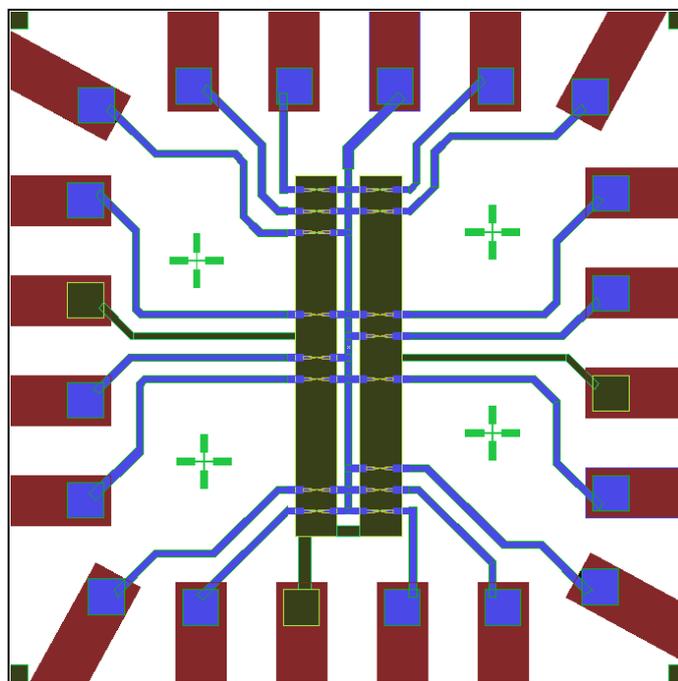


Рис 23. Шаблон для засветки нанопроводов (синий цвет), соединяющих электроды грубой разводки с нанопроводами-заготовками на поверхности изолированного электрода управления в центральной области образца размером 80x80 мкм.

Засветка проводилась при установленном ускоряющем напряжении 20 КВ и токе электронного луча 20 пА. Определенные оптимальные параметры эквивалентной дозы засветки межсоединений составляют  $300 \text{ мкКл/см}^2$  для широких (1.5 мкм) участков проводов межсоединения и  $350 \text{ мкКл/см}^2$  для узких (500 нм и 200 нм) участков нанопроводов межсоединения.

Особая сложность в засветке нанопроводов межсоединения состояла в необходимости совмещения этого слоя и с электродами грубой разводки

(созданными на 1 этапе) и с узкими нанопроводами на поверхности изолированного электрода управления (созданными на 3 этапе). Из-за малого размера центральной области (80 x 80 мкм) применение дополнительных маркеров совмещения (размер каждого 10 x 10 мкм) довольно затруднительно. Было предложено для совмещения использовать маркеры, уже засвеченные и запыленные при создании узких нанопроводов на поверхности изолированного электрода управления (на 3 этапе). За счет покрытия на 3м этапе маркеров пленкой золота, которая обладает хорошим контрастом в растровом электронном микроскопе, повторное использование маркеров оказалось возможным даже через толстую (два слоя имеют общую толщину 450 нм) двухслойную полимерную пленку.

Сам процесс совмещения (все 3 этапа) был аналогичен описанному выше процессу совмещения топологии нанопроводов-заготовок с топологией управляющего электрода.

После засветки шаблона нанопроводов межсоединения в электронном микроскопе образцы помещались в проявитель (смесь толуола и изопропилового спирта 1:10) для растворения засвеченных участков двухслойной полимерной пленки. Температура проявителя поддерживалась на уровне 20 С, время проявления составляло 2 минуты. В конце каждой минуты кратковременно (на 5 секунд) подавался ультразвук для обеспечения нависания верхнего слоя двухслойной полимерной маски над поверхностью образца. Это требование особенно важно для получения ровных краев нанопроводов с шириной менее 1 - 2 мкм при последующем удалении маски.

Напыление нанопроводов межсоединения проводилось в установке Leybold L-560. Давление перед началом напыления каждый раз было не хуже  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар. Первоначально для обеспечения адгезии золотой пленки к поверхности  $\text{SiO}_2$  напылялся термическим способом (с помощью электронного луча) тонкий (2 нм) подслой Cr. Разработанную технику напыления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве адгезионного слоя в данном случае (для напыления нанопроводов межсоединения) применять нельзя, поскольку от

этих проводов в последующем требуется надежный электрический контакт. Поверх слоя Cr термическим способом (распылением кусочка золота из "лодочки") напылялся слой Au толщиной 60 нм при скорости напыления 1 А/с.

После напыления металла образцы погружались на 20 минут в ацетон для удаления двухслойной полимерной маски. За счет формирования в процессе проявления нависания верхнего слоя двухслойной полимерной маски над образцом при растворении маски в ацетоне не происходило повреждение краев созданных нанопроводов.

После высушивания все образцы исследовались в растровом электронном микроскопе. Их вид показан на рисунке 24.

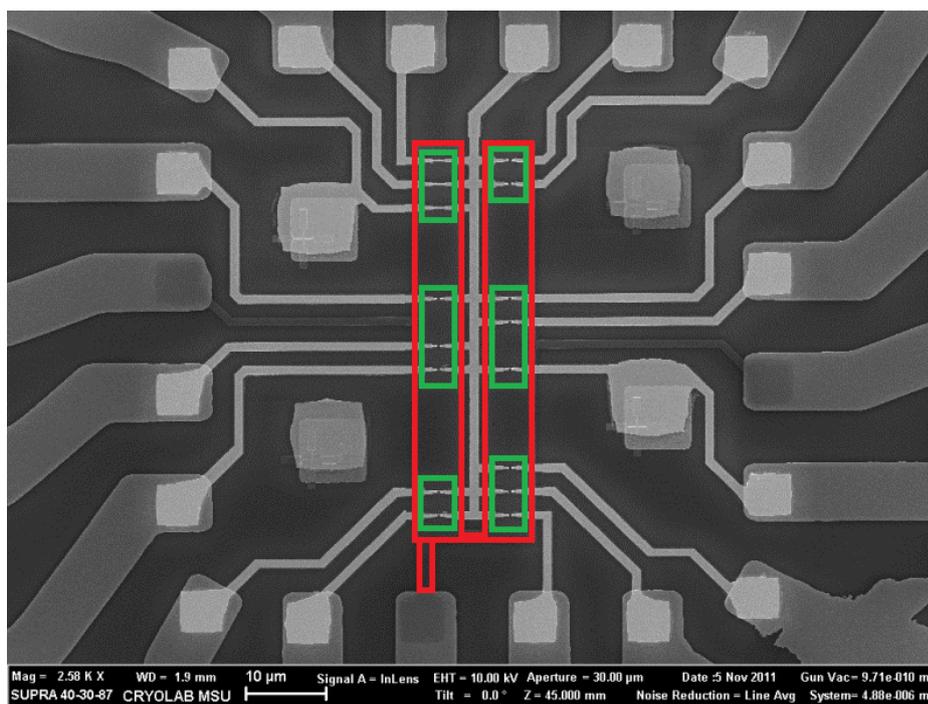


Рис. 24. Многослойная (4 слоя) система нанопроводов, изолированных друг от друга в центре области (80x80 мкм) образца. Нанопровода межсоединения показаны белым, изолированный электрод управления обведен красным, тонкие (15 нм) и узкие (50 нм) нанопровода, лежащие на изолированном электроде управления, обведены зеленым.

Таким образом, на образце удалось создать интегрированную многослойную (4 слоя) систему нанопроводов с изолированным электродом управления. Нанопровода межсоединения имеют самый высокий контраст из-за самой большой толщины (60 нм) и видны наиболее ярко. Изолированный электрод управления на снимке обведен красным цветом. Расположенные на нем узкие (50 нм) нанопровода обведены зеленым. Снимок в увеличенном масштабе тонкопленочного узкого нанопровода из золота, лежащего на изолированном электроде управления, приведен на рисунке 25.

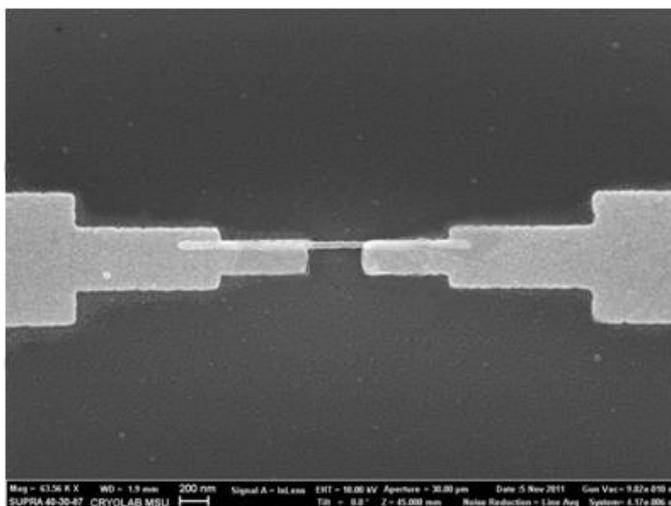


Рис. 25. Снимок РЭМ тонкого (15 нм) и узкого (50 нм) нанопровода, являющегося заготовкой для создания нанoeлектродов транзистора методом электромиграции.

Измерение электрических характеристик полученных нанопроводов (сопротивление всей цепочки нанопроводов между контактными площадками электродов грубой разводки менее 1 КОм) позволяет говорить о высоком качестве полученных золотых нанопроводов и межсоединений между ними (полученное значение удельного сопротивления пленок  $5 \times 10^{-5}$  Ом\*см).

Измеренные электрические характеристики диэлектрической прослойки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 8 нм) между электродом управления и нанопроводами-заготовками показывают, что ее сопротивление более 100 ГОм. Это позволяет говорить о пригодности такой изолирующей прослойки для исследований на предельно низких уровнях токов (нА - пА), характерных для туннельных систем на основе объектов молекулярного масштаба (молекул, наночастиц, квантовых точек).

В заключении главы стоит еще раз привести результаты оптимизации параметров изготовления нанопроводов на каждом этапе создания многослойной структуры нанопроводов:

*этап 1 создание грубой структуры подводящих электродов*

нанесение ММА (400 нм, 5000 об/м, 90 сек.), стеклование 160 С, 20 мин.

нанесение ПММА (50 нм, 3000 об/м, 30 сек.), стеклование 140 С, 10 мин.

УФ 290 нм, 2 минуты, 25 - 27 мВт/см<sup>2</sup>

толуол:спирт (1:3), 20 С, 25 сек + 5 сек (УЗ)

Cr - 2 нм, Au - 50 нм

*этап 2 создание изолированного электрода управления*

нанесение ММА (400 нм, 5000 об/м, 90 сек.), стеклование 160 С, 20 мин.

нанесение ПММА (50 нм, 3000 об/м, 30 сек.), стеклование 140 С, 10 мин.

EVL 20КВ, 20 пА, 300-550 мкКл/см<sup>2</sup>

толуол:спирт (1:10), 20 С, 55 сек + 5 сек (УЗ) + 55 сек + 5 сек (УЗ)

Cr - 2 нм, Al - 30 нм,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2x4 нм ( $\pm 1.5$  град)

*этап 3 создания тонких (15 нм) и узких (50 нм) золотых нанопроводов на поверхности изолированного электрода управления*

нанесение ПММА (50 нм, 3500 об/м, 45 сек.), стеклование 160 С, 10 мин.

EVL 10КВ, 90 пА, 1100 мкКл/см<sup>2</sup>

толуол:спирт (1:10), 20 С, 55 сек + 5 сек (УЗ) + 55 сек + 5 сек (УЗ)

Al - 2 нм,  $\text{O}_2$  при  $8 \cdot 10^{-3}$  мбар, 20 мин, Au - 15 нм

*этап 4 создание нанопроводов межсоединения*

нанесение ММА (400 нм, 5000 об/м, 90 сек.), стеклование 160 С, 20 мин.

нанесение ПММА (50 нм, 3000 об/м, 30 сек.), стеклование 140 С, 10 мин.

EVL 20КВ, 20 пА, 300-350 мкКл/см<sup>2</sup>

толуол:спирт (1:10), 20 С, 55 сек + 5 сек (УЗ) + 55 сек + 5 сек (УЗ)

Cr - 2 нм, Au - 60 нм

Преимуществами предложенной методики создания системы нанопроводов являются:

- минимальное число технологических этапов (совмещение создания электрода управления и его изоляции в один технологический цикл);

- создание надежной межслойной изоляции нанопроводов между собой;

- совмещение всех слоев нанопроводов между собой с высокой точностью ( $\pm 100$  нм) (применение 4-х выравнивающих маркеров и выделенной точки фокусировки вблизи области электронно-лучевой засветки);

- использование для четырех этапов всего двух типов полимерных масок (ПММА/ММА и ПММА) с оптимизированными параметрами для получения для всех используемых геометрий нанопроводов ровных краев;

Все вышеперечисленное показывает пригодность разработанной методики формирования многослойной структуры нанопроводов для создания интегрированной системы электродов нанотранзистора.

### **Глава 3. Изготовление нанозазоров с использованием эффекта электромиграции**

Известно, что массивный провод может быть разрушен при пропускании через него большого тока. Однако в случае тонкопленочного проводника этот процесс разрушения может быть проведен контролируемым образом [67], и, тем самым, из процесса разрушения можно извлекать определенную пользу. Этого удастся достигать путем аккуратного использования эффекта электромиграции атомов проводника при протекании по нему тока большой плотности. Хотя этот эффект может проявляться и в массивном проводнике, но наиболее сильно его проявление именно в тонких пленках. Более того, проявление его в тонких пленках гораздо более важно и интересно, поскольку в них этот эффект может быть использован для формирования зазоров. Дополнительной положительной особенностью контролируемого разрушения структуры пленки является простота создания в тонкопленочном проводнике тока высокой плотности.

Суть эффекта электромиграции состоит в увеличении подвижности атомов проводника при протекании по нему достаточно большого тока. При наличии неоднородностей в тонкопленочном нанопроводе существует определенная вероятность локализации дефектов и неоднородностей в одном месте, что приводит к локальному уменьшению ширины проводника и последующему разрыву с образованием нанозазора. Под неоднородностью и дефектами здесь и далее понимаются любые сбои порядка кристаллической решетки - уплотнения, примеси, границы гранул тонкой пленки. Поскольку дефекты в тонкопленочном проводнике присутствуют всегда, практически в любом тонкопленочном проводнике можно наблюдать проявления эффекта электромиграции атомов.

Эффект электромиграции атомов металла известен достаточно давно - первые работы появились в 1960х годах [62,63]. Наблюдался он в металлических пленочных проводниках микросхем и считался паразитным.

Именно возникновение частых отказов проводников внутри создаваемых в то время микросхем породило повышенный интерес к изучению эффекта электромиграции атомов [68 - 71]. В этих работах в основном исследовалась электромиграция атомов алюминия, однако полученные теоретические представления можно перенести и на проводники из других металлов.

Подробно теория возникновения и протекания эффекта электромиграции описана в работе [72]. Здесь уместно привести лишь краткое описание, чтобы объяснить выбор геометрии тонкопленочных нанопроводов заготовок для формирования в них нанозазоров.

В массивном металлическом проводнике джоулево тепло, выделяемое при протекании тока, рассеивается внутри самого проводника, поэтому при протекании тока высокой плотности (более  $10^4$  А/см<sup>2</sup>) происходит перегрев и плавление проводника. В случае пропускания тока через тонкопленочный металлический электрод важную роль в отводе выделяющегося тепла играет подложка из изолятора под тонкой пленкой проводника. Как правило, в качестве такой подложки выступает толстый слой изолятора оксида кремния или оксида алюминия, имеющий достаточно хорошую теплопроводность. Это обеспечивает эффективный отвод выделяемого в тонкой пленке проводника тепла и, следовательно, позволяет протекать по пленке току большей плотности. Тонкопленочный провод способен переносить ток высокой плотности ( $10^5$  -  $10^6$  А/см<sup>2</sup>) и не достигать при этом температуры плавления материала.

Далее будет рассматриваться случай протекания тока по тонкопленочному проводнику, поскольку именно он, как правило, представляет практический интерес.

Тонкая пленка проводника содержит в себе множество плотно упакованных гранул различного размера. В процессе электромиграции поток атомов, проходящий через поперечное сечение проводника, можно разделить на две составляющих: поток внутри гранул с правильной кристаллической решеткой и поток через межгранульные области (или области с большим

количеством дефектов). Для потока внутри гранул можно записать уравнение:

$$J_l = \frac{1}{kT} N_l D_l j \rho e Z_l^* \quad (3.1)$$

и для межгранульных областей (рассматривая массив гранул как идеальную равноосную зернистую структуру (рисунок 26 [73]) уравнение выглядит:

$$J_b = \frac{1}{kT} \frac{N_b \delta}{d} D_b j \rho e Z_b^* \quad (3.2)$$

где  $N$  – атомный вес,  $D$  – коэффициент диффузии,  $j$  – плотность тока,  $\rho$  – удельное сопротивление,  $eZ^*$  – эффективный заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, величина  $\delta$  – это эффективная ширина границы ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), на которой происходит перенос массы и  $d$  – это средний размер гранулы. Нижние индексы  $l$  и  $b$  показывают соответственно параметры относящиеся к кристаллической решетке и к границам гранул (межгранульным областям). Для металлической тонкой пленки со случайными размерами и расположением гранул все параметры, относящиеся к приграничным (межгранульным) областям в уравнении (3.2), принимают усредненное значение. Относительный вклад этих двух потоков может быть оценен из отношения  $J_l$  к  $J_b$ :

$$\frac{J_l}{J_b} = \frac{N_l d D_l Z_l^*}{N_b \delta D_b Z_b^*} \quad (3.3)$$

Измеренные значения  $Z_l^*$  и  $Z_b^*$  показывают, что, как правило, они различаются не более, чем на порядок. Для тонкой пленки с размером гранулы около 1 мкм при температуре  $0.5 T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления материала,

$$\frac{N_l}{N_b} \cong 1 \quad \frac{d}{\delta} \cong 10^3 \quad \frac{D_l}{D_b} \cong 10^{-7} \quad \frac{J_l}{J_b} \cong 10^{-4} \quad (3.4)$$

Таким образом, при относительно небольшой температуре (менее половины температуры плавления) поток атомов внутри гранул намного меньше, чем поток атомов в межгранульных областях. Соответственно, в процессе

переноса масс определяющим становится процесс электромиграции атомов в межгранульных областях (или в областях с большим количеством дефектов). Стоит еще раз подчеркнуть, что рассмотренный механизм характерен для тонких металлических пленок, в которых одновременно возможно протекание тока большой плотности, умеренные температуры пленок (за счет эффективного отвода джоулева тепла диэлектрической подложкой) и наличие достаточно большого количества дефектов (границ гранул, примесей).

Поскольку перенос массы вещества в тонкой пленке происходит путем перемещения вакансий/дефектов [74,75], то наибольший вклад в него вносят межгранульные области, где концентрация дефектов существенно больше. При своем перемещении вакансии могут оказываться рядом друг от друга и тем самым образовывать локальные полости. Такие полости играют определяющую роль в формировании разрыва тонкой пленки. Как показано в работе [72], поток вакансий в межгранульных/приграничных областях складывается из потока атомов приграничной области и диффузии через границы гранул и определяется он следующим выражением:

$$J_v = -D_v \nabla C_v + J_b, \quad (3.5)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий в межгранульной области. Изменение концентрации вакансий  $C_v$  в межгранульной/приграничной области может быть вычислено из уравнения:

$$\frac{dC_v}{dt} = -\nabla J_v + \frac{C_v - C_v^0}{\tau}, \quad (3.6)$$

где последнее слагаемое содержит отклонение концентрации вакансий от равновесного значения. Величина  $\tau$  представляет среднее время жизни вакансии, которое определяется источником тока при создании или поглощении вакансии. В состоянии равновесия  $\frac{dC_v}{dt} = 0$ , т.е.  $C_v - C_v^0 = \tau \nabla J_v$ .

Из этого следует, что увеличение концентрации вакансий относительно равновесного значения пропорционально увеличению потока вакансий.

Именно поэтому в местах, где зарождаются полости, процесс изменения структуры пленки начинает протекать еще интенсивнее, и начинается "лавинообразное" разрушение структуры пленки проводника. Нарастание скорости разрушения пленки осложняет задачу проведения контролируемого процесса разрыва. Однако, как будет показано ниже, своевременное определение начала образования в тонкопленочном проводнике полостей и сужений позволяет на начальных этапах останавливать процесс разрыва и проводить весь процесс разрыва ступенчато за несколько итераций. Таким образом, эффект электромиграции, по сути разрушающий структуру пленки, может быть полезен и использован, например, для создания нанозазоров в золотых нанопроводах.

В случае, когда проводник имеет однородную структуру и отсутствует градиент температуры, нет расхождения потока атомов и вакансий, поэтому разрушение материала с помощью электромиграции не происходит. Однако большинство тонкопленочных проводников – это поликристаллические пленки, содержащие в своей структуре довольно много дефектов; кроме того, температурные градиенты присутствуют всегда. Поэтому при любом локальном изменении параметров пленки (уравнение 3.2) появляется разность в потоках атомов и вакансий. Разрушение структуры металлической пленки в процессе электромиграции атомов начинается в первую очередь в областях перенасыщенных вакансиями, при большой концентрации которых начинают зарождаться полости. По мере увеличения размера полости плотность тока и температура вблизи нее будут возрастать, что повлечет за собой дальнейшее ускорение процесса разрушения. Рост полостей сопровождается образованием уплотнений за счет перераспределения вещества пленки и в конечном итоге приводит к необратимому разрушению тонкопленочного проводника и потере электрического контакта [76]. Место образования каждой полости является совершенно случайным, поэтому местоположение разрыва тонкой пленки заранее предсказать невозможно.

Момент образования в пленке зазора (момент потери электрического контакта) также является случайным. Однако оперативный (быстрый) контроль за процессом реструктуризации пленки (образованием полостей/сужений, изменением ее сопротивления) позволяет вовремя снимать внешнее воздействие и останавливать неуправляемое разрушение пленки.

Для большей наглядности имеет смысл привести примеры неоднородностей (дефектов) структуры тонкой пленки, с которых может начинаться образование локальных полостей при проведении электромиграции.

Дефектами структуры тонкой пленки можно считать: наличие в пленке гранул разного размера, разную структуру и форму самих гранул, наличие границ гранул [77]. Все эти дефекты (неоднородности) априори присутствуют в тонкой пленке, и именно с них начинается разрушение пленки в процессе электромиграции. Например, при переходе от маленьких к большим гранулам (рисунок 26 а.) на границе этих гранул существует скачок плотности потока атомов через границу, что, соответственно, приводит к образованию уплотнений и выпуклостей (увеличению объема пленки). [78,79]. Это объясняется тем, что у произвольной гранулы число атомов, проходящих через сторону гранулы, соприкасающуюся с маленькими гранулами, не совпадает с количеством атомов, проходящих через сторону гранулы, соприкасающуюся с большими гранулами. Помимо этого, в тонких металлических пленках со случайной формой гранул особенными являются так называемые тройные точки, места, в которых образуется большой угол между направлением миграции атомов и границами гранул [80]. В таких точках (рисунок 26 б.), как правило, наблюдаются отклонения от параметров порядка (форма гранул, размер), и именно в них начинают образовываться полости и уплотнения [81]. Наличие инородных включений или трещин (рисунок 26 в.) в структуре пленки также приводит к локальному изменению параметров диффузии, энергии активации, что влияет на изменение потока

атомов и приводит к образованию локальных полостей и последующему разрушению пленки.

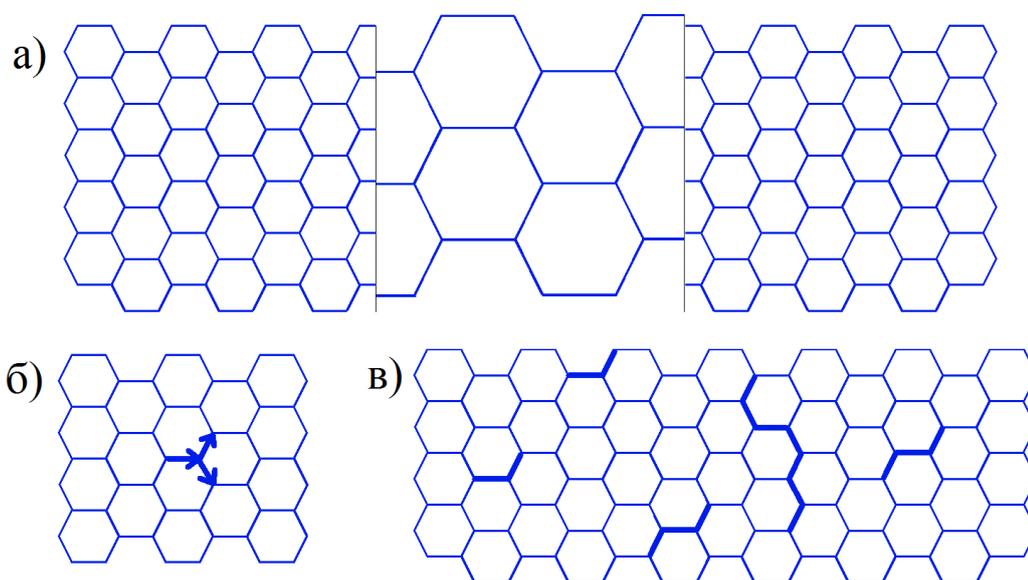


Рис. 26. Структурные дефекты тонкопленочного нанопровода, приводящие к образованию локальных полостей в процессе электромиграции атомов металла (а - наличие в пленке гранул разной морфологии; б - большой угол между границей раздела гранул и направлением миграции атомов; в - трещины между гранулами пленки) [77].

Температурный градиент вдоль тонкопленочного проводника, как правило, отсутствует, исключения составляют только места соединения нанопроводников разной геометрии (толщины, ширины) и разного материала между собой. Большой температурный градиент, вызванный выделением Джоулева тепла между сильно нагретыми тонкопленочными нанопроводами и относительно холодными толстыми подводящими электродами, является дополнительным фактором, приводящим к образованию полостей и выпуклостей в нанопроводах [82]. Локальный температурный градиент может образовываться также из-за плохой адгезии (например, загрязненности поверхности подложки под нанопроводом) или из-за разной толщины пленки

самого нанопровода. Разогрев участка тонкой пленки увеличивает мобильность атомов и способствует перестройке структуры пленки.

Важно подчеркнуть, что перегрев пленки под действием протекающего тока может привести к плавлению пленки и ее неконтролируемому разрушению. Поэтому для управляемого проведения электромиграции важно осуществлять тщательный контроль за изменением состояния пленки и успевать снимать с нее внешнее воздействие до ее перегрева и, как следствие, потери управляемости процессом.

Таким образом, приведенное рассмотрение процесса электромиграции атомов показало, что можно пробовать использовать разрушающий по своей природе эффект электромиграции для полезных целей. В частности, оценки показывают, что для создания нанозазоров в тонкопленочных проводниках использование этого эффекта имеет хорошие перспективы.

### **3.1 Геометрия золотых нанопроводов для электромиграции**

Успешное проведение электромиграции атомов металла золотого нанопровода требует, как отмечалось выше, выполнения ряда условий: во-первых, в нанопроводе должны присутствовать неоднородности или дефекты, с которых и начинается процесс электромиграции, во-вторых, необходимо создать условия протекания тока высокой плотности (более  $10^6$  А/см<sup>2</sup>) по нанопроводу и, наконец, необходимо обеспечить эффективный отвод тепла от нанопровода для предотвращения его возможного плавления под действием выделяющейся при протекании тока тепловой энергии.

Первое условие (наличие неоднородностей в виде границ гранул пленки) для тонкопленочных нанопроводов выполняется автоматически за счет предельно малой толщины напыленного металла. В данной работе для нанопроводов-заготовок толщина напыляемого металла выбрана минимальной, практически на границе сплошности пленки. Золотые нанопровода напылялись термическим способом, и толщина напыляемых пленок составляла всего 15 нм. Вследствии такой толщины пленка обладает

достаточно большим количеством дефектов (границ) гранул, что подтверждают изображения пленок в РЭМ (рисунок 27).

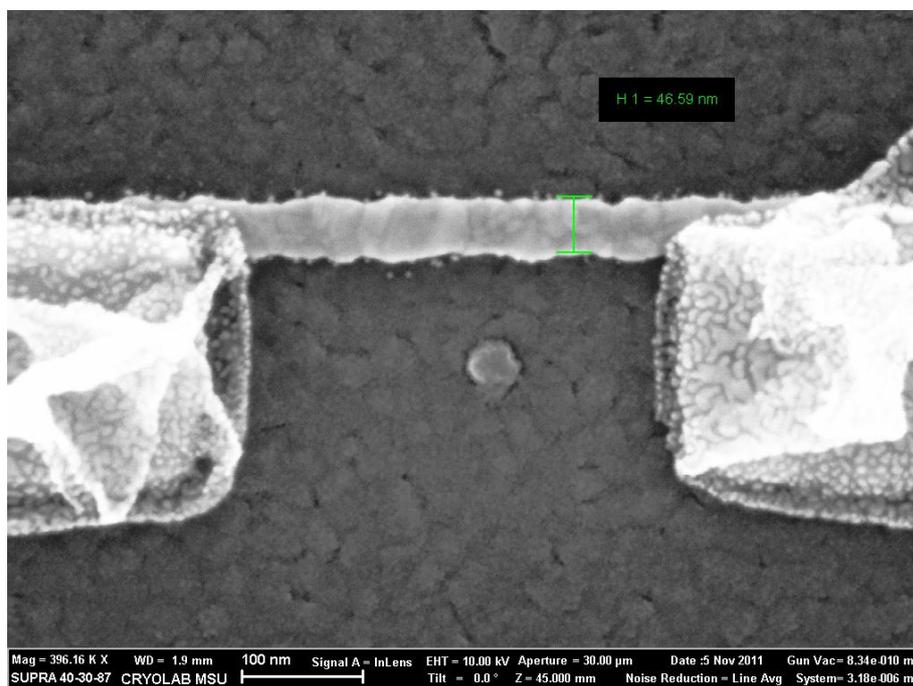


Рис. 27. Тонкий (15 нм) и узкий (50 нм) нанопровод-заготовка для проведения процесса электромиграции, соединенный с толстыми (60 нм) и широкими (200 нм) подводящими нанопроводами. На снимке отчетливо видно большое количество гранул золотой пленки.

На снимке в РЭМ можно отчетливо увидеть достаточно большое количество гранул золотой пленки нанопровода. Именно вдоль границ гранул наиболее вероятно образование полостей и разрушение структуры пленки при протекании процесса электромиграции.

Нанопровода-заготовки соединялись относительно толстыми (60 нм) и широкими (200 нм) подводящими нанопроводами с макроскопическим контактным площадкам на образце, а последние, в свою очередь, имели надежное подключение к измерительной установке (способ крепления образцов в установке и сама установка обсуждается ниже). Таким образом, нанопровод-заготовка оказывался в изготовленной системе

нанопроводников-электродов местом с минимальным поперечным сечением и здесь формировалась значительная часть сопротивления всего образца. Именно в нанопроводе-заготовке достигалась максимальная плотность электрического тока (до  $10^8$  А/см<sup>2</sup>).

Строение пленки является случайным и хаотическим, поэтому место наибольшего проявления эффекта электромиграции заранее предсказать невозможно и поэтому заранее нельзя точно определить место образования сужения пленки с последующим образованием нанозазора. Однако, уменьшая длину нанопровода-заготовки, можно локализовать место образования нанозазора с точностью 50 - 100 нм. Более того, в процессе электромиграции важную роль играет локальная температура нанопровода. В выбранной нами геометрии наибольший нагрев происходит в середине заготовки и, как следствие, наибольшая вероятность образования зазора именно здесь, что и подтверждают наши эксперименты.

Выбранная нами геометрия подводящих электродов (они в 3 раза толще и в 4 раза шире нанопроводов-заготовок) вместе с выбранным материалом подложки  $Al_2O_3$  обеспечивают эффективный отвод джоулева тепла от нанопровода-заготовки при проведении электромиграции. Выше отмечалось, насколько важным является этот фактор при проведении электромиграции атомов металла тонкой пленки. При перегреве пленки и ее плавлении происходит неконтролируемый разрыв (фактически растекание пленки) заготовки, и получающиеся при этом зазоры имеют размер 100 нм и более (пример нанопровода, в котором был достигнут порог плавления пленки, приведен на рисунке 28).

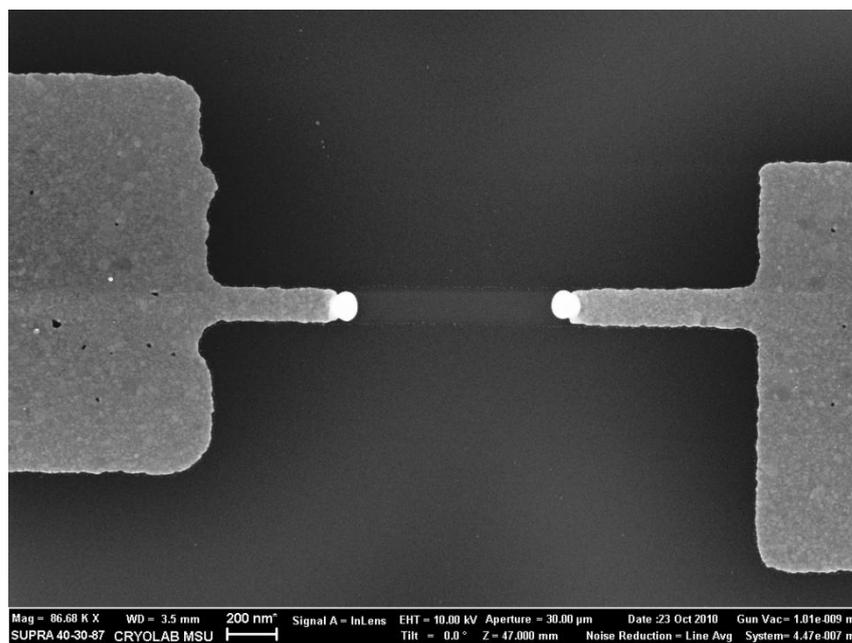


Рис. 28. Разрыв нанопровода-заготовки при достижении золотой пленкой порога плавления (при отсутствии контроля над процессом электромиграции атомов металла).

В предложенной нами геометрии нанопровода заготовки подобное поведение золотой пленки исключается за счет эффективного отвода тепла на массивные подводящие электроды и использования диэлектрической подложки с хорошей теплопроводностью (для  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\lambda = 30$  Вт/м\*К).

После начала процесса электромиграции (формирование локальной полости или уплотнения) на одном из дефектов нанопровода-заготовки дальнейшее разрушение структуры золотой пленки начинает происходить лавинообразно (созданный дефект приводит к еще большему локальному изменению структуры пленки, увеличению плотности тока и последующему большему разогреву пленки). Для проведения электромиграции в управляемом режиме важно знать скорость перестройки. Наблюдения в просвечивающий электронный микроскоп за процессом разрыва тонкопленочного проводника [83] в реальном времени позволяют оценить эту скорость. Фиксация геометрии проводника до начала электромиграции, в процессе изменения структуры пленки и после образования разрыва

показывает, что за времена порядка 50 мс (время получения кадра просвечивающим электронным микроскопом) происходит перестройка  $10^5$  атомов золота.

Это позволило определить требования ко времени реакции экспериментальной установки для контролируемого проведения процесса электромиграции менее - 1 мс.

Такая экспериментальная установка была спроектирована и создана (рисунок 29). Основным управляющим элементом установки является персональный компьютер (ПК) с операционной системой реального времени (National Instruments Pharlab OS). Задание внешнего воздействия на исследуемый образец осуществляется с помощью платы ЦАП фирмы NI PCI-6229 со следующими характеристиками: выходной диапазон  $\pm 10$  В, точность 16 бит, частота дискретизации 844 КГц, время установления сигнала 6 мкс, максимальный ток на выходе 5 мА. Измерение отклика системы проводилось с помощью АЦП фирмы NI PCI-6229 со следующими характеристиками: входной диапазон  $\pm 10$  В, точность 16 бит, частота дискретизации 250 КГц.

Блок коммутации, обеспечивающий управляемое переключение между 20-ю каналами сбора данных с образца и общим каналом снятия/подачи внешнего воздействия, выполнен на базе шасси Keithley 7001 с двумя десятиходовыми платами мультиплексирования Keithley 7158. Такой блок коммутации позволил обеспечить большую производительность и универсальность при проведении электромиграции на образцах (один образец содержал 16 нанопроводов-заготовок). Платы мультиплексирования имеют следующие характеристики: максимальный ток коммутации 100 мА, максимальное напряжение коммутации 30 В, контактное сопротивление менее 1 Ом, сдвиг по току менее 30 фА.

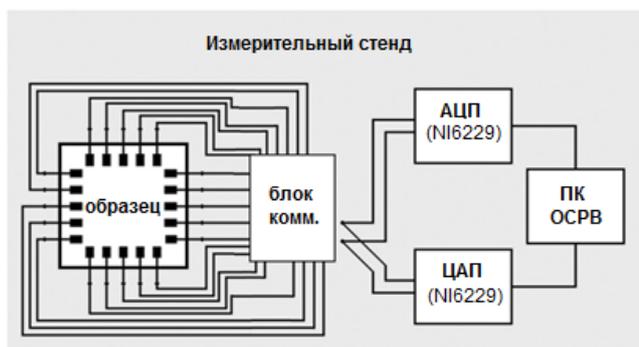


Рис. 29. Блок схема измерительной установки для проведения электромиграции атомов металла.

Для подключения образца к измерительной системе был разработан модульный измерительный блок. Блок проектировался для обеспечения возможности проведения измерений как в нормальных условиях, так и при температуре жидкого азота и вакуумных измерений. Блок представляет собой тонкостенную (0.1 мм) трубку из нержавеющей стали диаметром 22 мм и длиной 1 м с 20-ю коаксиальными разъемами для подключения к измерительной системе с одной стороны и держателем образца с другой (рис 30.).

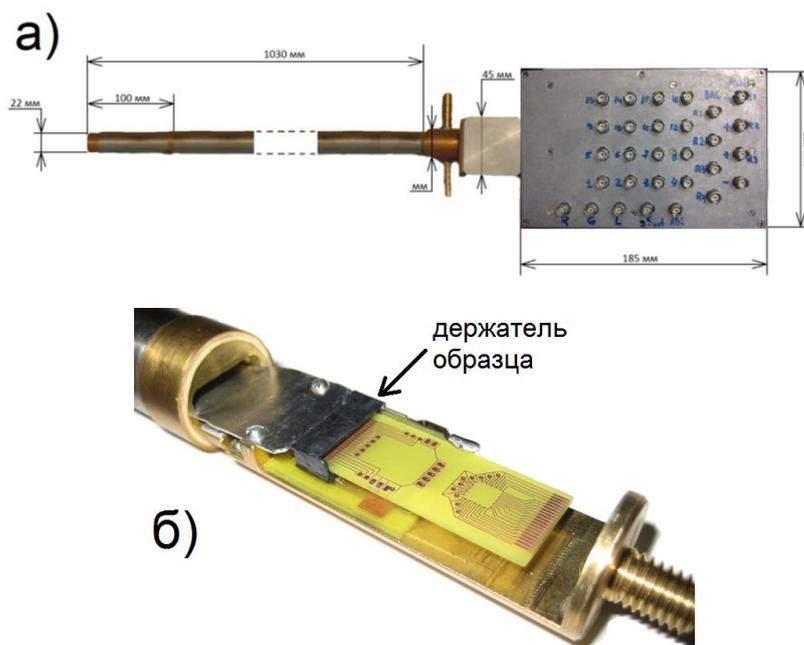


Рис. 30. Модульный измерительный блок (а). Держатель платы-переходника с образцом, расположенный с торца измерительного блока (б).

Держатель образца расположен на противоположной стороне измерительной штанги. Он выполнен в виде разъема для закрепления маленьких текстолитовых плат с образцами. Текстолитовые платы выполнены из текстолита марки FR4, толщина медных проводников и контактных площадок 35 мкм. На контактных площадках выполнено иммерсионное золочение (нанесен тонкий слой 0.1 мкм золота поверх слоя никеля 5 мкм). Такое покрытие предотвращает окисление контактных площадок и позволяет использовать одинаковые режимы подключения проводов к плате-адаптеру и к самому исследуемому образцу. Топология плат разрабатывалась в специализированном САПР Downstream Technologies CAM350. Применение текстолитовых плат-переходников обеспечивает модульность подключения образцов к измерительной системе. Созданный набор плат переходников позволяет подключать к установке образцы различных размеров (от 3x3 мм до 11x11 мм) с разным количеством контактных площадок (до 20 шт). Электрический контакт между исследуемым образцом и платой-переходником осуществляется привариванием с помощью ультразвуковой сварки тонких (6 мкм) алюминиевых проводов к контактным площадкам. Для ультразвуковой сварки использовался бондер фирмы WestBond 7476E. Процесс ультразвуковой сварки заключался в подведении иглы с заправленной алюминиевой ниткой к поверхности металлического электрода (или к поверхности контактной площадки платы-переходника) и прикладывании мощного ультразвукового импульса. При этом нить расплющивается и сваривается с поверхностью электрода или контактной площадки. Для тонких золотых пленок оптимальным временем воздействия импульса является – 30 мс, а прикладываемая мощность должна находиться в диапазоне от 0.6 до 1.2 Вт.

Использование ультразвуковой сварки обеспечивает постоянное надежное электрическое соединение образца с измерительной установкой, а также позволяет многократно осуществлять монтаж-демонтаж образцов.

Под циклом монтажа понимается процесс закрепления образца на плате-адаптере и проведение сварки нужных контактных площадок образца с контактными площадками платы-адаптера. В отсутствие необходимости проведения дополнительной сварки и заключается преимущество такого модульного подключения платы-переходника. Это обеспечивает возможность производить все подключения к измерительной системе, а также исследования структурных характеристик (анализ строения и размеров нанозлектронов и зазоров) в растровом электронном микроскопе и других устройствах на разных этапах исследования образцов без повторного размещения и подключения образца к плате-переходнику.

Ключевой особенностью созданной экспериментальной установки является достигнутое малое время обратной связи при проведении процесса электромиграции атомов. Как отмечалось выше, характерное время перестройки  $10^5$  атомов золотой пленки составляет 50 мс и, как следствие, на установку для проведения электромиграции накладывается требование обеспечения обратной связи не хуже 1 мс. Применение на управляющем ПК операционной системы реального времени (ОСРВ) вместе с использованием скоростных плат ЦАП/АЦП позволило достичь относительно малого (20 мкс) времени обратной связи (времени снятия внешнего воздействия при регистрации изменений в структуре тонкой пленки). Достигнутое время обратной связи измерительной системы и использование оригинального алгоритма проведения электромиграции (описан в следующей части главы) позволили обеспечить управляемое образование нанозазоров в нанопроводах-заготовках.

Таким образом, факторами, обеспечившими успешное проведение электромиграции золотых пленок, являются:

- 1) использование подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с хорошей теплопроводностью (30 Вт/м\*К);

2) эффективный отвод тепла от нанопровода-заготовки на подводящие электроды за счет градиента толщины (15 нм - 60 нм);

3) высокая скорость обратной связи (время задержки 20 мкс) установки, способная обеспечивать быструю реакцию на изменение состояния тонкой пленки.

### **3.2 Особенности проведения и алгоритм электромиграции**

Создание экспериментальной установки с малым временем обратной связи (20 мкс) позволило предложить и реализовать алгоритм управляемого проведения электромиграции тонкого (15 нм) нанопровода-заготовки с целью получения в нем зазора нанометрового масштаба. Формирование такого зазора в нанопроводе, лежащем на изолированном электроде управления позволяет говорить о создании законченной полной системы электродов планарного нанотранзистора (электроды исток-сток и электрод управления).

Предложенный и реализованный алгоритм включает в себя несколько этапов. Программа контролируемого проведения электромиграции была написана на языке Labview и запускалась в операционной системе реального времени на управляющем ПК экспериментальной установки. На первом этапе (рисунок 31. синий цвет) измерялось начальное сопротивление  $R_0$  нанопровода-заготовки при помощи измерения его вольтамперной характеристики при малых напряжениях (от 0 до 50 мВ). При характерном начальном сопротивлении заготовок 500 Ом протекающий через них ток на этом этапе не превышал 1 мкА. Учитывая сечение нанопровода ( $750 \text{ нм}^2$ ), плотность тока в нем при измерении ВАХ не превышала  $10^5 \text{ А/см}^2$ . Такая плотность тока не приводит к электромиграции атомов в тонкой золотой пленке (согласно теоретическому описанию, приведенному в начале главы) и является "безопасной" для нанопровода-заготовки.

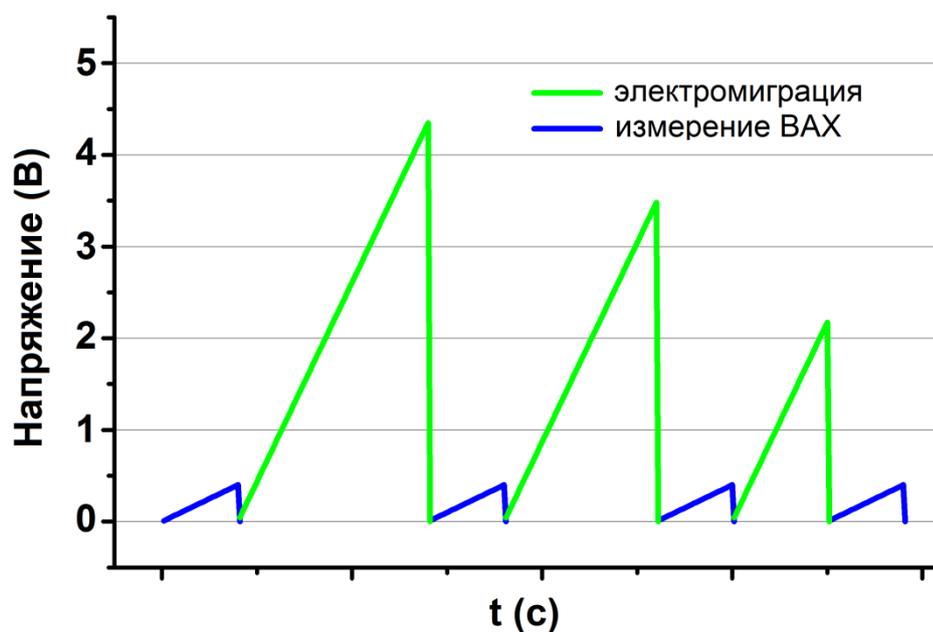


Рис. 31. Схема алгоритма проведения электромиграции в нанопроводах-заготовках с целью получения в них зазоров нанометрового масштаба (на картинке изображены чередующиеся этапы проведения электромиграции (зеленый цвет) и измерения ВАХ (синий цвет)).

Затем управляющая программа вычисляла значение порогового сопротивления  $R_1$ , которое определялось как  $R_1=1.01 \cdot R_0$ . Значение  $R_1$  использовалось в программе в качестве порога срабатывания обратной связи в процессе электромиграции: если текущее сопротивление нанопровода оказывалось больше порога, напряжение на нанопроводе сразу (менее чем за 6 мкс) сбрасывалось к нулю. Полное время реакции (измерение нового значения, вычисление сопротивления, снятие внешнего воздействия) составляло менее 20 мкс.

На следующем этапе (рисунок 31. зеленый цвет) на образец с помощью ЦАП подавалось возрастающее со скоростью 120 мВ/с от 0 до 4 - 5 В напряжение и с помощью АЦП с периодом 10 мкс измерялось сопротивление тонкопленочного золотого нанопровода. При таких значениях подаваемого напряжения через нанопровод протекал ток до 3 - 4 мА. Поперечное сечение созданных нанопроводов ( $750 \text{ нм}^2$ ) позволяет оценить максимальную

плотность протекающего тока, как  $10^8$  А/см<sup>2</sup>. Такое высокое значение достигнутой плотности тока способствует проявлению эффекта электромиграции атомов. Если значение измеренного сопротивления в какой-то момент превышало заданный порог  $R_1$ , внешнее напряжение с образца снималось, и все этапы проводились вновь до тех пор, пока значение порога  $R_1$  не достигало 2 - 3 КОм. После этого проведение электромиграции прекращалась.

Из литературы [83] известно, что такие тонкопленочные нанопровода с сопротивлениями около 2 – 3 КОм находятся в метастабильном состоянии из-за созданных в них механических напряжений в процессе проведения электромиграции. В процессе релаксации в нанопроводах может происходить саморазрыв (self-break) напряженных участков пленки и образовываться нанозазор. Наши эксперименты подтверждают такое развитие событий: через 30 – 40 минут после проведения электромиграции на образцах при просмотре в РЭМ наблюдаются нанозазоры (подробнее процесс саморазрыва рассмотрен в следующей части главы). Сопротивление утечки таких зазоров превышает 10 ГОм (глава 5).

Процесс электромиграции можно проводить и до полной потери проводимости пленки (образования зазора). Однако наши эксперименты показали, что зазоры, образующиеся в таком режиме, имеют больший размер (5 - 10 нм). Именно поэтому предпочтительнее для создания малых (менее 5 нм) нанозазоров использовать комбинацию электромиграции и последующего саморазрыва нанопровода.

Разработанный алгоритм проведения процесса электромиграции совместно с созданной установкой, обладающей малым временем обратной связи (~20 мкс), позволили точно контролировать процесс реструктуризации золотой пленки и прекращать проведение электромиграции практически на любом этапе. Это дало возможность с высокой точностью следить за изменением сопротивления тонкопленочного нанопровода и, как следствие, изменением его формы. Изображение тонкопленочного нанопровода на

промежуточном этапе электромиграции приведено на рисунке 32. Видно, что пленка сильно изменилась по сравнению со своим первоначальным состоянием (полоской одинаковой ширины) из-за передвижения атомов золота в ходе электромиграции. Как результат, наблюдается образование локальных сужений, которые и приводят к постепенному увеличению сопротивления нанопровода-заготовки на каждом цикле проведения процесса электромиграции.

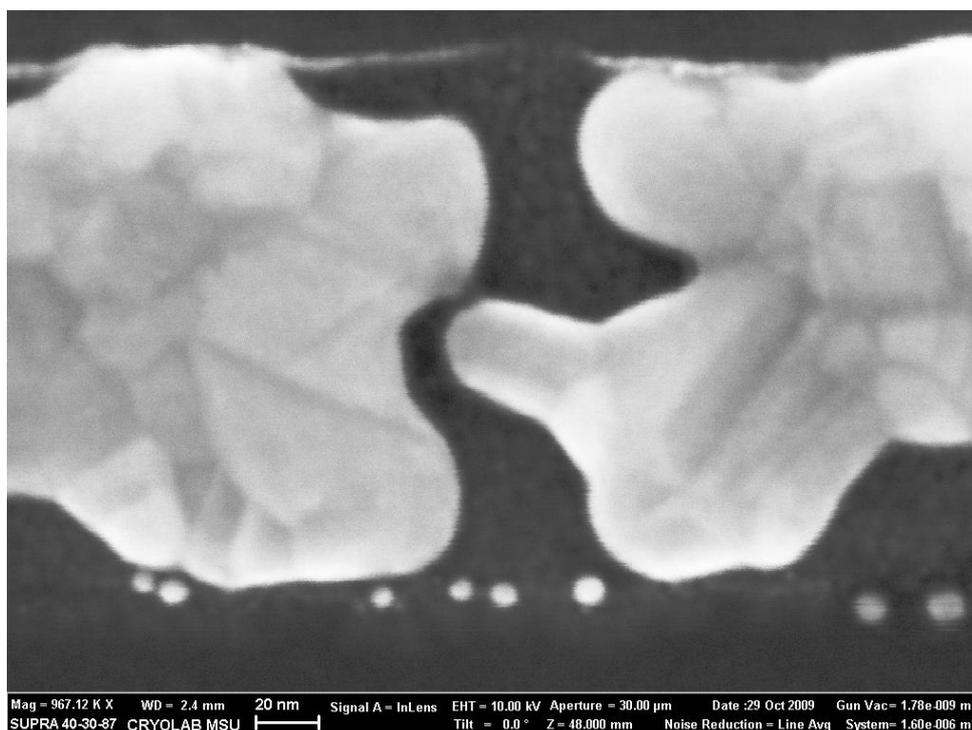


Рис. 32. Изменение геометрии тонкопленочного нанопровода в процессе проведения электромиграции атомов (изначально нанопровод имел одинаковую ширину по всей длине).

Предложенный алгоритм управляемого проведения электромиграции, реализованный на установке с малым временем обратной связи (20 мкс), позволил очень аккуратно проводить реструктуризацию пленки (50 - 100 итераций до достижения нанопроводом сопротивления 2 - 3 КОм). Это обеспечило создание в нанопроводах зазоров нанометрового масштаба (от 2

до 10 нм). При этом процент выхода зазоров с размером менее 5 нм составил около 80 %. Именно зазоры с такими размерами позволяют говорить о создании электродов "исток-сток" планарных мономолекулярных нанотранзисторов.

Важно отметить, что изначально при создании золотых нанопроводов заготовок применялся адгезионный слой Cr (или в некоторых экспериментах - Ti). Слой Cr толщиной 2 нм напылялся термическим способом перед напылением тонкого (15 нм) слоя золота. Подробно техника создания нанопроводов заготовок представлена в главе 2.

Однако измерение электрических характеристик в результате электромиграции нанопроводов с подслоем Cr показывало, что получающиеся зазоры имеют сопротивление 20 - 40 МОм. Было показано, что такое сопротивление нанозазоров объясняется шунтированием гранулами пленки Cr получающихся в пленке Au нанозазоров. Золото и хром имеют существенно разные температуры плавления (Au - 1337 К, Cr - 2130 К, Ti - 1933 К) и другие важные для электромиграции характеристики, поэтому атомы золота и хрома имеют разную мобильность в процессе электромиграции при созданном локальном разогреве пленки. В данном случае можно говорить об электромиграции разных слоев пленки, составляющих нанопровод. В процессе электромиграции такой двухслойной пленки при образовании нанозазора в слое золота (сильной перестройке структуры верхней пленки нанопровода), слой хрома может не достигать условий проведения электромиграции (структура нижней пленки нанопровода не изменяется). Это приводит к возможности создания короткого замыкания получающихся нанозазоров Au пленкой подслоя Cr.

Для преодоления этой трудности, вызванной разным ходом электромиграции в пленках из разного материала, была разработана техника напыления тонких и узких нанопроводов золота на поверхность  $Al_2O_3$  (или  $SiO_2$ ) без обычно используемого в стандартных методиках согласующего

металлического подслоя, а с применением тонкого (2 нм) диэлектрического подслоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (техника подробно рассмотрена в главе 2).

Туннельное сопротивление утечки зазоров, созданных в золотых нанопроводах-заготовках без подслоя Cr, превышает 10 ГОм (глава 5). Такие значения делают эти зазоры пригодными для встраивания в них молекул и изучения их внутренних свойств. Кроме того, эти зазоры могут быть использованы для построения туннельных систем на их основе, в том числе создания одноэлектронного молекулярного транзистора, работающего при комнатной температуре.

### **3.3 Саморазрыв нанопроводов в ходе электромиграции**

Структура пленки нанопровода-заготовки в процессе электромиграции атомов золота значительно изменяется (Рис. 32.). Возникают локальные пустоты и места уплотнений пленки, и это приводит к возникновению внутренних механических напряжений пленки. На последних этапах электромиграции пленка настолько напряжена, что даже при снятии внешнего воздействия в местах наибольших сужений может происходить саморазрыв. Саморазрыв происходит в процессе релаксации внутренних напряжений пленки, однако релаксация может проходить и в обратную сторону (может наблюдаться уширение места предполагаемого разрыва). К сожалению, процесс релаксации статистический, и заранее точно предсказать, разорвется пленка или нет, невозможно. Однако вероятность разрыва можно повысить, добиваясь возникновения сужений с минимальной шириной пленки в процессе электромиграции. Поперечное сечение определяет проводимость локального участка пленки, и это позволило определить оптимальный порог завершения электромиграции (достижение сопротивлением нанопровода-заготовки значения 2 - 3 КОм), соответствующий созданию сужений пленки шириной 10 - 20 нм. В работе установлено, что такие сужения способны релаксировать с образованием нанозазоров менее 5 нм в более чем 75 % случаев.

Для изучения динамики разрыва тонкого нанопровода после проведения электромиграции использовалась такая же конфигурация измерительной установки (Рис. 29), что и в ходе электромиграции. С помощью ЦАП на нанопровод подавалось малое тестовое воздействие постоянной амплитуды 3 мВ, с помощью АЦП в режиме реального времени отслеживалось состояние нанопровода и строился график зависимости его проводимости от времени. Тестовое напряжение было выбрано минимально возможным (3 мВ) для внешнего воздействия на нанопровода (напряжение в процессе электромиграции на последних этапах составляло 0.5 - 1 В, то есть на два порядка больше выбранного тестового воздействия). При напряжениях менее 3 мВ не удавалось обеспечить приемлемую точность измерений и корректность определения сопротивления нанопроводов. Однако даже при таком значении (3 мВ) устранить влияние собственных шумов АЦП удавалось только за счет усреднения большого количества проведенных измерений. Время дискретизации опроса состояния нанопровода составляло 40 мс (с учетом усреднения по 10 000 точек).

Полученные значения длительности процесса саморазрыва нанопровода лежат в интервале от 5 минут до 200 минут. Характерным временем образования нанозазора является время 40 - 60 минут. Слишком большое время саморазрыва, по всей видимости, связано с недостаточно сильными локальными напряжениями в пленке золота, возникшими в процессе электромиграции. Малые времена, наоборот, связаны с образованием предельно малых сужений пленки и быстрой ее релаксации с образованием нанозазора. Предложенный алгоритм электромиграции позволяет проводить корректировку условий прекращения электромиграции (максимально достигаемого значения сопротивления) с учетом разного качества тонких металлических пленок.

На рисунке 33 представлен график (последние 5 минут перед образованием нанозазора) саморазрыва одного из образцов. С течением времени происходит разрушение отдельных квантовых каналов

проводимости в месте сужения нанопровода, образованном в ходе электромиграции. Проводимость нанопровода на рисунке нормирована на проводимость одиночного квантового канала  $G_0 = \frac{e^2}{h}$ . Сопротивление, соответствующее одиночному квантовому каналу, составляет 25.8 КОм. По сути, одиночный канал проводимости представляет собой одну ковалентную связь, то есть контакт двух атомов. Сопротивление нанопроводов после электромиграции перед началом саморазрыва находилось в диапазоне 2 - 3 КОм (установленный порог завершения процесса электромиграции). Такое сопротивление соответствует наличию от 7 до 15 квантовых каналов проводимости, включенных параллельно. Качественно можно соотнести количество каналов проводимости с геометрией сужения в нанопроводнике. Сопротивление золотого нанопровода-заготовки длиной 200 нм, шириной 50 нм и толщиной 15 нм в процессе электромиграции увеличивается примерно в 200 - 300 раз (учитывая удельное электрическое сопротивление золота  $\rho = 2.2 \cdot 10^{-8}$  Ом\*м, значение сопротивления изменяется от 5 - 10 Ом до 1500 - 2500 Ом). Такое изменение сопротивления вызвано значительным изменением поперечного сечения нанопровода-заготовки, что подтверждается снимками в РЭМ. Поперечное сечение уменьшается от изначального значения в 750 нм<sup>2</sup> до значения около 2 нм<sup>2</sup>. Отношение поперечного сечения сужения в нанопроводе (2 нм<sup>2</sup>) к площади квантового канала проводимости  $\sim (\frac{\lambda_F}{2})^2$  (для золотой пленки  $\lambda_F = 0.52$  нм [84]) показывает, что количество квантовых каналов проводимости в перемычке составляет около 20 - 30 штук. Это практически совпадает со значением, полученным выше из электрических измерений. Под действием локальных напряжений в пленке золота, возникшими в процессе электромиграции, происходит постепенное разрушение квантовых каналов проводимости, как показано на рисунке 33:

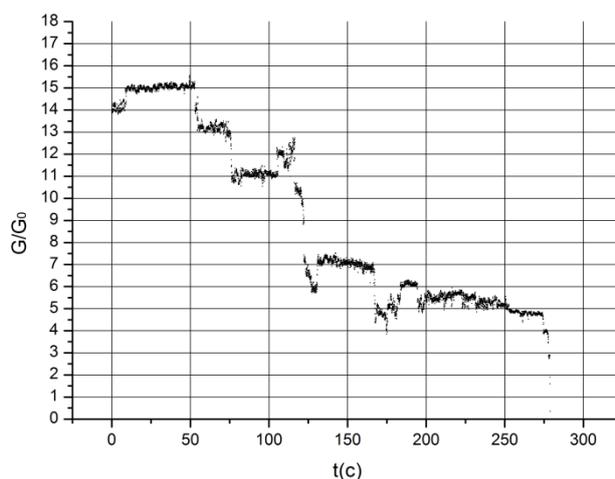


Рис.33. Динамика процесса саморазрыва пленки по завершении процесса электромиграции. Четко видно скачкообразное изменение проводимости в разрываемой пленке, обусловленное разрушением одиночных каналов проводимости. ( $G_0$  -проводимость квантового канала)

Каждая ступенька графика соответствует всего нескольким (от 15 до 3 - 4) сохранившимся квантовым каналам проводимости. Под действием остаточных напряжений в месте сужения нанопровода происходит разрыв ковалентных связей отдельных атомов, и общая проводимость нанопровода дискретно уменьшается. При этом процесс саморазрыва иногда бывает обратим, это свидетельствует о "равновесности" процесса, то есть об отсутствии влияния внешнего тестового воздействия на систему. На графике четко видны кратковременные увеличения проводимости нанопровода. Сопротивление нанопровода до начала процесса саморазрыва (2 - 3 КОм) можно однозначно связать с количеством сохранившихся после электромиграции квантовых каналов проводимости, и, как следствие, этим можно качественно объяснить большое время (30 - 60 мин) их разрушения под влиянием остаточных напряжений в пленке золота после проведения процесса электромиграции. В созданных нанопроводах-заготовках при использовании разработанного алгоритма проведения электромиграции в ходе релаксации в более чем 75% случаев образовывались зазоры менее 5 нм.

На некоторых образцах окончательная стадия разрыва пленки, подобная показанной на рис. 33, предварялась многократными скачкообразными изменениями проводимости между двумя или тремя значениями в течение длительного времени (более 3-х часов). Для таких образцов было проведено исследование динамики саморазрыва тонкопленочного нанопровода при увеличенном тестовом воздействии (100 мВ), всего на один порядок меньшим, чем напряжение в процессе электромиграции на последних этапах (0.5 - 1 В). Такое тестовое воздействие позволило увеличить точность измерений и уменьшить время дискретизации до 40 мкс. Однако наблюдаемая динамика процесса в этом разрешении не изменилась. Это, по всей видимости, свидетельствует о меньших внутренних напряжениях, созданных в данных пленках в процессе электромиграции, что приводит к более длительной и сложной релаксации структуры пленки.

Дискретный характер изменения проводимости говорит о том, что процесс носит фундаментальный характер и доказывает чистоту процесса разрыва пленки: отсутствие в итоговом нанозазоре паразитных проводящих каналов. Это позволяет применять нанопровода с нанозазорами, полученными саморазрывом золотой пленки, в качестве электродов при исследовании молекул или наночастиц и при построении на основе таких наноэлектродов туннельных мономолекулярных нанотранзисторов.

Снимок РЭМ малого (3 нм) нанозазора, полученного методом электромиграции по описанной выше методике комбинирования предложенного алгоритма управляемого проведения электромиграции и процесса саморазрыва, на завершающей стадии электромиграции приведен на рисунке 34.

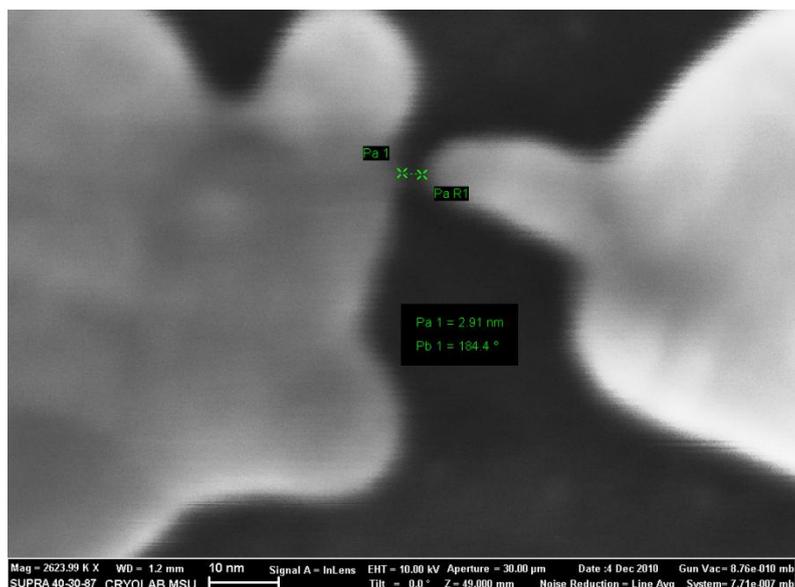


Рис. 34. Нанозазор 3 нм между золотыми нанозлектродами, созданный с помощью комбинирования управляемого проведения процесса электромиграции и саморазрыва.

Отчетливо видны изменения структуры нанопровода-заготовки, появившиеся в процессе перестройки пленки при протекании электромиграции. Ширина конкретного нанозазора составляет около 3 нм, более точно измерить геометрию нанозазора не позволяет разрешение электронного микроскопа. Кроме того, параметры нанозазора оценивались при проведении электрических измерений (глава 5). Здесь, забегая вперед, уместно отметить, что подобные зазоры демонстрировали туннельный транспорт электронов (сопротивление более 10 ГОм). Это хорошо согласуется с представлениями о процессе саморазрыва нанопровода после электромиграции и полученными данными динамики саморазрывов.

В заключении третьей главы отметим основные черты разработанной методики получения в нанопроводах зазоров менее 5 нм в более чем 75% случаев.

Во-первых, этого удалось достигнуть за счет создания оптимальных условий для проявления эффекта электромиграции за счет выбранной

геометрии самих нанопроводов-заготовок (тонкие - 15 нм и узкие - 50 нм нанопровода-мостики между массивными (они в 3 раза толще и в 4 раза шире) подводными нанопроводами), учитывающей необходимость создания тока высокой плотности ( $10^8$  А/см<sup>2</sup>) в заготовках и одновременно с этим эффективный отвод тепла, препятствующий плавлению нанопроводов в ходе электромиграции. Для этого применялась подложка ( $Al_2O_3$ ) с хорошей теплопроводностью (30 Вт/м\*К), создавался градиент толщины (15 нм - 60 нм) между нанопроводами-заготовками и подводными электродами для эффективного отвода тепла, была спроектирована и создана установка, обладающая высокой скоростью обратной связи (20 мкс), способная обеспечивать быструю реакцию на изменение состояния тонкой пленки.

Во-вторых, был предложен и разработан алгоритм управляемого проведения электромиграции атомов золотой пленки, позволивший проводить ступенчатое изменение геометрии нанопроводов и образование локальных сужений с большими локальными механическими напряжениями. Такое проведение процесса электромиграции позволяет получать области сужений, в которых происходит формирование малых нанозазоров (менее 5 нм) в более чем 75 % случаев.

В третьих, исследована динамика процесса саморазрыва напряженной пленки после проведения процесса электромиграции. Определен оптимальный порог сопротивления (2 - 3 КОм) нанопровода, при котором необходимо прекращать проведение процесса электромиграции для образования минимального нанозазора.

Кроме того, была определена непригодность использования золотых нанопроводов, напыленных на адгезионный слой Cr и Ti. После проведения электромиграции золотой пленки в таких нанопроводах получающиеся зазоры имеют омическую проводимость за счет замыкания зазора гранулами пленки адгезионного слоя. В качестве альтернативы предложен и разработан (глава 2) способ напыления нанопроводов золота на поверхность  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  с тонким (2 нм) подслоем  $Al_2O_3$ . В созданных по такой технике нанопроводах

возможно формирование нанозазоров с "чисто" туннельной проводимостью между электродами(берегами) зазора.

Все вышеперечисленное позволяет говорить о создании нанозазоров, пригодных для применения в исследовании нанообъектов (молекул или наночастиц) и построении наноструктур (туннельных нанотранзисторов) на их основе.

## Глава 4. Формирование молекулярной части наносистем

Заключительным этапом создания нанотранзистора является размещение рабочего объекта (наночастицы золота) между тонкопленочными нанозэлектродами золота, лежащими на изолированном электроде управления. Для реализации этой задачи вначале был проведен обзор современных методов осаждения и закрепления наночастиц на поверхности, а также возможных механизмов формирования контакта между наночастицей и поверхностью золотого нанозэлектрода.

Как правило, наночастицы находятся в растворе в присутствии молекулярного окружения ("шубы") [85]. Природа контакта с поверхностью электрода такой наночастицы с молекулярной оболочкой может сильно отличаться в зависимости от этой самой оболочки [86]. Можно условно выделить две группы оболочек наночастиц: с отсутствием или слабой химической адсорбцией к внешней поверхности, на которую наносятся наночастицы, и с сильной химической адсорбцией. В первом случае наночастица взаимодействует с поверхностью подложки или электрода за счет наличия сил Ван-дер-Ваальса, а во втором - за счет наличия дополнительных сил химического взаимодействия.

При изучении осаждения наночастиц на поверхность материала большинство научных групп использует так называемую самосборку (self-assembly) [87]. В процессе самосборки на поверхности возникает упорядоченный монослой частиц за счет взаимодействия молекулярных оболочек частиц между собой и с подложкой. Самый простой способ создания такого "самособирающегося" монослоя - высушивание раствора с частицами на поверхности образца (гравитационное осаждение). При этом определенная селективность места осаждения отсутствует, наночастицы располагаются по всей поверхности образца.

Часть работ посвящена количественному исследованию силы связей различных химических оболочек наночастиц. В работе [88] с помощью иглы

СТМ определялась сила связи металла с химической группой. В качестве модельных объектов исследования были выбраны n-алканы за счет возможности создания цепочек химических соединений (звеньев  $\text{CH}_2$ ) различной длины. Были проанализированы три группы химических соединений: тиолы, амины и карбоновые кислоты. Для каждой группы была выявлена экспоненциальная зависимость проводимости от длины химической цепочки. В данной работе было установлено, что наиболее сильной связью обладает соединение Au-S, средней по силе оказалась связь Au-NH<sub>2</sub>, самой слабой Au-COOH. Таким образом, для наиболее сильного присоединения к поверхности предпочтительно использовать химические оболочки наночастиц с SH группой на конце (тиолы). Тиолы на сегодняшний день также широко применяются для обеспечения контакта золотых наночастиц с поверхностью золотых пленок.

Основным недостатком гравитационного метода осаждения является фактически произвольное размещение частиц на поверхности. Для устранения этого недостатка был предложен метод электрического захвата (electro-trapping) [13]. Такой метод делает возможным осуществлять селективное осаждение наночастиц и, главное, позволяет определять момент размещения одиночной частицы на поверхности. Суть метода заключается в создании неоднородного электрического поля между золотыми электродами с помощью приложенного к ним напряжения. Многие молекулы обладают собственным дипольным моментом, в других, при попадании в сильно неоднородное электрическое поле, он может наводиться. Это приводит к возникновению электростатических сил, "затягивающих" наночастицу в зазор. Точный контроль попадания частицы в зазор возможно осуществить, наблюдая за проводимостью и регистрируя ее скачкообразное увеличение [13].

Однако наиболее простыми, модельными объектами нанометрового масштаба являются не молекулы, а малые наночастицы. Они могут относительно легко быть зарегистрированы в РЭМ или СТМ. Химические

методы получения наночастиц золота к настоящему времени достаточно хорошо отработаны и доведены даже до мелкосерийного производства. При этом отработанной является методика получения наночастиц в достаточно большом диапазоне размеров (1 – 200 нм). Сюда входит и наиболее удобный и приемлемый для нас размер 1 - 5 нм, который вплотную приближается к размерам проектируемых наноструктур молекулярного масштаба.

Однако на первоначальном этапе исследования размещения и закрепления наночастиц на поверхности необходимо обеспечить надежную регистрацию самого факта реализации процесса осаждения наночастиц (самосборки) и определение характеристик этого процесса.

#### **4.1 Получение атомарно гладких поверхностей золотых пленок**

Основным инструментом для исследования процесса осаждения наночастиц на поверхность наноструктур был сканирующий туннельный микроскоп. Он позволяет регистрировать электропроводящие объекты на электропроводящей поверхности с большой чувствительностью: латеральная разрешающая способность - до 1 А, вертикальная - до 0.1 А. Однако особенностью такого микроскопа является ограниченное «поле зрения», которое обычно составляет не более нескольких сотен нанометров. В наших экспериментах использовался СТМ Digital Instruments Nanoscope I. Он использовался в режиме постоянного тока [89]. Характерными параметрами при сканировании были: ток – 0.56 - 0.59 мкА, напряжение – 0.2 В.

Проблема регистрации присутствия малой золотой наночастицы на золотой поверхности (выбор золотой поверхности продиктован выбранным материалом электродов "исток-сток" нанотранзистора) заключается в том, что золотая пленка гранулирована и, соответственно, имеет достаточно неровную поверхность. Гранулированность (размер гранул), обычно получаемая при напылении пленки, составляет примерно 10 – 40 нм. Таким образом, возникает определенная трудность при анализе нанесенных

наночастиц с размерами около 5 нм, заключающаяся в близости размеров золотых гранул подложки и нанесенных на нее золотых частиц.

Близость их размеров препятствует надежной регистрации результатов процесса самосборки. Поэтому в качестве первого шага в исследовании самого процесса осаждения наночастиц путем самосборки необходимо было найти способы уменьшения неровности золотой поверхности до величин, существенно меньших размера наночастиц ( $< 3$  нм).

Как показали наши эксперименты, золото, термически напыленное в установке Leybold L-560 на кремниевую подложку с 400 нм слоем оксида кремния, имеет характерный размер гранул 10 - 60 нм, высота которых 5 - 10 нм, при общей толщине пленки в 50 нм. Вид изображения поверхности приведен ниже на рисунке 35:

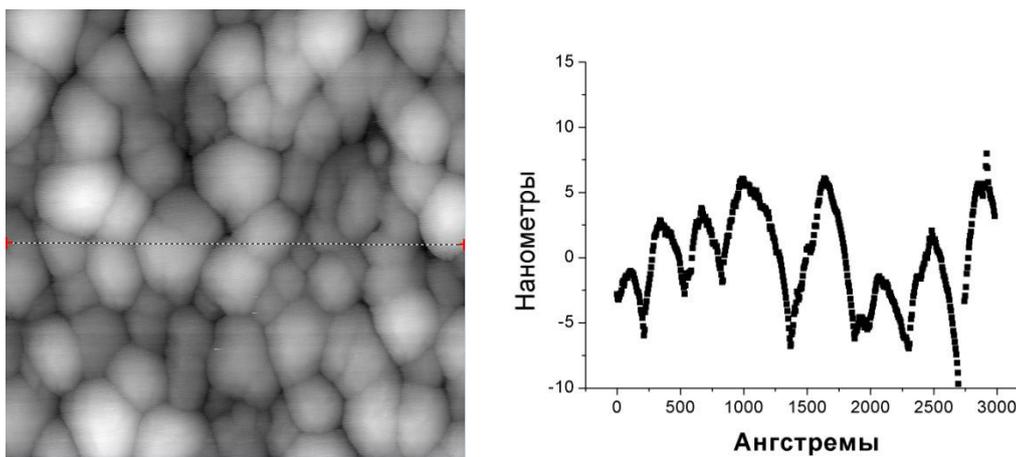


Рис 35. Слева СТМ-изображение (размер кадра 3000x3000 А) термически напыленной золотой пленки (50 нм) на поверхность диоксида кремния.

Справа сечение поверхности этой пленки по указанной линии.

На снимке видно достаточно большое количество гранул, имеющих размер 20 - 40 нм и меньше, что не позволяет на их фоне наблюдать нанесенные частицы. Таким образом, поверхность пленки с такими неровностями является непригодной для исследования процесса самосборки.

Одним из способов уменьшения неровности поверхности золотых пленок является термическое "разглаживание", заключающееся в нагреве чипа до большой температуры и его последующем самопроизвольном охлаждении. [90,91]. Приведенные в указанной работе данные содержат нужные нам значения неровности поверхности. Именно поэтому, а также в силу простоты реализации, нами был выбран этот метод.

Для уменьшения неровности был произведен отжиг данного чипа в пламени газовой (35% пропан, 65% бутан) горелки при температуре  $\sim 700$  С в течение 1 секунды. Результаты отжига приведены на рисунке 36:

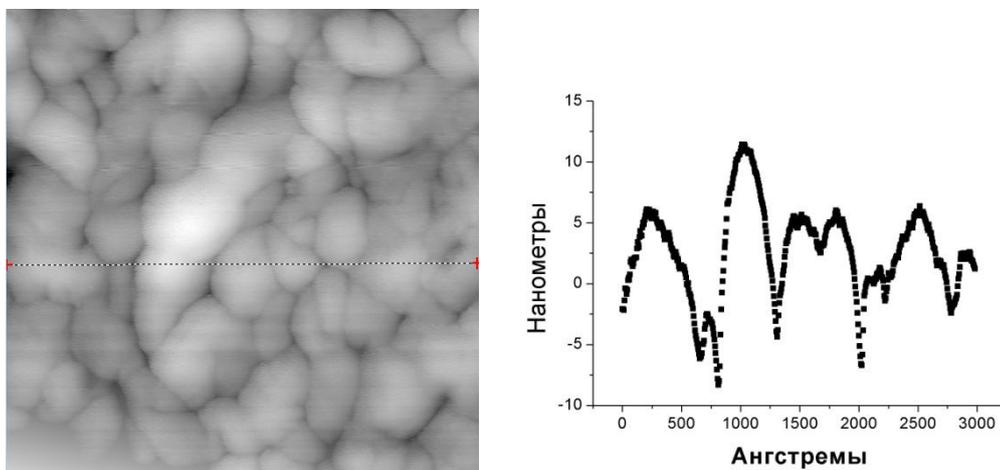


Рис 36. Слева - СТМ-изображение (размер кадра  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ ) отожженной в пламени газовой горелки при температуре  $\sim 700$  С в течение 1 секунды золотой пленки (50 нм) на поверхности диоксида кремния. Справа - сечение поверхности этой пленки по указанной линии.

На рисунке хорошо видно, что часть гранул стала большего размера, таким образом, очевидно, что отжиг чипа делает поверхность золота ровнее. Кроме этого, видны гранулы размером 5 - 30 нм с высотой 0.8 - 4 нм на фоне неровностей с размером 60 - 150 нм и высотой 12 - 18 нм, что, по-прежнему, близко к размерам выбранных наночастиц (около 5 нм) и препятствует их надежному наблюдению. Повторные эксперименты подтвердили полученный результат - пленка разглаживается не полностью даже при оптимальных

параметрах проведения процесса. Причина такой ситуации, видимо, в том, что при нанесении тонких пленок не удастся отжигом избавиться от влияния первичной неровности поверхности, и поэтому для получения максимально гладких пленок нужно использовать подложки с максимально ровной поверхностью (например, использовать природно атомарно гладкие подложки, как, например, слюда или графит).

Для обеспечения большей гладкости исходной поверхности чипа были выбраны подложки из кристаллов слюды. Эти кристаллы имеют слоистую структуру, что позволяет при скалывании вдоль плоскостей кристалла получать достаточно большие по площади (с характерными размерами до 200 нм) террасы, неровность которых близка к атомарной.

При этом на чип из слюды размером 8 x 8 мм и толщиной 0.2 мм термически был напылен слой золота толщиной 20 нм. Анализ СТМ-снимков полученной поверхности показал наличие гранулированной поверхности с характерным размером гранул 6 - 50 нм и высотой 1.5 - 6 нм.

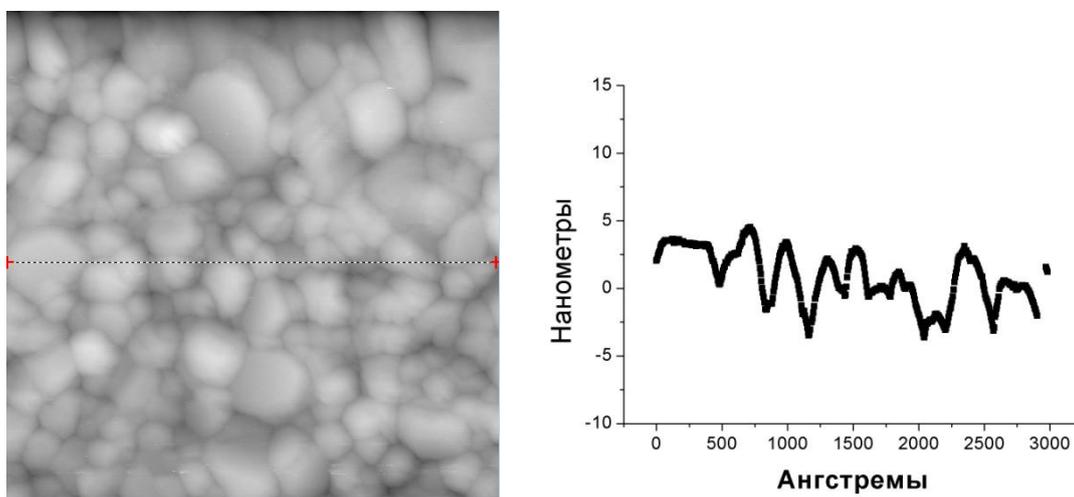


Рис 37. Слева - СТМ-изображение (размер кадра 3000x3000 А) термически напыленной золотой пленки (20 нм) на поверхность кристалла слюды. Средний размер гранул гранул 5 - 20 нм. Справа - сечение поверхности этой пленки по указанной линии.

На снимке СТМ (рисунок 37) видна гранулированная структура поверхности золотой пленки, на которой отчетливо видно достаточно много гранул с размерами 5 - 20 нм, близких к размерам наночастиц (около 5 нм).

Для уменьшения неровности поверхности чип был отожжен в пламени горелки при температуре  $\sim 700$  С. Результат приведен на снимке 38:

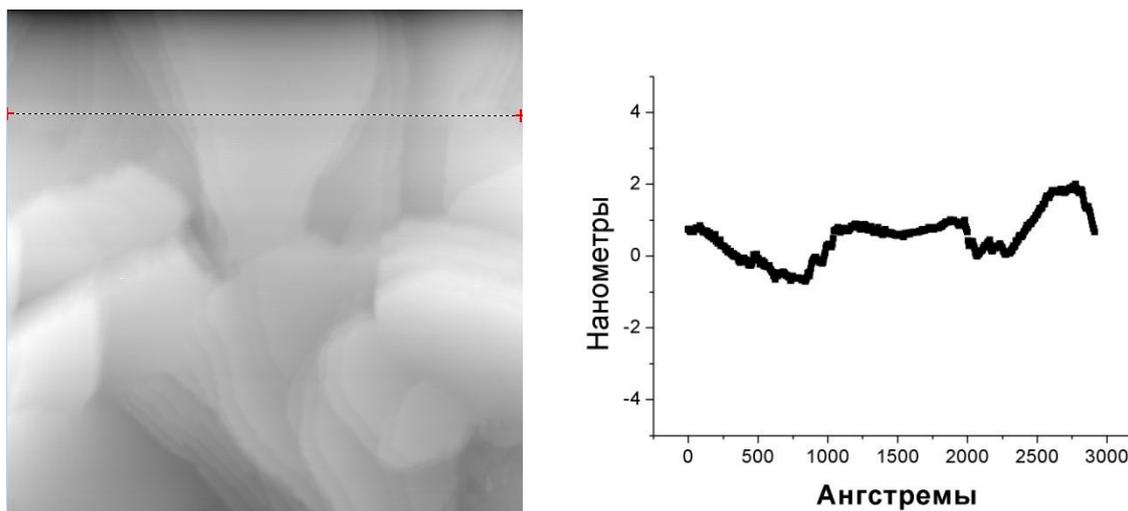


Рис 38. Слева - СТМ-изображение (размер кадра 3000x3000 Å) отожженной в пламени газовой горелки при температуре  $\sim 700$  С в течение 1 секунды золотой пленки (20 нм) на поверхности кристалла слюды. Справа - сечение поверхности этой пленки по указанной линии. Неровность пленки на отдельных участках составляет 0.2 нм.

Видно, что отчетливо проступает структура террас, имеющих характерные размеры до 50 - 100 нм, причем неровность золотой пленки вдоль них составляет всего 0.2 нм. Наклон поверхностей террас относительно друг друга, по всей видимости, образовался при скалывании кристалла. Последующие эксперименты подтвердили, что при отжиге чипа за 0.5 - 1 секунды происходит разглаживание золота до атомарной ровности. Размеры террас (до 200 нм) и неровность вдоль них (0.2 нм) позволяют при осаждении даже малых (менее 5 нм) частиц на такую поверхность однозначно регистрировать факт осаждения при проведении самосборки.

Таким образом, показана применимость метода аккуратного отжига пленки в пламени газовой горелки, позволяющая получить при оптимальном выборе параметров поверхности с неровностью  $\sim 0.2$  нм на площадках с характерными размерами до 50 - 100 нм, т.е. с атомарной гладкостью. В процессе отладки этой методики определены оптимальные параметры процесса отжига:

- 1) температура пламени горелки  $\sim 700$  С;
- 2) время отжига чипа 0.5 – 1 секунда;
- 3) использование слюды в качестве подложки.

Для удобства практического применения разглаженной поверхности золотой пленки на подложке из слюды была проведена серия экспериментов по получению атомарной гладкости поверхности пленки при отжиге образцов на керамической плитке. Были определены оптимальные параметры температуры (250 С) и длительности отжига (2 часа). Отжиг золотой пленки в таком режиме позволяет добиваться сравнимых характеристик атомарной гладкости поверхности по сравнению с методом отжига газовой горелкой. Однако является гораздо более удобным для применения в лабораторных условиях.

Как известно, для СТМ исследований необходима хорошая проводимость подложки образцов. В зависимости от размеров исследуемых объектов также накладываются ограничения на размеры неровностей таких подложек. Часто для СТМ исследований применяют подложку из сколов монокристалла графита. Такой скол обладает природной атомарной гладкостью, однако его проводимость сильно (примерно в 100 раз) различается вдоль монослоев и поперек них. Применение для СТМ исследований металлической подложки с участками атомарной гладкости, режим получения которой удалось определить в ходе наших экспериментов, может быть довольно полезным в ряде экспериментов. Тем более, что для лабораторных целей разработанная

методика получения атомарной гладкости является технически довольно простой.

При сравнительных исследованиях образцов, полученных по данной методике отжига в разных режимах, выявлены следующие эффекты, характеризующие стабильность образцов и кинетику изменения поверхности золотых пленок.

В частности, обнаружено существование максимальной длительности промежутка между напылением пленки и отжигом (10 часов), для которого еще возможно получение атомарно гладких поверхностей. Чипы, отожженные за пределами 10 часов после напыления, уже не достигают атомарной гладкости, выглаживание происходит лишь частично с наличием больших, но плавных отклонений от гладкости. Фотография поверхности такого чипа приведена ниже (рисунок 39):

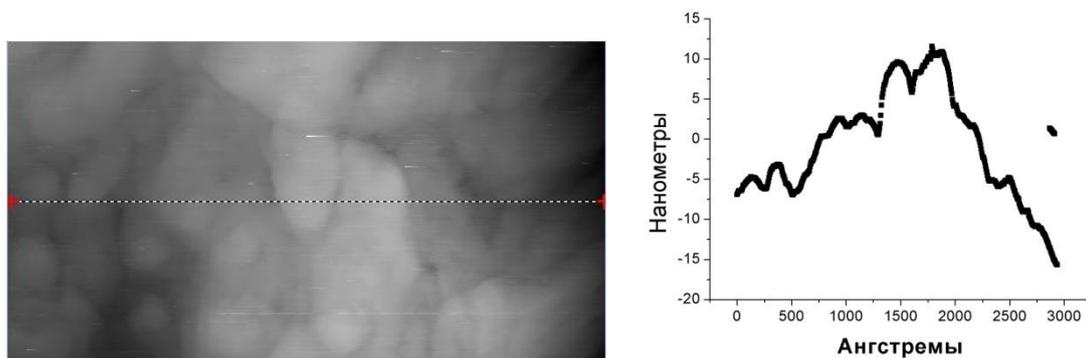


Рис 39. Слева - СТМ-изображение (размер кадра 3000x1600 А) золотой пленки (20 нм) на слюде после отжига на керамической плитке при температуре 250 С в течение 2 часов с задержкой в несколько дней. Справа - сечение поверхности этой пленки по указанной линии

На снимке хорошо видны гранулы золота с размером 5 -30 нм. По всей видимости, вызвано это тем, что в течение указанного периода, в основном, происходит структурная «утряска» атомов пленки в термодинамически равновесную форму, т.е. внутри 10-ти часового промежутка пленка находится еще в "возбужденном" состоянии, и

воздействие, оказываемое отжигом, еще может ее плавно перевести в более упорядоченное состояние, но по истечению данного периода вся система приближается к равновесному состоянию, что соответствует образованию потенциального барьера, большего, чем тот, преодоление которого может обеспечить проводимый нами отжиг в таком режиме.

Кроме этого, исследования временной стабильности пленок, изготовленных даже в оптимальном режиме (с атомарной гладкостью), показали, что состояние полностью разглаженной пленки имеет конечное "время жизни", т.е. спустя некоторое время (от 2-х до 7-ми суток, в зависимости от образца), поверхность пленки начинает терять атомарную гладкость и становится гранулированной с неровностью в несколько нанометров, которая определяется глубиной провалов между отдельными гранулами. Такое поведение является проявлением естественного процесса перехода всей пленки в термодинамически равновесное состояние с наименьшей энергией, которое, как показывает опыт, как раз и соответствует гранулированной структуре пленки.

На рисунке 40 приведено изображение изначально отожденного до атомарной гладкости образца через неделю после отжига:

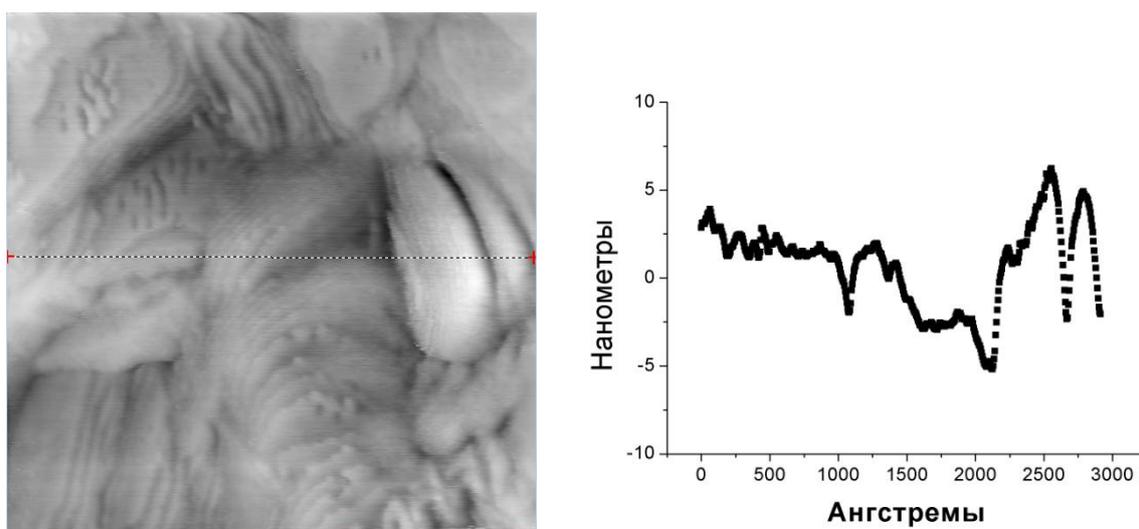


Рис 40. Слева - СТМ-изображение (размер кадра 3000x3000 Å) золотой пленки (20 нм) на слюде по прошествии 7 дней с момента отжига на

керамической плитке при температуре 250 С в течение 2 часов. Справа - сечение поверхности этой пленки по указанной линии.

На снимке четко видно проявление структуры гранул размерами 3 - 40 нм, что вновь сравнивается с размерами выбранных золотых наночастиц и препятствует их регистрации в результате самосборки.

Этот эффект накладывает определенные рамки на возможность применения разглаженной поверхности золотой пленки для наблюдения результатов процесса самосборки, в частности, достоверное сохранение такой структуры возможно только на протяжении 1 – 2 дней. Однако для лабораторного применения (например для СТМ исследований объектов на поверхности таких положек) методика разглаживания остается полезной и востребованной.

#### **4.2 Встраивание наночастиц в нанозазоры**

Химический метод получения наночастиц золота в настоящее время доведен до серийного производства [85]. При этом размеры синтезируемых частиц варьируются в диапазоне от 1 до 500 нм, что позволяет выбрать наиболее удобные варианты для проведения различных экспериментов.

В нашей работе использовались частицы золота производства фирмы Sigma-Aldrich. Заявленный размер частиц находился в двух диапазонах: 2 - 3 нм [92] и 3 - 5 нм [93]. Оба диапазона являлись подходящими для встраивания в полученные между электродами транзистора нанозазоры. Золотые наночастицы имеют защитный слой, представляющий собой органическую оболочку из додекантиолов, предохраняющую объекты от взаимного контакта и слипания. Такой метод очень надежен и широко используется для предотвращения слипания частиц золота в растворе. Он также обеспечивает большую длительность хранения раствора с частицами в обычных условиях (~ 1 год).

Тиолы, они же меркаптаны, представляют собой сероводородное основание и углеводородный радикал, составом которого и определяется приставочное название. Например, нами использовались наночастицы золота, покрытые молекулами додекантиола -  $(Au)-SCH_2(CH_2)_{10}CH_3$ .

За счет высокой энергии связи между серой и золотом, 184 кДж/моль [94], тиолы создают на поверхности наночастицы плотный слой, препятствующий слипанию. Благодаря такой оболочке, частицы могут также закрепляться на выбранной поверхности посредством механизма "щеточного" закрепления, реализуемого силами Ван-дер-Ваальса [95].

Для исследования процесса осаждения и закрепления данных наночастиц на подложку слюды термически напылялась тонкая (20 нм) пленка золота. Затем проводилось разглаживание пленки до получения атомарной гладкости по методике, описанной в первой части главы.

На такую отожденную пленку золота на подложке из слюды методом вращения на центрифуге со скоростью 3000 об/мин в течение 30 сек были нанесены частицы золота. Как видно на снимках растрового электронного микроскопа (Рисунок 41) осажденные частицы закрепляются на поверхности образца. Видно также, что измеренные размеры частиц совпадают с заявленными 3 - 5 нм. Важно отметить, что покрывшие подложку частицы скрепились с ней, но образовали при этом плотный монослой. Окутывающие золото тиолы "щеточно" цепляются друг за друга и тем самым формируют большие скопления частиц. Это говорит в пользу того, что частицы, вероятно, будут иметь достаточную для удержания на поверхности связь при встраивании их между электродами.

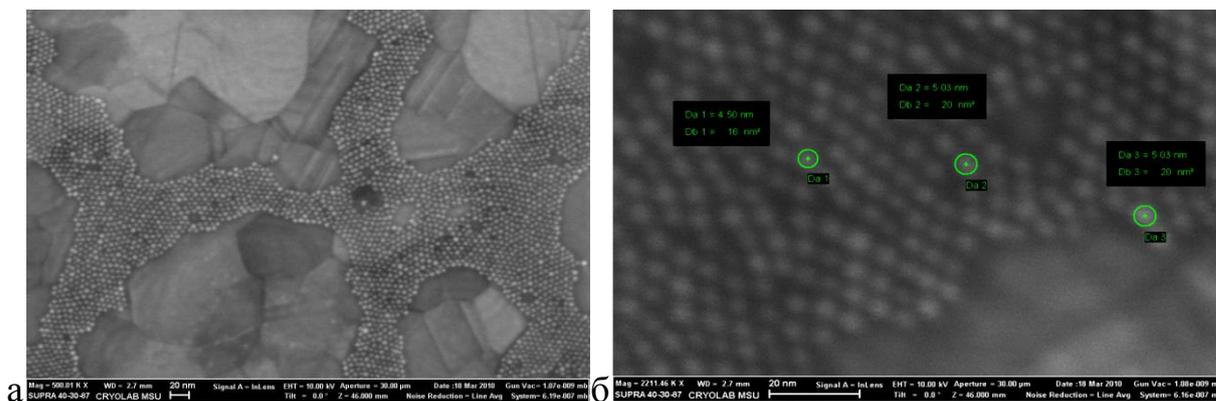


Рис. 41. а - Снимок РЭМ осажденных из неразбавленного раствора исследуемых наночастиц; б - Снимок РЭМ большего разрешения, наглядно иллюстрирующий идентичность размеров наночастиц.

Используемые золотые наночастицы хранятся в растворе толуола в соотношении 2 % массы частиц к объему всего раствора. Такой раствор обладает избыточной концентрацией рабочих квантовых точек (Рис. 41), так как, например, капля объемом 1 мкл содержит  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  частиц, которые могут покрыть плотным монослоем площадь  $30 \text{ см}^2$ . Следовательно, для наших целей раствор нуждается в разбавлении в соответствии с требованием помещения только одной наночастицы в зазор. Была определена оптимальная концентрация (0.01 мг/мл), при которой в среднем 1 - 3 частицы попадают в площадь зазора. Для получения раствора такой плотности 10 мкл исходного раствора были разбавлены добавлением 60 мл толуола.

Результат осаждения молекулярных объектов на подложки исследовался в РЭМ. Для этого использовались подложки с пленкой золота на подложке из слюды, подвергнутые термической обработке, а также образцы кремния с естественным окислом для сравнения результата закрепления частиц на различных интересующих нас поверхностях.

При этом, отсутствие при "щеточном" закреплении сильной химической связи частицы с подложкой (например такой, которая обеспечивалась бы

взаимодействием серы и золота) требует поиска наилучшего метода осаждения частиц. В ходе проведенных экспериментов выяснилось, что играет существенную роль способ проведения операции осаждения: помещать образец в раствор с частицами и потом высушивать (гравитационное нанесение), или же наносить раствор на образец, после чего высушивать его на центрифуге (гравитационное нанесение). Выяснилось, что это значительно влияет на концентрацию закрепившихся на подложке объектов, поэтому необходимо было выяснить - какой метод наиболее удачно подходит для закрепления частиц именно за счет сил Ван-дер-Ваальса.

По сути, при попадании частицы в зазор возможны два способа щеточного закрепления: за счет закрепления к поверхности золотых наноэлектродов и за счет прикрепления на поверхности диэлектрической подложки. Эти две поверхности имеют разные силы Ван-дер-Ваальса и разную шероховатость поверхности. Какой из механизмов будет преобладать, будет зависеть от геометрических размеров наночастицы и нанозазора. В относительно больших зазорах, по всей видимости, будет реализовываться механизм закрепления на поверхности подложки, в малых зазорах, напротив, механизм закрепления на поверхности золотых наноэлектродов.

Для исследования этих двух механизмов закрепления был проведен ряд экспериментов. Разбавленный раствор наночастиц наносился на образцы слюды с пленкой золота 15 нм и образцы из диоксида кремния. Частицы осаждались на поверхность образцов по мере высушивания содержащего их раствора в камере при давлении  $10^{-4}$  мбар в течение двух суток (гравитационный метод). На снимках поверхности образцов видны одиночные частицы, осевшие и на поверхность кремния (Рис. 42а) и на золотую пленку (Рис. 42б).

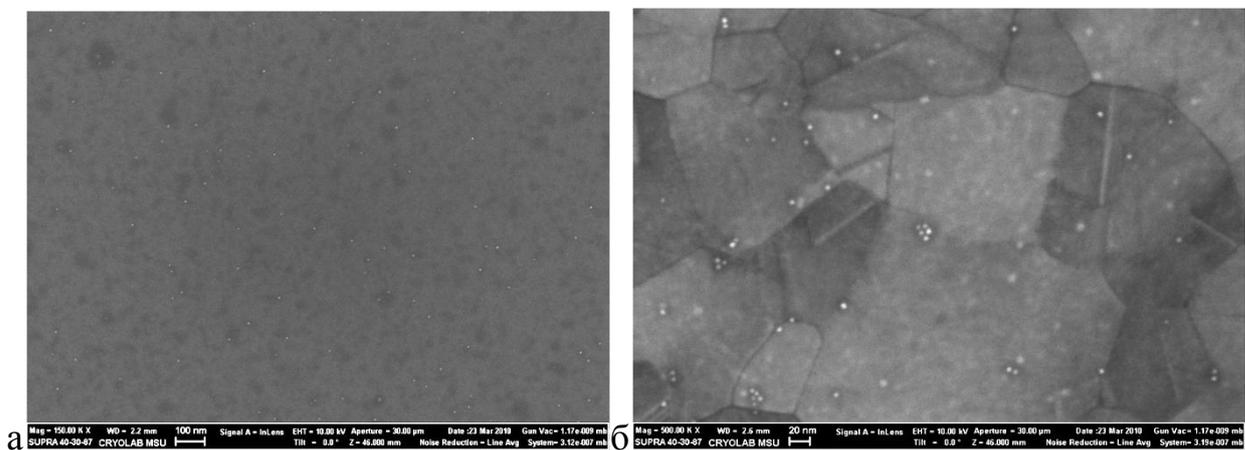


Рис. 42. а - Снимок РЭМ поверхности диоксида кремния с одиночными частицами золота. б - Снимок РЭМ пленки золота с одиночными частицами золота.

На РЭМ снимках поверхностей золота и диоксида кремния видно, что больше наночастиц оседает на поверхности золотой пленки. По всей видимости, этот механизм закрепления будет преобладать при размещении наночастиц в зазорах (при размерах зазоров, сравнимых с размерами наночастиц).

Для сравнения инерционного и гравитационного методов осаждения был проведен ряд экспериментов, в которых раствор с наночастицами наносился на образцы кремния и слюды, покрытой пленкой золота, и затем сушился либо на медленно вращающейся (со скоростью 800 об/мин) центрифуге за 30 сек (инерционное нанесение), либо в камере при вакууме  $\sim 10^{-4}$  мбар за сутки (гравитационное нанесение).

Сравнительный анализ по подсчету среднего количества частиц в кадрах одинаковой площади с пересчетом полученных величин на характерную площадь области зазора между электродами показал, что на образцах с частицами, осажденными инерционным методом, средняя плотность частиц составляет от  $\sim 0,01$  до  $0,1$  штуки на  $1000 \text{ нм}^2$ . На образцах, высушенных в камере, эти значения варьируются в диапазоне от  $0,2$  до  $2$ . Стоит отметить, что для большей равномерности распределения наночастиц по поверхности

образца раствор с частицами взбалтывался в ультразвуке перед каждым нанесением в течение одной минуты. Это значительно повышало равномерность расположения осажденных нанобъектов.

В результате было показано, что для размещения золотой наночастицы в качестве рабочего объекта нанотранзистора наиболее подходящим является метод гравитационного осаждения частиц с высушиванием раствора наночастиц при низком давлении в закрытой камере.

Проведенные исследования осаждения малых наночастиц золота на поверхность диоксида кремния и золотой пленки были необходимы для выбора оптимального механизма нанесения частиц на поверхность и определения параметров процесса нанесения. Условия размещения наночастиц в нанозазорах отличаются от нанесения частиц на относительно ровную поверхность. Однако, как будет показано ниже, в этом случае удавалось добиваться размещения даже одиночных наночастиц в пределах нанозазора.

Определенные на предыдущих этапах оптимальные концентрации растворов наночастиц были использованы для разработки нужной методики размещения наночастиц в нанозазорах, являющейся заключительным этапом создания наносистем молекулярного масштаба.

Для этого был проведен ряд экспериментов по осаждению наночастиц в нанозазоры между электродами исток-сток нанотранзистора, сформированными на первых двух этапах создания наноструктуры (глава 2,3). С учетом определенных оптимальных концентраций наночастиц в растворителе и параметров нанесения одиночные наночастицы оседали в области зазора в более чем 50% случаев. Снимки РЭМ с осажденными наночастицами в зазоры между электродами исток-сток нанотранзистора приведены ниже (рисунок 43 - много частиц, 44 - две частицы, 45 - одиночная частица).

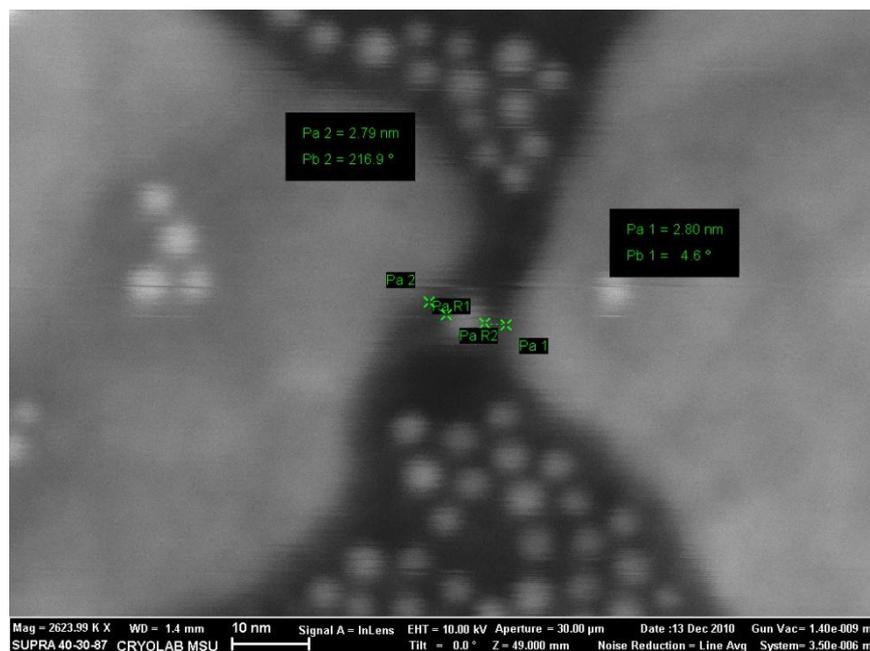


Рисунок 43. Большое количество частиц золота в нанозоре между электродами при осаждении гравитационным методом из раствора с концентрацией наночастиц 0.1 мг/мл.

При большой концентрации (0.1 мг/мл) наночастиц в растворителе в нанозазор попадает сразу много наночастиц (рисунок 43). Нанозазор получается фактически замкнут множеством цепочек наночастиц. При меньшей концентрации наночастиц (0.01 мг/мл) в зазоре размещаются малые группы наночастиц (рисунок 44). На снимке РЭМ видно сразу две наночастицы одинакового размера, попавшие в область зазора. Исходя из их расположения в зазоре нельзя заранее точно определить характер транспорта электронов в такой системе. Для этого необходимо было проводить электрические измерения (глава 5).

В ходе проведения экспериментов по осаждению наночастиц в нанозазоры обнаружено, что предварительный просмотр области осаждения в РЭМ сильно влияет на концентрацию оседающих наночастиц (она становится меньше в 100 - 1000 раз). По всей видимости, это связано с сохранением электрического заряда на локальном участке поверхности после просмотра в РЭМ. Однозначно зафиксировать величину этого локального

заряда невозможно из-за различных режимов просмотра каждого образца, обеспечивающих максимальную контрастность изображения. Поэтому и подобрать параметры осаждения и концентрацию наночастиц в растворителе для областей, экспонированных в РЭМ, также нельзя. Это обстоятельство привело к тому, что после проведения электромиграции нанопроводов только несколько контрольных образцов исследовались в РЭМ, для остальных измерялись электрические характеристики, но исследований в РЭМ перед нанесением наночастиц не проводилось.

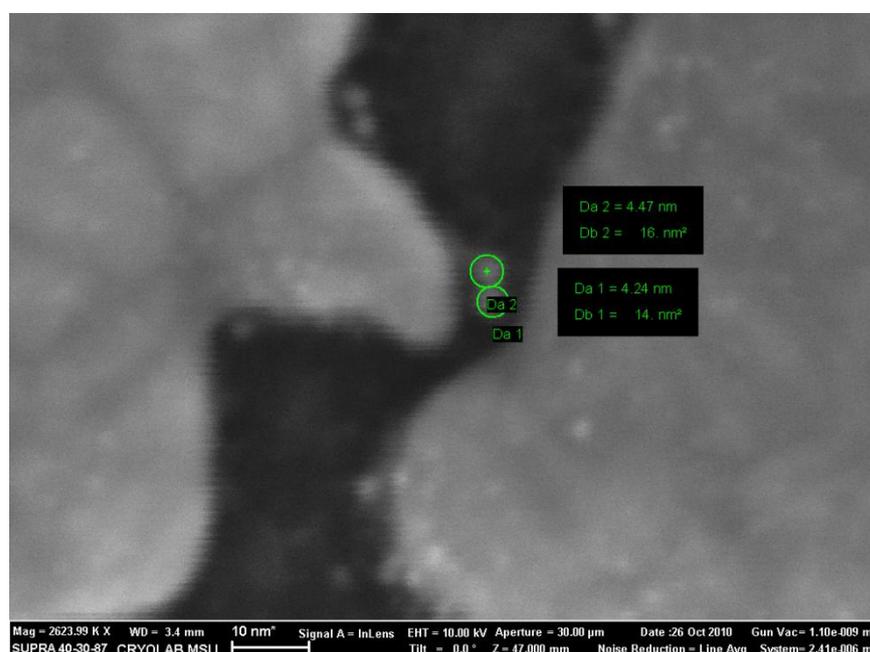


Рисунок 44. Две частицы золота, попавшие в нанозор между электродами исток-сток нанотранзистора при осаждении гравитационным методом из раствора с концентрацией наночастиц 0.01 мг/мл.

Самым интересным является попадание в нанозор одиночной наночастицы (рисунок 45). В этом случае транспорт электронов, по всей видимости, будет идти как раз через наночастицу. Ее расположение относительно берегов нанозора и форма самих берегов, скорее всего, будет оказывать влияние на транспорт электронов. Однако более подробно исследовать такую систему можно только с помощью прямых электрических

измерений (глава 5).



Рисунок 45. Одиночная частица золота, осажденная гравитационным методом в нанозор между электродами исток-сток нанотранзистора (концентрация раствора наночастиц 0.01 мг/мл).

На снимках РЭМ (рисунки 43,44,45) хорошо видны наночастицы, попавшие в нанозор между электродами исток-сток нанотранзистора. Все представленные наносистемы на основе наночастиц требуют тщательного изучения их электрических характеристик, так как на качественном уровне понятна сильная разница в структуре полученных наносистем. Электрические характеристики полученных наносистем на основе малых (2 - 5 нм) частиц золота приведены в главе 5.

Стоит отметить, что не только системы на основе одиночных наночастиц представляют интерес. Нанозоры, замкнутые цепочками из наночастиц, могут быть полезны для создания модельных гранулированных систем (пленок) и исследования электронного транспорта в них. В данном случае модельность таких систем заключается в возможности

непосредственного наблюдении геометрии гранул и взаимного расположения этих гранул таких систем в РЭМ. Поэтому электрические характеристики нанозазоров с большим количеством осажденных в них наночастиц также были подробно исследованы.

Таким образом, было проведено исследование процесса осаждения наночастиц на поверхность золотых пленок. В ходе проведения экспериментов по осаждению золотых частиц, покрытых "шубой" из додекантиолов, производства фирмы Sigma-Aldrich, на подложку, представляющую собой пластину слюды со слоем напыленной пленки золота толщиной 15 нм, была подобрана концентрация молекулярных объектов в осаждаемом растворе, оптимальная для получения мономолекулярного (с одной частицей в зазоре) транзистора. Из расчета, что не менее одной частицы должно приходиться на площадь зазора, равную примерно  $1000 \text{ нм}^2$ , было получено значение  $D = 0.01 \text{ мг/мл}$ .

Был проведен анализ инерционного и гравитационного осаждений частиц с целью выявления наиболее подходящего метода. Подсчет среднего количества частиц в кадрах одинаковой площади с пересчетом полученных величин на характерную площадь разрыва между электродами показал более высокую эффективность метода, в котором нанесенный на образец раствор сушился в камере при низком давлении. Плотность частиц, осажденных центрифугированием, составила в среднем  $\sim 0.01$  штук на  $1000 \text{ нм}^2$ , что примерно на порядок меньше аналогичных значений при сушке.

Для равномерного распределения частиц, содержащихся в наносимом растворе, была выявлена необходимость непосредственно перед каждым нанесением помещать раствор в ультразвук. Анализ результатов осаждения с встряхиванием раствора с частицами в течение одной минуты и без встряхивания показал, что более равномерное расположение осажденных объектов на поверхности осуществляется с использованием УЗ.

Наночастицы золота с помощью разработанного режима нанесения были встроены в зазоры, полученные с помощью проведения процесса электромиграции в золотых нанопроводах.

При этом, осаждаемые одиночные наночастицы располагались в области нанозазоров в более чем 50% экспериментов. Такой большой процент попадания наночастиц в зазоры является следствием использования экспериментально определенных оптимальных концентраций наночастиц и параметров нанесения. Кроме того, было проведено осаждение совокупности частиц в широкие зазоры, и исследованы их электрические характеристики (подробно в главе 5).

## **Глава 5. Транспорт электронов в структурах молекулярного масштаба**

### **5.1 Экспериментальная установка для измерения электронного транспорта в наносистемах**

Для исследования электронного транспорта в полученных наносистемах и контроля качества изготовления наносистем на каждом этапе была разработана и собрана экспериментальная установка (рисунок 46). Для подключения в установку созданных образцов применялся тот же блок сопряжения, который был разработан для проведения процесса электромиграции (рисунок 30). Блок подразумевает возможность подключения плат-адаптеров с образцами, разваренными с помощью ультразвуковой сварки. Платы-адаптеры представляют собой текстолитовые пластины (толщиной 1.5 мм) с медными проводниками и контактными площадками (толщина меди 35 мкм), покрытыми тонким слоем золота (тонкий слой 0.1 мкм золота поверх слоя никеля 5 мкм). Такое покрытие обеспечивает износостойкость электрического контакта платы-адаптера к разъему блока сопряжения и, кроме того, позволяет применять одинаковые параметры ультразвуковой сварки для сварки контактных проводов (алюминиевых нитей диаметром 6 мкм) с исследуемым образцом и платой адаптером (длина импульса 30 мс, мощность от 0.6 до 1.2 Вт). Такое модульное подключение образцов очень удобно, поскольку позволяет чередовать структурные исследования образцов в РЭМ, СТМ, АСМ с измерением их электрических характеристик. В качестве блока коммутации использовалось шасси Keithley 7001 с 2-мя платами мультиплексирования сигналов Keithley 7158. Эти платы были выбраны по причине обеспечения ими широкого диапазона параметров коммутируемых сигналов: максимальный ток 100 мА, максимальное напряжение 30 В, контактное сопротивление менее 1 Ом, сдвиг по току менее 30 фА. Такой диапазон параметров позволил использовать платы коммутации как при проведении

процесса электромиграции, так и при проведении электрических измерений высокоомных наносистем.

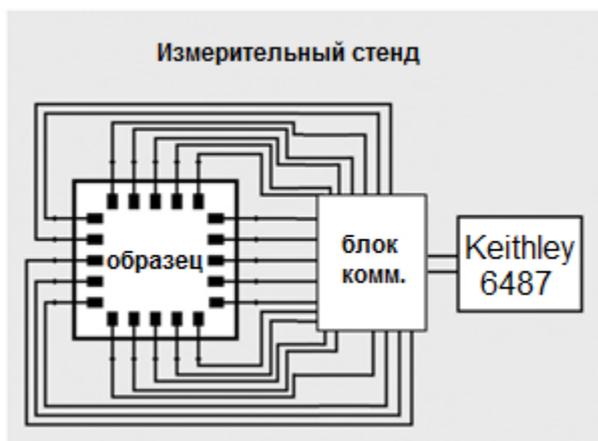


Рис. 46. Блок схема измерительной установки для измерения электронного транспорта в наносистемах.

В качестве измерительного прибора использовался пикоамперметр Keithley 6487 со следующими параметрами: диапазон измерения тока 20 фА - 20 мА и диапазон задаваемого напряжения 200 мкВ - 505 В. Удалось обеспечить входное сопротивление всей установки в целом (с учетом блока сопряжения и плат-адаптеров к исследуемым образцам) более 100 ГОм. Это позволило исследовать туннельный транспорт в нанозазорах и созданных на их основе наносистем. Была создана управляющая программа на языке Labview для проведения измерений вольтамперных характеристик исследуемых образцов (однократное измерение, гистерезисный режим, снятие характеристик управления). Геометрия подводящих электродов к центру образца и примененная топология нанопроводов наноструктуры (рисунки 18,23,24) позволяет использовать один из электродов, как общий, и с помощью плат коммутации выбирать исследуемый нанопровод из оставшихся 16 (еще 3 электрода использовались для задания напряжения на управляющий электрод). Это позволило максимально эффективно использовать применяемые УФ маски с 20-ю контактными площадками.

## 5.2 Электрические характеристики нанозазоров в нанопроводах с размерами менее 5 нм

После создания зазоров в нанопроводах с использованием разработанной методики (подробно описана в главе 3) подробно исследовались их электрические характеристики. Зазоры с размерами менее 5 нм получались в более, чем 75% случаев. Первоначально геометрия каждого нанозазора оценивалась в растровом электронном микроскопе, после чего измерялась его вольтамперная характеристика.

Для полной характеристики нанозазоров были измерены вольтамперные характеристики зазоров в широком интервале напряжений (от -10 В до 10 В) при комнатной температуре. Дифференциальные сопротивления зазоров в области малых напряжений варьируются от 100 МОм до  $> 100$  ГОм, что объясняется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от ширины зазора и от работы выхода электронов из металла. Для дальнейшего анализа были отобраны образцы с сопротивлением  $R < 100$  ГОм, так как остальные имеют сопротивление утечки больше, чем сопротивление утечки в нашей измерительной установке.

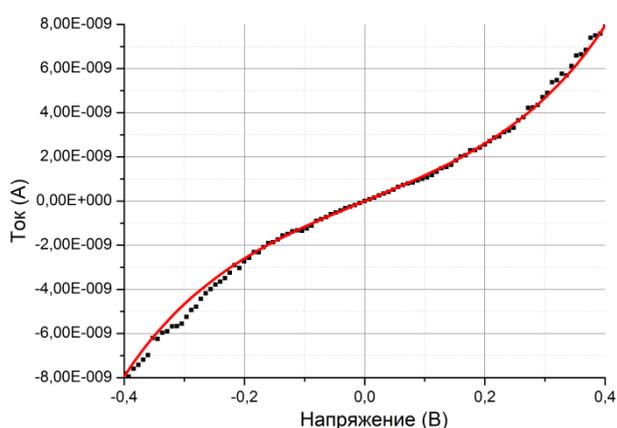


Рис 47. Экспериментальная ВАХ прямого подбарьерного туннелирования полученного нанозазора и ВАХ, построенная по методу Симмонса для туннелирования через зазоры 2-3 нм.

Для исследования качества получившихся нанозазоров (отсутствие внутри нанозазоров наночастиц золота, иногда образующихся в ходе электромиграции или саморазрыва) и определения характера транспорта электронов проводилось сравнение экспериментальной вольтамперной характеристики с теоретически рассчитанной зависимостью туннельного тока от напряжения (по методу Симмонса, рисунок 47):

$$I = \frac{eS}{2\pi h \Delta x^2} \left[ \varphi \exp\left(-\frac{4\pi \Delta x}{h} \sqrt{2m\varphi}\right) - (\varphi + eV) \exp\left(-\frac{4\pi \Delta x}{h} \sqrt{2m(\varphi + eV)}\right) \right] \quad (5.1)$$

Формула Симмонса (5.1) [96] связывает между собой геометрические параметры зазора (величина зазора между электродами ( $\Delta x$ ),  $S$  - площадь туннельного контакта) и его физические характеристики ( $\varphi$  - средняя величина потенциального барьера вдоль туннельного перехода).

С использованием параметров нанозазоров, определенных в электронном микроскопе (ширина зазора около 3 нм), и параметров пленок, заложенных технологически (толщина 15 нм), удавалось определять величину потенциального барьера и оценивать площадь туннельного контакта. В случае, приведенном на рисунке 47, площадь контакта составила около  $100 \text{ нм}^2$ , а ширина зазора - 3 нм, что хорошо соответствует реальной геометрии контакта, наблюдаемой в растровый электронный микроскоп (рисунок 34). Величина потенциального барьера ( 0.65 эВ ) при этом получалась меньше значений работы выхода с поверхности золотой пленки, известных из литературы [97]. Однако относительно малая работа выхода пленки золота нашла подтверждение при дальнейшем исследовании электронного транспорта через нанозазор методом Фаулера-Нордгейма.

### 5.3 Электрические характеристики нанозазоров в нанопроводах с размерами более 5 нм

Нанозазоры с размерами более 5 нм также исследовались сначала в растровом электронном микроскопе, а затем проводилось определение их электрических характеристик в созданной экспериментальной установке.

Для таких зазоров анализ экспериментальных зависимостей по методу Симмонса дает сомнительный результат. Параметры аппроксимации, получаемые в этой модели (ширина и площадь зазора), не соответствуют визуальной информации с растрового электронного микроскопа. Это, по всей видимости, свидетельствует о наличии других механизмов туннелирования.

Другой возможный механизм протекания тока в подобной системе - туннелирование электронов в область барьера или автоэлектронная эмиссия. Он описывается с помощью формулы Фаулера-Нордгейма [98]. Для нашего случая эта формула будет выглядеть следующим образом:

$$I(V) = \frac{2.2 e^3 V^2}{8\pi h \phi \Delta x^2} \exp \left[ -\frac{8\pi}{2.96 h e V} \phi^{3/2} \sqrt{2m} \right] \quad (5.2)$$

Здесь  $\phi$  - работа выхода из металла,  $\Delta x$  - ширина зазора.

Чтобы проверить, реализуется ли в имеющихся зазорах подобный режим, вольтамперные характеристики были перестроены в координатах Фаулера-Нордгейма (рис. 48). В этих координатах аргументом является обратное напряжение  $\frac{1}{V}$ , а функцией - величина  $\ln \left| \frac{I}{V^2} \right|$ . Применяя формулу Фаулера-Нордгейма, можно убедиться, что в автоэмиссионном режиме эти две величины связаны линейно, причем этот логарифм растет с уменьшением  $\left| \frac{1}{V} \right|$ :

$$\ln \left( a \frac{I}{V^2} \right) = -\frac{b}{V} \quad (5.3)$$

Здесь  $a$  и  $b$  - некоторые положительные константы.

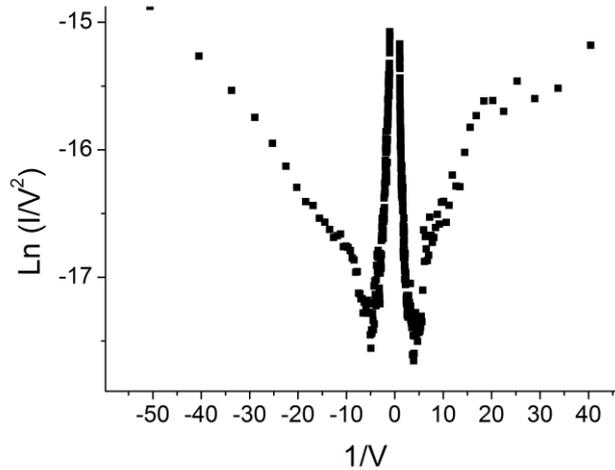


Рис.48. Вольтамперная характеристика, построенная в координатах Фаулера-Нордгейма для нанозазора 5 нм.

В режиме малых напряжений, где ток линейно зависит от напряжения, график в координатах Фаулера-Нордгейма будет представлять из себя просто функцию  $\ln \left| \frac{1}{V} \right|$  (для нас важно, что логарифм убывает при уменьшении модуля аргумента). А при напряжениях, близких к работе выхода, логарифм будет вести себя следующим образом (см. формулу Симмонса):

$$\ln \left( \frac{I}{V^2} \right) \sim \ln(\varphi + e|V|) - 2\ln|V| - A\sqrt{\varphi + e|V|} \sim \ln \left| \frac{1}{V} \right| - A\sqrt{\varphi + \frac{e}{|1/V|}} \quad (5.4)$$

Здесь  $A$  - некоторая положительная константа. Очевидно, что это выражение тоже убывает при уменьшении  $\left| \frac{1}{V} \right|$ .

Режим автоэлектронной эмиссии, очевидно, возможен лишь при напряжениях  $|V| > \frac{\varphi}{e}$ . Значит, в координатах Фаулера-Нордгейма на напряжениях, отвечающих переходу в режим холодной эмиссии электронов, будет наблюдаться минимум вольтамперной характеристики. Действительно, этот минимум наблюдается на экспериментальных кривых (Рис. 48).

Полученные по положению минимумов оценки для работы выхода варьируются в пределах от 0,1 эВ до 1 эВ, что значительно меньше работы выхода из тонких золотых пленок (4,76 эВ) [97]. Такое различие, по-видимому, объясняется совокупностью нескольких факторов: малая толщина пленки, большое количество дефектов в металле в области зазора после электромиграции, форм-фактор (электроды в виде острия), возможное наличие адсорбатов на поверхности электродов [97].

Таким образом, исследование электронного транспорта через нанозазоры разных размеров позволило выявить его туннельный характер и, тем самым, показало возможность использования таких зазоров для создания туннельных наноструктур на основе нанобъектов, встроенных в данные зазоры, и исследования электронного транспорта через такие нанoeлектронные элементы.

#### **5.4 Транспорт электронов через туннельные наносистемы на основе наночастиц**

Разработанные в работе методики осаждения и закрепления наночастиц в нанозазоре между электродами (глава 4) позволяют говорить о создании законченных наносистем молекулярного масштаба. Для выяснения их электрических свойств было проведено исследование транспорта электронов через созданные наносистемы.

Для всех образцов, после создания в них нанозазоров, проводилось исследование этих зазоров по методам Симмонса и Фаулера-Нордгейма. Это позволило предварительно убеждаться, что в зазорах присутствует только туннельный транспорт, и подтверждало, что после размещения в нанозазорах наночастиц все изменения транспорта электронов вызваны именно за счет этих наночастиц.

После такой проверки зазоров проводилось нанесение наночастиц и исследование электронного транспорта в данных образцах. При нанесении на образцы растворов с большой концентрацией (глава 4) наблюдалось попадание в нанозазоры сразу нескольких наночастиц. В ряде случаев происходило замыкание наночастицами нанозазора, и вольтамперные характеристики демонстрировали хорошую омическую проводимость ( $R \sim 10$  КОм - 100 КОм). В других случаях надежного замыкания зазора не происходило и образцы демонстрировали вольтамперные характеристики, подобные приведенной на рисунке 49, с сопротивлением  $R \geq 10$  ГОм при малых напряжениях.

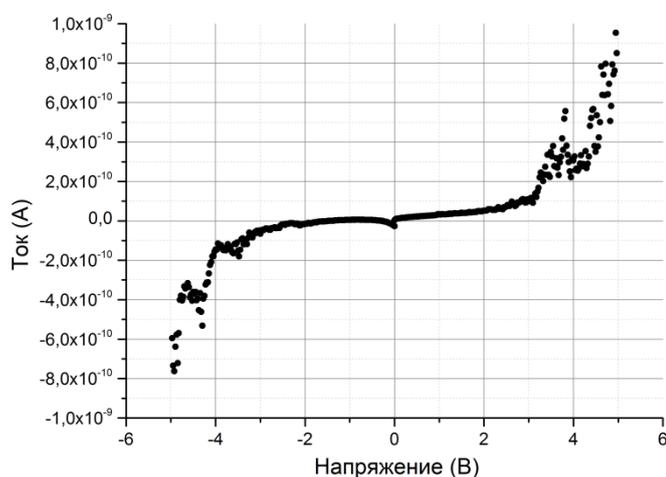


Рис. 49 Вольт-амперная характеристика нанозазора, заполненного золотыми наночастицами.

Вольтамперная характеристика имеет туннельный характер, но не типичные для моночастичных туннельных систем значения напряжения, при которых происходит резкий рост тока. Кроме этого, на образцах с заполненными наночастицами зазорами повторяемо наблюдались скачки тока при значениях напряжения, больших 3 В. Такой эффект, видимо, вызван протеканием тока через скопления наночастиц, как через массив отдельных гранул проводника [99], а не прямое электронное туннелирование между электродами.

Исследование транспорта электронов через гранулированные структуры является на сегодняшний день актуальной задачей. Предпринимаются попытки численного моделирования электронного транспорта в системах на основе тонких неоднородных нанополосок Cr [100] и нанопроводов Si на изоляторе [101]. Такие системы представляют интерес, поскольку при наличии локальных неоднородностей (например гранул большого размера) в них могут образовываться зарядовые ловушки, подавляющие транспорт электронов [102]. Полученные нами вольтамперные характеристики цепочек наночастиц являются типичными для гранулированных пленок в присутствии значительных температурных флуктуаций. Однако в системах на основе наночастиц гораздо легче исследовать геометрию гранул и их взаимное расположение, поскольку наночастицы размерами 2 - 5 нм хорошо наблюдаются в РЭМ.

Таким образом, наносистемы на основе группы наночастиц в зазоре представляют определенный интерес, однако наиболее интересным все же является случай попадания только одной наночастицы в нанозазор. Типичная вольтамперная характеристика нанозазора с одиночной наночастицей приведена на рисунке 50.

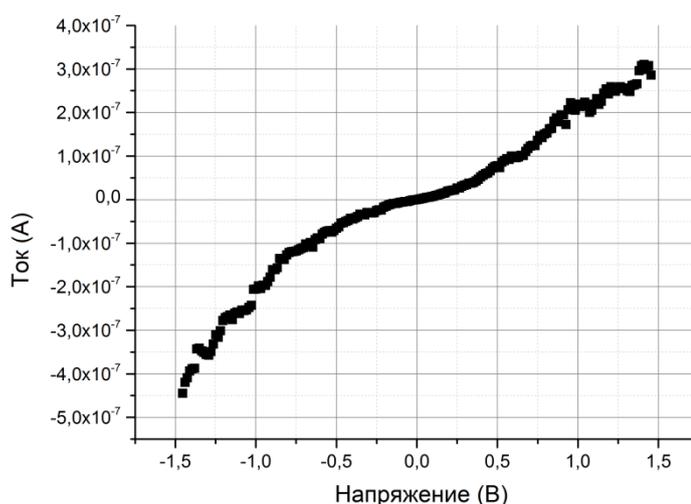


Рис. 50 Вольт-амперная характеристика нанозазора с золотой наночастицей внутри при комнатной температуре.

Как видно, она имеет участок сильно подавленной проводимости вблизи начала координат (блокада) и близкие к линейным ветви вольтамперной характеристики.

Такой характер ВАХ типичен для режима коррелированного туннелирования электронов через 2-х переходные туннельные системы с одиночным "островом" при высоком, близком к критическому (формулы 1.1, 1.2 во введении), уровне флуктуаций [103].

Аппроксимация асимптот линейной части характеристики на ось напряжений позволяет определить не размытое флуктуациями значение особенности (блокады) вольтамперной характеристики [104], которая оказывается равной 300 мВ. Согласно теории одноэлектроники [105], значение блокады определяется емкостью наночастицы  $V_c = e/C_0$ . Емкость, в свою очередь, определяется ее размером и для сферических наночастиц золота составляет  $C_0 = 4\pi\epsilon_0 R$ . Вычисляемый таким образом радиус проводящей наночастицы имеет значение порядка 3 нм, что практически полностью соответствует реальной картине, наблюдаемой в растровом электронном микроскопе (РЭМ-снимок данного образца приведен на рисунке 45).

Вид вольтамперной характеристики является сильно сглаженным из-за значительных температурных флуктуаций, имеющих при комнатной температуре существенную для туннелирования одиночных электронов величину. Разброс значений тока, измеренного при напряжениях более 1 В, позволяет говорить о достижении предельного значения тока, который способна проводить наночастица. При подаче еще более высокого напряжения происходило разрушение системы и, в некоторых случаях, увеличение ширины нанозазора. Это наблюдение коррелирует с независимыми данными электрохимических исследований силы связи Au-S, согласно которым, при напряжении  $\geq 0.6$  В эти связи разрываются, что накладывает определенные ограничения на использование таких элементов.

Сильное влияние на вольтамперную характеристику температурных флуктуаций и, как следствие, сильно сглаженная блокада туннельного тока при температурах близких к комнатным подтверждается теоретическими расчетами [106]. Подобные попытки создания одноэлектронного транзистора на основе одиночных наночастиц предпринимались не только нашей группой [107]. В работе [107] использовались несколько большие наночастицы золота, размером 5 - 6 нм, это позволило наблюдать блокаду лишь при температуре 160 К. В нашей работе мы использовали наночастицы диаметром 2 - 3 нм с примерно вдвое меньшей собственной емкостью, и это позволило, в полном соответствии с теорией (см. формулу 1.1 во введении), наблюдать коррелированный транспорт электронов при примерно вдвое большей температуре 300 К.

Таким образом, исследованные вольтамперные характеристики показывают, что туннельный транспорт электронов в такой системе на основе одиночных наночастиц носит коррелированный характер. Это еще раз подтверждает: созданная наноструктура молекулярного масштаба на основе одиночной малой (2 – 3 нм) наночастицы золота фактически является макетом планарного одноэлектронного транзистора с золотой наночастицей в качестве центрального острова, работающего при комнатной температуре. Довольно высокий выход годных образцов (более 50 %) позволил изготовить серию прототипов планарных нанотранзисторов на основе одиночных наночастиц золота с размером 2 – 5 нм.

## Заключение

В ходе данной работы была выполнена разработка методик создания наносистем молекулярного масштаба, в частности, прототипов одноэлектронного транзистора.

Для этого была разработана методика создания многослойных (4 слоя) планарных тонкопленочных нанозлектродов, надежно изолированных друг от друга. Минимальный достигнутый размер надежного изготовления золотых тонкопленочных нанопроводов - 200 x 50 x 15 нм. Была разработана техника напыления таких тонких и узких золотых нанопроводов как на поверхность  $Al_2O_3$ , так и на  $SiO_2$  с использованием диэлектрического 2-нм подслоя  $Al_2O_3$ , созданного при помощи естественного окисления пленки Al. Удалось добиться минимизации количества технологических этапов для создания интегрированной полной системы электродов нанотранзистора за счет совмещения в одном технологическом цикле (без повторного нанесения полимерной маски и разрыва вакуума в установке) создания электрода управления и надежного покрытия его слоями диэлектрика (напыления двух слоев  $Al_2O_3$  под углами  $\pm 1.5$  град). Достигнуты высокие показатели качества создаваемого таким образом диэлектрического покрытия (сопротивление изоляции более 10 ГОм), показывающие их пригодность для проведения исследований электронного транспорта в наносистемах.

Предложен и реализован алгоритм управляемого проведения электромиграции золотых тонкопленочных нанопроводов-заготовок с целью получения в них нанозазоров с размером менее 5 нм. Оптимизация параметров алгоритма и созданная экспериментальная установка для проведения электромиграции с малым временем обратной связи (20 мкс) позволили получать такие нанозазоры с выходом годных более 75 %.

Показано ступенчатое изменение проводимости нанопровода на последнем этапе контролируемого проведения процесса электромиграции. Наблюдаемые скачки проводимости соответствуют разрушению одиночных

квантовых каналов проводимости в месте сужения нанопровода, образованном в ходе электромиграции, под действием остаточной деформации в пленке. Обратимость процесса саморазрыва в некоторых случаях свидетельствует о "равновесности" этого процесса, что является следствием оптимальности подобранных параметров проведения процесса электромиграции золотой пленки.

Разработана методика гравитационного осаждения малых наночастиц с размерами 2 - 3 нм в полученные нанозазоры. Были определены оптимальные параметры (концентрация раствора 0.01 мг/мл) осаждения наночастиц на поверхность для создания наноструктур на основе одиночных наночастиц с выходом годных образцов более 50%. Для проведения исследования процессов осаждения и закрепления наночастиц на поверхности разработана методика получения атомарно гладких поверхностей (с шероховатостью 0.2 нм на площадях с размерами до 50 - 100 нм) золотых пленок на подложках из слюды. Данная методика может быть чрезвычайно полезна для проведения исследования малых квантовых точек (наночастиц, молекул, кластеров) и систем на их основе с помощью зондовой микроскопии.

Для исследования электрических характеристик созданных наносистем была спроектирована и создана экспериментальная установка. Высокое входное сопротивление установки (более 100 ГОм) и диапазон измеряемых величин (10 фА - 20 мА, 200 мкВ - 500 В) позволили качественно и количественно исследовать электронный транспорт в созданных туннельных наноструктурах. Была показана туннельная природа электронного транспорта в полученных нанозазорах в нанопроводах, исследован транспорт через цепочки наночастиц золота, осажденные в нанозазоры. Такие наносистемы из нескольких наночастиц (или цепочек наночастиц) могут быть полезны для создания моделей гранулированных систем (пленок) и исследования электронного транспорта в них. Для одиночных малых (2 - 3 нм) наночастиц золота, помещенных в зазор, показан коррелированный характер туннельного транспорта электронов через такую туннельную систему при комнатной

температуре.

Таким образом, разработанные методики позволяют создавать и исследовать наноструктуры молекулярного масштаба. Это открывает возможности для создания на их основе базовых наноэлектронных элементов нового поколения, позволяющих формировать различные устройства: биохимические сенсоры с уникальными характеристиками, чувствительные детекторы заряда и пр. [108,109]

### **Основные результаты**

1. Разработана лабораторная методика получения многослойной (4 слоя) интегрированной системы планарных тонкопленочных (до 15 нм) наноэлектродов с характерным размером 50 нм с предельно малыми зазорами (менее 5 нм) между ними. Данная методика позволяет создавать интерфейсы к одиночным молекулам или наночастицам и строить на их основе элементарные цифровые наноустройства.

2. Разработана и создана экспериментальная установка, позволяющая обеспечивать контроль над процессом разрыва тонкопленочных нанопроводов в ходе электромиграции за счет малого времени обратной связи (20 мкс) и проводить измерения с высокой чувствительностью (по току - до 100 фА) для исследования электронного транспорта через сверхвысокоомные наноструктуры на основе одиночных молекул или наночастиц.

3. Предложена и разработана прецизионная методика и определен диапазон параметров для управляемого проведения электромиграции в нанопроводах, что позволило обеспечить контролируемое серийное формирование малых (менее 5 нм) зазоров с выходом годных более 75 %, пригодное для статистического анализа полученных результатов. Показано ступенчатое изменение проводимости (разрушение одиночных квантовых

каналов проводимости) пленки на последнем этапе проведения процесса электромиграции.

4. Предложен способ иммобилизации малых (2 - 3 нм) наночастиц золота в нанозазор (3 - 5 нм), позволяющий получать наноструктуры молекулярного масштаба (например, нанотранзисторы) с выходом годных образцов более 50%. При этом, для обеспечения возможности наблюдения наночастиц была разработана технология и определены параметры получения атомарно гладких поверхностей (с шероховатостью 0.2 нм на площадях с размерами до 50 - 100 нм) золотых пленок.

5. Экспериментально исследован транспорт электронов через разнообразные системы на основе наночастиц, в том числе через цепочки наночастиц и одиночные наночастицы. Исследованы транспортные характеристики полученной наноструктуры молекулярного масштаба: наноэлектрод-наночастица золота (2 - 3 нм) - наноэлектрод. Показано, что в такой структуре при комнатной (300 К) температуре наблюдается коррелированный транспорт электронов.

## Благодарности

В заключение хочу выразить огромную благодарность своему научному руководителю, руководителю лаборатории Кривоэлектроники, Олегу Васильевичу Снигиреву, за помощь, оказанную при подготовке данной диссертации, а также за предоставленную возможность работать в коллективе высококлассных специалистов и возможность работать на передовом научном оборудовании.

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю Евгению Сергеевичу Солдатову, с которым я работаю на протяжении уже почти 10 лет и прошел сначала становление как специалиста, а сейчас являюсь соискателем ученой степени кандидата наук. Спасибо за интереснейшую тему исследования, полезные советы, постоянный интерес, внимание и помощь проявленные к каждому этапу моей работы.

Хочу также поблагодарить Дениса Преснова и Евгения Овченкова за то, что обучили меня сначала основам, а затем и премудростям нанотехнологии.

Огромное спасибо моим коллегам по группе молекулярной электроники: Андрею Кутурову, Ивану Сапкову и Саркису Дагесяну за долгие-долгие часы плодотворных обсуждений при проектировании экспериментального оборудования, планировании экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Особую благодарность хочу выразить своей семье: огромное спасибо моим родителям, за то, что терпят меня, верят в меня и во всем поддерживают; огромное спасибо моей невесте, Наташеньке, за любовь, вдохновение и готовность помочь мне всегда и во всем!

## Список публикаций автора

1. Stepanov A.S., Soldatov E.S., Snigirev O.V. , "Implementation of molecular transistor electrodes by electromigration", J. Supercond Nov Magn, 2011, vol. 24, num. 1-2, p.1087-1093.
2. Солдатов Е.С., Сапков И.В., Степанов А.С., "Методы создания и исследования мономолекулярных транзисторов", Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2011, том 3, номер 2, с.38-58
3. С. А. Дагесян, Е. С. Солдатов, А. С. Степанов, "Изготовление предельно малых зазоров в металлических нанопроводах и исследование их характеристик", Известия РАН. Серия физическая, 2014, том 78, номер 2, с.211-215
4. Kuturov A. N., Soldatov E. S. and Stepanov A. S., "Creation of nanometer gaps between thin-film metal electrodes by the method of electromigration", Proc. SPIE, 2008, vol. 7025, p.70250Q-1-70250Q-10
5. Stepanov A. S., Soldatov E. S. and Snigirev O. V., "Formation of molecular transistor electrodes by electromigration", Proc. SPIE, 2010, vol. 7521, p.752112-1-752112-8
6. Stepanov A. S., Soldatov E. S. and Snigirev O. V., "Fabrication of integrated electrodes of molecular transistor by lithographic techniques and electromigration", Proc. SPIE, 2012, vol. 8700, p.87000C-1-87000C-5
7. Степанов А.С., Кутуров А.Н. "Создание зазоров нанометрового масштаба между тонкопленочными электродами методом электромиграции" XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007»
8. Stepanov A.S., Soldatov E.S., Snigirev O.V., "Formation of molecular transistor electrodes by electromigration", Proceedings of International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2010), Antalia-Turkey, 25-30 April 2010, p.48.
9. С. А. Дагесян, Е. С. Солдатов, А. С. Степанов, "Изготовление предельно малых зазоров в металлических нанопроводах и исследование их характеристик", XIV Всероссийская научная школа-семинар «Физика и применение микроволн» («Волны-2013»), секция 1, П1-3, с.10.

## Литература

- [1]. Joachim C., Gimzewski J. K., Aviram A. " Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices" // Nature, 2000, vol. 408, p.541
- [2]. Aviram A., Ratner M.A. " Molecular rectifiers" // Chem. Phys. (Lett.), 1974, Vol. 29, Iss. 2, p.277
- [3]. Anthony S. "Beyond 22nm: Applied Materials, the unsung hero of Silicon Valley", <http://www.extremetech.com/extreme/106899-beyond-22nm-applied-materials-the-unsung-silicon-hero>, December 1, 2011.
- [4]. Clarke P. "Global foundries' Dresden fab to run 22-nm CMO", <http://www.eetimes.com/news/semi/showArticle.jhtml?articleID=223500059>, March 11, 2010.
- [5]. Jason M. "Intel Delays 14 nm Broadwell, Schedules Haswell Refresh for 2014"  
<http://www.dailytech.com/Report+Intel+Delays+14+nm+Broadwell+Schedules+Haswell+Refresh+for+2014/article31770.htm>, June 17, 2013.
- [6]. "The International Technology Roadmap for Semiconductors", <http://public.itrs.net/>, Edition 2012.
- [7]. Chen Y.S., Hong M.Y., Huang G.S., " A protein transistor made of an antibody molecule and two gold nanoparticles" // Nat. Nanotechnol., 2012, vol. 7(3), p.197.
- [8]. Fuechsle M., Miwa J. A., Mahapatra S., et al., " A single-atom transistor" // Nature Nanotechnology, 2011, vol. 7, p.242
- [9]. Averin D.V., Likharev K.K, "Mesoscopic Phenomena in Solids", Amsterdam, Elsevier, 1991.

- [10]. Солдатов Е.С., Ханин В.В., Трифионов А.С., Губин С.П., и др., " Одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы при комнатной температуре" // Письма в ЖЭТФ, 1996, том 64, стр. 510.
- [11]. Park J., Pasupathy A.N., Goldsmith J.I., Chang C. et al., "Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors" // Nature, 2002, vol. 417, p.722.
- [12]. Kubatkin S., Danilov A., Hjort M., Cornil J. et al. " Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states" // Nature, 2003, vol. 425, p.698.
- [13]. Bezryadin A., Dekker C., Schmid G., " Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes" // Appl. Phys. (Lett.) 1997, vol 71, p.1273.
- [14]. Steinman P. and Weaver J.M.R., " Fabrication of sub-5 nm gaps between metallic electrodes using conventional lithographic techniques" // Vac. Sci. and Technol. B, 2004, vol 22, p.3178.
- [15]. Morpurgo A.F., Marcus C.M., Robinson D.B., " Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation" // Appl. Phys. (Lett.),1999, vol. 74, p.2084.
- [16]. Kervennic Y.V., van der Zant H.S.J., Morpurgo A.F., Gurevich L., et al. " Nanometer-spaced electrodes with calibrated separation" // Appl. Phys. (Lett.),2002, vol. 80, p.321.
- [17]. Khondaker S.I., Yao Z., " Fabrication of nanometer-spaced electrodes using gold nanoparticles" // Appl. Phys. (Lett.), 2002, vol. 81, p.4613.
- [18]. Park H., Lim A.K.L., Alivisatos A.P., Park J., et al. " Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration" // Appl. Phys. (Lett.), 1999, vol. 75, p.301.

- [19]. He J., Sankey O., Lee M., et al., " Measuring single molecule conductance with break junctions" // Faraday Discuss., 2006, vol. 131, p.145
- [20]. Park H., " Charges feel the heat" // Nature Materials, 2007, vol. 6, p.330
- [21]. Venkataraman L., Klare J.E., Nuckolls C., et al. " Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation" // Nature, 2006, vol. 442, p.904
- [22]. Brenning H.T., Kubatkin S.E., Ertz D., et al. " A Single Electron Transistor on an Atomic Force Microscope Probe" // Nano Lett., 2006, vol. 6(5), p.937
- [23]. Hines T., Diez-Perez I., Hihath J., et al. " Transition from Tunneling to Hopping in Single Molecular Junctions by Measuring Length and Temperature Dependence" // J. Am. Chem. Soc., 2010, vol. 132 (33), p.11658
- [24]. Bellec A., Ample F., Riedel D., et al. " Imaging Molecular Orbitals by Scanning Tunneling Microscopy on a Passivated Semiconductor" // Nano Lett., 2009, vol. 9 (1), p.144
- [25]. Toher C., Rungger I., Sanvito S. " Simulating STM transport in alkanes from first principles" // Phys. Rev. B, 2009, vol. 79, p.205427
- [26]. Kröger J., Neel N., Limot L. " Contact to single atoms and molecules with the tip of a scanning tunnelling microscope" // J. Phys.: Condens. Matter, 2008, vol. 20, p. 223001
- [27]. Datta S., Tian W., Hong S., et al. " Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Monolayers by Scanning Tunneling Microscopy" // Phys. Rev. Lett., 1997, vol. 79, 2530
- [28]. Akkerman H.B., Boer B., " Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers" // J. Phys.: Condens. Matter, 2008, vol. 20, p.013001

- [29]. Krahne R., Amir Y., Shtrikman H., " Fabrication of nanoscale gaps in integrated circuits" // Appl. Phys. Lett., 2002, vol. 81, p.730
- [30]. Pourhossein P., Chiechi R.C., " Directly Addressable Sub-3 nm Gold Nanogaps Fabricated by Nanoskiving Using Self-Assembled Monolayers as Templates" // ACS Nano, 2012, vol.6 (6), p.5566
- [31]. Tanga J., Poortereb E.P., Klare J.E., " Single-molecule transistor fabrication by self-aligned lithography and in situ molecular assembly" // Proc. 31st Int. Conf. on Micro- and Nano-Engineering, 2006, vol. 83, iss. 4–9, p.1706
- [32]. Ray V., Subramanian R., Bhadrachalam P., " CMOS-compatible fabrication of roomtemperature single-electron devices" // Nature Nanotechnology, 2008, vol. 3, p.603
- [33]. Rossnagel S. M., Westwood W. D., Haber J. J., "Handbook of Plasma Processing Technology", New York, 1990
- [34]. Krans J. M., Muller C. J., Yanson I. K., et al. "One-atom point contacts" // Phys. Rev. B, 1993, vol 48, p.14721
- [35]. Muller C.J., Vleeminglyk B.J., Reedy M.A., et al. " Atomic probes: a search for conduction through a single molecule" // Nanotechnology, 1996, vol. 7, p.409
- [36]. Ruitenbeek J. M., Alvarez A., Joyez P., et al. " Adjustable nanofabricated atomic size contacts" // Rev. Sci. Instrum., 1996, vol. 67 (1), p.108
- [37]. Zhou C., Muller C. J., Deshpande M. R. " Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon" // Appl. Phys. Lett., 1995, vol. 67 (8), p.1160
- [38]. Martin C. A., Ding D., van der Zant H.S.J., Ruitenbeek J. M. " Lithographic mechanical break junctions for single-molecule measurements in vacuum: possibilities and limitations" // New J. Phys., 2008, vol. 10, p. 065008

- [39]. Yang Y., Liu J.Y., Chen Z.B., et al. " Conductance histogram evolution of an EC–MCBJ fabricated Au atomic point contact" // Nanotechnology, 2011, vol. 22(27), p.275313
- [40]. Mehrez H., Wlasenko A., Larade B., et al. " I-V characteristics and differential conductance fluctuations of Au nanowires" // Phys. Rev. B, 2002, vol. 65, p.195419
- [41]. Bohler T., Grebing J., Mayer-Gindner A., et al. " Mechanically controllable break-junctions for use as electrodes for molecular electronics" // Nanotechnology, 2004, vol. 15, p.465
- [42]. Djukic D., Ruitenbeek J. M. " Shot Noise Measurements on a Single Molecule" // Nano Lett., 2006, vol. 6(4), p.789
- [43]. Lortscher E., Tour J. M., Cizek J. W., Riel H. " A Single-Molecule Switch and Memory Element" // Proc. Int. Conf. on Nanoscience and Technology, Journal of Physics: Conference Series, 2007, vol. 61, p. 987
- [44]. Lortscher E., Cizek J.W., Tour J., Riel H. " Reversible and Controllable Switching of a Single-Molecule Junction" // Small, 2006, vol. 2, no. 8-9, p.973
- [45]. Reichert J., Weber H. B., Mayor M. " Low-Temperature Conductance Measurements On Single Molecules" // Appl. Phys. Lett., 2003, vol. 82, p.4137
- [46]. Reichert J., Ochs R., Beckmann D., et al. " Driving Current through Single Organic Molecules" // Phys. Rev. Lett., 2002, vol. 88, p. 176804
- [47]. Ruitenbeek J., Scheer E., Weber H.B. " Contacting Individual Molecules Using Mechanically Controllable Break Junctions" // Introducing Molecular Electronics Lecture Notes in Physics, 2005, vol. 680, p.253
- [48]. Weber H.B., Reichert J., Weigend F., et al. " Electronic transport through single conjugated molecules" // Chemical Physics, 2002, vol. 281, p.113

- [49]. Hu W., Sarveswaran K., Lieberman M., Bernstein G.H. " Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly.methylmethacrylate." // J. Vac. Sci. Technol. B, 2004, vol. 22(4), p.1711
- [50]. Liu K., Avouris Ph., Bucchignano J., et al. " Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography" // Appl. Phys. Lett., 2002, vol. 80, p.865
- [51]. Saifullah M.S.M., Ondarcuhu T., Koltsov D.K., et al. " A reliable scheme for fabricating sub-5 nm co-planar junctions for single-molecule electronics" // Nanotechnology, 2002, vol.13, p.659
- [52]. Blom T., Welch K., Stromme M., et al. " Fabrication and characterization of highly reproducible, high resistance nanogaps made by focused ion beam milling" // Nanotechnology, 2007, vol.18, p.285301
- [53]. Nagase T., Gamo K., Kubota T., Mashiko S. " Maskless fabrication of nanoelectrode structures with nanogaps by using Ga focused ion beams" // Microelectronic Engineering, 2005, vol.78–79, p.253
- [54]. Nagase T., Gamo K., Kubota T., Mashiko S. " Direct fabrication of nano-gap electrodes by focused ion beam etching" // Thin Solid Films, 2006, vol. 499, p.279
- [55]. Nagase T., Gamo K., Ueda R., et al. " Maskless fabrication of nanogap electrodes by using Ga-focused ion beam etching" // J. Microlith., Microfab., Microsyst., 2006, vol. 5(1), p.011006
- [56]. Reyntjens S., Puers R. " A review of focused ion beam applications in microsystem technology" // J. Micromech. Microeng., 2001, vol. 11, p.287
- [57]. Shigeto K., Kawamura M., Kasumov A.Yu., et al. " Reproducible formation of nanoscale-gap electrodes for single-molecule measurements by combination of

FIB deposition and tunneling current detection" // Microelectronic Engineering, 2006, vol.83, p.1471

[58]. Boussaad S., Tao N. J. " Atom-size gaps and contacts between electrodes fabricated with a self-terminated electrochemical method" // Appl. Phys. Lett., 2002, vol. 80(13), p.2398

[59]. Ah C.S., Yun J.Y., Lee J.S., et al. " Fabrication of integrated nanogap electrodes by surface-catalyzed chemical deposition" // Appl. Phys. Lett., 2006, vol.88, p.133116

[60]. Deshmukh M.M., Prieto A.L., Gu Q. " Fabrication of Asymmetric Electrode Pairs with Nanometer Separation Made of Two Distinct Metals" // Nano Letters, 2003, vol.3(10), p.1383

[61]. Xiang J., Liu B., Wu S.-T., et al. " A Controllable Electrochemical Fabrication of Metallic Electrodes with a Nanometer/Angstrom-Sized Gap Using an Electric Double Layer as Feedback" // Angewandte Chemie International Edition, 2005, vol.44, iss.8, p.1265

[62]. Neugebauer C. A., Webb M. B. "Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films" // J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, p.74

[63]. Zeller H. R., Giaever I. "Tunneling, Zero-Bias Anomalies, and Small Superconductors" // Phys. Rev. , 1969, vol.181, p.789

[64]. MSDS 950PMMA Series Resists in Chlorobenzene

<http://www.clean.cise.columbia.edu/msds/950%20PMMA%20in%20Chlorobenzene.pdf>

[65]. MSDS MMA(8.5)MAA Copolymer Series Resists

<http://www.clean.cise.columbia.edu/msds/8.5%20MAA%20Copolymer%20Resist.pdf>

- [66]. Пашкин Ю.А. "Коррелированный транспорт в металлических наноструктурах с кулоновской блокадой" дисс. д.ф.-м.н., Москва, 2011, 191 с.
- [67]. Strachan D.R., Smith D.E., Johnston D.E. " Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics" // Appl. Phys. Lett., 2005, vol. 86, p.043109
- [68]. Blech I.A., Sello H., "The failure of thin aluminum current-carrying strips on oxidized silicon" // IEEE Proc. 5th Annual Symposium on the Physics of Failure in Electronics, 1966, p.496
- [69]. d'Heurle F.M., Rosenberg R. "Electromigration in Thin Films", in Physics of Thin Films, Academic Press, New York, 1973, vol.7, p.257
- [70]. Ho P. S. "Analysis of grain-boundary electromigration" // J. Appl. Phys., 1978, vol.49, p.2735
- [71]. Hummel R. E., Huntington H. B. "Electro- and Thermo-transport in Metals & Alloys: Symposium " // Niagara Falls, N.Y., 1976
- [72]. Ho P.S., Kwok T. " Electromigration in metals" // Rep. Prog. Phys., 1989, vol.52, p. 301
- [73]. Ho P.S., Howard J.K. " Grain-boundary solute electromigration in polycrystalline films" // J. Appl. Phys., 1974, vol.45, p.3229
- [74]. Kwok T., Ho P.S., Yip S., et al. " Evidence for Vacancy Mechanism in Grain Boundary Diffusion in bcc Iron: A Molecular-Dynamics Study" // Phys. Rev. Lett., 1981, vol.47, p.1148
- [75]. Kwok T., Ho P.S. " Computer simulation of vacancy migration in a fcc tilt boundary" // Surface Science, 1984, vol.144, iss.1, p.44

- [76]. Huntington H. B., Kalukin A., Meng P. P., et al. " A computer simulation of stripe deterioration through electromigration" // J. Appl. Phys.,1991, vol.70, p.1359
- [77]. Ghate P.B. "Electromigration Testing of Al-Alloy Films" // Proc. 19th IEEE Symp. on Reliability in Physics,1981 , p.243
- [78]. Attardo M. J., Rosenberg R. " Electromigration Damage in Aluminum Film Conductors" // J. Appl. Phys.,1970, vol.41, p.2381
- [79]. Blech I.A., Meieran E.S. "Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminum thin films" // Appl. Phys. Lett., 1967, vol.11, p.263
- [80]. Rosenberg R., Berenbaum L. "Atomic transport in solids and liquids" // Proc. of the Europhysics Conference, 1971, p.113
- [81]. Berenbaum L. " Electromigration Damage of Grain-Boundary Triple Points in Al Thin Films " // J. Appl. Phys., 1971, vol.42, p.880
- [82]. Blech I.A., Meieran E.S. " Electromigration in Thin Al Films" // J. Appl. Phys., 1969, vol.40, p.485
- [83]. Heersche H.B., Lientschnig G., O'Neill K., van der Zant H.S.J. " In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy" // Appl. Phys. Lett., 2007, vol. 91, iss. 7, p.072107
- [84]. Munoz R.C., Arenas C., Kremer G., "Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of the theoretical modelling of electron-surface scattering" // J. Phys.: Condens. Matter, 2000, vol.12, p.379
- [85]. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А., "Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе" // ИОНХ РАН, Москва, 2006, 154 стр.

- [86]. Chen F., Li X., Hihath J., et al. "Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules" // J. Am. Chem. Soc., 2006, vol.128, p.15874
- [87]. Ulman A. "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers" // Chem. Rev., 1996, vol. 96, p.1533
- [88]. Chen F., Li X., Hihath J., et al. "Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule–Electrode Contacts" // J. Am. Chem. Soc., 2006, vol. 128, p.15874
- [89]. Edelman V.S., Fionova L.K., Polyak L.E., et al. "The Scanning Tunneling Microscope Investigation of Grain Boundaries in Silicon " // Physica status solidi (a), 1991, vol. 123, iss.1, p.193
- [90]. Porath D., Bar-Sadeh E., Goldstein Y., et al. "Annealing Study of Gold Films Using Scanning Tunneling Microscopy" // J. Vac. Sci. Technol. A, 1995, vol.13, p.1165
- [91]. Porath D., Gersten J.I., Millo O. "Scanning Tunneling Microscopy Studies and Computer Simulations of Annealing of Gold Films" // J. Vac. Sci. and Technol. B, 1996, vol.14(1), p.30
- [92]. MSDS Functionalized gold nanoparticles 2 - 3 nm particle size <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/660426>
- [93]. MSDS Functionalized gold nanoparticles 3 - 5 nm particle size (TEM) <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/660434>
- [94]. Kuturov A.N., Varlashkin A.V., Soldatov E.S., Polyakova L.A., Gubin S.P. "Au nanoparticles on atomically smooth gold film surfaces " // Inorganic Materials, 2011, vol.47, iss.9, p.947

- [95]. Fendler J.H. "Chemical Self-assembly for Electronic Applications" // Chem. Mater., 2001, vol.13, p.3196
- [96]. Simmons J.G. "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film" // J. Appl. Phys., 1963, vol. 34, p.1793
- [97]. Mangin A., Anthore A., Della Rocca M. L., et al. "Reduced work functions in gold electromigrated nanogaps" // Phys. Rev. B, 2009, vol. 80, p.235432
- [98]. Fowler R. H., Nordheim L. "Electron Emission in Intense Electric Fields" // Proc. R. Soc. Lond. A., 1928, vol. 119, p.173
- [99]. Залунин В.О., Крупенин В.А., Васенко С.А., Зорин А.Б., "Моделирование одноэлектронных транспортных процессов в тонких гранулированных хромовых пленках" // Письма в ЖЭТФ, 2010, том 91, вып.8, стр.436
- [100]. Krupenin V.A., Zalunin V.O., Zorin A.B. "The peculiarities of single-electron transport in granular Cr films" // Microelectron. Eng., 2005, vol.81, iss.2, p.217
- [101]. Амитонов С.В., Преснов Д.Е., Крупенин В.А. "Кремниевый транзистор с каналом-нанопроводом из неравномерно легированного кремния на изоляторе" // Радиотехника, 2013, том 5, стр. 30
- [102]. Залунин В.О., Крупенин В.А., Васенко С.А., Зорин А.Б., "Моделирование одноэлектронных транспортных процессов в тонких гранулированных хромовых пленках" // Письма в ЖЭТФ, 2010, том 91, с.436
- [103]. Likharev K.K., "Correlated Discrete Transfer of Single Electrons in Ultrasmall Tunnel Junctions" // IBM J. Res. Develop., 1988, vol.32, iss.1, p.144

[104]. Averin D.V., Likharev K.K., "Coulomb Blockade of Tunneling, and Coherent Oscillations in Small Tunnel Junctions" // J. Low Temp. Phys., 1986, vol. 62, p.345

[105]. Devoret M. H., Grabert H., " Single Charge Tunneling", New York, Plenum, 1992

[106]. Герасимов Я.С., Шорохов В.В., Маресов А.Г., Солдатов Е.С., Снигирев О.В. "Исследование связи энергетических спектров молекул с транспортными характеристиками одноэлектронных транзисторов на их основе" // Журнал радиоэлектроники, 2013, том 2, стр.1

[107]. Okabayashi N., Maeda K., Muraki T., et al. "Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles" // Appl. Phys. Lett., 2012, vol. 100, p. 033101

[108]. Likharev K.K., "Electronics below 10 nm" // in: J. Greer et al. (eds.), Nano and Giga Challenges in Microelectronics, Amsterdam, Elsevier, 2003, p.27

[109]. Likharev K.K., "Hybrid CMOS/nanoelectronic circuits: Opportunities and challenges" // J. Nanoel. & Optoel., 2008, vol.3, p.203