

06;12

Получение нанозазоров в пленках электрохимически осажденных металлов методом релаксации напряжений

© Е.С. Солдатов, Е.А. Овченков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия
e-mail: esold@phys.msu.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2008 г.)

Описана методика изготовления системы планарных электродов с зазором порядка 10 нм и менее с помощью электрохимического „заращивания“ зазоров 50–100 нм в электродах-заготовках. Методика основана на полном заращивании зазора и последующем образовании разрыва в области смыкания электродов вследствие релаксации напряжения, возникающего при осаждении пленки.

PACS: 81.16.-c

Введение

Одной из основных фундаментальных научных проблем так называемой „молекулярной электроники“ является проблема интерфейса между молекулярным элементом и традиционными элементами микроэлектронных устройств, под которой подразумевается создание устойчивых электрических соединений между молекулярными и металлическими или полупроводниковыми элементами. Несмотря на то что достаточно давно известны и хорошо изучены определенные функциональные молекулярные группы, образующие устойчивые химические связи с металлами (например, тиольная группа –S–H), кремнием и его оксидом, до настоящего времени не найдены эффективные методы встраивания молекул между подводящими электродами.

Встраивание молекул в вертикальные структуры осложняется „деликатностью“ этих объектов. Металлические пленки, получаемые традиционными методами напыления поверх молекулярных слоев, как правило, не обладают достаточной структурной стабильностью и просто „проваливаются“, вызывая замыкания в изготавливаемых структурах [1].

Для создания планарных молекулярных электронных устройств необходимо изготовить электроды с подходящим зазором, в который и будет помещен исследуемый объект. Интерес представляет величина зазора, который электрон, как принято говорить, „способен преодолеть в два прыжка“. Этому соответствует значение зазора на уровне 5–10 нм и менее. При помещении молекулярного объекта в такой зазор будет получен так называемый молекулярный транзистор [2], обладающий свойствами одноэлектронного транзистора. Такие структуры интересны как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

В настоящее время для изготовления электродов с малыми (нано-) зазорами применяют методы электронной литографии [1,3], электрохимическое осаждение [4,5], метод электромиграции [6] и некоторые другие методики. Общий недостаток всех применяемых методик —

низкий уровень пригодных образцов, что стимулирует постоянный поиск новых способов изготовления нанозазоров.

В настоящей работе исследовалась возможность получения нанозазоров как следствия релаксации напряжений в платиновых пленках, полученных методом электрохимического осаждения платины на золотые электроды-заготовки.

При обычно реализуемом, островковом, режиме роста пленок (так называемый режим Вольмера–Вебера) в момент коалесценции (сращивания зародышей) в пленках возникают гигантские по величине растягивающие напряжения. Теоретически, так же как и экспериментально, было продемонстрировано, что характерные значения напряжений в тонких пленках в этот момент могут достигать значения порядка одного GPa и более [7], т.е. более чем на порядок превышать пределы прочности соответствующих материалов.

Идея предлагаемого метода состоит в том, чтобы получить структуру с ярко выраженным слабым звеном, который и будет разрываться возникающими напряжениями. Для выполнения данной задачи методами электронной литографии изготавливались электроды с зазорами порядка 50–100 нм. Далее проводилось электрохимическое заращивание зазора. Различие между нашей методикой и электрохимическими методами получения нанозазоров, описанными, например, в работе [4], состоит в том, что проводится процесс электрохимического осаждения вплоть до возникновения устойчивого электрического контакта между электродами.

В результате заращивания получается структура, напоминающая свободно висящий мостик между двумя берегами, сформированными электродами-заготовками. Целью экспериментов было получение структур с напряжениями (как в берегах, так и в самой перемычке), достаточными для разрыва перемычки и, таким образом, формирования нанозазора между электродами.

Методика

Для изготовления золотых электродов-заготовок с зазорами порядка 50–100 нм использовалась методика подвешенной жесткой маски [3]. Для этого на кремниевой пластине изготавливалась трехслойная структура: сополимер толщиной порядка 0,5 мкм, слой Ge толщиной 20–30 нм и слой электронного резиста толщиной порядка 70 нм. Верхний слой резиста являлся рабочим для процесса электронной литографии, в ходе которого задавалась геометрия электродов. Далее, после проявки электронного резиста, образец подвергался травлению в среде CF_4 , что приводило к переносу геометрии электродов в слой Ge. Затем две стадии травления в среде кислорода (анизотропное и изотропное) приводили к удалению верхнего слоя резиста и частичному подтраву Ge-маски в нижнем слое сополимера. Как результат, получалась Ge-маска, несущая изображение электродов, „подвешенная“ на слое сополимера. Далее проводилось напыление золота с подслоем Ti и взрыв маски.

Для проведения электрохимического осаждения образец помещался в специально изготовленную миниатюрную электрохимическую ячейку, позволяющую осаждать металл на ограниченную область образца. В используемой нами ячейке площадь образца, контактирующая с электролитом, составляет около 4–5 мм², что соответствует примерно 10⁻² мм² площади контакта электролита и золотых электродов.

На рис. 1 приведена схема, используемая для контролируемого зарастивания зазоров. В данной схеме один из электродов с помощью шунтирующего сопротивления соединяется с нулевым потенциалом. При этом сигнал, снимаемый с шунта, I_{dep} , используется как для измерения величины тока, протекающего через ячейку при электрохимическом осаждении, так и для контроля импеданса между электродами. Для этого на второй электрод по отношению к нулевому потенциалу подается переменное или постоянное смещение ΔU .

Аналогичные схемы позволяют проводить весьма тонкие эксперименты, в частности, наблюдать квантование сопротивления в процессе зарастивания зазора. В данной

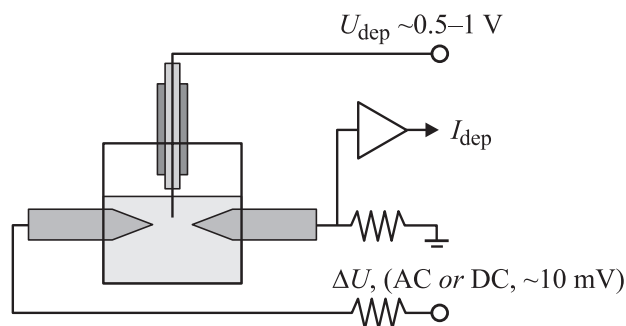


Рис. 1. Принципиальная схема ячейки для электрохимического осаждения металла на систему двух электродов с контролем импеданса между электродами.

схеме использовалось переменное смещение ΔU величиной около 10 мВ на частотах в диапазоне 50–100 Гц, что позволяет минимизировать емкостный вклад электрохимической ячейки и сохранить приемлемую точность измерений и время реакции системы.

Для успешной реализации контролируемого зарастивания зазора необходимо обеспечить достаточно низкую скорость осаждения материала. Это предъявляет определенные требования к используемому электролиту. При использовании электролита высокой концентрации приходится проводить осаждения при малых значениях потенциала, что, как правило, вызывает ухудшение качества поверхности и другие нежелательные явления [5] (например, образование „взвеси“ наночастиц осаждаемого металла в области осаждения). Избежать данных трудностей позволяет использование электролитов с характерными значениями концентрации соли металла порядка 10⁻⁴ mol и менее.

В данной работе для зарастивания зазоров использовалось электрохимическое осаждение Pt. Применяемый электролит состоял из водного раствора K_2PtCl_4 концентрации 10⁻⁴ mol. Для стабилизации уровня pH раствора доводился до единицы добавлением соляной кислоты HCl. Величины потенциалов составляли примерно 0,6–0,8 В. Скорости осаждения Pt, соответствующие данным условиям, находились в диапазоне 0,1–10 нм/с.

Эксперимент по изготовлению электродов проводился по следующей схеме. Электроды заготовки помещались в химическую ячейку, заполненную электролитом. Далее, при непрерывном контроле проводимости между электродами, проводилось осаждение Pt на электроды. При возникновении проводимости между электродами процесс осаждения прекращается, и далее в течение, как правило, 1000 с проводилось наблюдение за значением проводимости между электродами. По окончании эксперимента электроды изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Результаты и обсуждение

Основным результатом проведенных исследований является обнаружение регулярного явления разрушения (разрыва) перемычки (мостика) в изначальном зазоре между электродами после его электрохимического зарастивания. На рис. 2 приведены зависимости проводимости σ между электродами от времени для двух характерных случаев. На начальном этапе проводимость равна нулю, поскольку между электродами нет непосредственного контакта. Далее, вследствие осаждения металла на электроды происходит замыкание электродов, что выражается в резком увеличении проводимости. В дальнейшем для одного типа образцов (А) проводимость в определенный момент возвращается к нулевому значению, а для другого (В) — остается неизменной за все время наблюдения. Исчезновение проводимости у образца А, очевидно, свидетельствует о размыкании

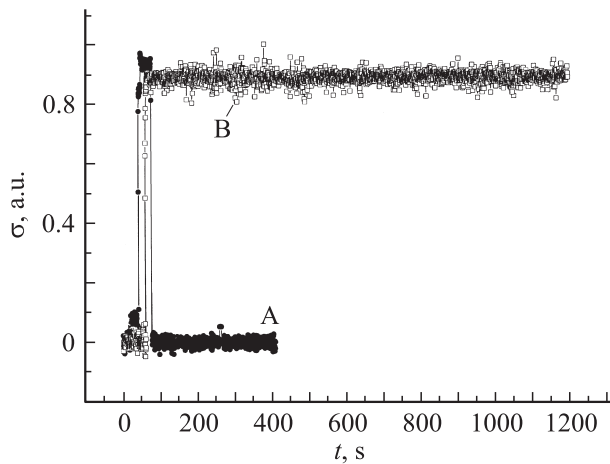


Рис. 2. Характерные зависимости проводимости между электродами от времени при проведении эксперимента по электрохимическому замыканию электродов. Зависимость А — для случая, когда образуется разрыв, и зависимость В — для случая, когда электроды остаются замкнутыми.

электродов. Необходимо заметить: с помощью сканирующего электронного микроскопа было выявлено, что лишь для небольшой части электронов (менее 10%) разрыв произошел (и этот момент удалось зафиксировать) в первые 1000 с после зарастивания. В остальных случаях разрыв произошел позже, что не противоречит характерным временам релаксации напряжений в пленках, которые могут составлять единицы и даже десятки часов [8].

На рис. 3 приведены фотографии трех образцов после зарастивания. На рис. 3, *a* приведены электроды, для которых было зафиксировано замыкание при осаждении и выявлен разрыв при более поздних транспортных измерениях. Величина зазора для данного образца, определенная с помощью сканирующего электронного микроскопа, составляет не более 5 nm. На рис. 3, *b* приведены электроды, у которых после зарастивания зазора разрушение перемычки не произошло. Тем не менее на фотографии видно, что микроструктура поверхности перемычки отличается от микроструктуры поверхности осажденного материала на электродах, что может быть объяснено тем, что перемычка подвергалась растягивающей деформации. И, наконец, на рис. 3, *c* приведены электроды, для которых процесс осаждения продолжался некоторое время после того, как было осаждено дополнительно порядка 100 nm Pt. На фотографии отчетливо виден разрыв в области соприкосновения электродов. Величина разрыва составляет несколько десятков нанометров, что позволяет хорошо его рассмотреть с помощью сканирующего микроскопа. Поскольку образованию разрыва в пленке противостоят силы адгезии к подложке, то большая величина разрыва в данном случае скорее всего является следствием увеличенной толщины пленки.

Приведенные фотографии подтверждают идею о том, что напряжения, возникающие в пленках при островковом режиме роста, могут быть достаточными для разрыва искусственно созданных слабых звеньев, таких как сужение или (и) подвешенная область. Необходимыми условиями возникновения разрыва могут быть как геометрические пропорции перемычки, так и условия осаждения металла, определяющие величины напряжений, возникающих в перемычке. Так, для образцов, приведенных на фотографиях (рис. 3, *a* и *b*), для которых условия осаждения были схожими, наличие или отсутствие разрыва может быть следствием разницы в сечении образовавшейся при зарастивании перемычки: если контакт между сближающимися электродами происходит сразу по большой площади, то имеющихся напряжений может быть недостаточно для последующего разрыва в данной области. Для образца на рис. 3, *c* толщина осажденного металла почти в три раза больше, чем для предыдущих случаев, и, как следствие, напряжение в пленке настолько большое, что в состоянии разрушить перемычку шириной около 0.5 μm .

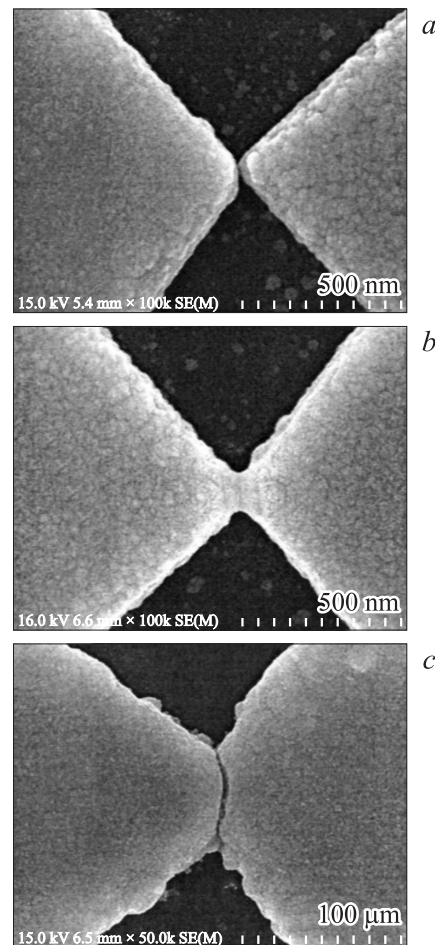


Рис. 3. Фотографии электродов после электрохимического осаждения Pt: *a* и *b* — образцы имеют толщину осажденного слоя около 50 nm; *c* — толщина осажденного слоя около 150 nm. В случае *b* напряжений в осажденной пленке оказалось недостаточно для разрыва образовавшейся перемычки.

Заключение

По мнению авторов, разрыв вследствие релаксации напряжений в пленках как метод изготовления нанозазоров является перспективным направлением развития методики изготовления наноэлектродов для молекулярной электроники. По сути, наиболее продуктивный в настоящее время способ изготовления нанозазоров — метод электромиграции — можно рассматривать как метод вынужденной релаксации напряжений. Это подтверждается тем, что последние модификации данной методики предполагают окончательное разрушение перемычки уже после снятия с нее электрического напряжения [9], т. е. за счет релаксации остаточных напряжений.

Авторы благодарны С.П. Губину (ИОНХ РАН) за помощь в организации экспериментов по электрохимическому осаждению Pt.

Данная работа поддержана РФФИ (проект № 06-07-89254-а) и МНТЦ (проект № 3452).

Список литературы

- [1] *Zhitenev N.B., Jiang W., Erbe A., Baol Z., Garfunkel E., Tennant D.M., and Girelli R.A.* // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 1272–1277.
- [2] *Soldatov E.S., Khanin V.V., Trifonov A.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., Presnov D.E., Iakovenko S.A., Khomutov G.B.* // *JETP. Lett.* 1996. Vol. 64. P. 556–559.
- [3] *Krupenin V.A., Presnov D.E., Savvateev M.N.* // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. P. 3212–3215.
- [4] *Kervennic Y.V., Van der Zant H.S.J., Morpurgo A.F., Gurevich L., and Kouwenhoven L.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 321–323.
- [5] *Yang C.-S., Zhang C., Redepenning J., Doudin B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 2865–2867.
- [6] *Park H., Lim A.K.L., Alivisatos A.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75. P. 301–303.
- [7] *Hearne S.J., Seel S.C., Floro J.A., Dyck C.W., Fan W., Brueck S.R.J.* // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 083 530.
- [8] *Chandhari P.* // *J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 45. P. 4339–4341.
- [9] *Heersche H.B., Lientschnig G., O'Neill K., Van der Zant H.S.J., and Zandbergen H.W.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. P. 072 107.