

УДК 621.382

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ТРАНЗИСТОРА С ИЗОЛИРОВАННЫМИ БОКОВЫМИ ЗАТВОРАМИ

© 2019 г. Е. К. Морозова¹, В. Р. Гайдамаченко¹, С. А. Дагесян^{1,2},
Е. С. Солдатов^{1,2,*}, Е. К. Белоглазкина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Центр квантовых технологий МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: esold@phys.msu.ru

Разработан и реализован вариант молекулярного нанотранзистора с повышенной эффективностью и надежной изоляцией боковых затворов. Показан коррелированный характер электронного транспорта в транзисторе и высокое сопротивление изоляции затворов (более 1 ТОм), обеспечивающее правильный режим измерений характеристик управления транзистора.

DOI: 10.1134/S0367676519010174

ВВЕДЕНИЕ

Разрешающая способность современных промышленных нанолитографических систем непрерывно растет уже более полувека. Ширина канала полевых транзисторов современных процессоров достигла 14 нм [1], а в 2017 компания Intel анонсировала выход в производство чипов, изготовленных по норме 10 нм [2]. Есть все основания полагать, что уменьшение размеров элементов будет продолжаться и далее. В настоящее время активно разрабатываются и применяются такие технологии, как атомно-слоевое осаждение и травление (ALD, ALE) [3, 4], в литографии – EUV-технология, использующая экстремально глубокое ультрафиолетовое излучение (13.5 нм) для экспонирования поверхностей [5], а также технология электронно-лучевой литографии, использующая многолучевой литограф [6]. Однако дальнейшая миниатюризация элементной базы делает невозможным использование классических легированных полупроводников в микросхемах, так как на таких масштабах проявляются размерные квантовые эффекты. Это заставляет искать новые подходы, новые принципы работы устройств, созданных по планарной технологии.

Одним из перспективных устройств нового поколения нанoeлектроники является одноэлектронный транзистор, принцип работы которого основан на явлениях коррелированного туннелирования электронов и кулоновской блокады [7, 8]. Такие элементы обладают целым рядом уникальных свойств [9] и могут обеспечить создание принципиально новых вариантов различных устройств

от ЭВМ до сенсоров [10]. Однако их широкое использование сталкивается с проблемой чрезвычайно низкой рабочей температуры таких транзисторов с центральным электродом/зарядовым центром (часто называемым “островом”), изготовленным традиционными методами нанолитографии [10]. Высокотемпературные ($T > 77$ К) одноэлектронные транзисторы должны иметь характерный размер “острова” около 3–5 нм [9], что практически невозможно обеспечить с помощью даже самой современной нанолитографии. Выходом в этой ситуации может быть вариант транзистора, когда в качестве его “острова” используются молекула или малая наночастица.

Цель настоящей работы – разработать методику создания молекулярных одноэлектронных транзисторов и изготовить прототип такого элемента нанoeлектроники. Для осуществления поставленной цели необходимо выполнение следующих задач: изготовить на кремниевой подложке методами оптической и электронно-лучевой литографии систему нанoeлектродов транзистора, разработать и реализовать методику встраивания молекул в эту систему электродов, измерить характеристики полученных молекулярных транзисторов и на основе их анализа выяснить характер электронного транспорта через них.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Первым этапом изготовления молекулярного одноэлектронного транзистора является создание системы нанoeлектродов с подводящими к

ним проводами. Изначально берется стандартная кремниевая пластина диаметром 75 мм. Для исключения влияния электрической проводимости полупроводниковой пластины необходимо нанести на ее поверхность слой изолятора. В данной работе для этого использовался оксид кремния (SiO_2) толщиной 400 нм, нанесенный путем магнетронного напыления в установке Leybold Z-400 в смеси газов кислорода и аргона при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ мбар кислорода и аргона соответственно. После этого подложка с нанесенным изолятором разрезается на квадратные чипы со стороной 10 мм.

На следующем шаге методами оптической литографии на чипе формировалась макроскопическая система подводных проводов. Для этого на него наносится методом центрифугирования слой чувствительного к излучению полимерного вещества, называемого резистом. В данной работе использовался позитивный резист РММА А4 (4%-ный раствор в анизоле), у которого проэкспонированные области удаляются в растворителе. Выбор РММА в качестве резиста обусловлен его чувствительностью как к ультрафиолетовому, так и электронно-лучевому облучению. Суть метода заключается в нанесении на подложку капли резиста и последующей раскрутке на центрифуге. Варьируя параметры времени и скорости вращения центрифуги, мы можем получать слой резиста различной толщины. При скорости 4000 об./мин и времени вращения 60 с получается слой толщиной 200 нм. Затем для полимеризации образец высушивался при температуре 180°C на протяжении 10 минут.

На следующем шаге с помощью кварцевой ультрафиолетовой лампы ДРК-120 через фотошаблон в течение 2 мин область подводных проводов облучается излучением с длиной волны 254 нм при интенсивности $26\text{--}27 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-2}$. После проявления при комнатной температуре в течение 50 с в смеси изопропилового спирта и воды с отношением 7 и 93%, соответственно, образец, с которого при проявлении удаляется резист из тех мест, где он был облучен, формируя “окна” для будущих подводных проводов (рис. 1а), чистится на центрифуге с помощью изопропилового спирта, который не смывает оставшийся после проявления необлученный резист.

Затем необходимо проэкспонировать центральную часть образца, где и будет сформирована система нанозлектродов транзистора (рис. 1б). С помощью оптической литографии невозможно обеспечить формирование нанопровода с размером в самом узком месте около 40 нм [11]. Поэтому экспонирование центральной части образца происходит с помощью электронно-лучевой литографии, которая сейчас имеет самую высокую разрешающую способность: с ее помощью можно получать структуры нанометровых масштабов.

Этот процесс реализовывался в данной работе с помощью электронного микроскопа ZEISS Supra 40 с дополнительным модулем Raith для проведения процесса литографии. Засвечивание проводилось с шагом 2 нм при апертуре 7.5 мкм и ускоряющем электроны напряжении 20 кВ.

После экспонирования в электронном микроскопе проводился процесс проявления при тех же параметрах, что и после оптической литографии. В образовавшиеся “окна” теперь необходимо нанести материал электродов, в качестве которого для изготовления молекулярных электронных элементов чаще всего используется золото из-за отсутствия у него естественных окислов. Нанесение золота проводилось методом термического напыления в установке Leybold L-560 при давлении не выше, чем 10^{-6} мбар. В качестве буферного слоя для адгезии золота были использован титан. В результате на подложку был нанесен 1 нм буферный слой и 18 нм золота.

Последним шагом в формировании наноструктуры является удаление маски из необлученного резиста и напыленного материала, лежащего на ней. Это процедура носит название “взрыв” или “lift-off”. Образец помещается в бюкс с ацетоном, а сам бюкс – в ультразвуковую ванну. После удаления маски на образце остается только то золото, которое легло в свободные от резиста области, формируя наноструктуру.

Таким образом удается создать систему подводных проводов, управляющих электродов и нанопроводов (рис. 1б, 1в), которые в дальнейшем разрываются с помощью электромиграции и в получившийся зазор может быть помещена наночастица или молекула.

Изготовление нанозазора с помощью электромиграции

Для того чтобы одноэлектронный транзистор работал при высокой (вплоть до комнатной) температуре, необходима предельно малая емкость и, следовательно, размеры его “острова” (не более 3–4 нм для достижения комнатной температуры). Для этого необходимо в предельно узкий зазор (меньше 5 нм) между электродами стока и истока поместить малую частицу или молекулу. Зазор столь малой ширины чрезвычайно трудно получить методами стандартной электронно-лучевой литографии. Задача изготовления необходимого нанозазора может быть решена с помощью эффекта электромиграции [12]. Электромиграция – это явление перемещения атомов кристаллической решетки под влиянием протекания по проводу электрического тока большой плотности. Увеличение подвижности атомов при разогреве током вызывает образование сужения нанопровода, из-за чего на этом участке возрастает плот-

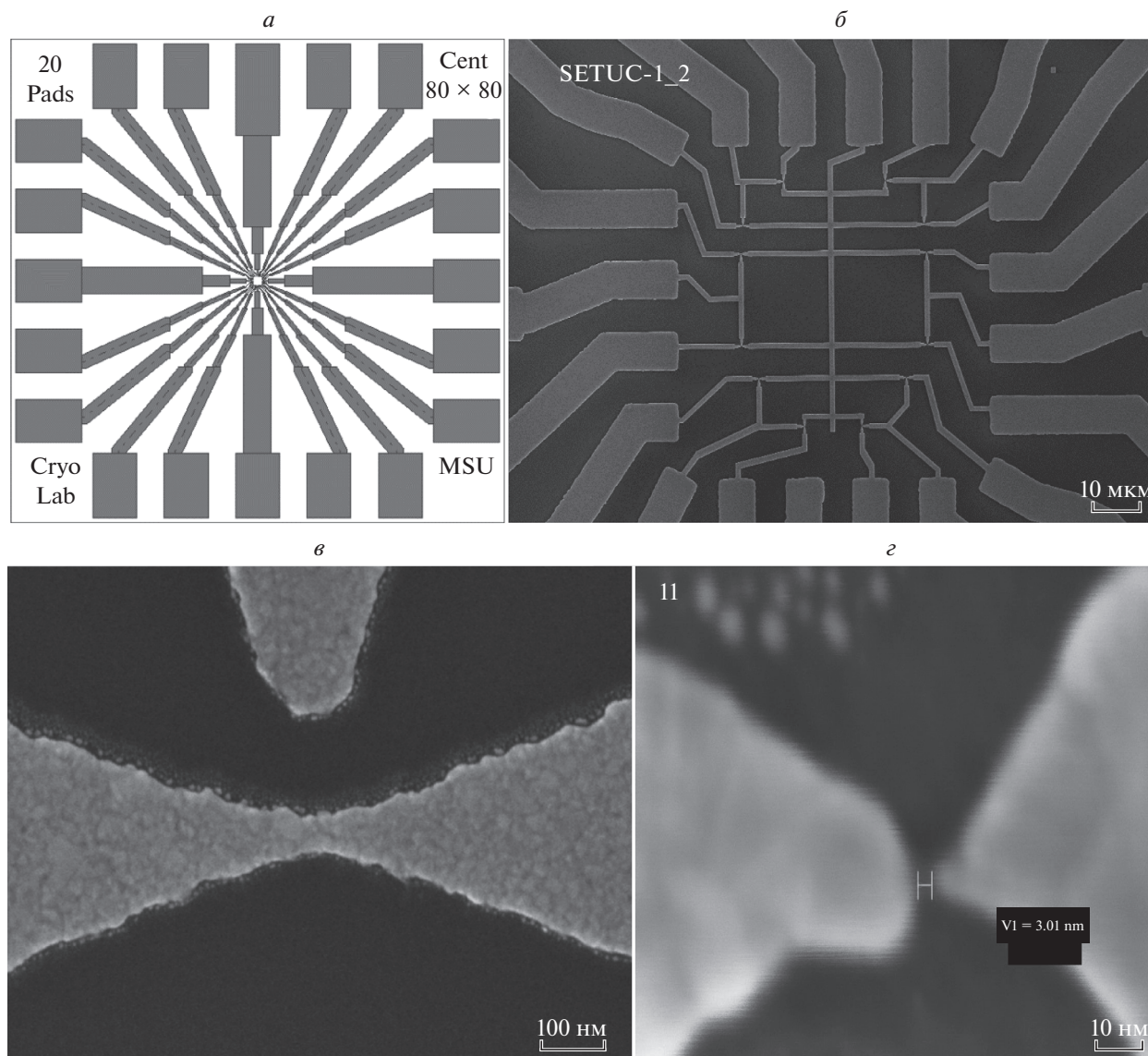


Рис. 1. Структура электродной системы образцов: *a* – общий вид системы электродов на чипе; *б* – система нанoeлектродов транзисторов в центре образца (белое пятно в центре на рис 1*a*); *в* – вид нанопровода перед операцией разрыва (наверху – затвор); *г* – вид транспортных электродов после электромиграции, ширина наноззора ~ 3 нм.

ность тока, что в итоге приводит к разрыву нанопровода. Процесс имеет лавинообразный характер, который требует своевременной остановки процесса.

В работе [13] была разработана автоматизированная программа для проведения процесса электромиграции с помощью системы сбора экспериментальных данных ADwin Gold, которая была использована в данной работе. Ход процесса в этом случае заключается в следующем: на нанопровод, в самом узком месте которого мы ожидаем разрыв, подается ступенчато возрастающее напряжение с шагом 30 мВ. При каждом значении напряжения проводится 100 измерений сопротивления. При появлении заметного (на задан-

ную определенную долю от начального сопротивления) изменения сопротивления напряжение обнуляется, а последнее значение запоминается программой. Затем процесс начинается заново. Такие циклы идут до тех пор, пока сопротивление нанопровода не достигнет значения 2 кОм, подобранного эмпирическим путем. В нанопровode остаются механические напряжения, под действием которых нанопровод вскоре самопроизвольно разрывается. Время такого саморазрыва зависит от предыстории изготовления образца и может варьироваться от 1 до 12 ч. В итоге проведение процесса электромиграции по этой схеме позволило достигнуть стабильного получения зазоров размером 2–4 нм (рис. 1*г*) в 90% случаев.

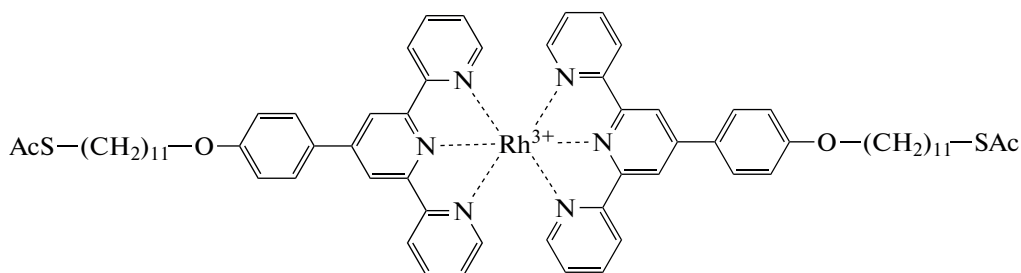


Рис. 2. Структура молекулы $\text{Rh}(\text{trpy}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2)_2$, использованной для формирования транзистора. Длина молекулы – 4.7 нм.

Встраивание молекул в наноструктуру

После получения зазора заключительным шагом на пути к созданию одноэлектронного транзистора является помещение в изготовленный нанозазор молекулы или наночастицы. В данной работе для формирования “острова” транзистора были выбраны молекулы ауорофильного производного терпиридина на основе родия [14] (рис. 2), имеющие длину около 4 нм, достаточную для того, чтобы замкнуть электроды транзистора. Эти молекулы обладают единственным зарядовым центром в виде одиночного атома родия, что создает возможность сформировать на базе такой молекулы атомный одноэлектронный транзистор. Основным технологическим преимуществом этих молекул является наличие у них на обоих концах молекулы ауорофильных тиольных групп, обеспечивающих прочную молекулярную связь между такими молекулами и нанозлектродом транзистора, сделанным из золота. Другими словами, молекулы прилипают к золоту, что обеспечивает высокую непосредственную проводимость контакта молекулы с электродами, а также механическую прочность и стабильность изготовленной системы.

Первым шагом для встраивания молекул в транзистор являлось их осаждение на подложку, которое проводилось путем помещения образца на 12 ч в раствор молекул в диметилформамиде (ДМФА) с концентрацией 10^{-3} моль · л⁻¹. В данной работе при встраивании молекул в транзистор вначале молекулы осаждались непосредственно на нанопровод, который в дальнейшем будет разрываться. Идея состоит в том, что при разрыве нанопровода молекула, ближайшая к краю образовавшегося в результате электромиграции зазора, замкнет его при “падении” во время разрыва. Таким образом, молекула будет замыкать два изготовленных золотых электрода. Эксперименты показали, что замыкание нанозазора, которое диагностировалось по возникновению у него после встраивания стабильной туннельной вольтамперной характеристики, наблюдалось примерно у 30% образовавшихся в результате электромиграции нанозазоров. Это

показывает, что такой способ встраивания молекул между электродами вполне пригоден для дальнейшего использования в технике изготовления молекулярных одноэлектронных транзисторов.

После встраивания молекул соединения родия в транзистор необходимо проверить, замкнуты ли электроды такой молекулой. Для этого необходимо измерить вольтамперную характеристику каждого из получившихся зазоров. Измерения проводились в жидком азоте при $T = 77$ К для уменьшения влияния тепловых флуктуаций. На вольтамперных характеристиках некоторых образцов (~30%) была замечена зависимость тока через транзистор от туннельного напряжения с четко видной характерной для одноэлектроники нелинейностью и участком кулоновской блокады туннелирования [9] в начале координат с размером около 500 мВ (рис. 3).

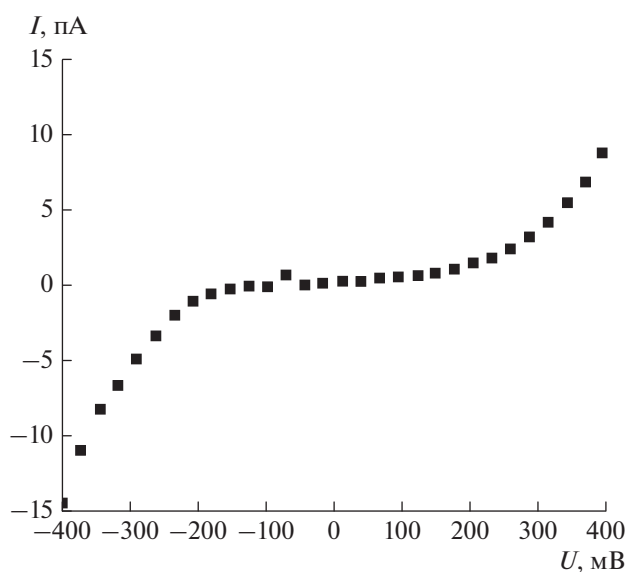


Рис. 3. Типичная вольтамперная характеристика транзистора при температуре $T = 77$ К после встраивания молекулы.

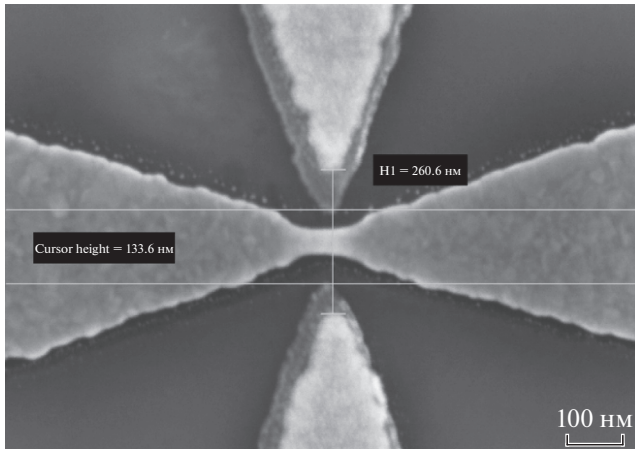


Рис. 4. Типичный вид нанопровода и затворов после “взрыва” маски для формирования изоляции: светлые участки на управляющих электродах – металлическая пленка затвора, “ореол” вокруг затворов – пленка оксида алюминия.

Изоляция электродов затвора от острова

Оценка размера зарядового центра изготовленных молекулярных одноэлектронных транзисторов по величине кулоновской блокады [9] дала значение около 2 нм, что существенно меньше размера молекулы. Это свидетельствует о том, что одноэлектронный транспорт обеспечивается зарядовым центром на основе одиночного атома в центре молекулы, что хорошо согласуется с теоретическими данными о распределении электронной плотности внутри молекулы [15]. Этот факт диктует необходимость разработать технологию изготовления транзисторов с максимально приближенными к острову транзистора электродами затвора для увеличения их взаимной емкости, что позволит обеспечить такую их эффективность, которая необходима для регистрации характеристик управления в такой уникальной атомарной системе. Для этого в данной работе была разработана новая топология электродов транзистора с увеличенным вдвое количеством электродов затвора и с уменьшенным до 100 нм расстоянием между двумя затворами, расположенными по разные стороны от нанопровода. Ее реализация потребовала разработки методики увеличения разрешающей способности рабочего резиста РММА А2 с помощью техники “холодного” проявления [16]. Это позволило за счет уменьшения размеров нанопроводов разместить их увеличившееся количество на ограниченной области электронного экспонирования.

Такая более плотная упаковка элементов транзистора повышает также требования к изоляции затвора от проводящего острова. Для их удовлетворения была разработана методика изоляции электродов управления путем запыления элек-

трода затвора толстым слоем диэлектрика через “окно”, созданное прямой литографией в слое позитивного резиста. Главной проблемой реализации данного метода в системе с максимально приближенными к “острову” затворами являются повышенные требования к точности совмещения масок и разрешению электронно-лучевой литографии. Существует риск изолировать золотой нанопровод в области будущего зазора, что не позволит в дальнейшем встраивать молекулы в нанозазор.

После формирования на подложке полной системы электродов молекулярного одноэлектронного транзистора по описанной выше методике проводилась еще одна электронно-лучевая литография в позитивном резисте РММА А2 с “окнами” над электродами затвора, которые надо было предельно аккуратно совместить (с погрешностью около 20 нм) с уже сформированными электродами затвора. После этого на всю наноструктуру напылялся слой оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 30 нм и удалялись все неэкспонированные участки резиста (производился “lift-off”). В результате получалась наноструктура, в которой пленка оксида алюминия полностью изолирует затвор, не затрагивая нанопровода (рис. 4), что, учитывая необходимость максимальной близости боковых затворов к нанопроводу, требовало высокой точности совмещения маски затвора с самим затвором. Полученный результат показывает достижение весьма высокой точности совмещения – около 20 нм.

Для проверки качества полученной изоляции электродов управления между электродом затвора и транспортным электродом измерялся ток утечки при подаче напряжения до 50 В. Для всех образцов сопротивление было более 1 ГОм, что показывает пригодность изготовленных наноструктур электродов для корректного измерения всех характеристик молекулярных одноэлектронных транзисторов.

Таким образом, в настоящей работе были изготовлены транзисторы на основе одиночной молекулы по специально разработанной для этого методике. При этом методом электромиграции в нанопроводах были сформированы нанозазоры шириной меньше 5 нм, разработана и реализована методика изготовления молекулярных одноэлектронных транзисторов путем встраивания в такие нанозазоры молекул ауорофильного производного терпиридина на основе родия. Измерения их вольтамперных характеристик показали наличие молекулы в зазоре и одноэлектронный характер транспорта электронов через созданные молекулярные транзисторы со значением кулоновской блокады около 500 мВ. При этом такой транспорт обеспечивается зарядовым центром, состоящим из одиночного атома.

Разработана и реализована методика приближения боковых электродов затвора на расстояние 50 нм от центра нанопровода и их надежной изоляции с сопротивлением утечки более 1 ТОм, что обеспечивает повышение эффективности действия затвора по управлению током транзистора.

Полученные результаты экспериментально показали возможность создания одноэлектронных транзисторов на основе одиночных молекул с уединенным атомарным зарядовым центром, обладающих высокими характеристиками: кулоновской блокадой до 500 мВ, что обеспечивает их высокую рабочую температуру вплоть до комнатной. Кроме того, разработан и изготовлен вариант системы электродов транзистора, создающей все необходимые условия для корректного измерения всех характеристик транзистора.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 18-37-00414).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Intel Xeon Processor E5-2699 v4 (55M Cache, 2.20 GHz), url: http://ark.intel.com/products/91317/Intel-Xeon-Processor-E5-2699-v4-55M-Cache-2_20-GHz (дата обр. 2016).
2. *Courtland R.* // IEEE Spectrum. 2017. V. 54. № 1. P. 52.
3. *George S.M.* // Chem. Rev. 2009. V. 110. № 1. P. 111.
4. *Kanarik K.J. et al.* // J. Vac. Sci. & Technol. A: Vacuum, Surf. and Films. 2015. V. 33. № 2. P. 020802.
5. *Pirati A. et al.* // Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VI. – Intern. Soc. for Optics and Photonics. 2015. V. 9422. P. 94221P.
6. *Servin I. et al.* // Alternative Lithographic Technol. VII. – Intern. Soc. for Optics and Photonics, 2015. V. 9423. P. 94231C.
7. *Kiguchi M.* Single-molecule Electronics. New York: Springer, 2016. 235 p.
8. *Likharev K.K., Claeson T.* Single electronics // Sci. Amer. 1992. V. 266. № 6. P. 80.
9. *Averin D.V., Likharev K.K.* // in Mesoscopic Phenom. in Sol. 1991. V. 30. P. 173.
10. *Likharev K.K.* // Proc. IEEE. 1999. V. 87. № 4. P. 606.
11. *Boto A.N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 13. P. 2733.
12. *Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Snigirev O.* // J. Superconduct. and Novel Magnetism. 2015. V. 28(3). P. 787. doi 10.1007/s10948-014-2875-7
13. *Галстян А.Г.* Изготовление планарных высокотемпературных одноэлектронных транзисторов и исследование их структурных и электронных свойств. Магистер. дисс. Физ. ф-т МГУ. Москва. 2017.
14. *Beloglazkina E.K., Majouga A.G., Manzheliy E.A. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 800.
15. *Паршинцев А.А., Шорохов В.В., Солдатов Е.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 45.
16. *Hu W. et al.* // J. Vac. Sci. & Tech. B. 2004. V. 22. № 4. P. 1711.