

**Московский государственный институт электронной техники
(технический университет)
Научно-образовательный центр
«Зондовая микроскопия и нанотехнология»**



Бобринецкий Иван Иванович

К.Т.Н., С.Н.С.

**Методы формирования и исследования
квазиодномерных проводников**




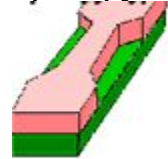
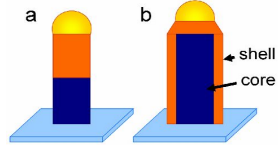


www.nanotube.ru

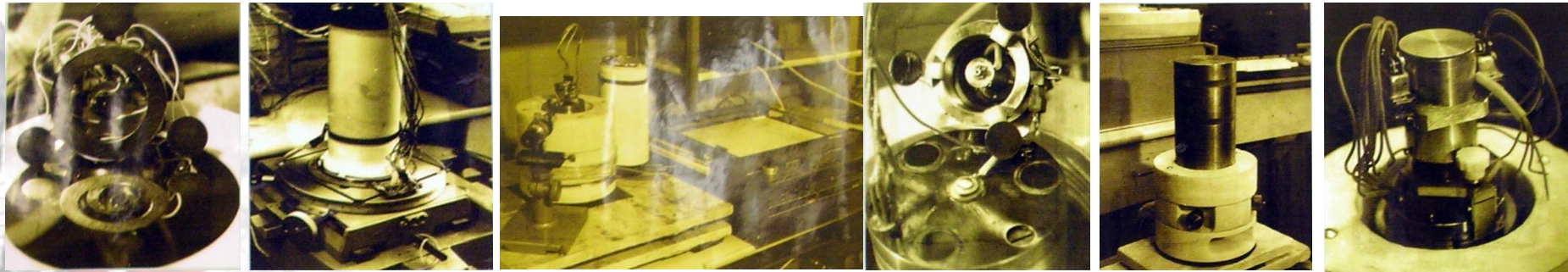
vkn@nanotube.ru

2010

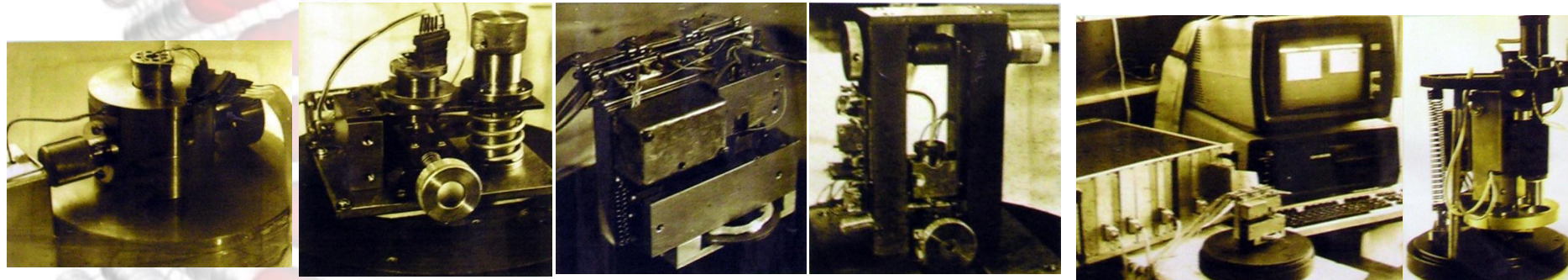
Основные направления в нанотехнологии планарных квазиодномерных проводников

	<p>Металлические наноконтакты</p> 	<p>Нанотрубки</p> 	<p>Молекулярные провода</p> 	<p>Квантовые нити (гетероструктуры)</p> 	<p>Полупроводниковые нанопровода</p> 
Материал	Au, Pt, Ag, Cu, Ti, Ni, Ta, C и др.	C, BN и др.	Органические, ДНК и др.	GaAs/AlGaAs, GaN/InGaN и др	GaN, Si, SnO ₂ и др
Геометрия	Определяется кристаллической структурой исходных материалов	Цилиндр	Определяется квантовой механикой	Планарный (2D)	Цилиндр
Квантовый размер	≤ 1 нм	1-20 нм	~ 1 нм	Сотни нм	20 – 100 нм
Длина	≤ 1000 нм	≤ 100 000 нм	≤ 500 нм	Определяется фотолитографией	≤ 10 000 нм
Реализация контакта	Естественный	Проблема омического контакта	Проблема омического контакта	Методами традиционного напыления	Проблема омического контакта
Методы формирования	Контактная механика, зондовые и ионно-пучковые методы, электрохимическое осаждение	Осаждение из газовой фазы, распылительные методы (электродуговое, лазерное испарение)	Электрохимические методы	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия

The first tunnel devices for technology investigations



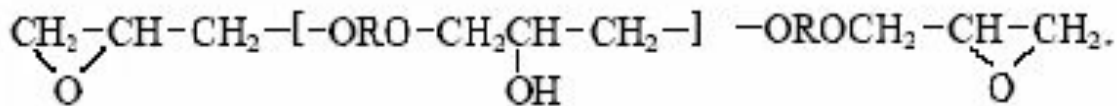
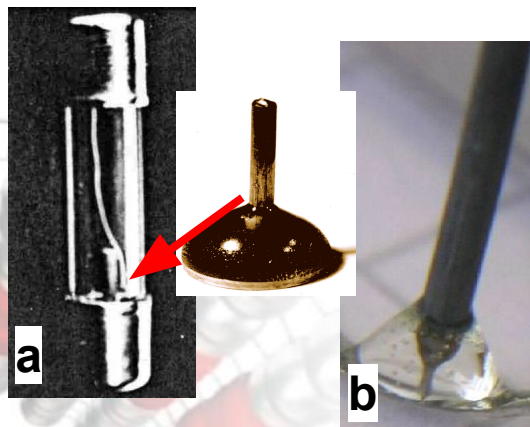
Nevolin V.K. a. c. № 1471232 of 14.07.1987 USSR



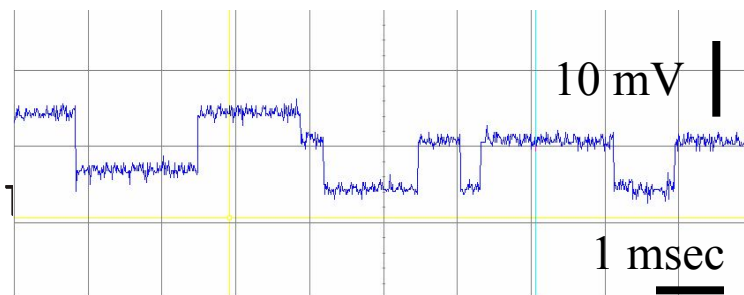
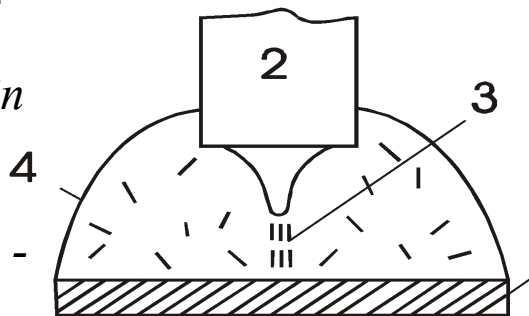
Historical background

Two-terminal device with vertical quasi-one-dimensional nanowire

Polymer nanowire



The formula and model of epoxy molecule



The spontaneous voltage changing oscillogram in vertical polymer nanowire at $T=299,2 \text{ K}$

a) – first in Russia made in STM, 1989; *Nevolin V.K. Elektronnaya Technika: Ser. 3. Mikroelektronika. 1989. - №3. P.58-61.*

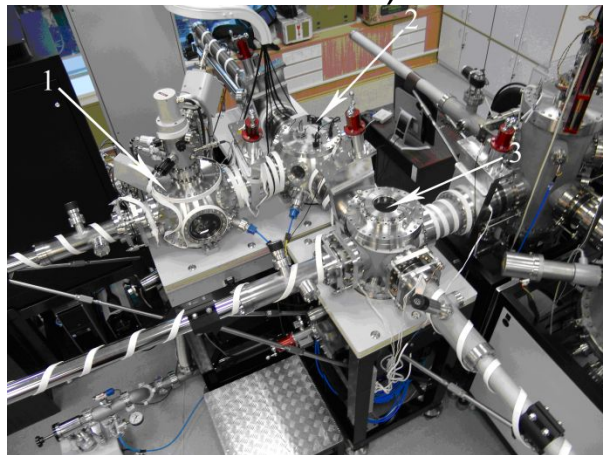
b) – reproduced in 2004.

- 1 – metal substrate;
- 2 – needlelike electrode (STM probe);
- 3 – polymer wire;
- 4 – dielectric matrix

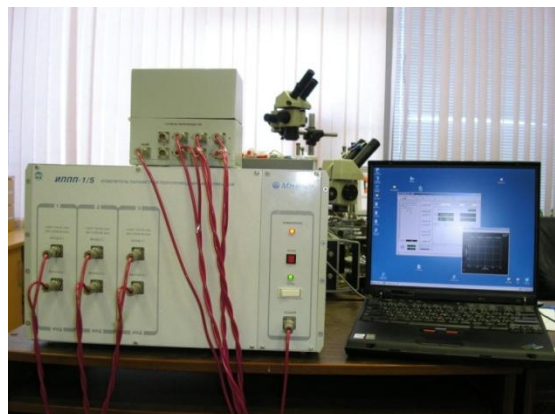
Сканирующие зондовые микроскопы (ЗАО NT-MDT)



Нанотехнологический комплекс
НТК - 5 Нанофаб -100 (ЗАО
NT-MDT)



Установка роста углеродных нанотрубок CVDомна (МИЭТ)

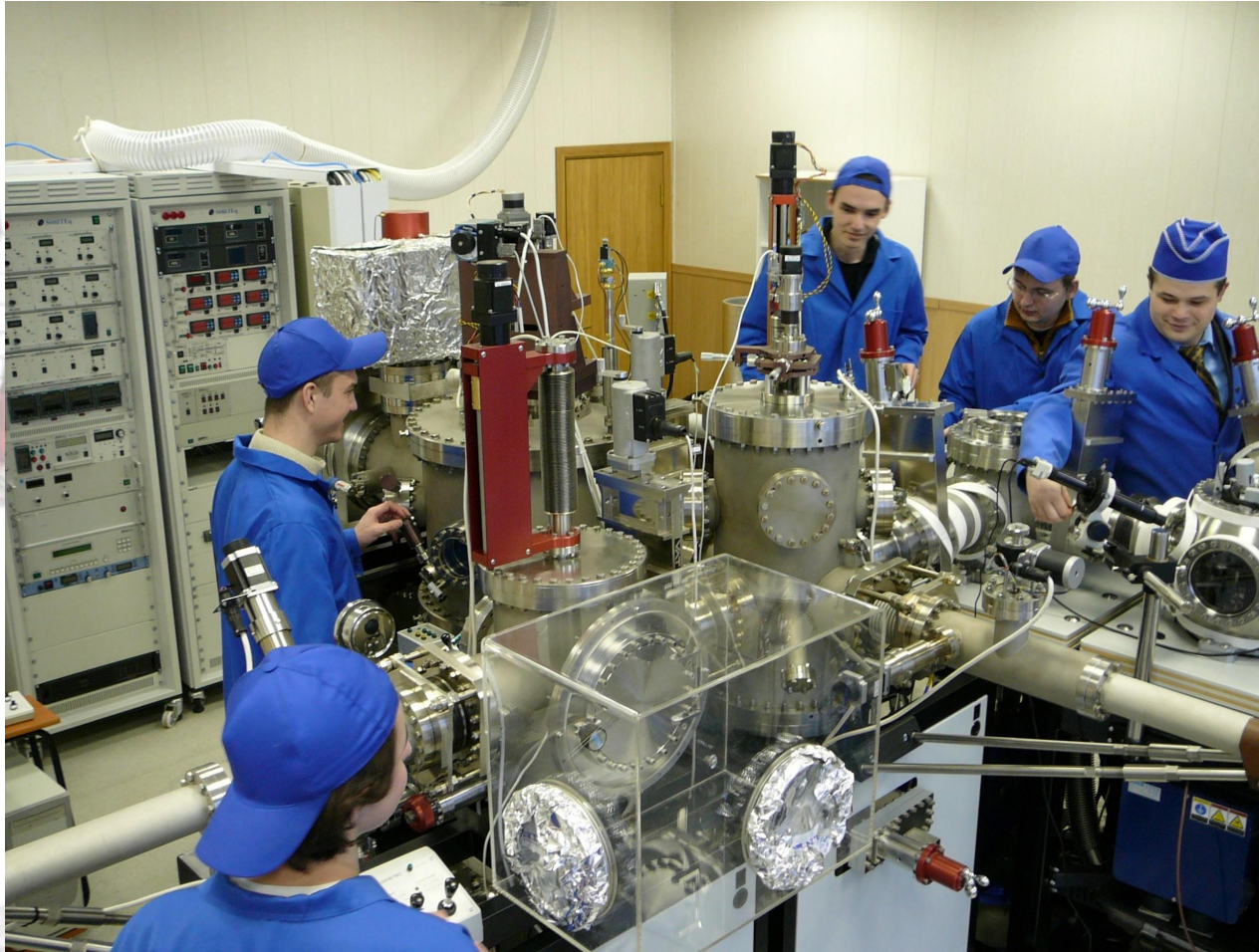


Установка для проведения электрофореза на основе ИППП 1/5



Измеритель параметров сенсоров ИПС-16 (ЗАО Практик-НЦ)

Nanotechnology Complex “NanoFAB”

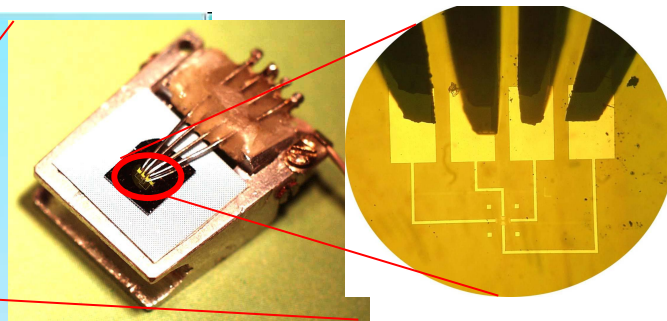
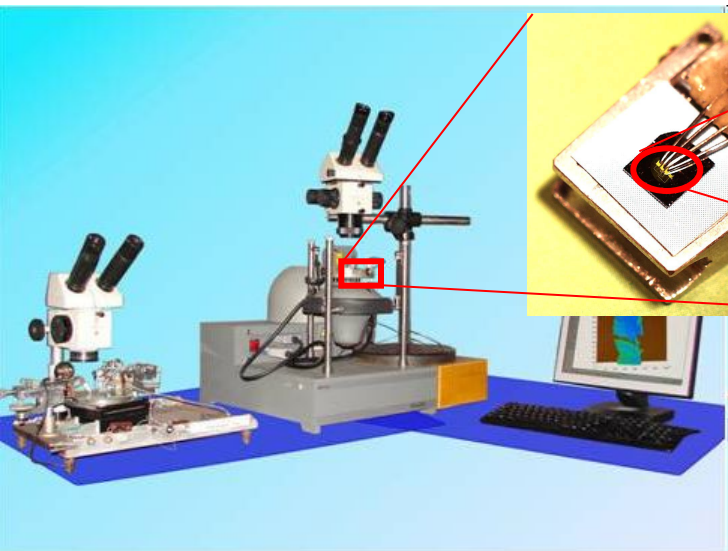


The complex represents a number of chambers interconnected using transport units. This construction combines three methods of nanoelement research and manufacturing:

- 1- **MBE**
- 2- **SPM**
- 3- **FIB**

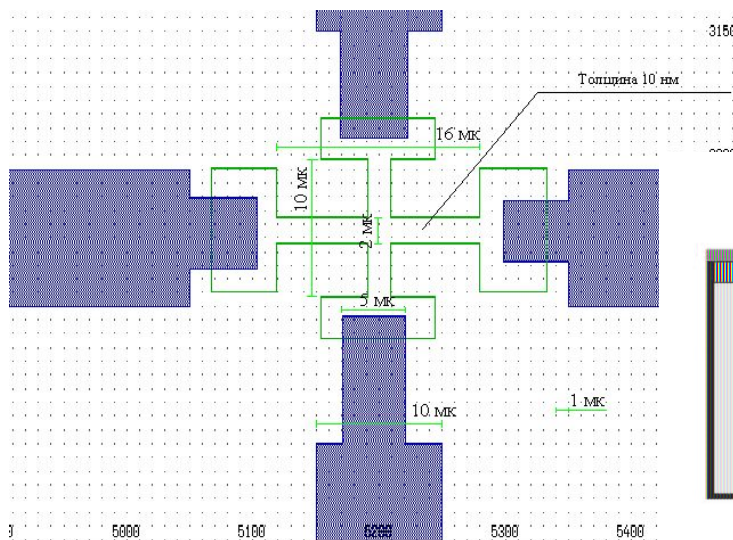
Ultrahighvacuum scientific and technological complex "NANOFAB" is the first one in the series of ultrahigh-vacuum machines intended for research and manufacturing of local nanostructures.

Формирование наноразмерного рельефа с использованием локального анодного окисления ультратонких пленок



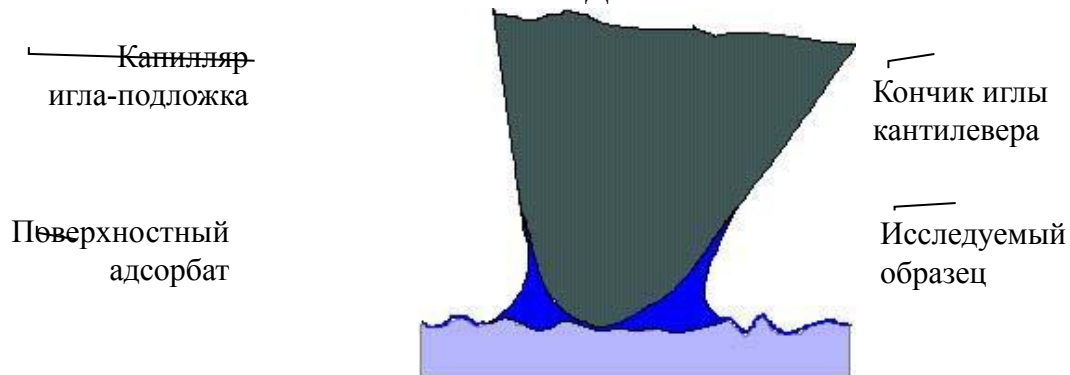
Система формирования наноразмерных структур на основе ультратонких плёнок включает разработанный АСМ-держатель тестовых структур, обеспечивающий подвод, приложение и измерение напряжения с одновременным проведением операции сканирования и литографии.

Топология внутреннего рабочего участка (размеры указаны в микрометрах) и срез топологических слоёв.

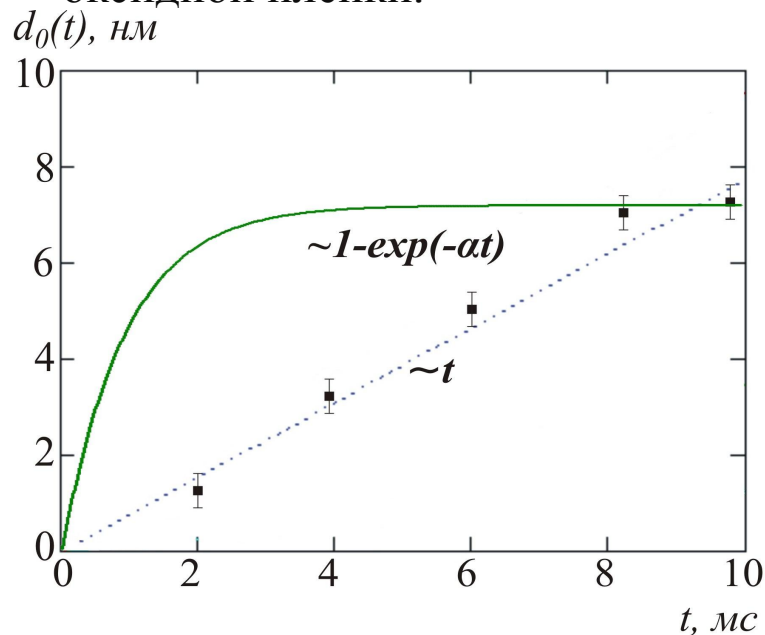


Локальное анодное окисление при формировании нанорельефа в тонких пленках

Схема локального анодного окисления



Зависимости нарастания толщины окисной пленки со временем при постоянной (сплошная) и изменяющейся напряженности электрического поля (пунктирная) в оксиде. Нанесены экспериментальные точки значений толщины оксидной пленки.



Электрохимическая реакция для пленок титана :



Закон нарастания толщины оксидной пленки d_0 со временем :

$$\bar{d}_0(t) = \frac{\sigma \varepsilon s (\bar{U} - U^*)}{2I_0} \left(\sqrt{1 + 2\beta I_0^2 t / (\bar{U} - U^*)} - 1 \right)$$

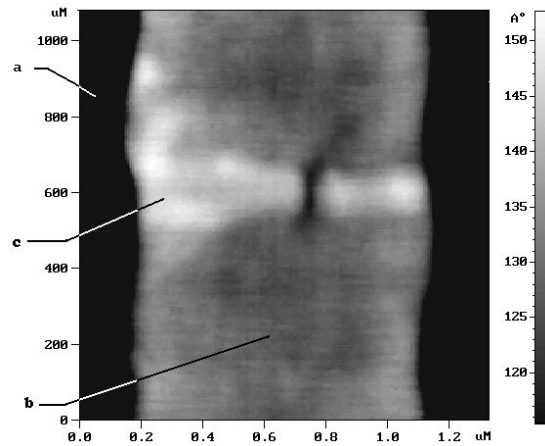
где $\beta = \frac{\eta \chi}{\sigma S^2 \varepsilon}$

\bar{U} - среднее напряжение между зондом и проводящей пленкой, U^* - пороговое напряжение, I_0 - начальный ток, S - площадь поверхности зонда, ε - диэлектрическая проницаемость пленки оксида, χ - электрохимический эквивалент окисления пленки, η - эффективность тока, затрачиваемая на окисление, σ - объемная проводимость проводящей пленки

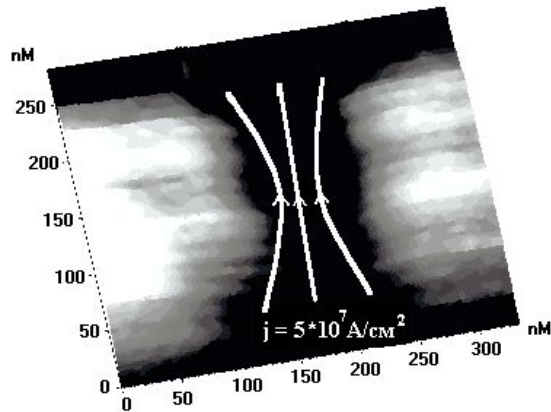
Развитие методов создания квантово-размерных наноконтактов на основе локального окисления, индуцированного током

Трехстадийный метод формирования квазиодномерных проводников

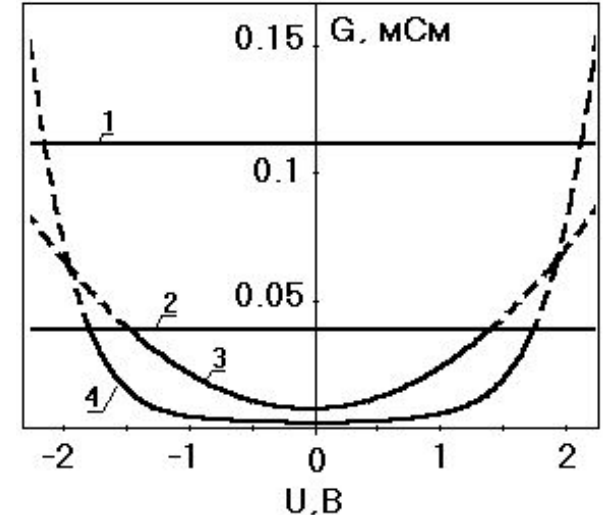
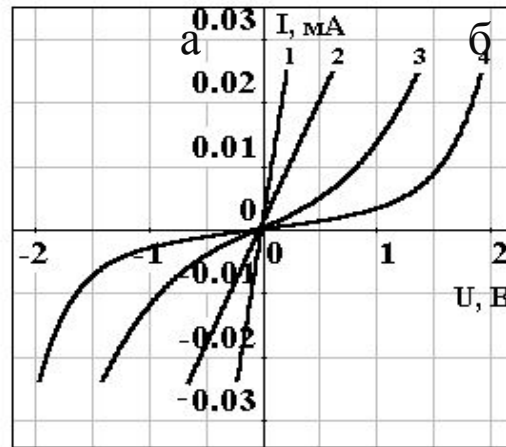
- групповые методы микроэлектроники;
- локальное анодное окисление;
- локальное окисление, индуцированное током.



Вид титановой дорожки после ЛАО: **a**-подложка SiO_2/Si , **b**- аморфный Ti, **c**- оксид.



Увеличенное АСМ изображение наносужения в Ti пленке перед проведением ЛОИТ.

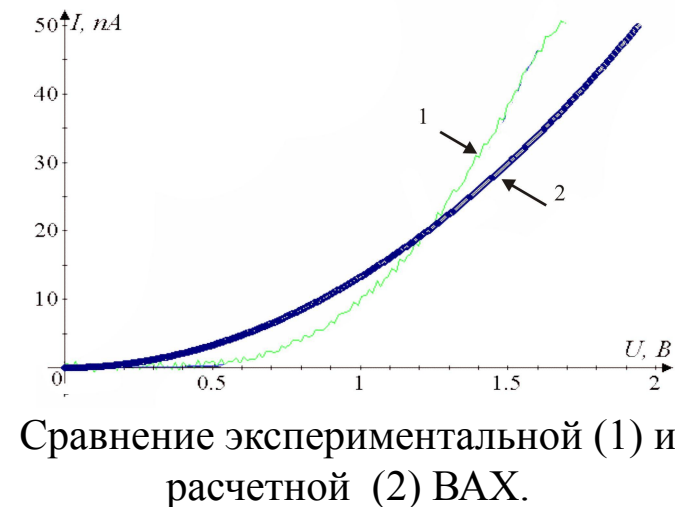
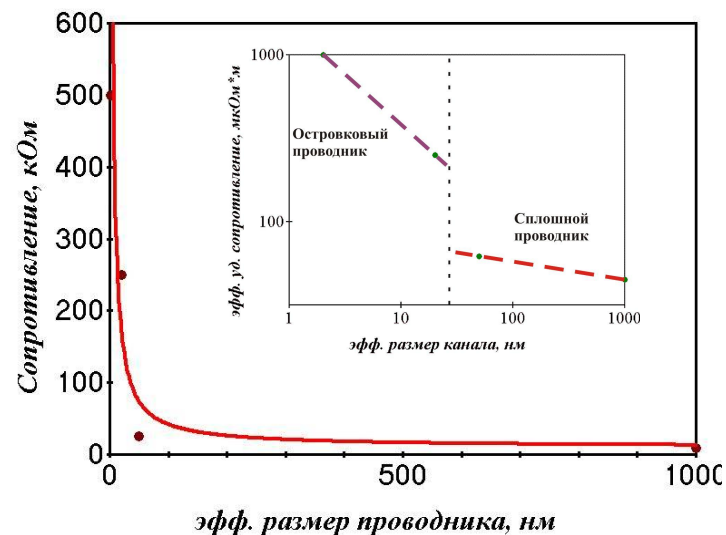


Изменение электрических характеристик при формировании наноконтактов: **a** – ВАХ; **б** - дифференциальная проводимость.

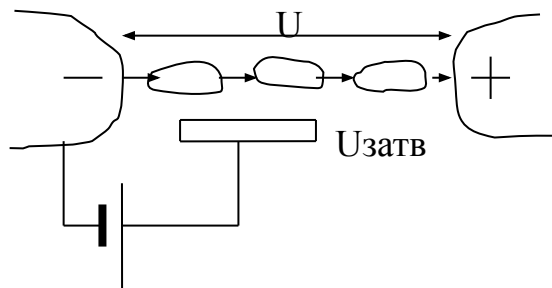
1- исходная Ti дорожка; 2- после ЛАО; 3,4-после первого и второго токового воздействия.

Электрические характеристики двухэлектродных планарных элементов нанoeлектроники

Размерный эффект в проводимости металлического сужения в ультратонкой плёнке



Модель островковой проводимости в наносужениях



Схематическое изображение квазиодномерного канала островкового типа.

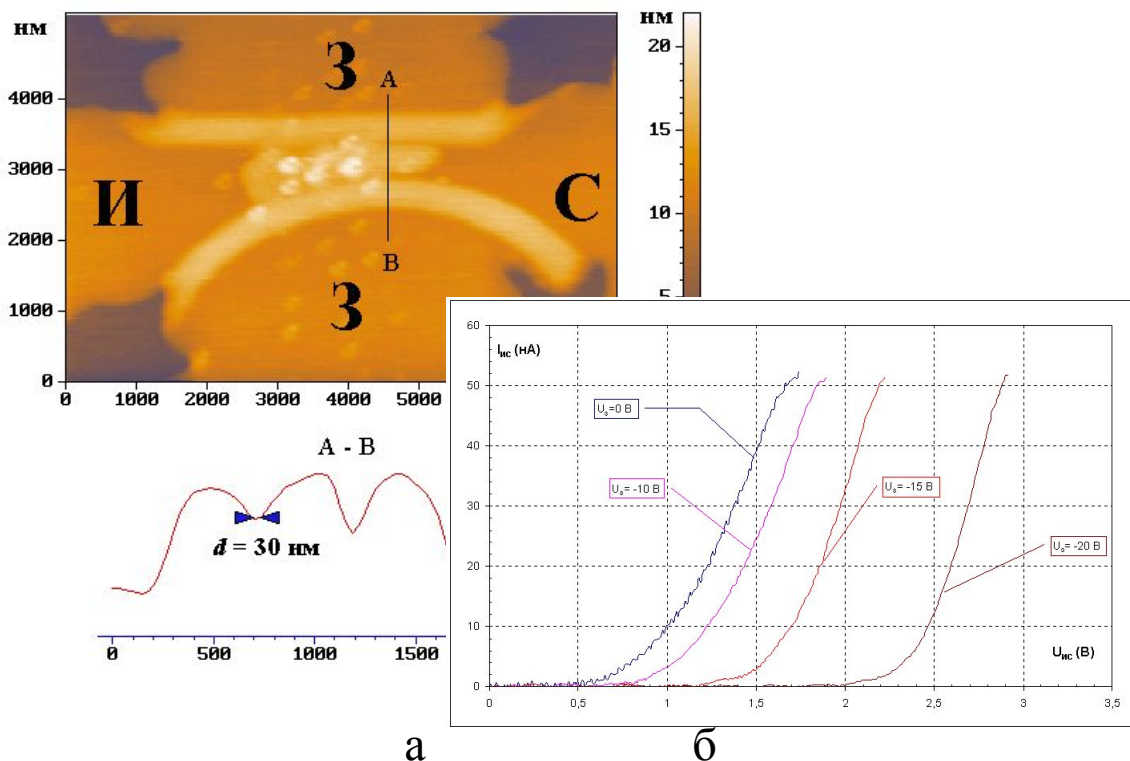
В приближении, что расстояния между островками проводимости и площади эмиссии одинаковы, формула для вычисления тока в квазиодномерном проводнике островкового типа при нулевом потенциале затвора может быть записана как (для тантала $\phi = 4.12$ эВ):

$$I = 1,55 \cdot 10^{-6} U^2 \frac{S}{\phi \cdot d^2} \exp\left(-\frac{1,67\phi^{3/2}d}{U}\right)$$

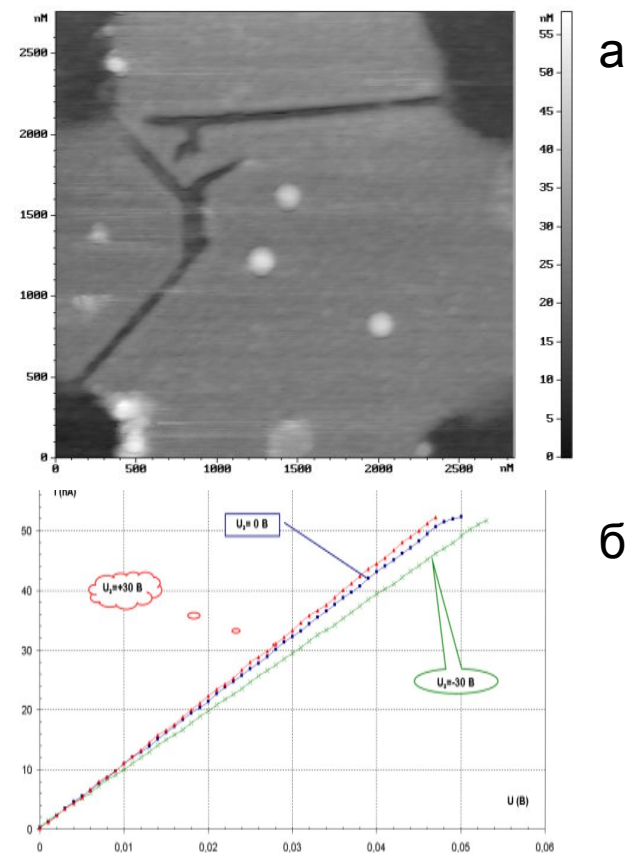
Эмпирические данные из полученного графика: расстояние между островками $d_i = 0,37$ нм и площадь эмиссии $S_i = 0,9 \cdot 10^{-3}$ нм², что соответствует площади эмиссии с единичного атома.

Электрические характеристики трехэлектродных планарных элементов нанoeлектроники на основе квазиодномерных проводников

В квазиодномерных проводниках, созданных в металлических и углеродных плёнках, возможно управление проводимостью канала поперечным электрическим полем как через нижний электрод затвора (легированную подложку), так и через боковой электрод (отсечённая часть проводящей плёнки).

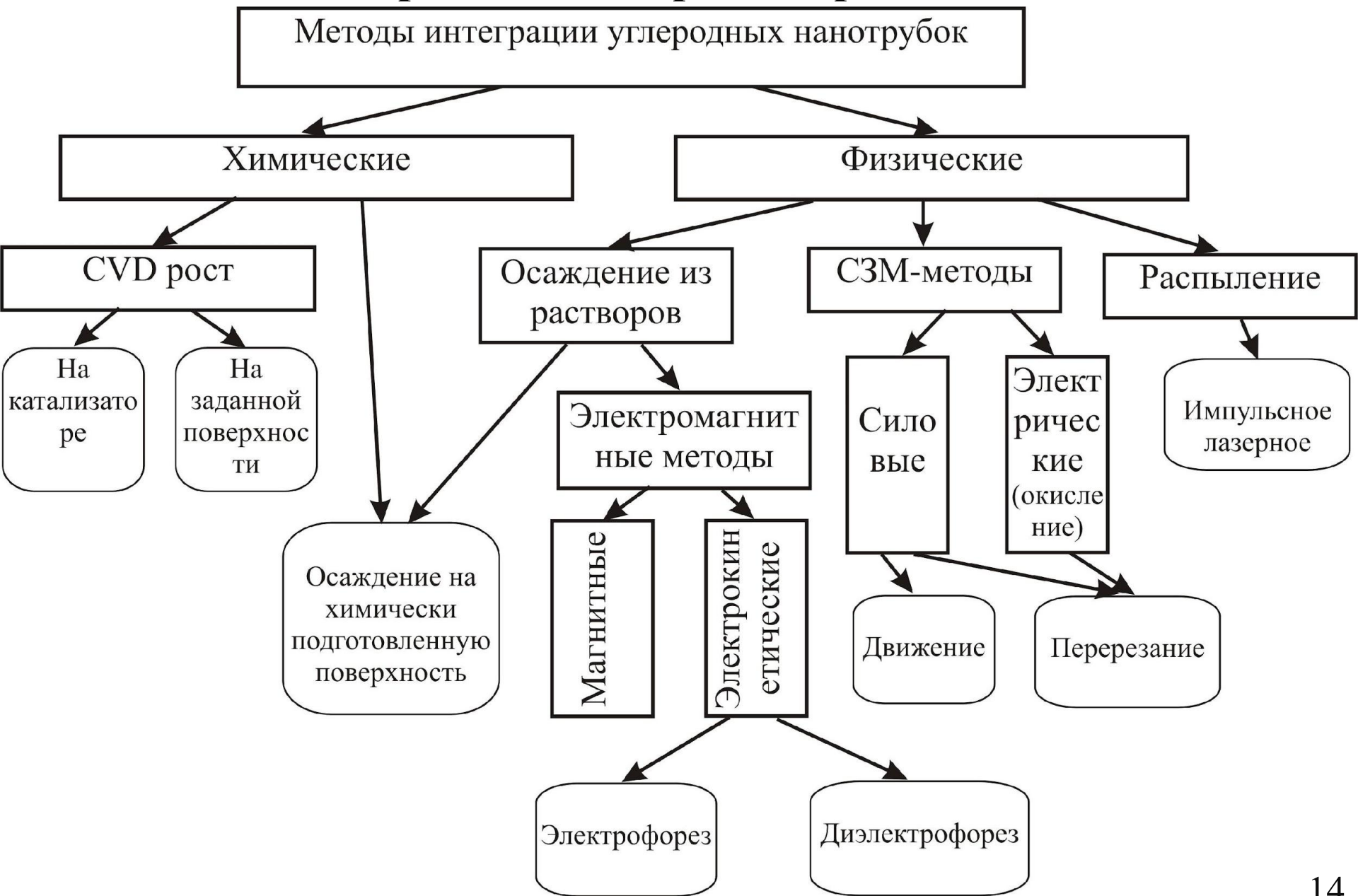


Топография (а) и семейство ВАХ (б) квазиодномерного канала, полученного в Та плёнке



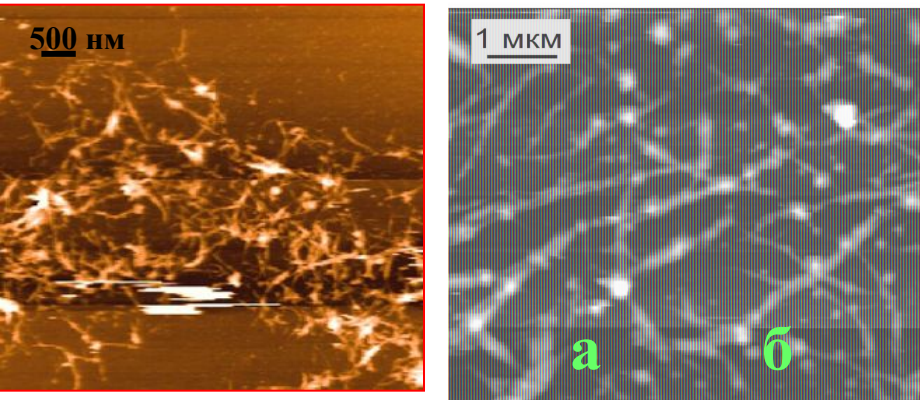
Топография (а) и семейство ВАХ (б) квазиодномерного канала в аморфной углеродной пленке

Позиционирование углеродных нанотрубок в групповых процессах микроэлектроники



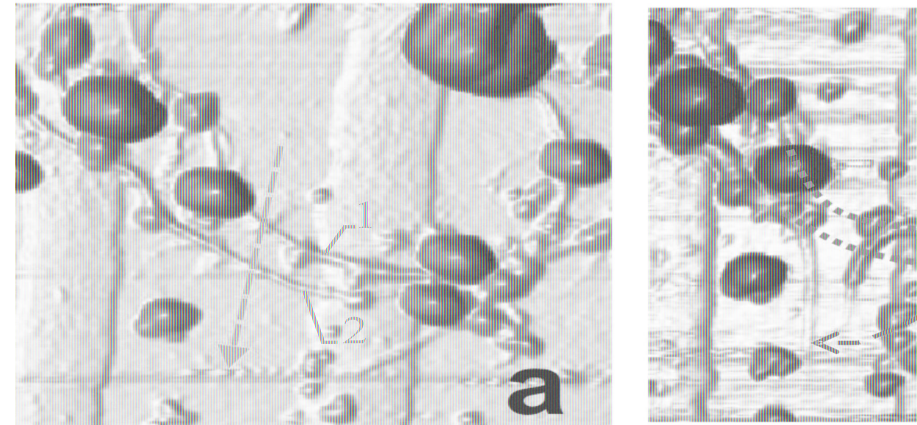
Методы механического позиционирования УНТ

Осаждение из растворов



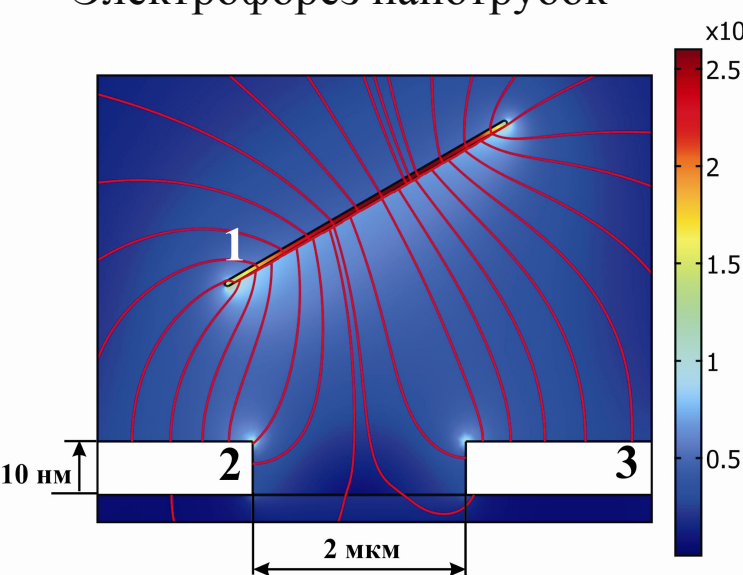
АСМ-изображение нанотрубок на кремнии, высаженных из растворов спирта (а) и поверхностно-активного вещества (б)

СЗМ манипулирование



Вид нанотрубок на золотых электродах до (а) и после (б) микромеханической планарной модификации (1 – перерезание, 2 - передвижение)

Электрофорез нанотрубок

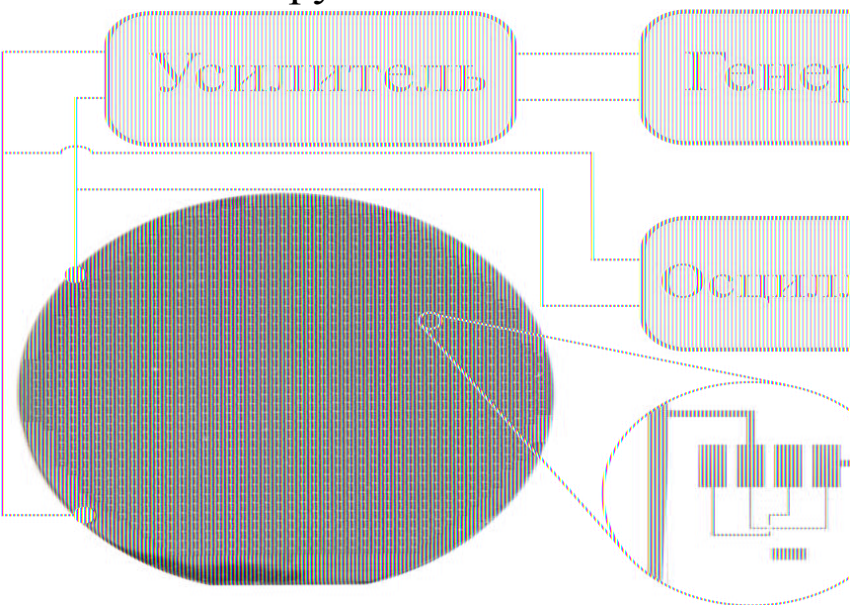


Моделирование величины и распределения напряженности электрического поля в системе нанотрубка (1) – электроды (2, 3).

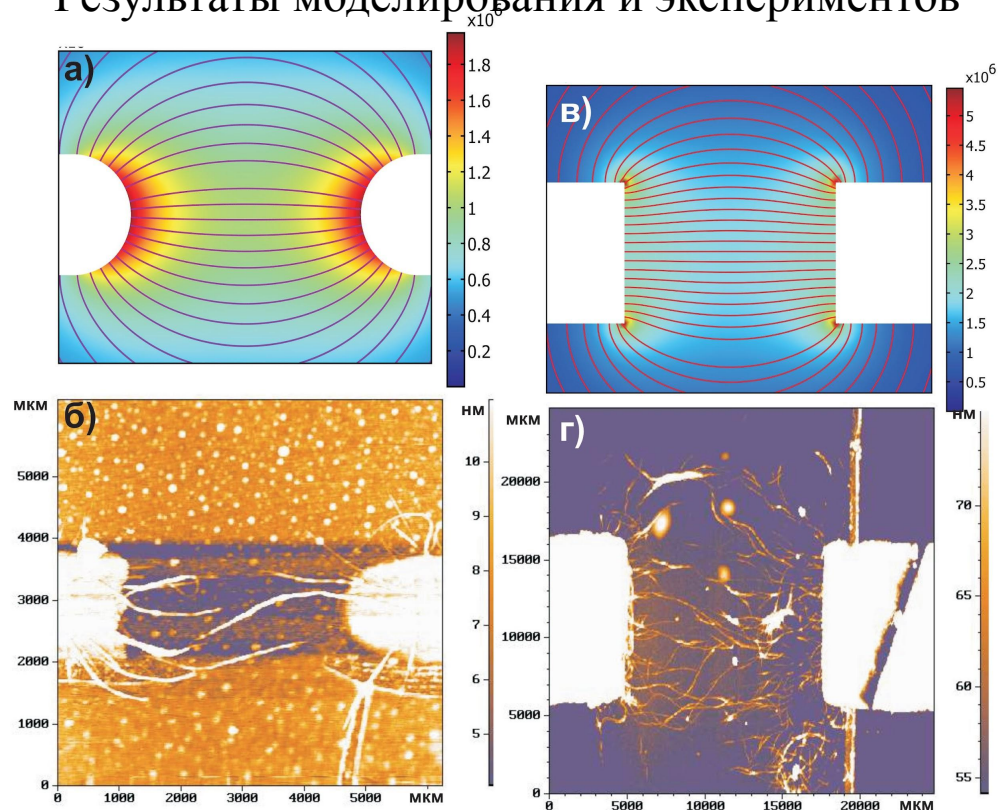
Разработанный физико-технологический базис интеграции углеродных нанотрубок в состав компонентов электронной техники позволяет формировать элементы и структуры, содержащие заданное количество нанопроводов.

Электрокинетический метод интеграции нанотрубок

Схема лабораторной установки
диэлектрофореза углеродных
нанотрубок на пластине



Результаты моделирования и экспериментов



Диэлектрофорез углеродных нанотрубок в зазоре шириной 4 мкм (а, б) и 16 мкм (в, г):

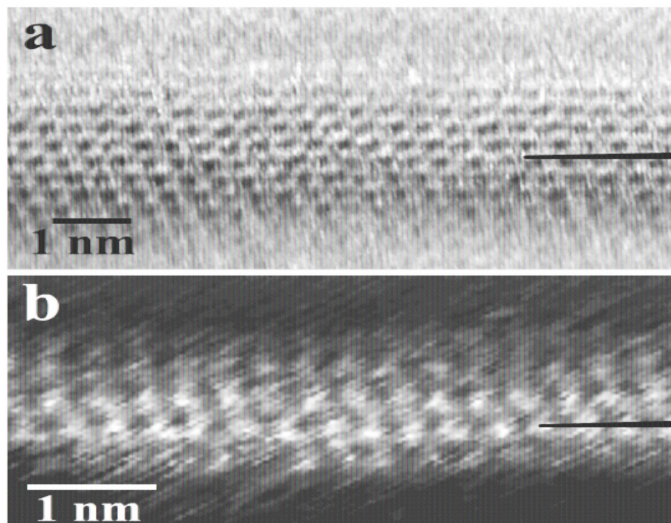
а, в – моделирование распределения линий напряженности электрического поля при приложении разности потенциалов 5В и 20 В соответственно;

б, г – АСМ- изображение участка электродов с углеродными нанотрубками.

Параметры ДЭФ: амплитуда напряжения – 5 В (б), 20 В (г), частота 100 кГц.

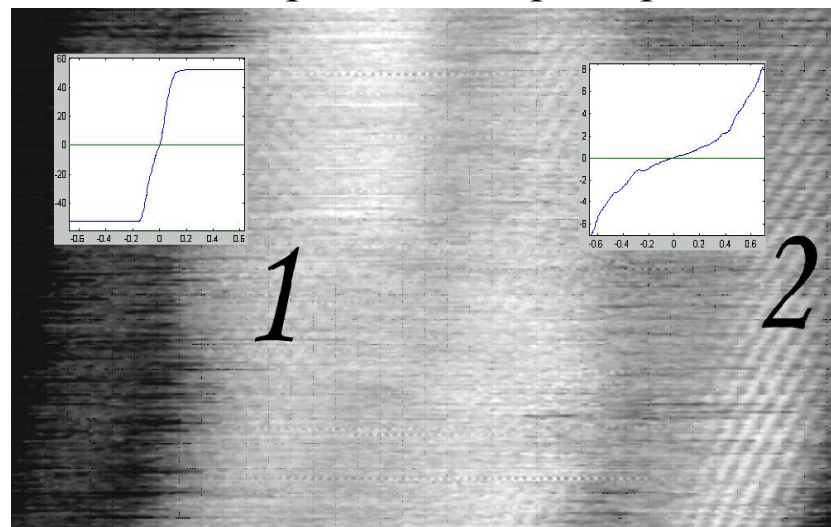
СТМ визуализация УНТ в нормальных условиях

Измерение углов хиральности для
одиночных нанотрубок



θ ($^{\circ}$)	Число видимых атомов	Ширина (нм)	Высота (нм)	Диаметр свободной нанотрубки, нм	
				Эллиптическое сечение трубки на подложке	Счет атомов
1.5	8	2.5	0,43	1,04	1,36
2	4	1.8	0,22	0,62	0,63

СТМ изображение атомной
структуры УНТ в пучке и их
электрические характеристики



Проблемы, решаемые при СТМ УНТ в
нормальных условиях:

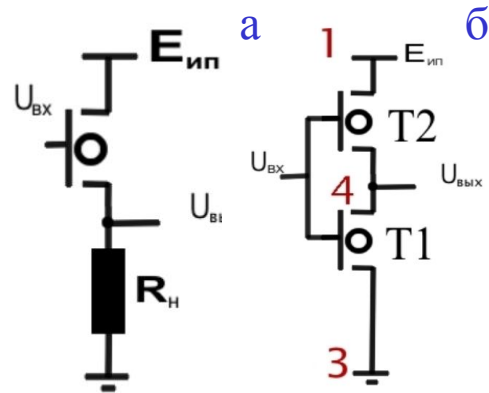
- устранение механических и электрических помех;
- влияние адсорбата на проводимость;
- механическое сжатие УНТ.

Структуры на основе сеток пучков однослойных углеродных нанотрубок в составе логических схем

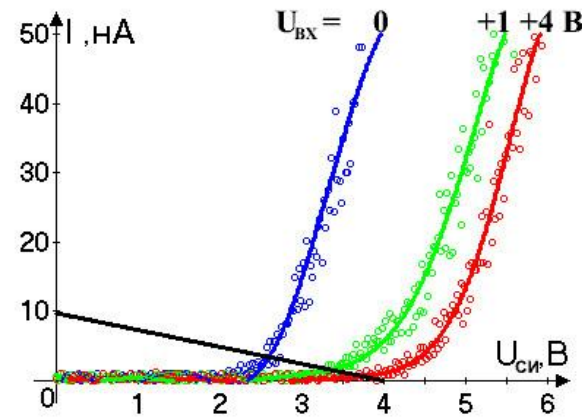
Реализация инвертора с линейной нагрузкой на основе внешнего резистора

Реализация инвертора на основе НТ сеток

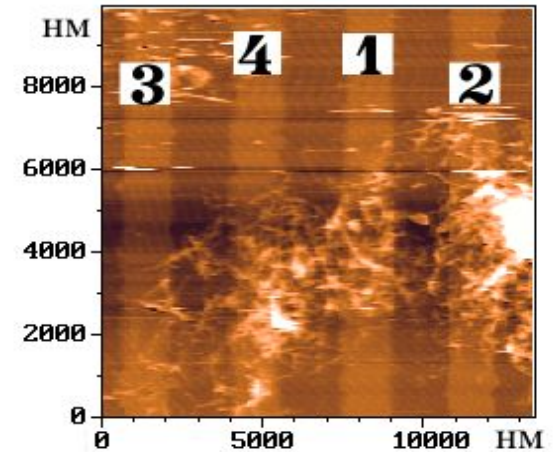
Схемы инверторов



а - с линейной нагрузкой;
б - с нелинейной нагрузкой на основе НТ



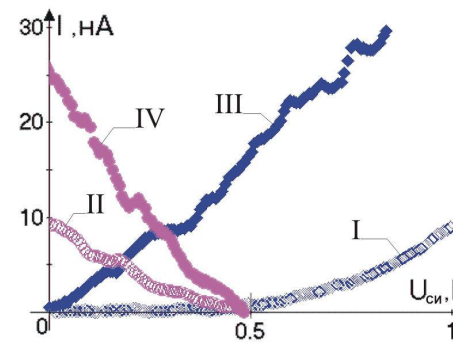
Выходные характеристики ОСНТ транзистора с нагрузочной прямой $R_H=410 \text{ МОм}$



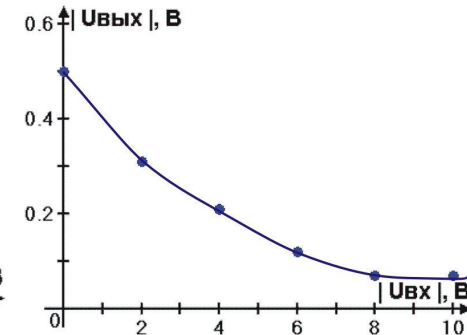
АСМ структур с сетками пучков углеродных нанотрубок

Параметры ключа на основе одного ОСНТ транзистора

$U_{ВХ}^1, \text{ В}$	$U_{ВЫХ}^1, \text{ В}$	$U_{ВЫХ}^0, \text{ В}$	К	$I^1, \text{ нА}$	$I^0, \text{ нА}$
2	1.9	0.4	0.75	4.6	1.0
4	1.9	0.02	0.47	4.6	0.05



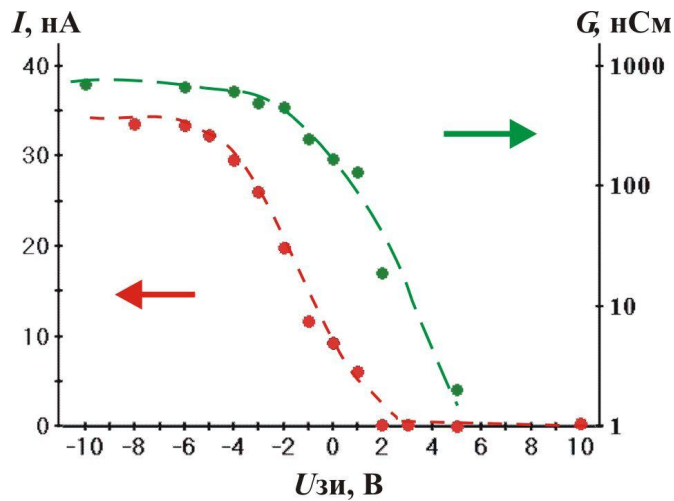
Семейство выходных характеристик двух НТ- структур (II и IV – нагрузочные)



Передаточная характеристика инвертора на сетке НТ

Частотные свойства структур на основе УНТ

Передаточные характеристики элемента на основе углеродных нанотрубок



Низкочастотные переходные характеристики транзисторов на основе сеток пучков углеродных нанотрубок

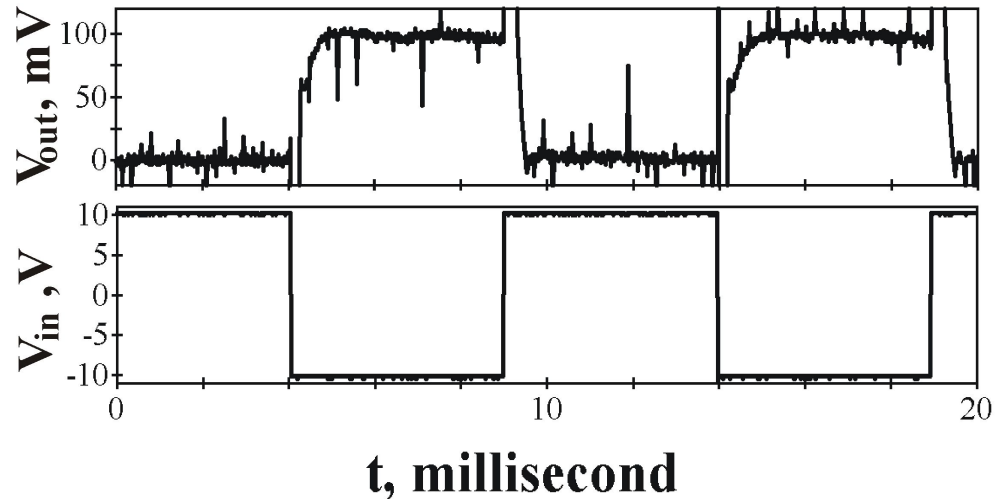
$V_{ПОР} = 2$ В для нулевого потенциала на затворе. Приводимость $G(V_{ЗИ}=0\text{В}) = 90$ нСм. Длина НТ 2 мкм.

Подвижность $\mu = 1800$ см²/В·с.

Предельная тактовая частота (в приближении МОП-транзисторов) для напряжения питания 10 В:

$$f_T = 10^{-4} \frac{1}{c_n} \text{ Гц}$$

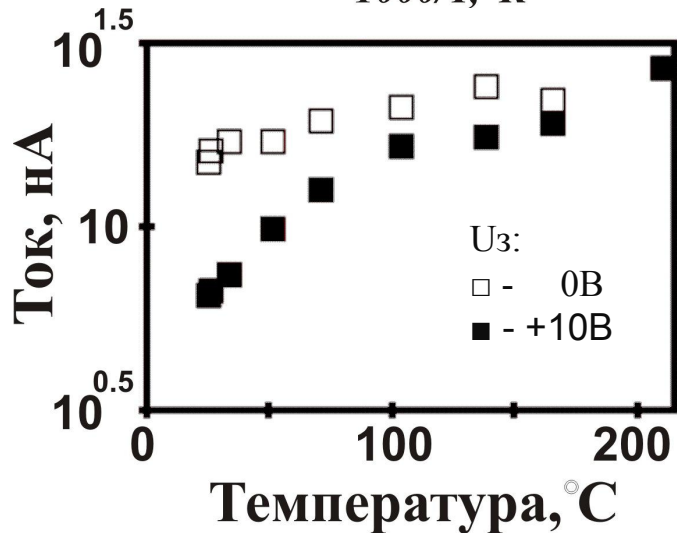
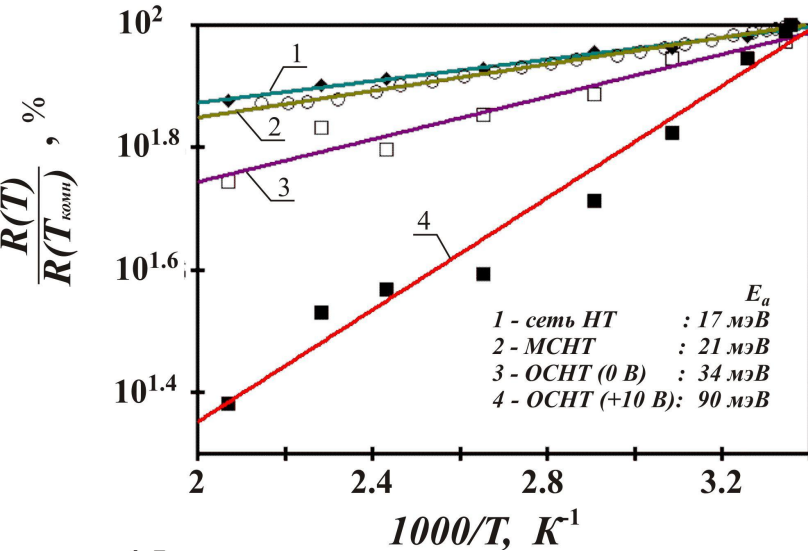
где c_n – емкость нагрузки (Ф). Для емкости нагрузки 0,5 пФ $f_T = 0,2$ ГГц.



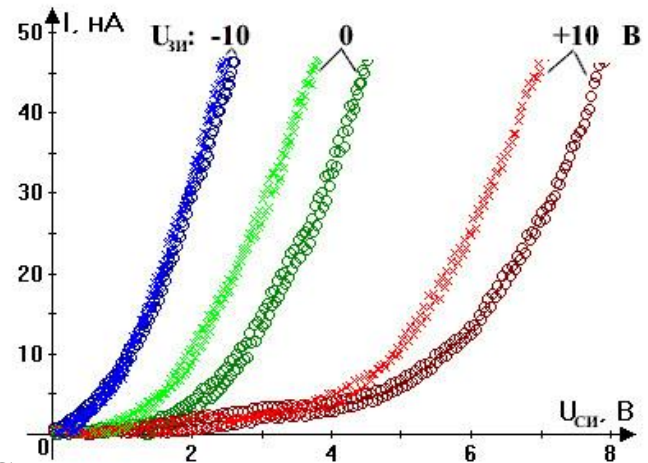
Влияние температуры и радиационного облучения на электрические свойства структур на основе УНТ

Изменение сопротивления с температурой и расчётная величина энергии активации.

Напряжение $U_{СИ} = 30$ мВ.



Стабильность характеристик при воздействии облучения электронами с дозой 10^6 рад и нейтронами $5 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см².



Семейство вольтамперных характеристик транзистора на основе пучка ОСНТ на золотых электродах до (○) и после (x) радиационного облучения

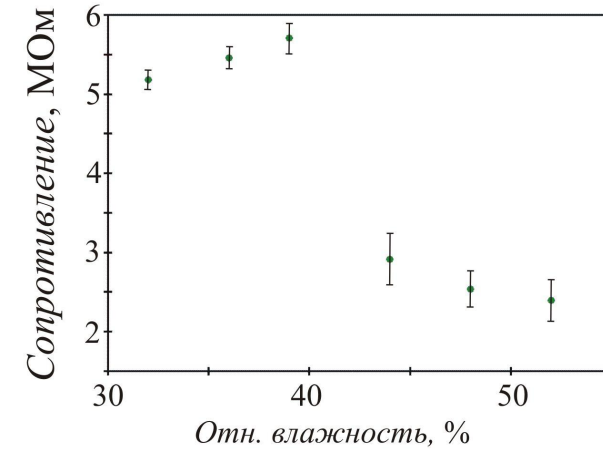
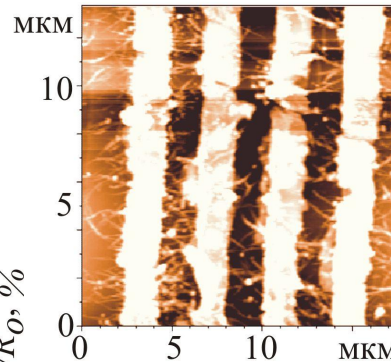
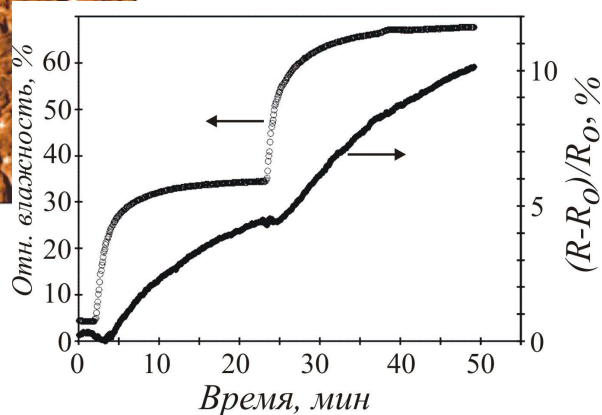
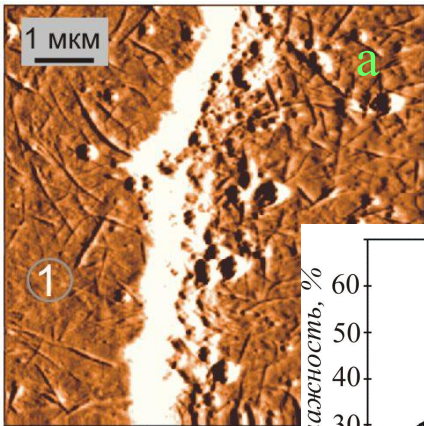
Механизмы проводимости:

- термоэлектронная эмиссия через барьер, формирующийся при контакте металла и лежащей на нем нанотрубки;
- туннелирование через контакт области нанотрубка – нанотрубка;
- термически инициированное туннелирование через барьер Шоттки.

Исследование электрических характеристик структур на основе углеродных нанотрубок при контролируемом изменении влажности воздуха

Тонкие сетки ОСНТ

Плотные сетки ОСНТ



а

б

Сетки ОСУНТ на золотых электродах (а); б - зависимость сопротивления структуры на основе сетки ОСУНТ от относительной влажности

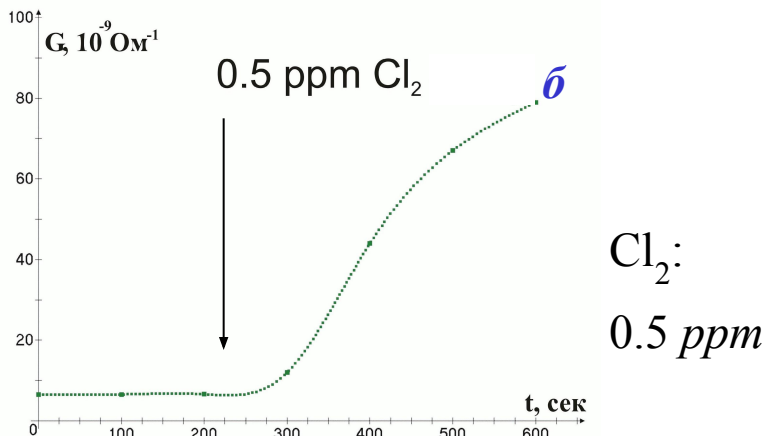
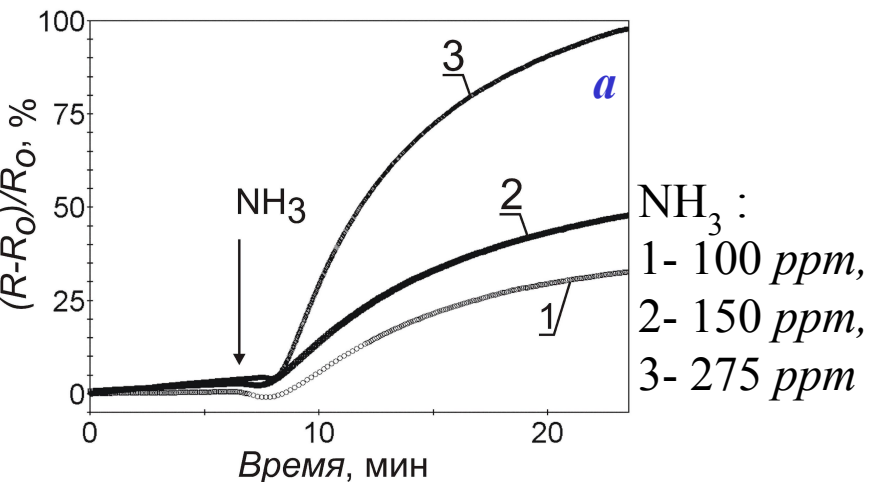
Механизмы:

- донорное поведение молекул воды на НТ;
- перекомпенсация носителей заряда.

АСМ изображение участка перехода никелевого электрода (1) в кристалл (2) с сетками пучков ОСНТ (а); б - зависимость изменения сопротивления структуры при ступенчатом изменении относительной влажности

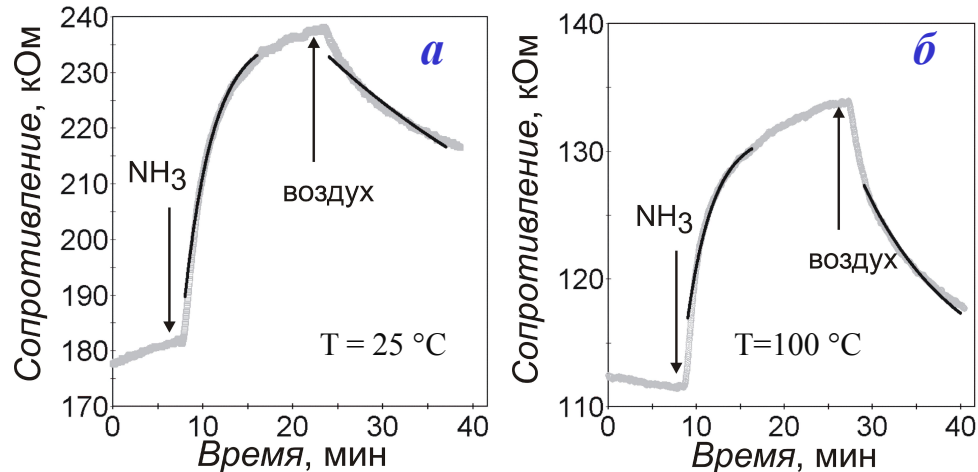
Чувствительность структур на основе сеток пучков УНТ к газам донорного и акцепторного типа в нормальных условиях

Газы донорного и акцепторного типа оказывают противоположный эффект в изменении концентрации носителей заряда в структурах на УНТ.



Изменение транспортных свойств структур на основе нанотрубок в атмосфере: NH_3 и Cl

Кинетика процессов адсорбции и десорбции



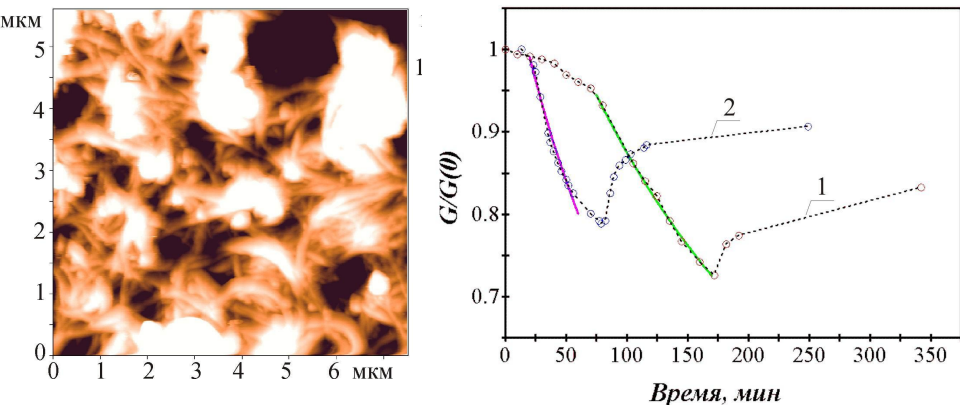
Изменение сопротивления структур при введении 275 ppm NH_3 : а – 25 °С и б - 100 °С. Решение кинетических уравнений отдельно для адсорбции и десорбции газа (черный цвет). Стрелками указаны моменты начала введения аммиака и воздуха

Зависимость констант адсорбции и десорбции от температуры

T	$k_a, \text{мин}^{-1}$	$k_d, \text{мин}^{-1}$
25 °С	0.31	0.03
100 °С	0.33	0.09

Структуры на основе углеродных нанотрубок в атмосфере паров спиртов

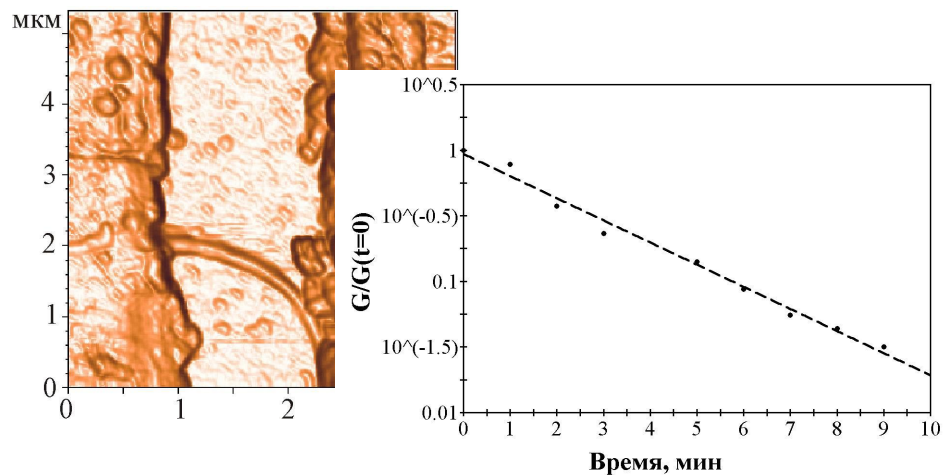
Изменение проводимости пленок ОСНТ в парах спиртов



Этанол - 8 ‰ (график 1);
2-пропанол - 15 ‰ (график 2).
Напряжение питания – 0.7 В.

Изменение проводимости структуры на основе углеродной нанотрубки полупроводникового типа от времени при введении 9 ‰ 2-пропанола (пунктиром – экспоненциальная аппроксимация).

$U_{си} = -0.2 В.$



Модель селективности НТ-сенсора

$$\frac{1}{G_2} - \frac{1}{G_1} = A \Delta c \Delta t e^{-\frac{m \Delta H_{исп}}{kT}}$$

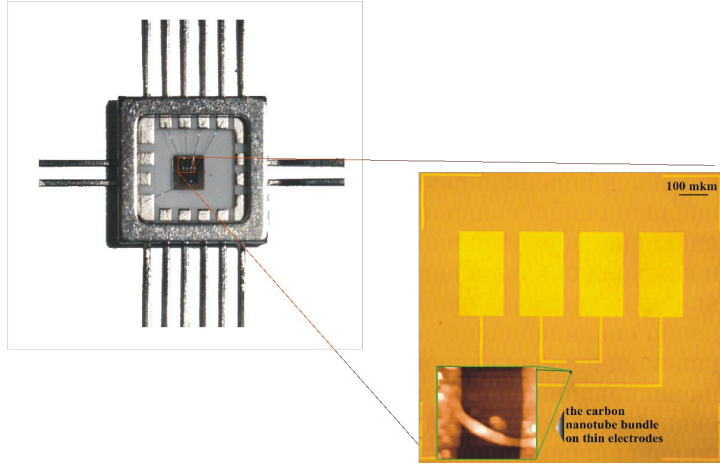
$\Delta H_{исп}$ - энтальпия испарения молекул газа;
 m - масса молекулы спирта

$$G = G(0) * \exp(-t/\tau)$$

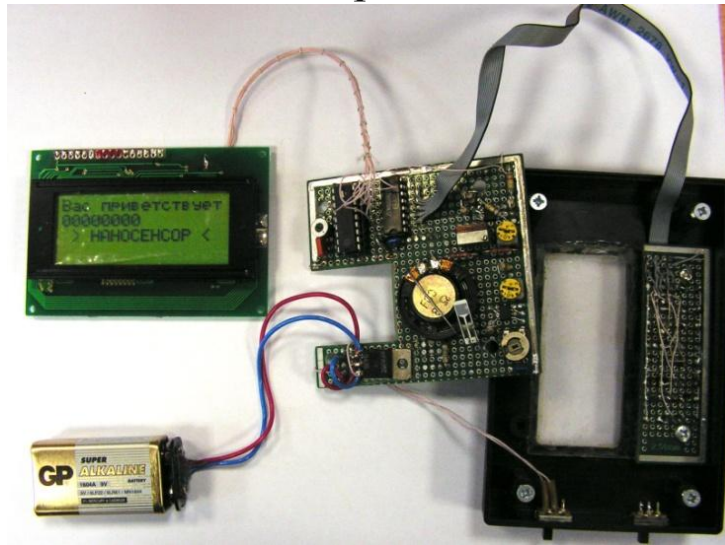
$G(0)$ – начальная проводимость канала, $\tau = 2,5$ мин - константа отклика системы

Основные параметры лабораторного образца сенсорной структуры на основе УНТ

Сенсорная структура на основе УНТ



Внешний вид макета портативного газоанализатора на основе УНТ



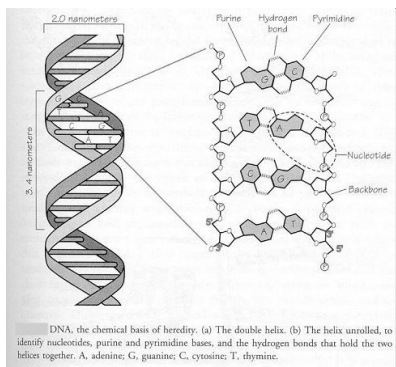
Сравнение характеристик сенсоров

	Лабораторный образец ОСНТ на	Figaro TGS 826 (США)
Диапазон чувствительности по NH_3 :	25 – 300 ppm	30 – 300 ppm
Выходной сигнал:	~ 15 нА/ppm	500 нА/ppm
Время отклика при комнатной температуре	150 сек.	-
Нагреватель:	нет	есть
Потребляемая мощность:	3 мВт	15 мВт
Вес:	5 г	32 г
Размер:	6x6x2 мм	20x20x30 мм

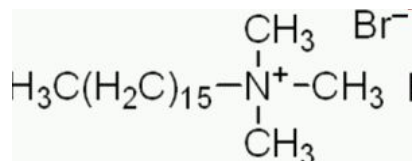
ПАВ

ионогенный

неионогенные

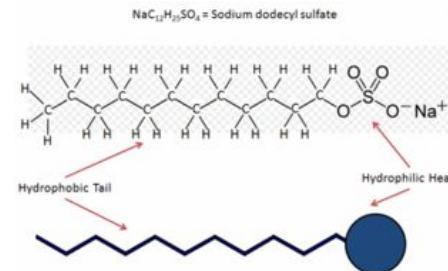


Катионный



цетилтриметиламмоний
бромид (ЦТАБ)

анионный



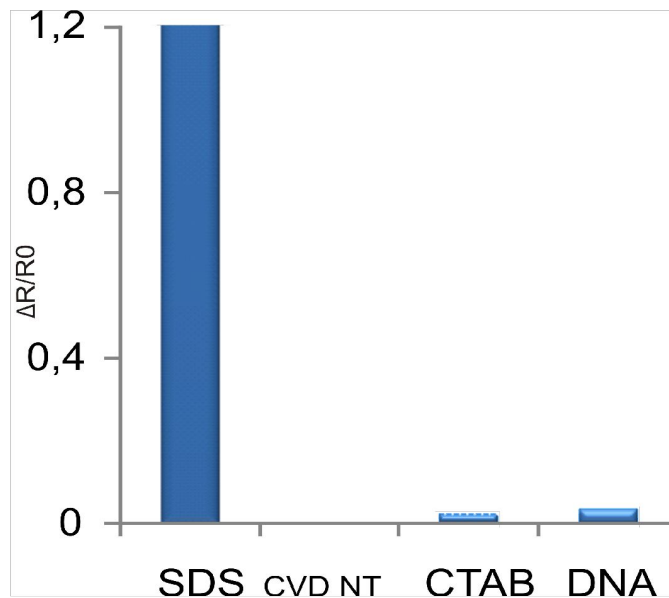
натриевая соль
лаурилсульфокислоты
(SDS)

дезоксирибонуклеиновая кислота

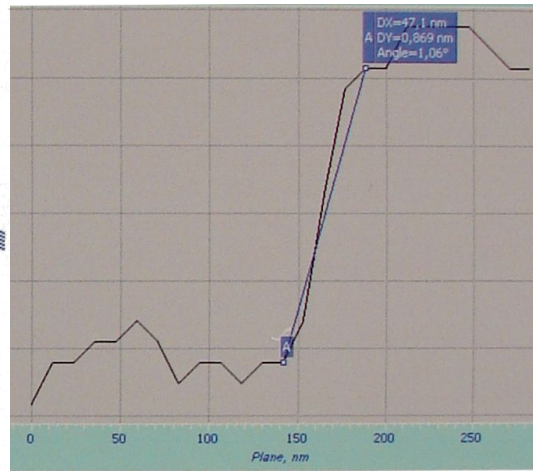
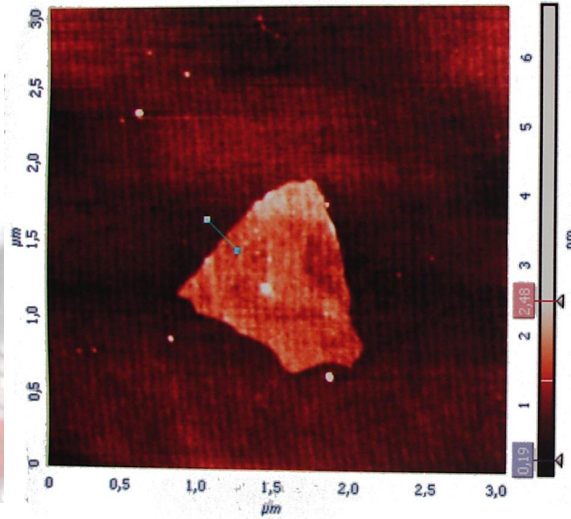
Отклик сенсоров к парам

этанол

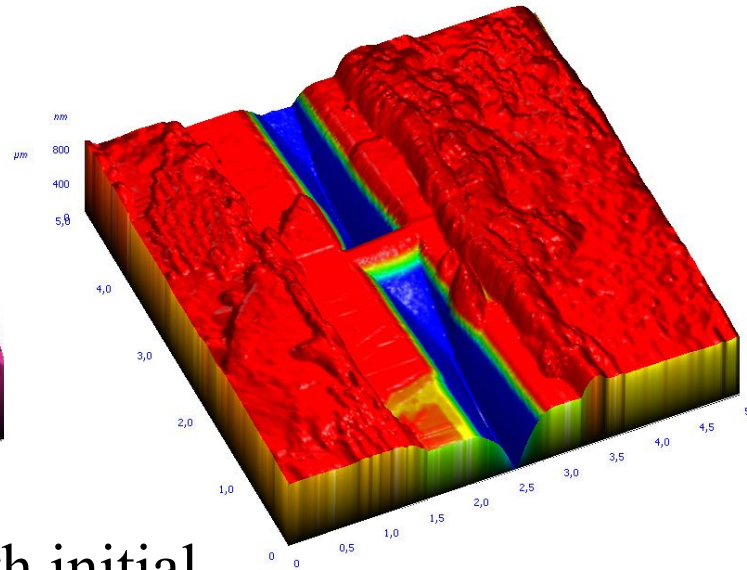
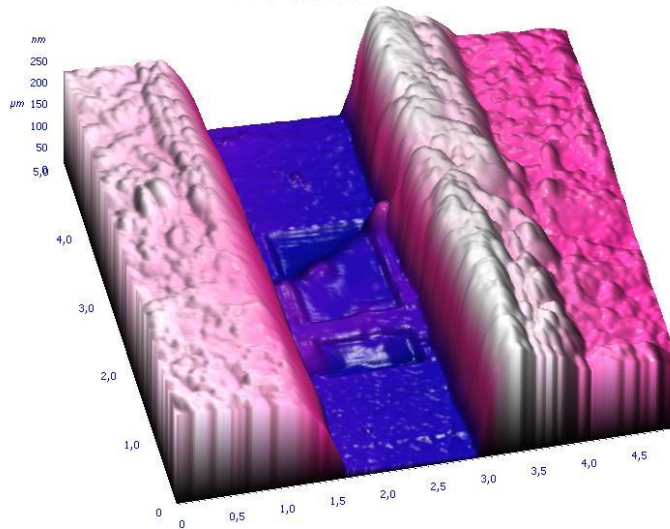
2-пропанола



Graphene and nanographene based structures



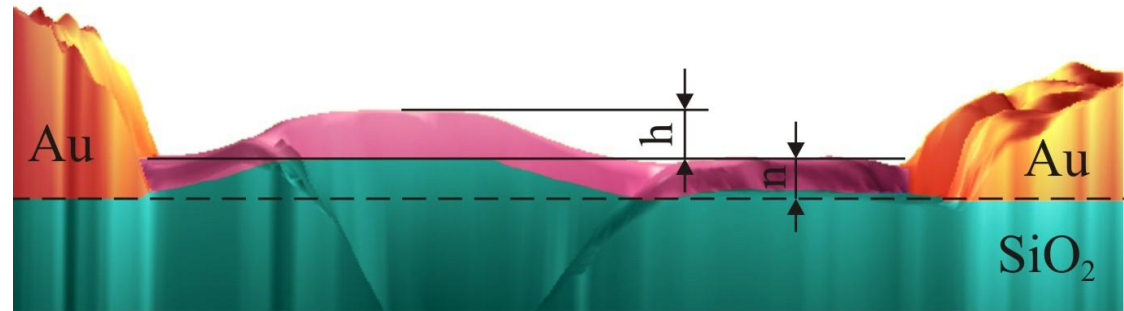
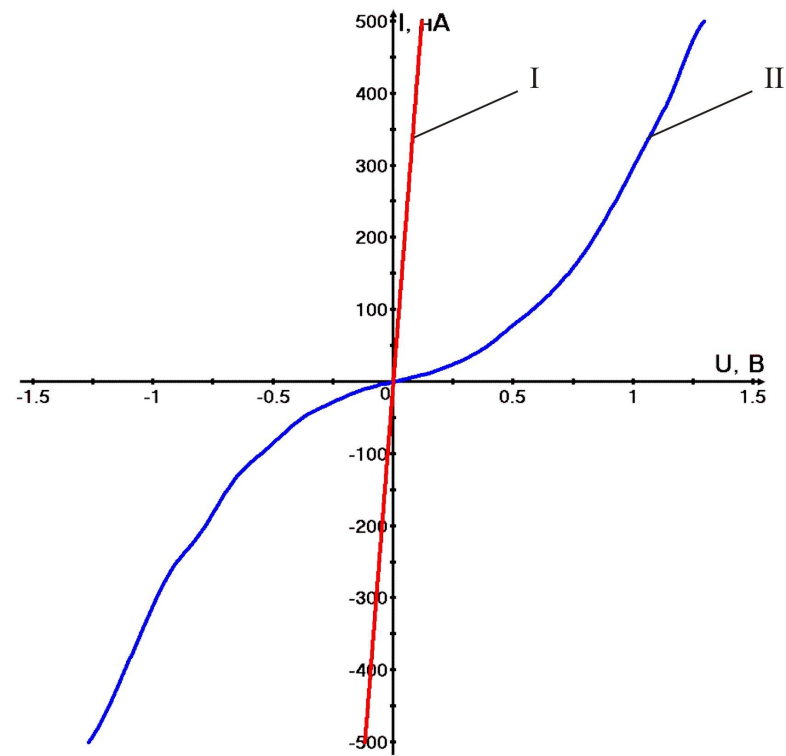
The graphene made by chemical splitting with 0,9 nm thickness on silicon dioxide



Nanographite modified by focused ion beam. The width of graphite nanostripe is 100 nm

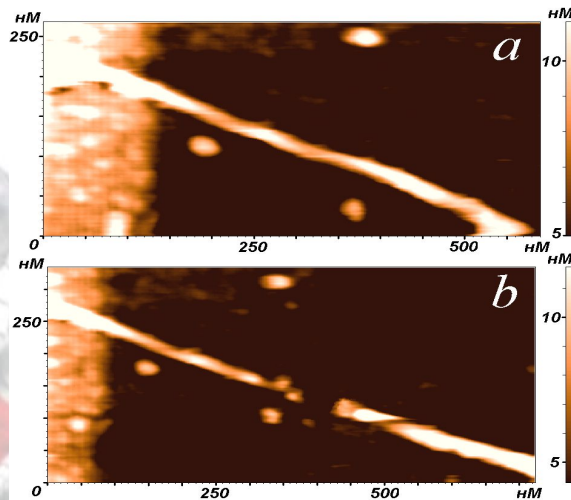
Nanographite film with initial thickness 14 nm and 1.5 nm after FIB etching under two gold electrodes

Проводимость на основе модифицированных графеновых структур

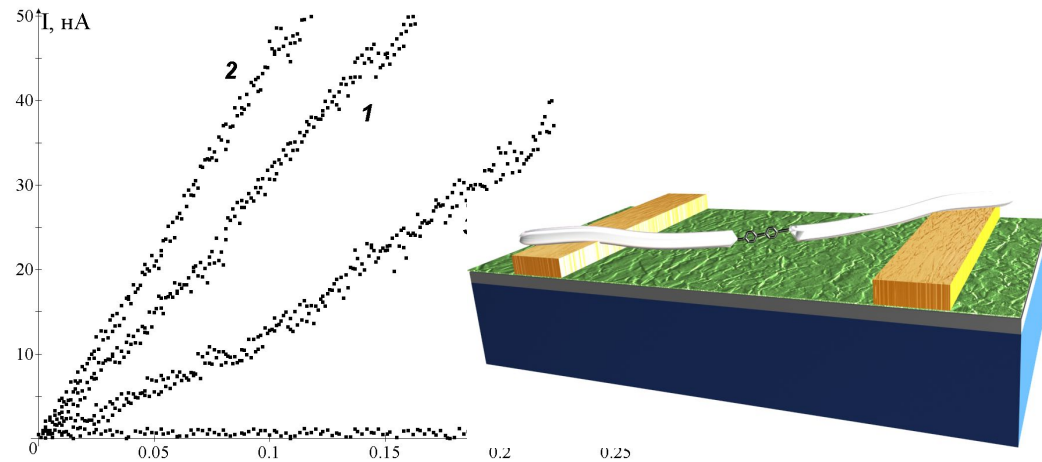
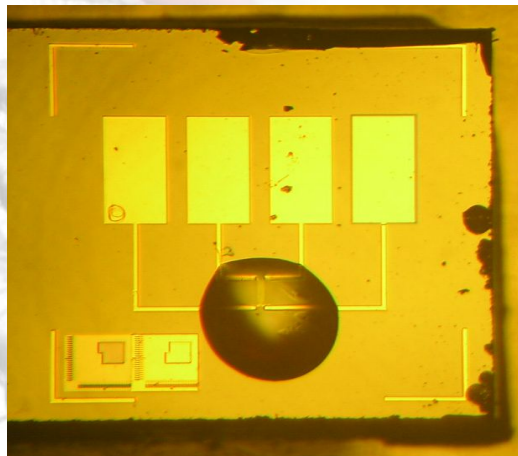


- Механизмы наблюдаемого поведения в проводимости:
- ухудшение контакта графена с золотым электродом за счёт отслаивания,
 - изгиб графенового листа,
 - деформация сдвига.

Элементы с планарными квазиодномерными полимерными микропроводами



АСМ изображения многостенной углеродной нанотрубки до (а) и после (b) операции разрезания (слева видна одна из проводящих дорожек)

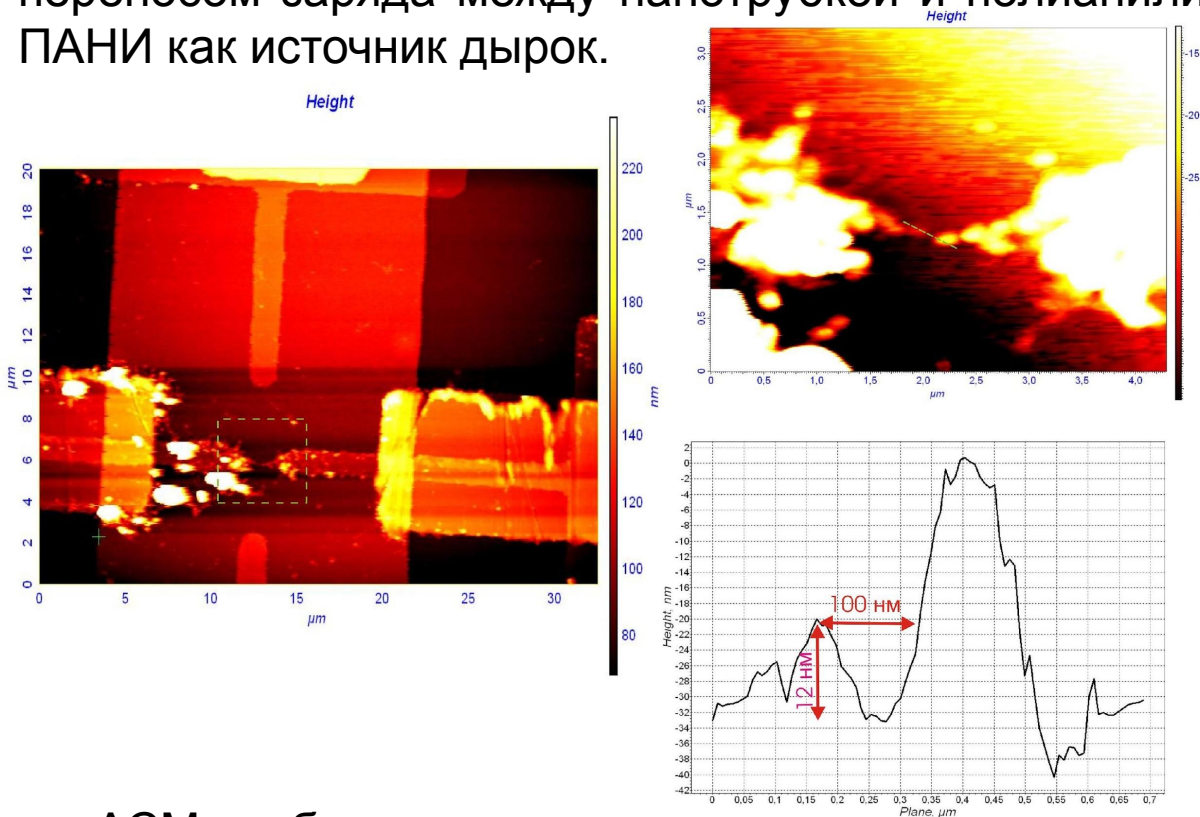


ВАХ цепи с молекулярным проводником при различных напряжениях затвора U_g : 1 – $U_g = 0$ В; 2 – $U_g = -20$ В; 3 – $U_g = 20$ В. Кривая 4 соответствует молекулярному проводнику в «выключенном» состоянии, вызванном резким изменением поперечного электрического поля

Внешний вид макета молекулярного нанотранзистора. Видны четыре контактных площадки. Активная область транзистора закрыта полимером

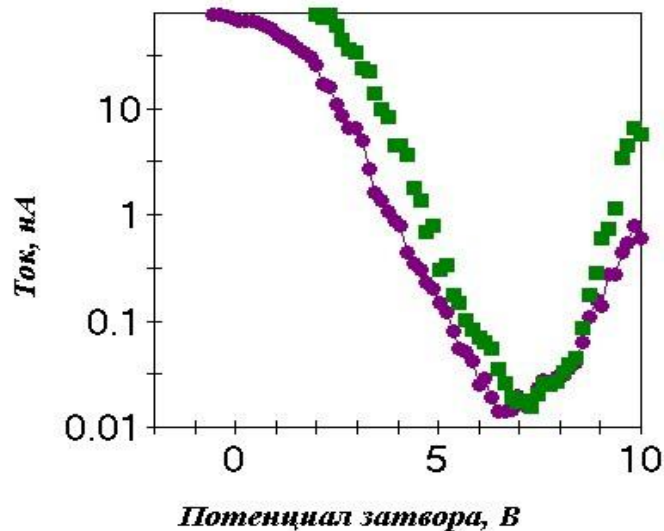
Формирование проводящих каналов на основе молекул полианилина

Нанотрубки покрываются слоем полианилина толщиной 3-20 нм. Проводимость в канале связана с наличием молекулярного мостика между трубками. При этом высокая управляемость со стороны потенциала затвора может быть связана с переносом заряда между нанотрубкой и полианилином: нанотрубка действует на ПАНИ как источник дырок.



АСМ-изображение участка с транзистором на основе НТ-ПАНИ. Общий вид структуры с электродами и высаженными НТ-ПАНИ (слева). Фрагмент канала и его сечение (справа)

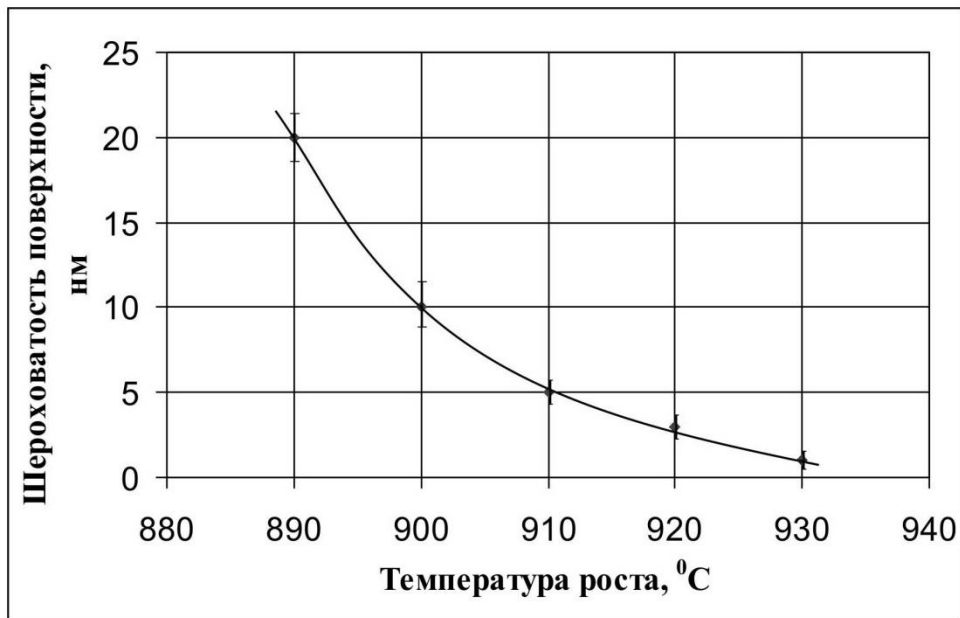
Используется нелегированный ПАНИ (emeraldine base)



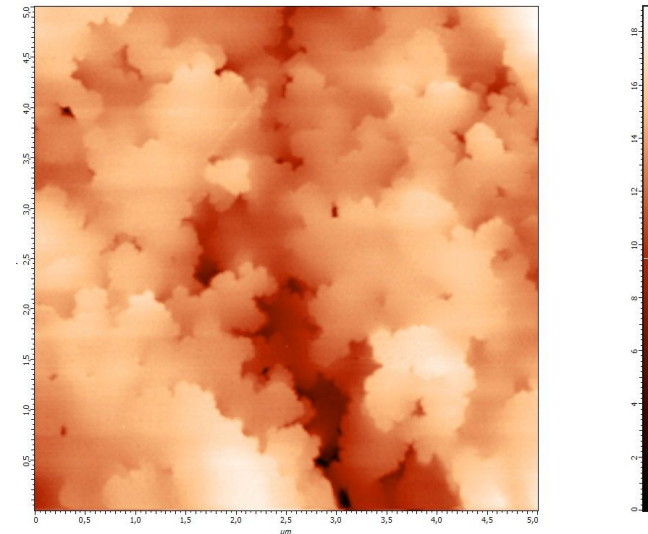
Проходная характеристика в логарифмических координатах для напряжений сток-исток:
● – 0,5 В; ■ – 1 В.

Рост нитридов металлов третьей группы методом МЛЭ и исследование их топографии в вакуумном сканирующем зондовом микроскопе.

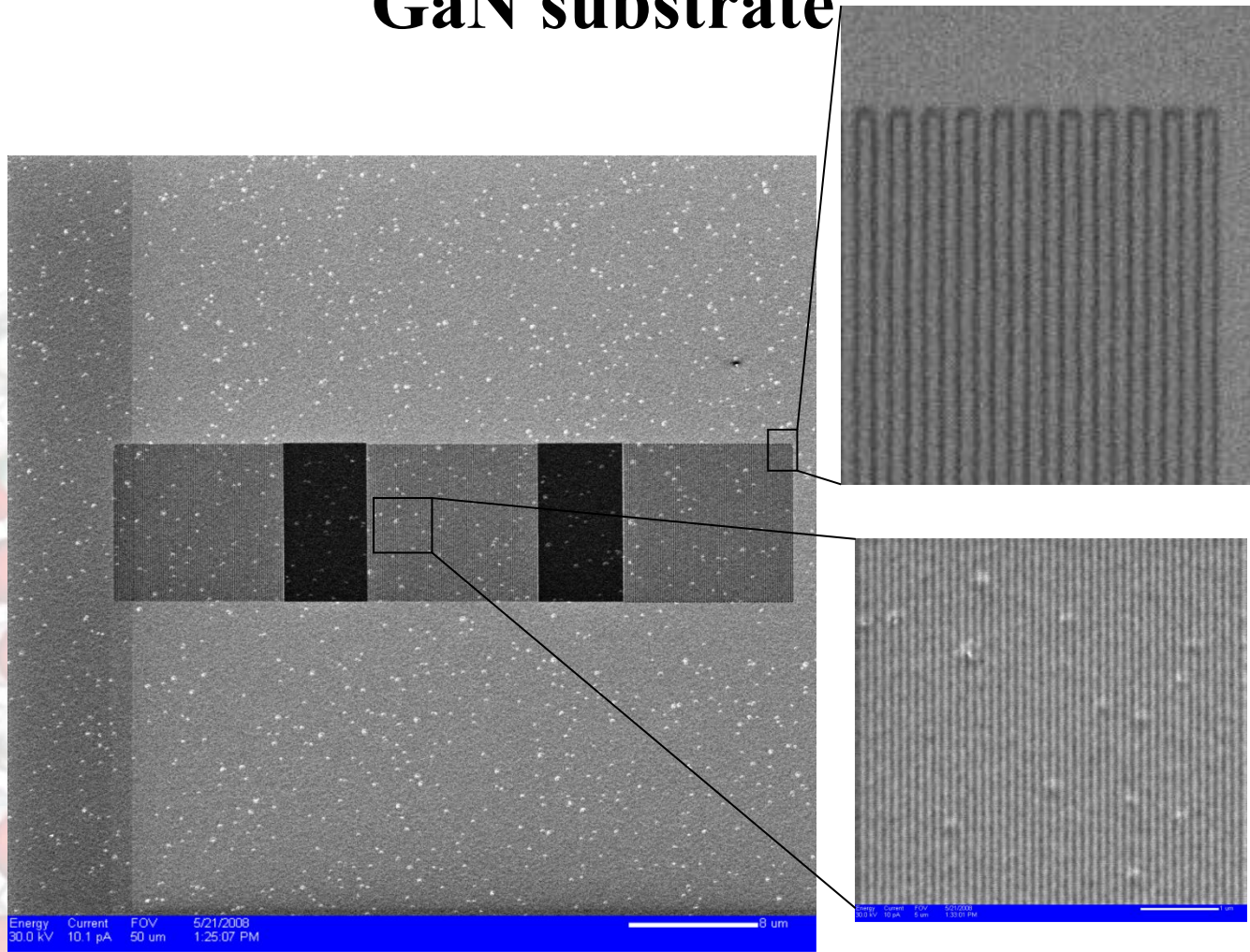
Полученные гетероструктуры, выращенные на сапфировой подложке, демонстрируют подвижность двумерного электронного газа в канале $1300-1400 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при концентрации электронов $1,4-1,7\cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре, что соответствует лучшим мировым достижениям.



Шероховатость поверхности ~1 нм



The prototype of acoustic resonator on GaN substrate



The period between stripes -100 nm, the depth - 100 nm

Ivan
Bobrinetskiy,

Thank You!

www.nanotube.ru
vkn@nanotube.ru