

Квантование электрической проводимости в металлических нанопроволочках, полученных химическим анодированием

В. В. Фисун, Ю. И. Янсон

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fisun@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 5 мая 2001 г.

Проведены измерения электрической проводимости металлической нанопроволочки. Ниобиевая нанопроволочка образуется во время травления и последующего анодирования макроскопической проволочки в месте ее предварительного сужения. На последнем этапе, перед разрывом проводника, зависимость проводимости от уменьшающегося диаметра проявляет отчетливую ступенчатую структуру с горизонтальными участками, приблизительно соответствующими целочисленным квантам электропроводности $2e^2/h = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См. Это явление объясняется как дискретное прохождение электронных волновых функций через металлический контакт атомного размера между двумя массивными электродами.

Проведено вимірювання електричної провідності металевого нанодроту. Ніобієвий нанодріт формується при травленні і подальшому анодуванні мікроскопічного дроту в місці його попереднього звуження. На останнім етапі, перед розривом провідника, залежність провідності від діаметру, що зменшується, проявляє чітку ступеневу структуру з горизонтальними відрізками, які приблизно відповідають цілочисловим квантам електропровідності $2e^2/h = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См. Це явище пояснюється як дискретне проходження електронних хвильових функцій через металевий контакт атомного розміру між двома масивними електродами.

PACS: 73.40.Cg

Фундаментальные открытия в области субмикронных структур за последнее десятилетие способствовали развитию полупроводниковых технологий. В настоящее время размеры компонентов компьютерных чипов приближаются к 150 нм, что соответствует размеру всего лишь нескольких сотен атомов. Поэтому характеристики атомных структур представляют интерес для науки и, возможно, для будущих технологий.

Существует ряд методов измерения проводимости в нанопроволочках, т.е. проволочках с диаметром, равным диаметру одного или нескольких атомов. Самые распространенные методы — STM (scanning tunneling microscope) [1] и break-junction (метод разломных контактов) [2]. Основой STM является тонкая игла, которая может очень точно передвигаться как вертикально, так и горизонтально. Вначале эту иглу приводят в соприкосновение с поверхностью плоского металлического проводника, а затем начинают поднимать.

Вследствие когезии атомы металла «прилипают» к игле. Во время подъема иглы между проводником и иглой образуется тонкая проволочка, которая постепенно утоньшается. Предполагается, что в некоторый момент эта проволочка на каком-то участке достигнет диаметра в один атом [3]. Поскольку через контакт иглы с проводником протекает ток, мы можем измерять проводимость этой утоньшающейся нанопроволочки вплоть до диаметра порядка одного атома.

Break-junction (разломный контакт) представляет собой метод измерения проводимости нанопроволочек, основанный на растягивании проводника [2]. Посередине проводника делается круговой надрез, проводник приклеивается к подложке из специального пластика так, чтобы надрез находился между двумя близлежащими каплями клея. На обратной стороне подложки в месте надреза делается пропилен, чтобы ее можно было сгибать. Подложка закрепляется по краям и выгибается до

разрыва проводника. Затем при помощи пьезоэлемента подложку медленно разгибают, пока контакт опять не восстановится. Сгибая и разгибая подложку, получают нанопроволочку между двумя частями проводника и измеряют ее электропроводность.

В настоящей работе предложен метод изменения толщины и измерения проводимости металлических нанопроволочек, основанный на химических реакциях, который является развитием методики, предложенной в работе [4].

Посередине проволоочки из ниобия диаметром 0,05 мкм и длиной 3–4 см делают лезвием круговой надрез, который уменьшает диаметр проволоочки в 2–3 раза. Этот проводник приклеивают клеем «Stycast 2850 FT» так, чтобы надрез находился между двумя близлежащими каплями клея. Затем на подложку с проводником в место надреза капают смесь [5] $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (в равных частях) и измеряют электросопротивление. Вследствие травления ниобия диаметр проволоочки уменьшается и сопротивление R начинает быстро увеличиваться. Когда R достигает 2–2,5 Ом, кислоту с проводника смывают дистиллированной водой. При этом диаметр d наиболее узкой части проводника уменьшается до 10–15 нм. Эта оценка следует из формулы Шарвина [6] для баллистического микроконтакта: $d^2 = (p_F/ne^2)/R$, где p_F — фермиевский импульс, n — концентрация электронов проводимости, e — заряд электрона. Затем проводник помещают в ванночку, наполненную дистиллированной водой, схематический чертеж которой показан на рис. 1,а. К проводнику в ванночке подключают схему анодирования (рис. 1,а) и измерительную схему (рис. 1,б).

Схема анодирования (рис. 1,а), предназначенная для окисления проводника в ванночке, состоит из платинового электрода Р, опущенного в воду, потенциометра, амперметра и источника постоянного напряжения (100 В). Поскольку ионы кислорода имеют отрицательный заряд, на ниобиевый проводник подается положительный заряд для осуществления реакции окисления. Отрицательный электрод изготовлен из платины, чтобы избежать его окисления и травления. Потенциометр служит для регулирования тока анодирования. Поскольку ниобиевый проводник во время анодирования покрывается слоем непроводящего окисла, ток в цепи будет уменьшаться и для поддержания его постоянной величины используют потенциометр.

Измерительная схема (рис. 1,б) состоит из генератора переменного напряжения с частотой 21 Гц, сопротивления 5 МОм, точного сопротив-

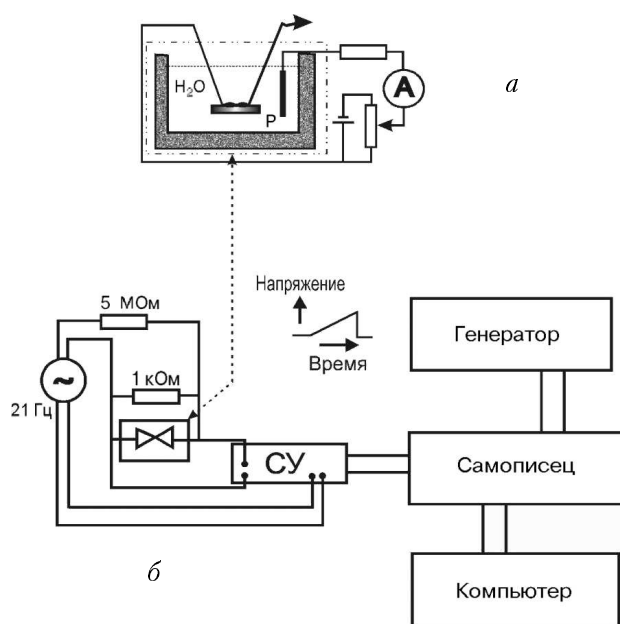


Рис. 1. Схемы анодирования (а) и измерения сопротивления (б). Образец находится в ванночке с дистиллированной водой, Р — платиновый электрод, А — амперметр. Звуковой генератор питает образец частотой 21 Гц. Переменное напряжение на образце измеряется синхронным усилителем СУ. Пилообразный генератор создает напряжение, пропорциональное времени. С помощью аналого-цифрового преобразователя и компьютера данные измерений записываются в файл.

ления 1 кОм, измеряемого образца, синхронного усилителя, XY самопишущего потенциометра «Rikadenki», генератора линейно возрастающего напряжения и компьютера. Опорное напряжение с генератора подается на синхронный усилитель, и прибор измеряет только тот сигнал, который совпадает по частоте и фазе с сигналом генератора. К генератору подключено сопротивление 5 МОм, которое намного больше сопротивления измеряемого образца, чтобы считать генератор источником переменного тока. Точное сопротивление 1 кОм необходимо для того, чтобы во время разрыва контакта на образце не перегружать измерительный прибор. Синхронный усилитель измеряет напряжение на образце, которое пропорционально сопротивлению. Самописец «Rikadenki» используется в качестве аналого-цифрового преобразователя, на координату Y которого подается выходное напряжение с синхронного усилителя, а на X записывается время. Сигнал, пропорциональный времени, обеспечивается генератором линейно возрастающего напряжения. Все данные с самописца записываются компьютером в файл.

После подключения схемы анодирования и измерительной схемы к ниобиевому проводнику ток анодирования устанавливается 10 мкА. При этом

окисление происходит довольно быстро, и ток анодирования быстро уменьшается. Поддерживая ток анодирования на постоянном уровне при помощи потенциометра, анодируем проводник, пока его сопротивление не станет равным 1 кОм (в этом случае диаметр проводника равен 3–4 атомам в самом узком месте). После этого уменьшаем ток анодирования до 0,5–1 мкА, чтобы замедлить процесс анодирования. Весь процесс занимает 1–3 ч в зависимости от величины тока.

Во время анодирования ведем запись результатов, наблюдая за кривой сопротивление–время на мониторе компьютера. Находим проводимость образца по формуле $G_{\text{meas}} - G = G_x$, где G_{meas} – измеряемая проводимость, G – проводимость сопротивления 1 кОм, равная 10^{-3} См. Полученную проводимость образца нормируем на квант проводимости $G_0 = 2e^2/h = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См (h – постоянная Планка).

На рис. 2 показаны временные зависимости приведенной проводимости. За некоторое время до разрыва проводника происходит ступенчатое изменение проводимости вследствие квантового характера распространения электронных волн в нанопроволочке, поперечные размеры которой порядка дебройлевской длины волны фермиевских электронов. Об этом свидетельствуют близкие к целочисленным значения квантов проводимости на плоских участках наблюдаемой кривой. Можно было бы предположить, что переходы между этими участками соответствуют окислению отдельных атомов ниобия. Однако это не так, что видно из горизонтального участка проводимости перед полным разрывом, который соответствует диаметру контакта в 1 атом ниобия. Проводимость одного атома ниобия, как правило, выше, чем одного кванта [7]. Это объясняется тем, что проводимость атома ниобия обусловлена несколькими электронными орбитами, каждая из которых переносит меньше одного кванта [8]. Однако

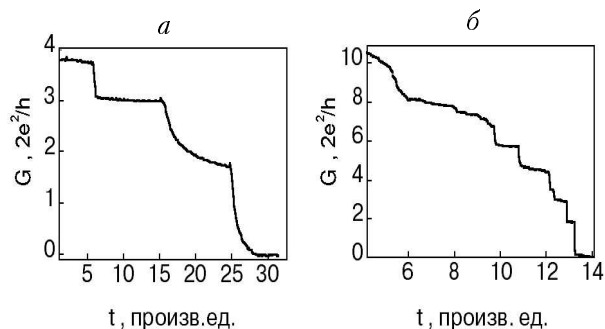


Рис. 2. Зависимости проводимости G нанопроволочки (в единицах квантов проводимости) от времени для двух различных контактов: Nb 0307 (а) и Nb 05а (б).

последнее плато на зависимости $G(t)$ (см. рис. 2) наиболее часто наблюдается вблизи 2 квантов, что и соответствует одноатомному контакту.

Таким образом, ступени на последних этапах анодирования могут быть вызваны несколькими причинами. Во-первых, если отвлечься от орбитальной структуры электронных волновых функций последних атомов ниобия и считать уменьшение диаметра нанопроволочки в результате окисления плавной функцией, то ступени могут быть обусловлены квантовым размерным эффектом, когда длина волны фермиевских электронов порядка поперечного размера сужения. Именно для этой упрощенной модели высота ступеней равна одному кванту проводимости, а для цилиндрической модели контакта – 2 квантам вследствие вырождения [7]. Во-вторых, само окисление в результате анодирования может происходить ступенчатым образом при образовании окислов различной стехиометрии, которые включают из проводимости атома ниобия каналы, связанные с теми или иными орбитами. Другими словами, измеряя электропроводность, мы можем наблюдать различные ступени окисления, соответствующие последним атомам ниобия.

В методике разломных контактов плато на ступенях обычно объясняют как следствие упругого растягивания нанопроволочки, которое предшествует скачкообразному уменьшению диаметра в результате релаксации. Подчеркнем, что в предложенной нами методике горизонтальные участки ступеней обусловлены другими причинами.

На рис. 3 приведена гистограмма, отражающая вероятность наблюдения плато на зависимости проводимости от времени, как функция проводимости G . Гистограмма построена таким образом, что каждому плато соответствует прямоугольник шириной 0,2 (в единицах $2e^2/h$) единичной высоты, центрированный при значении проводимости,

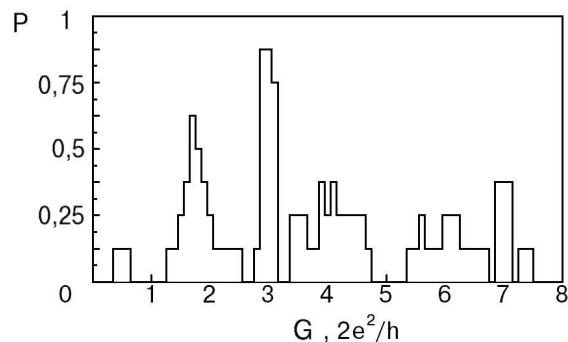


Рис. 3. Вероятность P появления плато на зависимости проводимости от времени (для восьми контактов) (см. рис. 2) как функция проводимости для нанопроволочек из Nb, полученных анодированием при комнатной температуре.

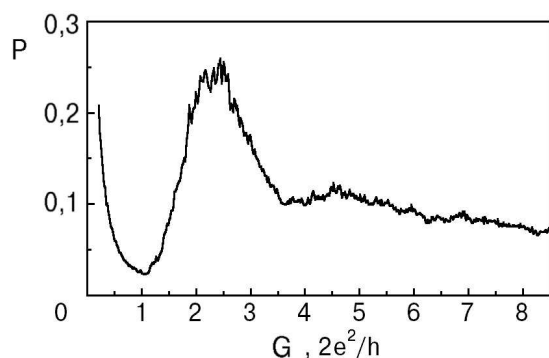


Рис. 4. Вероятность P наблюдения плато на зависимостях проводимости от диаметра нанопроволочки для 1200 циклов сведения и разрыва разломных контактов из Nb при $T = 16$ К [8].

когда производная dG/dt имеет минимум, т.е. в точке, где зависимости $G(t)$ максимально горизонтальны. Наибольшей интенсивностью обладают пики при $G = 1,8$ и 3 . Сравним эту гистограмму с гистограммой, полученной методом разломных контактов при низких температурах в Лейденском университете [8,9] (рис. 4). В отличие от наших экспериментов вместо двух пиков наблюдается один широкий максимум при $G = 2,3$, который, по-видимому, обусловлен беспорядком в расположении атомов при растягивании и релаксации нанопроволочки при низких температурах. Разрешение близлежащих пиков ($G = 1,8$ и 3) в наших экспериментах, по-видимому, связано с квазистационарным расположением атомов как металла, так и оксида и с поэтапным окислением различных орбит в последних атомах ниобия перед разрывом.

Поскольку промежуточные окислы ниобия NbO, NbO₂ и различные промежуточные этапы между ними обладают полуметаллическим и полупроводниковым характером, то уменьшение диаметра проводника осуществляется фактически непрерывно. Это принципиально отличает метод химического окисления от механических методов STM и разломных контактов.

Таким образом, мы предлагаем новый метод наблюдения квантов электропроводности в металлах, который отличается простотой и отсутствием деформаций в структуре металла по сравнению с

растягивающей деформацией нанопроволочек в методах STM и разломных контактов. Этот метод позволяет измерять проводимость металлической нанопроволочки, поперечное сечение которой уменьшается квазинепрерывно. Для него не нужны низкие температуры, требуется минимальное количество оборудования.

Авторы благодарны И. К. Янсону за постановку задачи и постоянную поддержку.

1. J. K. Gimzewski and R. Moeller, *Phys. Rev.* **B36** 1284 (1987); N. Agrait, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, *Phys. Rev.* **B47**, 12345 (1993).
2. J. Moreland and J. W. Ekin, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985); C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, *Physica* **C191**, 485 (1992).
3. J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. Govaert, R. Hesper, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev.* **B48**, 14721 (1993).
4. А. И. Акименко, И. К. Янсон, *Письма в ЖТФ* **4**, вып. 14, 860 (1978).
5. Б. И. Байрачный, Ф. К. Андрющенко, *Электрохимия вентильных металлов*, Изд-во ХГУ, «Вища школа», Харьков (1985).
6. Ю. В. Шарвин, *ЖЭТФ* **48**, 984 (1965).
7. J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh, *Nature* **375**, 767 (1995).
8. A. I. Yanson, Ph. D. Thesis, *Atomic Chains and Electronic Shells: Quantum Mechanisms for the Formation of Nanowires*, Universiteit Leiden (2001) (unpublished).
9. B. Ludoph, PhD Thesis, *Quantum Conductance Properties of Atomic-size Contacts*, Universiteit Leiden (1999) (unpublished).

Electric conduction quantization in metal nanowires produced by chemical anodizing

V. V. Fisun and Yu. I. Yanson

The electric conduction of the metal nanowire is measured. The Nb nanowire is formed in the process of etching and subsequent anodizing of the macroscopic wire at the point of its preliminary narrowing. In the final stage, prior to the conductor rupture, the conduction-vs-decreasing diameter curve exhibits a pronounced stepwise structure with horizontal portions corresponding approximately to the integer conduction quantum, $2e^2/h = 7,75 \cdot 10^{-5}$ S. This effect is treated as a discrete transit of electron wave functions through a metallic atomic-size contact between two bulk electrodes.