

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA



Proyecto Fin de Carrera

Caracterización eléctrica de partículas coloidales de oro sobre nanoelectrodos



AUTOR: Rocío Murcia Hernández
DIRECTOR(ES): Félix Lorenzo Martínez Viviente
CODIRECTOR: Marc Tornow
Agosto / 2007

Capítulo 1: Introducción

En este trabajo han sido fabricados nanoelectrodos usando un nuevo concepto de fabricación consiguiendo de esta manera electrodos con una separación de aproximadamente unos 20 nm. Estos nanoelectrodos han sido utilizados para realizar medidas eléctricas de conductancia. Los dispositivos se han fabricados usando obleas de material Silicon On Insulator, esta oblea está formada por una capa superior de Silicio con $5\ \mu\text{m}$ de espesor (resistividad de $1\text{--}10\ \Omega\ \text{cm}$) la cual está separada de una capa inferior de $400\ \mu\text{m}$ de silicio a través de una capa de dióxido de Silicio de 20 nm de anchura. En todos los pasos de preparación de las muestras solamente se han utilizado procesos estándar de microprocesamiento de Silicio. Después de cortar oblea en fragmentos de $9 \times 9\ \text{mm}^2$ de área, estructuras plateau-like mesa han sido formadas través de litografía óptica convencional y dos pasos consecutivos de reactive ion etching (RIE). En el siguiente paso, la capa de óxido de silicio sufre una corrosión selectiva gracias a un baño en ácido hidrofúorico (HF) con una concentración del 5%. Gracias a la alta selectividad del HF a la hora de corroer el óxido de silicio frente al silicio, se crea un gap cuyo tamaño viene dado aproximadamente por la anchura de la capa de óxido de silicio. Un paso adicional de RIE etching se aplica después del etching húmedo para suavizar la superficie de las paredes de Silicio y a continuación a través de una evaporación tipo e-beam se depositan contactos metálicos (Ti/Au), tanto en la parte superior como inferior de nuestra estructura. Estos contactos metálicos servirán como punto de conexión a la hora de cablear nuestra muestra a un determinado chip. Finalmente el auténtico nanoelectrodo se fabrica a través de una deposición de una capa muy fina metálica de apenas unos pocos nanómetros, también mediante evaporación e-beam angular de 45° .

Las obleas de SOI han sido seleccionadas por sus características las cuales son muy apropiadas para en un futuro ser utilizadas en aplicaciones biológicas. La principal ventaja que este tipo de obleas presenta es que la geometría del nanogap viene predefinida por la capa de óxido de silicio. Otras de las principales ventajas es que podemos aplicar la tecnología estándar de microprocesamiento del silicio durante todo el proceso de fabricación del nanogap.

Para la investigación de los nanodispositivos fabricados, se colocan diversas moléculas a través de un proceso de self-assembly monolayer (SAM). La manera de puentear nuestro nanogap está basada en el posicionamiento de nanocoloides de oro, una vez la capa de moléculas cubre nuestro nanogap. A través de fuerza dielectroforética se consigue el posicionamiento exacto de nanopartículas de oro de distintos diámetros en una zona específica, siendo este uno de los grandes retos dentro de la nanotecnología.

En el método utilizado en este trabajo, una corriente alterna se aplica para de esta forma crear un gradiente del campo eléctrico que atrae a las nanopartículas entre los dos electrodos, cuando las fuerzas dielectroforéticas superan las fuerzas térmicas y electrostáticas al aplicar los parámetros adecuados para el trapping, se da lugar al posicionamiento de las nanopartículas de oro. A lo largo de este proyecto, se ha llevado a cabo también un estudio detallado de los parámetros de trapping. Después de lograr crear un sistema de dos uniones (Au/Molécula/Au/Molécula/Au), diversas medidas de transporte eléctrico se han realizado en los dispositivos.

Gracias a un estudio minucioso de las características de corriente voltaje efectos tales como Coulomb blockade y Coulomb blockade staircase son estudiados en profundidad.

Capítulo 2: Métodos para la caracterización de las muestras

En este capítulo se presentan los métodos utilizados para la caracterización de las muestras, durante y después de su fabricación.

2.1.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

El SEM es una herramienta de mapeo, esto es que dicho microscopio realiza un barrido sobre la superficie de la muestra con la ayuda de un rayo de electrones. Este rayo de electrones se genera por un filamento, que suele ser de tungsteno, el cual hace la función de cátodo.

Se aplica un voltaje a dicho filamento existiendo a su vez un ánodo que es positivo con respecto del filamento, y el cual crea una fuerza atractiva para los electrones. Así los electrones se ven acelerados hacia el ánodo con una energía que va desde los 500 eV a los 30KeV.

Este rayo de electrones, una vez abandona la fuente, es colimado por varias lentes condensadas electromagnéticas, y es enfocado a través de las lentes de objetivo hacia la muestra. Una vez situado encima de la superficie de la misma realizara un barrido, con la ayuda de unas bobinas de escaneo.

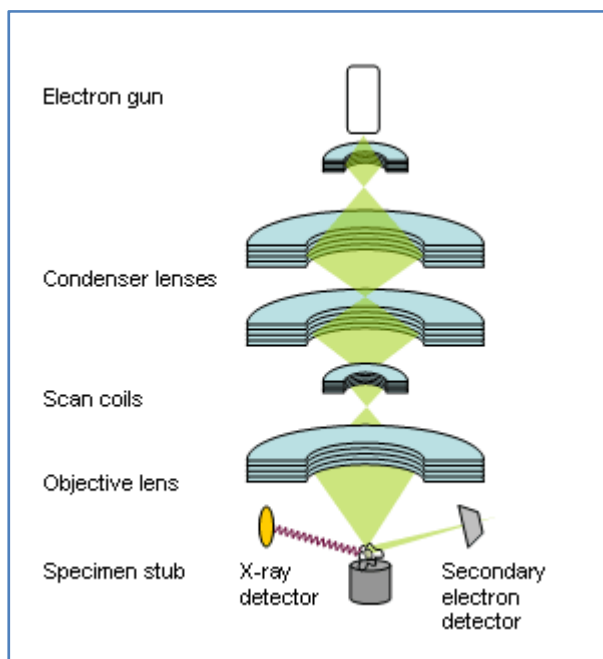


Fig. 2.1 Esquema simplificado de un SEM. En este esquema se muestran las distintas partes un microscopio SEM como por ejemplo la fuente de electrones, lentes, bobinas de escaneo y detectores de interacciones.

2.1.2 Transmission Electron Microscope (TEM)

La formación de la imagen en un TEM se basa esencialmente en un efecto de difracción. Un TEM se puede esquematizar como tres sistemas de lentes: sistema de lentes condensadas, sistema de lentes de objetivo y sistemas de lentes de proyección.

Una vez se crea el rayo de electrones este viaja a través del espécimen a estudiar, y dependiendo de la densidad del material bajo estudio, algunos electrones serán dispersados y desaparecerán del rayo inicial.

En la parte inferior del microscopio los electrones no dispersados golpean una pantalla fluorescente, la cual genera una imagen de sombra del espécimen, y diferentes zonas con diferentes grados de intensidad se muestran.

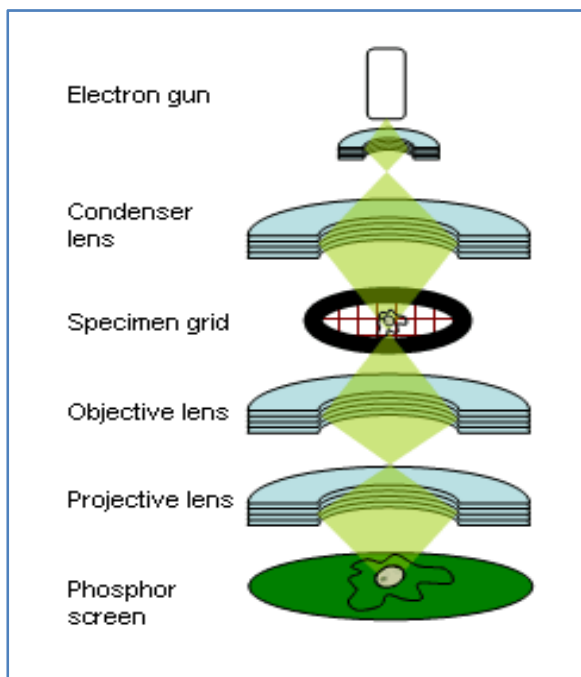


Fig. 2.2 Esquema simplificado de un TEM. En este esquema se muestran las distintas partes un microscopio TEM como por ejemplo la fuente de electrones, lentes, la rejilla del espécimen y la pantalla fosforescente.

2.2 Métodos de caracterización eléctrica

2.2.1 Estación de medidas

Antes de colocar la muestra en el chip portador se realiza un test eléctrico en la muestra, para seleccionar los nanogaps que posteriormente serán conectados a dicho chip mediante un proceso de cableado.

La estación de test consiste en una estación de puntas con seis agujas, un microscopio óptico y una fuente de voltaje digital Keithley 2400. Con la ayuda del microscopio se sitúan dos agujas en las zonas adecuadas de la muestras, en nuestro caso en los electrodos correspondientes al nanogap, y de esta manera se realizan medidas de voltaje-corriente (I-V).

Para testear los nanogaps, una aguja se coloca en la parte superior y la otra en la parte inferior de los electrodos y se aplica un determinado voltaje, para posteriormente estudiar la respuesta en corriente de dicho dispositivo.

La estructura de doble dedo, que forma en si los electrodos superiores e inferiores también es testeada, estudiando si existe una buena conexión (contacto óhmico) entre dichos electrodos.

2.2.2 Sistema de medidas a bajas temperaturas

El principal objetivo de medir a bajas temperaturas es debido a que de este modo reducimos las corrientes de fuga existente a través de la estructura SOI. Las principales partes de sistema de medida en Helio Líquido son:

- **Tubo de medias**
- **Barra de la maestro**
- **Plataforma de la muestra**
- **Pieza T**
- **Caja de interruptores**

Con la ayuda del set-up de todos estos elementos podemos introducir el chip porteador con la muestra a medir en un contenedor de nitrógeno líquido. Una vez nos encontramos a temperaturas en torno a los 4.2 K aplicamos voltajes y estudiamos la respuesta en corriente de nuestros nanogaps, visualizando y almacenando las características I-V en un software escrito en Labview.

2.3 Reactive ion etching (RIE)

Reactive Ion Etching (RIE) se trata de un proceso de erosión seca el cual ha sido utilizado durante el proceso de la fabricación de los nanogaps. Se denomina también reactive sputter etching ya que se utilizan gases reactivos como la fluorina, clorina, bromina u oxígeno. Los iones que se crean a través del plasma son dirigidos hacia la superficie de la muestra y una vez allí erosionan el material deseado, en nuestro caso silicio. El proceso de RIE se clasifica dentro de erosión química ya que existe una reacción entre los iones y el material, este se define como una herramienta de plasma con gases reactivos.

Capítulo 3: Dispositivos de nanogap basados en Silicon on Insulator

3.1 Fabricación de nanogaps: Pasos y proceso de desarrollo.

3.1.1 Estructura de la oblea

La estructura de la oblea utilizada para la fabricación de los dispositivos se denomina SOI (Silicon on insulator), este material ha sido seleccionado por sus buenas características para aplicaciones biológicas. La principal ventaja del SOI es que presenta una geometría predefinida por la capa de óxido que se encuentra solapada a su vez por dos capas de silicio.

En nuestras obleas la anchura de la capa de silicio es de 20 nm. Otra ventaja clara es que se pueden aplicar la tecnología standard de silicio para la fabricación completa de los nanogaps.

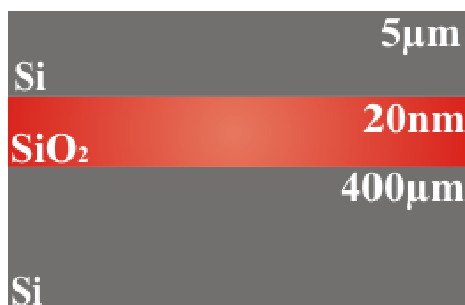


Fig. 3.1 Oblea de tipo: Silicon on Insulator. Este esquema muestra la geometría SOI. Una capa de SiO₂ (20 nm) se sitúa entre dos capas de silicio (5 μm, capa superior y 400 μm capa inferior)

3.1.2 Pasos en la fabricación de los nanogaps

A continuación se presentan los distintos pasos dentro de la fabricación de los nanogaps:



Fig. 3.2 Primer paso de RIE. El esquema muestra la zona de aplicación del RIE1 así como la capa de fotorresistor 1818 positivo sobre la primera capa de silicio

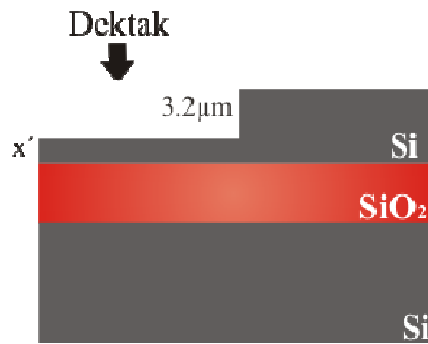


Fig. 3.3 Medición de la profundidad erosionada. Este esquema muestra la zona lateral de la muestra SOI una vez realizado el primer paso de RIE. La profundidad erosionada se mide para poder calcular la tasa de erosión del Si y de esta manera poder estimar el tiempo necesario en el siguiente paso de erosión.

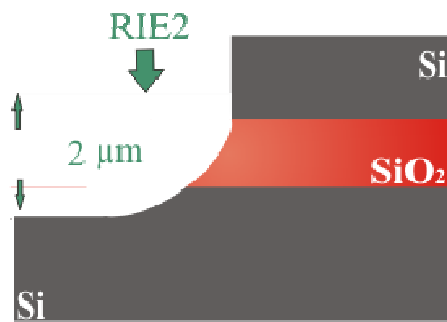


Fig. 3.4 Segundo paso RIE. En el esquema se muestra el resultado después de aplicar el Segundo RIE. La tasa de erosión no es igual de rápida para el silicio que para el SiO_2 , de tal manera que se obtiene un perfil redondeado en esta capa.



Fig. 3.5 Erosión selectiva del nanogap. En este esquema se muestra la formación de la zanja creada con un etching húmedo, en este caso realizado con HF en la capa de SiO_2 .



Fig. 3.6 Tercer paso de RIE. El esquema muestra el resultado en la geometría de los dispositivos después de aplicar un tercer paso de RIE. Obteniendo en este caso y una geometría más simétrica.

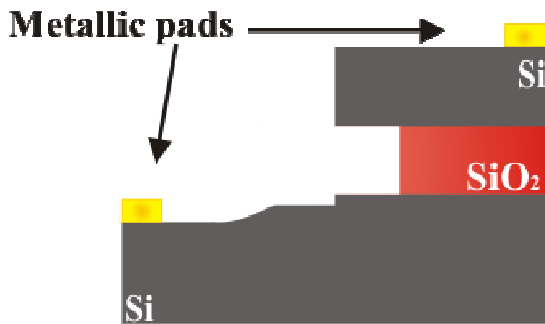


Fig. 3.7 Evaporación de los contactos metálicos En este esquema se muestra la deposición de los contactos metálicos una vez realizada una evaporación angular y un proceso de lift-off.

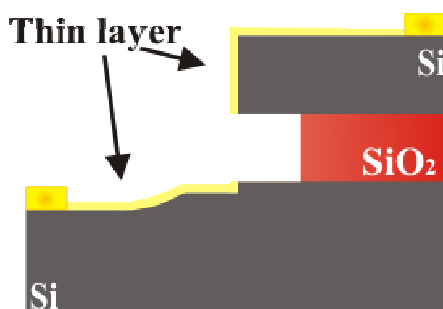


Fig. 3.8 Capa fina metálica. En este esquema se muestra la disposición de la capa fina metálica una vez realizada una evaporación angular y un proceso de lift-off.

3.2 Caracterización en las estructuras digitales

En esta sección se describen dos maneras de caracterización de la muestras, por una lado con la ayuda de los microscopios SEM y TEM y por otro lado mediante el uso de técnicas de caracterización eléctrica.

3.2.1 Caracterización de la muestra

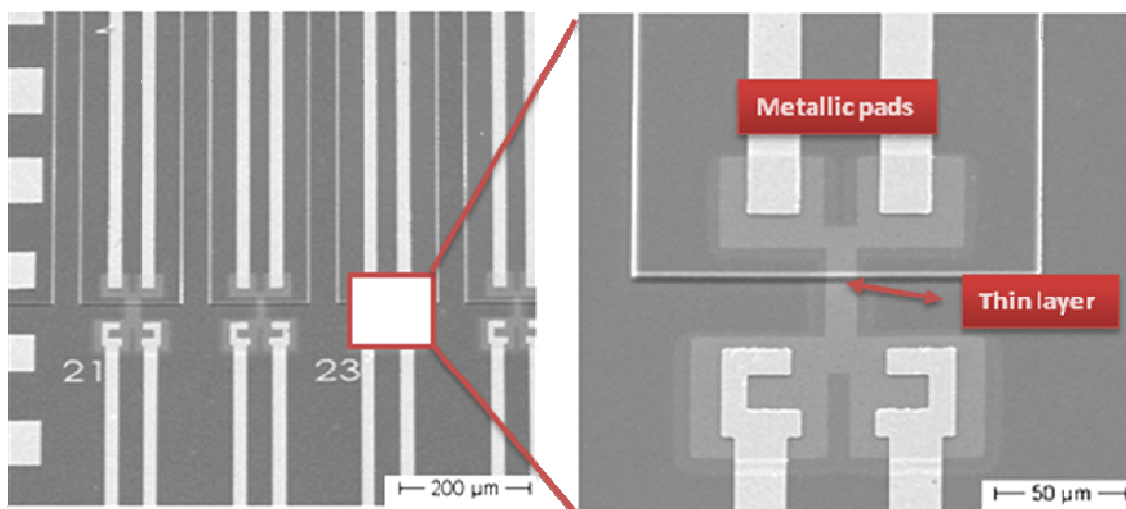


Fig. 3.9 Imágenes de SEM. En estas imágenes de TEM podemos distinguir los diversos nanogaps realizados en una muestra (imagen izquierda). La imagen SEM derecha es una ampliación de la zona donde se encuentran los contactos y la capa fina metálica.

A continuación dos TEM imágenes se muestran, donde la geometría del nanogap se puede observar claramente, así como la anchura del mismo, de unos 26 nm.

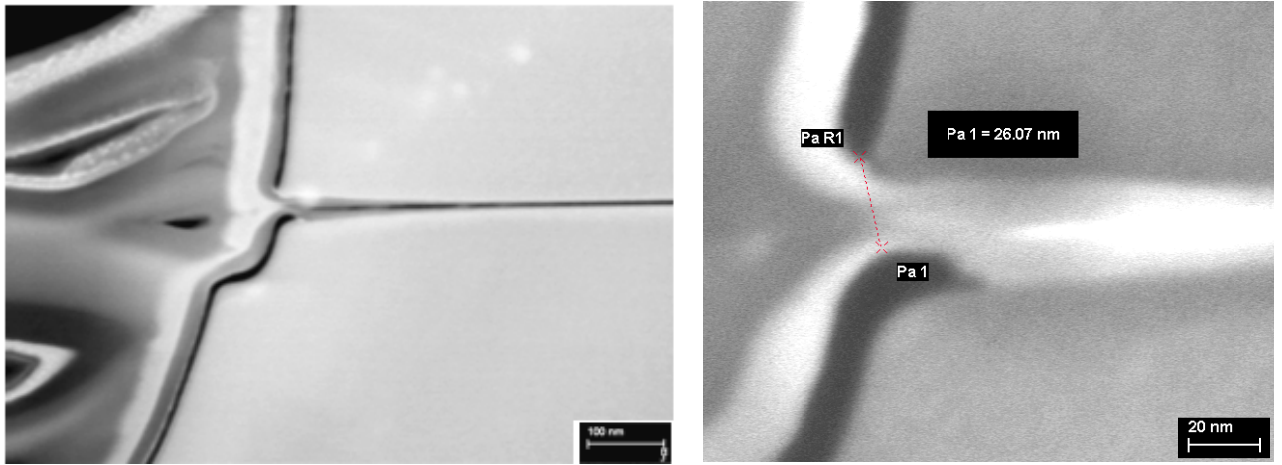
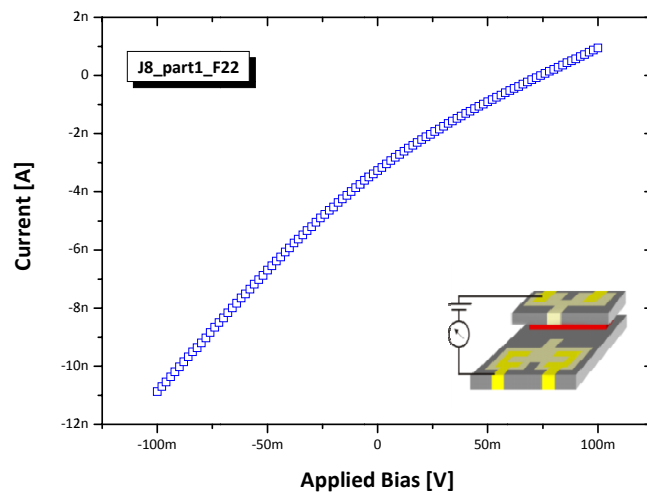


Fig. 3.10 Imágenes TEM. Estas imágenes muestran la geometría de nanogap. En la imagen derecha se muestra el tamaño de nanogap, el cual corresponde con unos 26 nm aproximadamente.

3.2.2 Caracterización eléctrica

El primer paso dentro de caracterización eléctrica en nuestros dispositivos se realiza a temperatura ambiente, en la estación de puntas, para poder así seleccionar los electrodos que funcionan correctamente y de esta manera proceder al cableado de nuestras muestras con el chip porteador. Se espera obtener un comportamiento aislante entre los electrodos superiores e inferiores, mientras que entre los propios electrodos esperamos un buen contacto. A continuación se muestran tres características de corriente voltaje, medidas a temperatura ambiente en nuestros nanogaps.



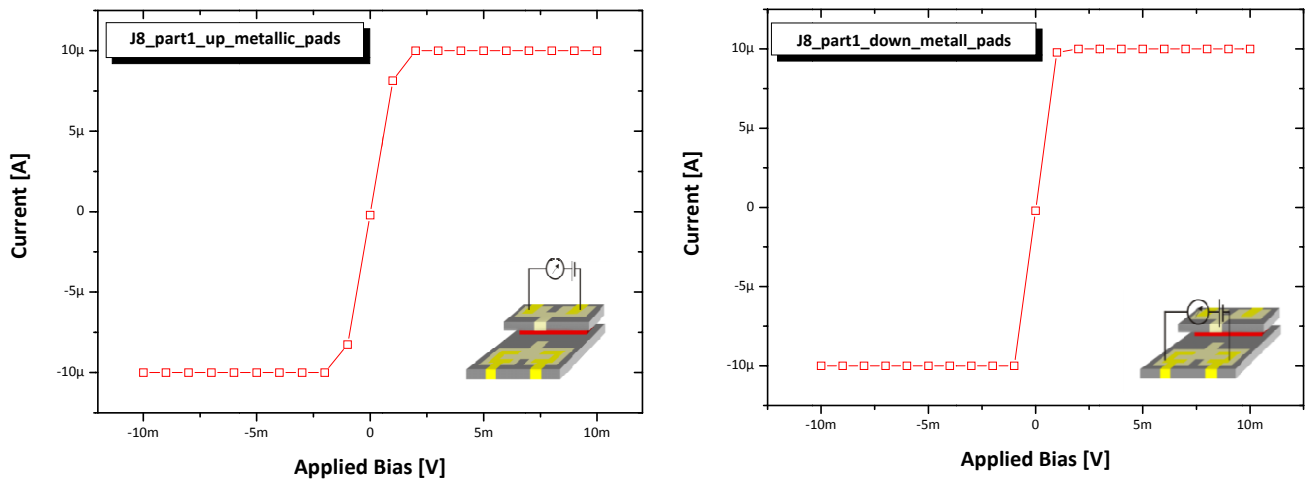


Figure 3.11 Test de funcionamiento de los electrodos a temperatura ambiente. En la gráfica superior se observa un comportamiento típico de corriente voltaje correspondiente a nuestro nanogap medido a temperatura ambiente, en este caso atribuimos una resistencia de $17\text{M}\Omega$. En la gráfica inferior se muestran curvas típicas medidas entre los electrodos de un mismo nanogap, mostrando generalmente resistencias no mayores de unos pocos $\text{k}\Omega$.

Después de seleccionar los mejores nanogaps, realizamos el proceso de cableado y colocamos la muestra en el chip porteador, mejorando de esta manera el manejo mecánico. Una vez que la muestra está conectada al chip, se puede montar el tubo para medidas a baja temperatura (LHe) y llevar a cabo medidas de referencia como la que sigue a continuación.

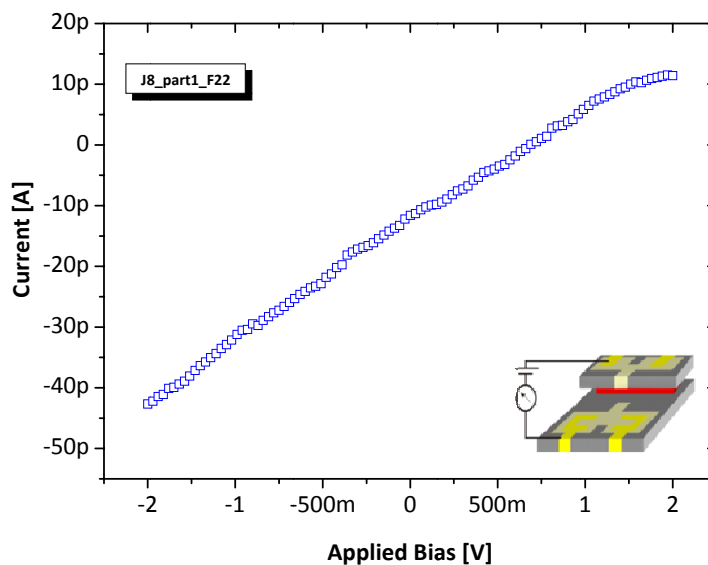


Figure 3.12 Test de funcionamiento de los electrodos a temperatura de Helio líquido. En la gráfica superior se observa un comportamiento típico de corriente voltaje correspondiente a nuestro nanogap medido a temperatura de Helio líquido, en este caso atribuimos una resistencia de $52\text{G}\Omega$.

A temperatura de helio líquido también se miden los electrodos, y se obtiene una respuesta de voltaje corriente idéntica que la medida a temperatura ambiente.

Capítulo 4: Posicionamiento de partículas metálicas

4.1 Conceptos teóricos clave

4.1.1 Self Assembled Monolayer

Self-assembled monolayers (SAMs) se definen como ordenaciones moleculares las cuales se forman espontáneamente mediante la absorción de un surfactante con una afinidad específica de su headgroup a un determinado sustrato.

Estas monocapas crean un sistema conveniente, flexible y simple, de tal manera que las propiedades interfaciales de metales, metal óxidos y semiconductores se pueden modificar.

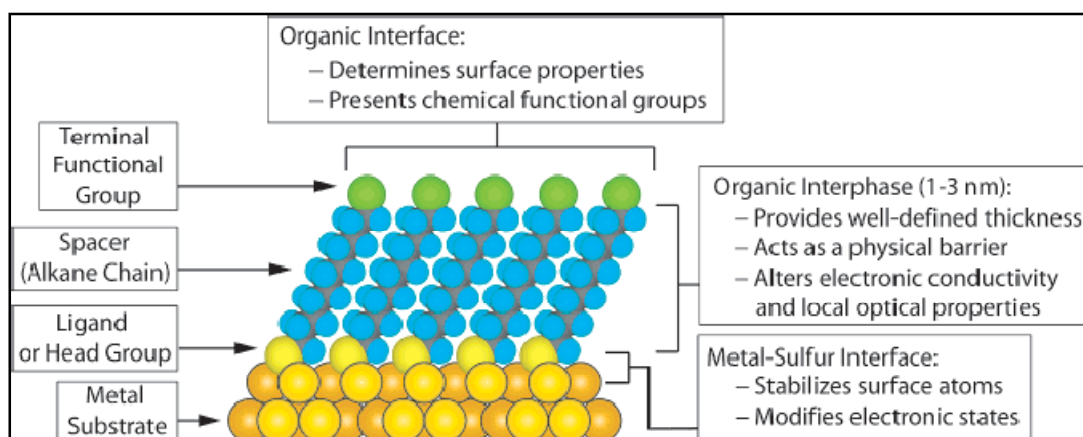


Fig. 4.1 Diagrama esquemático de una capa ideal, cristalina de alcanethiolados en una superficie de oro con textura 111.

4.1.2 Fuerzas que intervienen en el posicionamiento de nanopartículas metálicas

Las principales fuerzas que toman parte a la hora del posicionamiento de nanopartículas son:

- Momento dipolar eléctrico
- Electroforesis
- Repulsion electrostática
- Difusión
- Efecto de dielectroforesis (DEP)

En la siguiente figura se han representado de una manera esquemática las regiones de influencia de las distintas fuerzas que intervienen a la hora del posicionamiento en los nanogaps de nanopartículas metálicas.

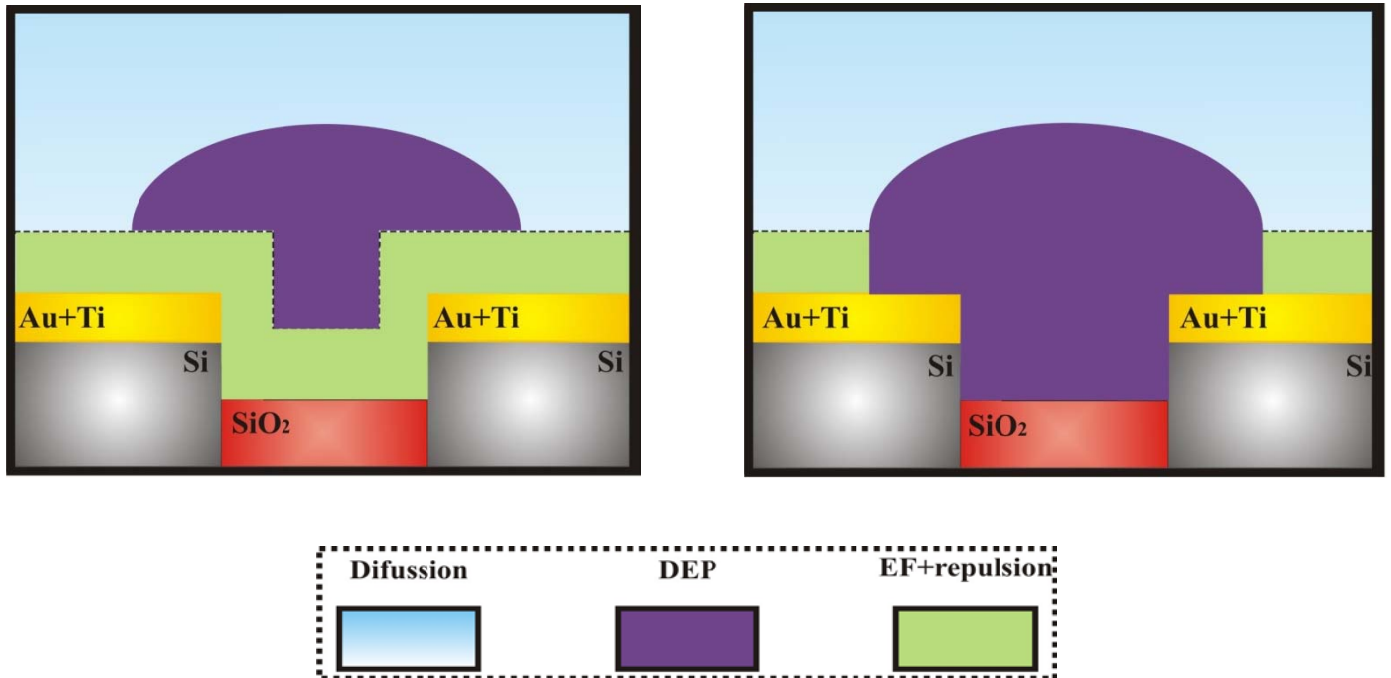


Fig 4.2 Regiones de fuerzas implicadas en el posicionamiento de nanopartículas. En el esquema de la izquierda observamos como la fuerza DEP no puede superar a las fuerzas de difusión o la fuerza electrostática, ya que el voltaje no es lo suficientemente alto. Si conseguimos sobrepasar el umbral para el cual la fuerza dielectroforética vece las fuerzas de repulsión y electroforéticas, tendremos una región dentro del nanogap en la cual la DEP será dominante y de esta manera se llevará a cabo el proceso de posicionamiento de nanopartículas metálicas.

4.2 Sistema de dos uniones: Sistema Au/MCH/coloide/MCH/Au

4.2.1 Preparación de Self Assembled Monolayer

El primer paso para crear nuestro sistema una vez los nanogaps están fabricados es realizar un proceso de self assembled monolayer.

Los dos tipos de moléculas que se utilizaron en los experimentos son:

A) Mercaheptahexanol (MCH)

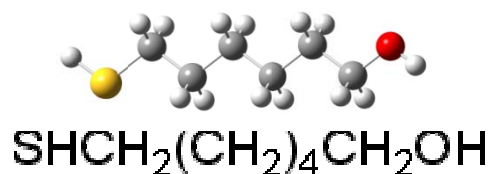


Fig 4.3 Esquema y fórmula química de la molécula MCH

Los principales datos químicos de la molécula MCH son:

- **Formula molecular:** 6-Mercapto-1-hexano (MCH)
- **Densidad** = 0.981 g/mL at 25 °C (lit.)
- **Head group:** SH
- **Espaciador** :CH₂(CH₂)₄CH₂

B) Oligophenylenevinylene (OPV)

El otro tipo de moléculas que fueron usadas durante los experimentos de SAM son concretamente OPV₃ y OPV₇.

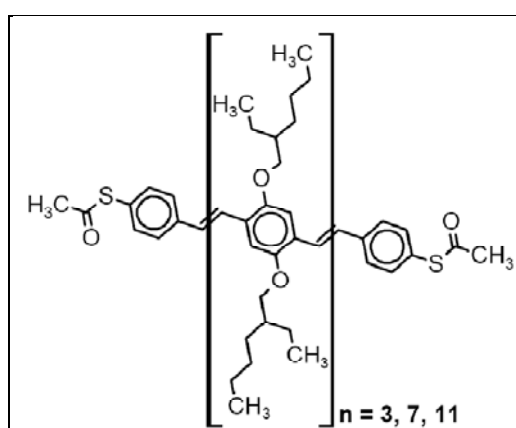


Fig 4.4 Esquema de molécula OPV. La letra *n* nos informa sobre el número de PV monómeros que forman la parte intermedia de la molécula, determinando de esta forma la longitud total de la misma. Para *n*=3 la longitud molecular es ≈3.3 nm, para *n*=7 ≈5.9 nm y para *n*=11 ≈8.5 nm.

4.2.2 Experimentos para el posicionamiento de nanopartículas de oro

a) Experimentos de decoración con coloides de Au.

El primer grupo de experimentos se denominan de decoración ya que no se aplica ninguna fuerza externa para lograr el posicionamiento de nanopartículas de oro. Dentro de este grupo encontramos dos tipos de experimentos:

- (1) Método de Receding Meniscus
- (2) Método de difusión

b) Experimentos de trapping eléctrico

El segundo grupo de experimentos se denominan de trapping eléctrico ya que se aplica una fuerza externa para lograr el posicionamiento de nanopartículas de oro.

Capítulo 5: Medidas de transporte en un sistema de dos uniones

5.1 Fenómenos de Coulomb blockade y Coulomb blockade staircase

Cuando dos barreras de tunneling aparecen en un sistema, dos son los fenómenos que se pueden observar dependiendo de la relación entre resistencias y capacitancias de las dos uniones. Este parámetro de relación nos da información acerca de cada unión de tunneling, las cuales pueden tener valores idénticos o diferentes de resistencias y/o capacitancias.

1st) Caso: Comportamiento de **Coulomb blockade**, el cual implica una reducción de corriente alrededor de un valor cero de voltaje cero. Este efecto es dominante y aparece cuando dos barreras de tunneling tienen el mismo valor de parámetro ratio ($R_1C_1=R_2C_2$).

2nd) Caso: Comportamiento de **Coulomb staircase**: Si existe una fuerte asimetría en el parámetro ratio, esto es que el producto de los parámetros asociados a las uniones difiere bastante ($R_2C_2 \gg R_1C_1$), se espera un efecto de Coulomb staircase con escalones pronunciados.

El siguiente circuito muestra un esquema eléctrico de nuestro experimento, en el cual cada barrera de tunneling se modela como una resistencia y una capacitancia en paralelo.

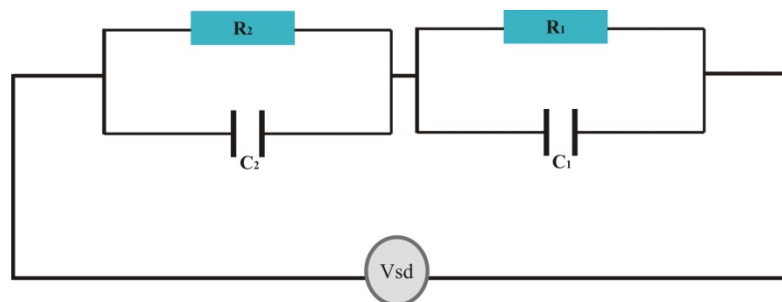


Fig 5.1 Esquema equivalente de nuestro experimento. Cada barrera de tunneling se modela como una resistencia y una capacitancia en paralelo.

5.1.1 Coulomb blockade

En esta sección se presentan los resultados obtenidos tras la realización de un trapping en los cuales se observa el efecto de Coulomb blockade.

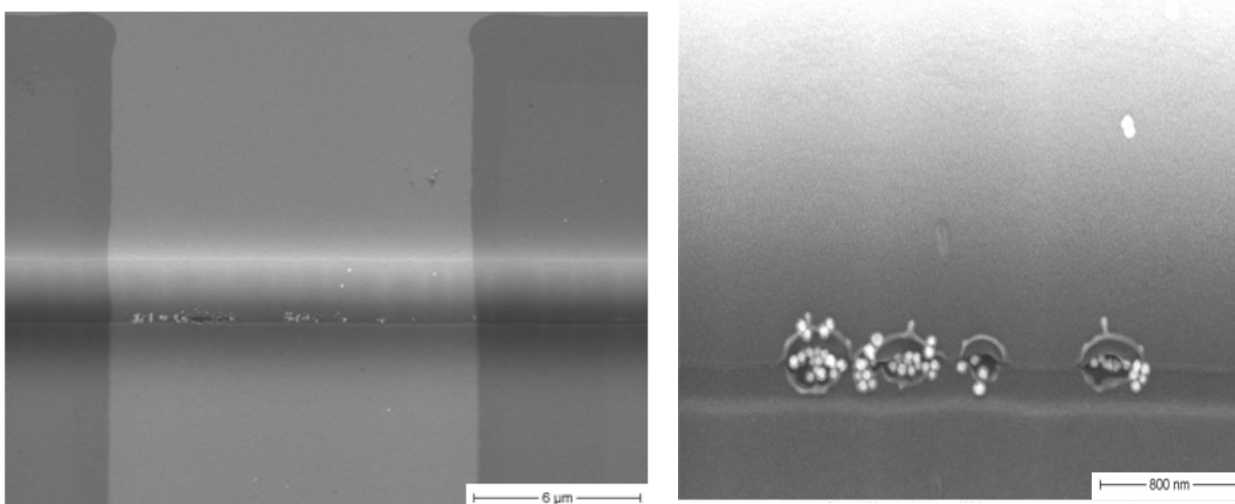


Fig. 5.2 Imágenes SEM de un caso de soft trapping. Los parámetros para llevar a cabo un trapping eléctrico de una manera suave son los siguientes: amplitud de voltaje 4V, frecuencia: 85 KHz, tiempo de trapping: 180sec, Rs: 1 kΩ, Rp: 2 kΩ, SAM: MCH and partículas de oro: 60nm (diámetro).

En la siguiente figura se presenta el comportamiento eléctrico de nuestro nanogap, antes y después del experimento de trapping eléctrico. Es visible el cambio eléctrico en la resistencia de nuestro dispositivo. La resistencia inicial medida en nuestro nanogap tenía un valor de 52.5 GΩ.

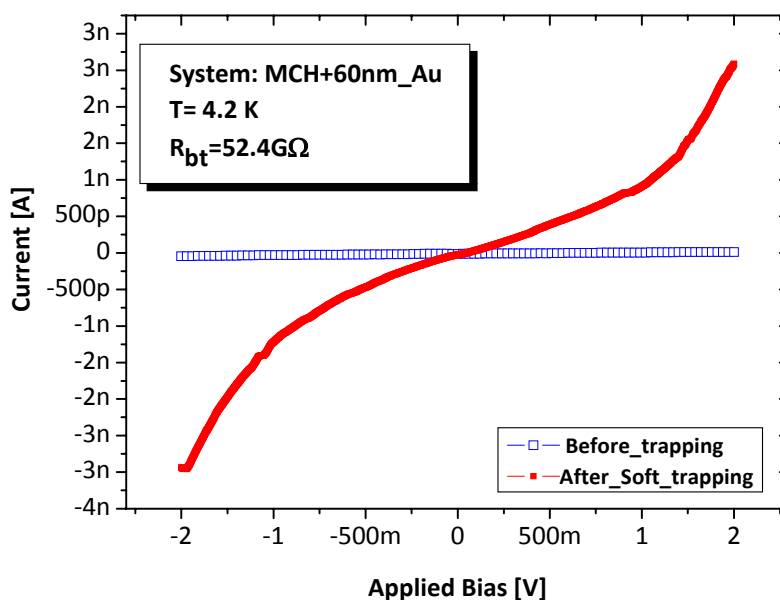


Fig. 5.3 Característica I-V del efecto Coulomb blockade. Observamos una reducción de corriente alrededor de un valor cero de voltaje cero. Este efecto es dominante y aparece cuando dos barreras de tunneling tienen el mismo valor de parámetro ratio ($R_1C_1=R_2C_2$).

5.1.2 Coulomb blockade staircase

En esta sección se presentan los resultados obtenidos tras la realización de un trapping suave (soft) en los cuales se observa el llamado efecto de Coulomb blockade staircase.

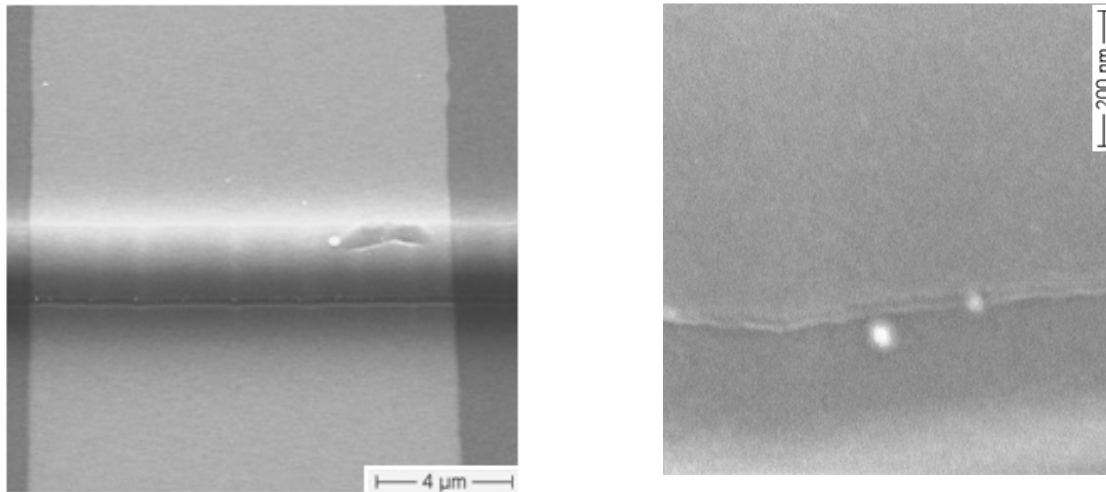


Fig. 5.4 Imágenes SEM de un caso de soft trapping Los parámetros para llevar a cabo un trapping eléctrico de una manera suave (soft) son los siguientes: amplitud de voltaje 4V, frecuencia: 85 KHz, tiempo de trapping: 180sec, R_s : 1 k Ω , R_p : 2 k Ω , SAM: MCH y partículas de oro: 30nm (diámetro). En la parte derecha se observa una ampliación de la imagen SEM de la izquierda, donde se puede distinguir la nanopartícula fuera y dentro del nanogap.

En la siguiente figura se presenta el comportamiento eléctrico de nuestro nanogap, antes y después de un experimento de trapping eléctrico. Es visible el cambio eléctrico en la resistencia de nuestro dispositivo. La resistencia inicial medida en nuestro nanogap era de 26 G Ω .

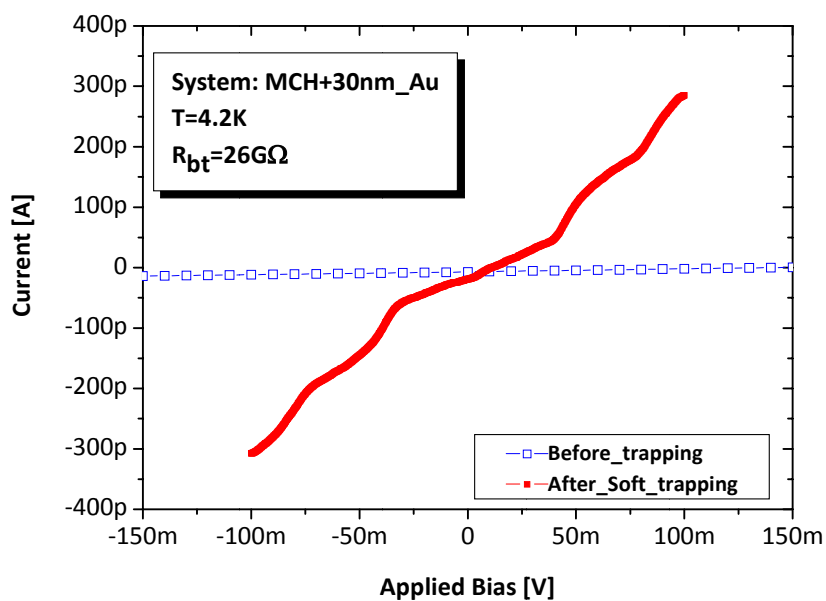


Fig. 5.5 Característica I-V del efecto Coulomb blockade staircase. Si existe una fuerte asimetría en el parámetro ratio, esto es que el producto de los parámetros asociados a las uniones difiere bastante ($R_2C_2 \gg R_1C_1$), se espera observar un efecto de Coulomb staircase con escalones pronunciados.

Si comparamos nuestros datos experimentales con una simulación realizada con un software específico, somos capaces de distinguir los distintos picos de conducción y las distintas zonas dentro de la Coulomb blockade staircase, y de esta manera podemos obtener los parámetros de nuestro sistema de dos uniones.

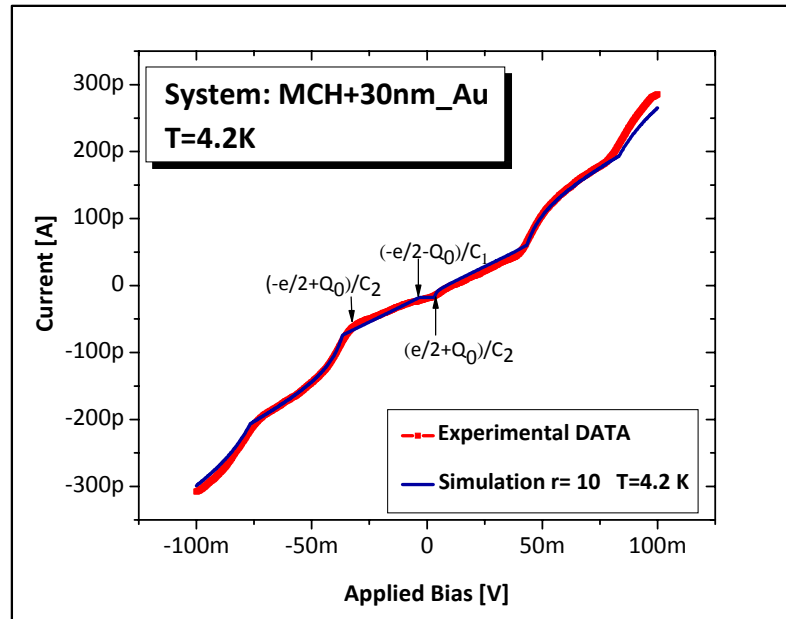


Fig. 5.6 Característica I-V del efecto Coulomb blockade staircase (datos experimentales-simulación). En esta figura comparamos el comportamiento no lineal I-V obtenido en los experimentos con una simulación realizada con un software específico. Los picos y zonas de conducción que se detectan en la escalera, nos dan información necesaria acerca de los parámetros que definen nuestro sistema de dos uniones.

Los umbrales de tensión donde podemos observar saltos discretos de corriente vienen dados por:

$$V_{thd} \leq \frac{+Q_0 - \frac{e}{2}}{C_2} \quad \text{and} \quad V_{thu} \geq \frac{+Q_0 + \frac{e}{2}}{C_2}$$

De esta manera y extrayendo los valores de voltaje de nuestros datos experimentales, obtenemos:

$$\frac{+Q_0 + \frac{e}{2}}{C_2} = 3\text{mV} \quad \text{y} \quad \frac{+Q_0 - \frac{e}{2}}{C_2} = -33\text{mV}$$

si restamos el umbral de voltaje superior del umbral de voltaje inferior obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} \bullet \quad \frac{e}{C_2} &= 36mV \\ \bullet \quad \frac{2Q_0}{C_2} &= -30mV \end{aligned} \right\} \quad C_2=4.45 \text{ aF y para } Q_0= -0.4166e$$

Y el valor de la capacitancia C_1 viene dada por:

$$V_{\text{thdL}} = \frac{-\frac{e}{2} - Q_0}{C_1} = -3mV \text{ y por lo tanto } C_1 \text{ es igual a } C_1 = 4.45 \text{ aF}$$

Los valores de la resistencia R_2 se extraen de la pendiente del plateau cuando n_0 es constante, y esta pendiente viene dada por: $\frac{C_1}{R_2 C_\Sigma}$.

En nuestro caso al ser las dos capacitancias iguales $C_1=C_2$ la pendiente es igual a $\frac{1}{2R_2}$ y de esta forma los valores calculados para las resistencias son:

$$R_2 = 300 \text{ M}\Omega \text{ y sumiendo } R_2 \gg R_1 \text{ y } r = 10, \text{ entonces } R_1 = 30 \text{ M}\Omega.$$

5.2 Conclusión

Una vez fabricados los nanoelectrodos, y gracias a los experimentos llevados a cabo a lo largo del proyecto se consigue la formación un sistema de dos uniones Au/MCH/coloide/MCH/Au. Dos han sido los efectos observables dependiendo de los valores de los parámetros que modelan las uniones de tunneling: Por un lado el efecto de Coulomb blockade el cual es dominante cuando $R_1 C_1 = R_2 C_2$. Y por otro lado el efecto de Coulomb blockade staircase el cual domina si existe una asimetría fuerte en el parámetro ratio, esto es: $R_2 C_2 \gg R_1 C_1$.