

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Солдатов Евгений Сергеевич

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ
ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ
МОЛЕКУЛ И МАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной
физики

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2020

Оглавление

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. КОРРЕЛИРОВАННОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ	
ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДАХ МАЛОЙ ЕМКОСТИ.....	29
§1.1. “Ортодоксальная” теория одноэлектроники.....	29
§1.2. Одноэлектронный транзистор.....	36
§1.3. Сканирующая туннельная микроскопия.....	43
§1.4. Постановка задачи.....	44
Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ	
ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО	
МАСШТАБА.....	49
§2.1. Кластерные молекулы.....	51
§2.2. Методики формирования и исследования молекулярных наноструктур	58
2.2.1. Сканирующий туннельный микроскоп.....	59
2.2.2. Формирование молекулярных наноструктур.....	61
на твердой подложке.	
2.2.3. Создание мономолекулярных слоев методом Ленгмюра-Блоджетт.....	64
2.2.4. Смешанные ЛБ – монослои.....	68
§2.3. СТМ-исследования топографии смешанных ЛБ-монослоев после перенесения их на подложку.....	71
§2.4. Планарный синтез магнитных наночастиц непосредственно в смешанном ленгмюровском монослое.....	85
§2.5. Синтез наночастиц и наноструктур из благородных металлов.....	93

§2.6. Формирование организованных композитных полимерных пленок с ансамблями кластеров и наночастиц....	97
Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ.....	103
§3.1. Методика измерений электронных характеристик.....	103
§3.2. Одноэлектронные эффекты в молекулярных системах...	108
3.2.1. Роль лигандной оболочки кластера при реализации двухпереходных молекулярных туннельных систем....	109
3.2.2. Транспорт электронов в системах на основе молекулярных кластеров.....	112
§3.3. Одноэлектронный транзистор.....	116
3.3.1. Изготовление управляющего электрода.....	116
3.3.2. Строение и характеристики мономолекулярного одноэлектронного транзистора....	120
3.3.3. Влияние параметров молекул на характеристики мономолекулярного одноэлектронного транзистора....	130
§3.4. Собственная ёмкость объектов атомарно-молекулярного масштаба.....	138
3.4.1. Собственная ёмкость проводника в классической электростатике.....	138
3.4.2. Собственная электрическая емкость изолированного нанообъекта	140
3.4.3. Собственная ёмкость изолированных атомов...	146
3.4.4. Собственная ёмкость изолированных молекул...	155
3.4.5. Зависимость эффективной ёмкости молекул от их структурных характеристик.....	158

3.4.6. Связь электрических свойств атомарно-молекулярных объектов с их химическими свойствами.....	174
§3.5. Физическая модель коррелированного туннелирования электронов в системах с дискретным энергетическим спектром.....	182
§3.6. Компьютерное моделирование характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора.....	191
3.6.1. Параметры моделирования.....	192
3.6.2. Основные результаты моделирования и их анализ..	194
Заключение к Главе 3.....	202
Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ТРАНЗИСТОРОВ.....	206
§4.1. Формирование системы электродов методами прямой литографии.....	207
§4.2. Измерения характеристик зазоров.....	213
§4.3. Электронный транспорт в молекулярных планарных системах на основе кластеров.....	216
4.3.1. Формирование молекулярных одноэлектронных транзисторов.....	216
4.3.2. Измерение автономной ВАХ.....	218
4.3.3. Измерение влияния внешнего электрического поля на туннельный транспорт электронов	220
§4.4. Способы получения предельно узких нанозазоров в планарном металлическом нанопроводе.....	223
4.4.1. Методы реализации предельно узких зазоров путем уменьшения заранее созданного зазора.....	225

4.4.2. Методы реализации предельно узких зазоров путем разрыва тонкой металлической пленки.....	228
§4.5. Формирование тонкопленочной системы планарных металлических электродов транзистора.....	236
§4.6. Использование явления электромиграции для создания нанoeлектродов одноэлектронного мономолекулярного транзистора.....	254
4.6.1. Установка для проведения процесса электромиграции.....	255
4.6.2. Алгоритм проведения процесса электромиграции.....	262
§4.7. Динамика изменений проводимости квантовых проводов и характеристики образующихся зазоров.....	271
4.7.1. Динамика изменений проводимости квантовых проводов.....	271
4.7.2. Электронный транспорт через сформированные нанозазоры.....	277
§4.8. Встраивание туннельного острова в изготовленные нанометровые зазоры.....	285
4.8.1. Метод высушивания раствора.....	288
4.8.2. Метод электротреппинга.....	291
§4.9. Исследование электронного транспорта через полученные наносистемы при $T=77\text{ K}$	296
§4.10. Электрические характеристики одноэлектронных транзисторов в диапазоне температур от 77 до 300 K.....	310
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	322

Список литературы.....	334
Список публикаций автора по теме диссертации.....	334
А. Статьи в журналах WoS, Scopus, RSCI	334
Б. Статьи в сборниках WoS, Scopus, RSCI.....	341
В. Публикации в прочих журналах, трудах конференций и сборниках.....	343
П. Патенты.....	347
Список цитируемой литературы.....	348

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Прогресс в области высоких технологий в сильной степени определяется широким использованием электронных устройств. Эти устройства выполняют ключевые функции в сборе и обработке информации, связи, управлении сложными процессами в производстве, на транспорте, медицине и в других областях. При этом непрерывный рост требований к быстродействию, плотности записи информации и оперативности ее обработки, объему памяти устройств, их компактности, энергоэффективности обусловил устойчивую тенденцию к миниатюризации устройств и их элементов [1.1]. При уменьшении размеров элементов в них неизбежно начинают проявляться квантовые эффекты, связанные с квантово-волновой природой электронов, дискретностью электрического заряда. Некоторые из них, например, коррелированное (одноэлектронное) туннелирование электронов в системах с предельно малой емкостью и, соответственно, размерами, создают основу для создания принципиально новых элементов и устройств с чрезвычайно высокими характеристиками, способных коренным образом ускорить прогресс во многих областях деятельности человека [1.2]. Исследование таких квантовых эффектов и разработка на их основе новых приборов и устройств является одной из наиболее актуальных и приоритетных задач современной физики. При этом, ключевой составляющей любого,

и особенно – квантового, устройства является наноэлемент, реализующий его полезные свойства.

Исследования в данной работе сосредоточены на разработке и создании ключевых для любого одноэлектронного устройства элементов – одноэлектронных транзисторов, обладающих высокими значениями зарядовой энергии, определяющей качество и полезность таких транзисторов, а также на исследовании характеристик этих наноэлементов при высоких для одноэлектроники температурах выше 77 К.

Процесс коррелированного туннелирования электронов в одноэлектронных транзисторах, представляющих собой два последовательно соединенных туннельных перехода с предельно малой емкостью, расположенных вблизи от изолированного электрода управления, весьма чувствителен к окружающему электрическому полю [1.2]. Это обеспечивает возможность создания на основе таких наноэлементов чрезвычайно чувствительных наноэлектронных детекторов электрического заряда и поля, а также регистрации динамики изменения заряда в исследуемых наносистемах на уровне одиночных электронов. При этом, особенностью одноэлектронных систем является монотонное улучшение их качественных параметров и увеличение рабочей температуры вплоть до комнатной при уменьшении размеров вплоть до молекулярного и даже атомного уровня [1.3]. Поэтому задача разработки и создания на твердой подложке стабильных наноструктур из одиночных малых молекул или наночастиц для формирования на их основе молекулярных одноэлектронных транзисторов, один из путей решения которой разработан и описан в данной работе, является чрезвычайно

актуальной, особенно учитывая малую изученность молекулярных электронных наноэлементов на основе именно одиночных молекул, необходимых для создания транзистора.

Использование одноэлектронных транзисторов в электронных устройствах позволяет создавать электрометры с чувствительностью сразу на несколько порядков выше, чем у лучших традиционных электрометров, реализовать новый принцип кодирования информации одиночными электронами в устройствах вычислительной техники и создавать устройства квантовой информатики с ничтожно малым энергопотреблением [1.3]. Это, в совокупности с миниатюрностью элементов вплоть до атомного уровня, создает предпосылки для чрезвычайно высокой степени интеграции элементов в одноэлектронных схемах и создания устройств, сопоставимых по возможностям с человеческим головным мозгом [1.4]. При этом, реализация в полной мере всех этих уникальных возможностей в широкой практике возможна лишь при молекулярных размерах транзистора (менее 3 нм), когда он способен работать при комнатной температуре. Разработка и создание таких одноэлектронных транзисторов были и остаются одними из самых актуальных задач в этой области с самого ее зарождения в конце 80–х годов. Но тогда практически все усилия, сконцентрированные на совершенствовании нанолитографических операций, оказались безуспешными, и лишь использование в данной работе малых молекул [1.5] для формирования транзисторов позволило создать прототип молекулярного одноэлектронного транзистора и впервые продемонстрировать его работу при комнатной температуре. Это дало мощный толчок разработкам в области атомно-молекулярной одноэлектроники и

происходящей в настоящее время существенной активизации исследований в этой области в крупнейших исследовательских центрах.

Ярко выраженный квантовый характер одноэлектронных элементов атомарно-молекулярного масштаба диктует необходимость адекватного, учитывающего квантовую специфику таких наноэлементов, теоретического описания процессов в них, режимов работы, параметров и характеристик таких элементов. Это необходимо как для их создания, так и для корректного анализа работы. Для молекулярных одноэлектронных элементов, в отличие от обычных тонкопленочных одноэлектронных элементов, эта проблема пока далека от полного решения. Разработанная в данной работе теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных элементах с учетом дискретности их энергетического спектра и, впервые, скорости энергетической релаксации электронов показала медленность релаксации и неравновесный характер туннельного транспорта электронов в молекулярных одноэлектронных транзисторах в отличие от традиционных металлических с предельно быстрой релаксацией электронов. Кроме этого, специфика молекулярных и атомных одноэлектронных элементов потребовала уточнения определения ключевого для одноэлектроники параметра – электрической емкости молекул и атомов, устранившего противоречивость традиционного подхода к его использованию для описания столь малых квантовых объектов и показавшего непосредственную связь собственной емкости таких объектов с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Полученная формула для

расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и атомов, позволяющая использовать при практическом проектировании и разработке одноэлектронных молекулярно-атомных элементов и систем весь богатый инструментарий традиционной схемотехники без привлечения громоздких квантовых расчетов, существенно упрощает и ускоряет процессы реализации в широкой практике уникальных свойств одноэлектронных систем.

Наиболее ценными для практики являются планарные наноэлементы электроники, обеспечивающие широкое поле применений в решении актуальных проблем как в экспериментальной физике, так и в технике, в смежных областях науки – химии, биологии, медицине. Разработка оригинальных методик изготовления планарных одноэлектронных транзисторов в данной работе позволила добиться изготовления таких транзисторов с высокой зарядовой энергией (до 300 мэВ) и, соответственно, рабочей температурой до 300 К включительно при высоком выходе годных образцов. Такие параметры, являющиеся лучшими из достигнутых к настоящему времени для планарных одноэлектронных элементов, открыли широкое окно новых возможностей для реального проектирования и изготовления устройств, необходимых для решения актуальнейших проблем в различных областях: простого/доступного и быстрого секвенирования ДНК - в биологии и медицине, создания квантовых клеточных автоматов и квантовых компьютеров – в квантовой информатике, создания квантового эталона единицы электрического тока – в квантовой метрологии.

Объектами исследования являются туннельные наносистемы с предельно малой емкостью на основе одиночных молекул и малых наночастиц.

Предметом исследования являются процессы создания таких наноструктур, а также ход и характеристики туннельного транспорта электронов через них при разных условиях эксперимента.

Целью данной диссертационной работы является исследование процессов формирования стабильных наноструктур на основе одиночных молекул/наночастиц, разработка и создание на их основе одноэлектронных транзисторов с высокой зарядовой энергией и, соответственно, рабочей температурой, а также исследование электронного транспорта в таких транзисторах при высоких (более 77 К) температурах. Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие **основные задачи**:

- Создан инструментарий и разработаны методики изготовления на твердой подложке стабильных и устойчивых наноструктур из одиночных малых (1-3 нм) молекул или наночастиц;
- Изучены условия, механизмы и закономерности формирования таких наносистем, а также их строение, структурные характеристики и зависимость этих характеристик от условий формирования.
- Разработаны теоретические модели формирования таких наносистем и проведено сравнение их результатов с экспериментальными данными.
- Разработаны методики экспериментального исследования электронного транспорта через одиночные молекулы или наночастицы, исследованы характеристики электронного

транспорта через такие системы и влияние на них специфики молекулярного строения систем.

- Разработаны методы создания с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) прототипов одноэлектронных транзисторов на основе одиночных квантовых точек (молекулы, наночастицы) малого (1-3 нм) размера и способы исследования характеристик электронного транспорта через такие системы при температурах 4,2 К, 77 К и 300 К.
- Исследованы при температуре в диапазоне 4,2÷300 К характеристики коррелированного туннелирования электронов в созданных прототипах одноэлектронных молекулярных транзисторов и зависимость этих характеристик от параметров транзисторов, строения и состава молекул.
- Разработаны методики определения и расчета электрической ёмкости объектов атомарно-молекулярного масштаба с учетом квантовых особенностей таких объектов и определены значения этого параметра для исследованных объектов.
- Разработана теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных наноэлектронных системах, методы компьютерного моделирования электронного транспорта в них, проведен теоретический анализ процессов одноэлектронного туннелирования в таких системах и сравнение его результатов с полученными экспериментальными данными.
- Разработана технология изготовления планарных тонкопленочных наноэлектродов с необходимыми для формирования молекулярных одноэлектронных транзисторов

характерными размерами, исследованы параметры таких систем электродов и определена пригодность таких систем для изготовления одноэлектронных транзисторов.

- Разработана и реализована методика адресного встраивания одиночных малых (2-4 нм) наночастиц золота между туннельными электродами транзистора, завершая таким образом процесс изготовления планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов.
- Разработаны методики экспериментального исследования в температурном диапазоне 77÷300 К электронного транспорта в изготовленных планарных одноэлектронных транзисторах на основе малых наночастиц золота и исследованы в этом температурном диапазоне характеристики коррелированного туннелирования электронов в таких транзисторах.

Научная новизна и достоверность

Изученные молекулярные одноэлектронные элементы реализованы и исследованы при комнатной температуре впервые. Научные выводы обоснованы согласием экспериментальных результатов с теоретическими моделями, а также с результатами экспериментов, опубликованными другими авторами. При этом были получены следующие новые результаты:

1. Предложен, разработан и впервые реализован способ формирования на твердой подложке смешанных ленгмюровских мономолекулярных слоев с контролируемой поверхностной плотностью жестко фиксированных на подложке неамфифильных молекул, обеспечивающих возможность неразрушающего воспроизводимого исследования в СТМ

структурных и электрических характеристик наносистем на основе таких одиночных молекул.

2. Предложен и впервые реализован метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из перспективных для высокотемпературной одноэлектроники одиночных наночастиц золота с диаметром $1\div 3$ нм путем проведения прямо в монослое химических реакций восстановления металла, обнаружена самоорганизация таких наночастиц в 1-мерные цепочки. Показан коррелированный характер электронного транспорта через двухпереходные туннельные системы на основе таких одиночных наночастиц при комнатной температуре.
3. Предложен и реализован оригинальный метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных 0-мерных, 1-мерных и 2-мерных наноструктур из малых ($3\div 5$ нм) магнитных наночастиц путем проведения прямо в монослое разложения пентакарбонила железа и дикобальтоктакарбонила под действием ультрафиолетового излучения с последующей агрегацией продуктов.
4. Обнаружен и теоретически объяснен анизотропный рост формирующихся магнитных наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле, что позволяет контролируемо получать магнитные частицы нужных для формирования наноэлементов размеров и формы.
5. Обнаружен эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных ленгмюровских пленках с образованием двумерных квази-

кристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.

6. Впервые экспериментально продемонстрирована принципиальная для одноэлектроники важность наличия лигандной оболочки у наночастицы или молекулы для реализации одноэлектронного режима туннелирования и корреляция размера кулоновской блокады туннелирования электронов с размером молекулы/ наночастицы, а также возможность целенаправленного изменения структуры и характеристик уже готовой наносистемы непосредственно на подложке.
7. Впервые разработан, создан и исследован прототип молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной (300 K) температуре, в котором в созданной с помощью СТМ двухпереходной туннельной системе сформирована наносистема, обеспечившая управление туннельным током одноэлектронного транзистора на основе одиночной молекулы, экспериментально продемонстрировано такое управление при комнатной температуре и при этой же температуре показана типичная для одноэлектронных транзисторов зарядовая чувствительность $\sim 10^{-3} e/\sqrt{\text{Hz}}$.
8. Предложенная теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных системах с учетом эффектов релаксации электронов в молекуле/квантовой точке позволила впервые доказать медленность релаксации электронов в таких системах по сравнению с темпом туннелирования, в

отличие от традиционных одноэлектронных металлических систем, и обеспечить согласие экспериментальных и теоретических данных, полученных для молекулярных транзисторов.

9. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно и тесно связана с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Получена формула для расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и атомов.
10. Методика воспроизводимого формирования при комнатной температуре ключевого элемента молекулярных одноэлектронных транзисторов - нанозазоров между электродами транзистора с шириной менее 4 нм, сопротивлением утечки более 300 Гом при высоком (90÷95 %) выходе годных образцов. Это в итоге обеспечило достижение высокой зарядовой энергии и рабочей температуры транзисторов.
11. Впервые обнаружена и изучена при комнатной температуре квантовая динамика изменений проводимости квантовых проводов из атомов золота в процессе разрыва ковалентных связей атомов из-за релаксации механических напряжений в пленке и, в итоге, разрушения квантовых проводов с образованием нанозазоров шириной менее 4 нм.

12. Разработана и реализована методика адресного встраивания одиночных малых ($2 \div 4$ нм) наночастиц золота в сформированный нанозазор между туннельными электродами транзистора, обеспечившая формирование высокотемпературных молекулярных одноэлектронных транзисторов.
13. Впервые изготовлены и исследованы при температурах $77 \div 300$ К планарные одноэлектронные транзисторы с величиной зарядовой энергии до $150 \div 200$ мэВ, в которых коррелированный туннельный транспорт электронов реализуется при температурах до 300 К включительно.

Практическая и научная ценность

1. Демонстрация прототипа первого молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной температуре, доказала реальность создания таких элементов наноэлектроники с параметрами, на порядок превосходящими параметры традиционных одноэлектронных систем, а также необходимость и перспективность активных разработок именно в этом направлении. Это позволяет достичь при создании на их основе устройств сенсорики и квантовой информатики практически предельных характеристик таких устройств, а также реализовать все уникальные преимущества одноэлектронных систем в устройствах, работающих в приемлемых для широкого применения условиях при комнатной температуре.
2. В активно ведущихся сейчас работах по созданию устройств сверхчувствительной электрометрии, квантовой метрологии, ячеек памяти ЭВМ на основе тонкопленочных одноэлектронных

транзисторов использование полученных результатов позволит значительно улучшить предельно достижимые параметры таких одноэлектронных устройств, существенно расширить круг их возможных применений и, за счет высоких значений зарядовой энергии и комнатной рабочей температуры, продемонстрированных в изготовленных планарных молекулярных одноэлектронных транзисторах, открыть возможности их использования в широкой практике для построения и исследования новых чувствительных сенсоров, устройств квантовой метрологии. В частности, такие молекулярные наноэлементы могут стать сенсорной основой секвенаторов ДНК нового поколения, отличающихся от действующих сейчас существенно большей оперативностью и меньшей сложностью/громоздкостью процесса.

3. Использование разработанных планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов с высокими значениями зарядовой энергии для создания на их основе одноэлектронных квантовых клеточных автоматов и нейронных сетей нового поколения с высокими значениями разветвленности, быстродействия и энергоэффективности, необходимых для построения систем искусственного интеллекта, приближающихся по своим параметрам (совокупности плотности, связанности элементов, их быстродействия и энергопотребления) к человеческому мозгу, будет способствовать значительному прогрессу в этих перспективных направлениях развития квантовой информатики. Полученные результаты существенно облегчают условия практической реализации этих устройств и

открывают возможность их конкретного проектирования и изготовления.

4. Разработанные методики изготовления систем электродов планарных одноэлектронных транзисторов являются надежной основой для создания одноэлектронных транзисторов с фундаментально предельными параметрами и характеристиками – атомных одноэлектронных транзисторов на базе одноатомных зарядовых центров внутри молекулы. Такие работы уже начаты в настоящее время.
5. Использование разработанных методик для создания на их основе гибридного одноэлектронного транзистора, являющегося, по сути, разновидностью созданных в данной работе одноэлектронных транзисторов, позволит создать наноэлемент с параметрами, необходимыми для изготовления действующего квантового стандарта единицы тока. Это даст возможность создать квантовый эталон единицы тока и замкнуть, наконец, квантовый метрологический треугольник: напряжение (эффект Джозефсона) – ток (одноэлектроника) – сопротивление (квантовый эффект Холла).
6. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба и полученная формула для расчета ее величины позволяет проводить расчеты параметров квантовых наноэлементов при проектировании и анализе работы практических одноэлектронных устройств использованием хорошо разработанного аппарата классической электронной схемотехники без громоздкого рассмотрения и учета

специфических квантовых свойств таких объектов. Это существенно облегчает широкую практическую реализацию одноэлектронных атомно-молекулярных устройств.

7. Разработанный метод контролируемого формирования стабильных планарных наноструктур из малых магнитных наночастиц и обнаруженный анизотропный рост таких наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле позволяет контролируемо получать планарные массивы магнитных частиц с заданными размерами и формой. Это открывает возможность и путь создания перспективных гибридных магнитно-одноэлектронных устройств с расширенными возможностями управления их свойствами.

Методы исследования.

Для создания экспериментальных образцов наноструктур, изучаемых в диссертационной работе, использовались следующие стандартные методы: для нанесения тонких плёнок - термическое вакуумное напыление, магнетронное распыление материалов; для структурирования наносимых плёнок - фото- и электронно-лучевая литография; для переноса рисунка, сформированного в слое резиста, в слой металла - реактивно-ионное травление тонких плёнок и так называемая "взрывная" литография (lift-off); для диагностики полученных структур - световая, атомно-силовая, сканирующая туннельная и сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, а также методика сравнения результатов прецизионных электрических измерений и компьютерного моделирования вольтамперных характеристик полученных наноструктур, для

компьютерного моделирования вольтамперных характеристик одноэлектронных систем – метод Монте-Карло.

При этом, наряду с этими известными методами, для создания образцов с критически необходимыми специфическими параметрами и характеристиками в ходе выполнения этой работы был предложен, разработан и использован ряд новых методов: способ формирования на твердой подложке смешанных ленгмюровских мономолекулярных слоев с контролируемой поверхностной плотностью жестко фиксированных на подложке неамфифильных молекул; метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из перспективных для высокотемпературной одноэлектроники одиночных наночастиц золота с диаметром $1\div 3$ нм путем проведения прямо в ленгмюровском монослое химических реакций восстановления металла; метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных 0-мерных, 1-мерных и 2-мерных наноструктур из малых ($3\div 5$ нм) магнитных наночастиц путем проведения прямо в ленгмюровском монослое разложения прекурсора под действием ультрафиолетового излучения с последующей агрегацией продуктов; метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба. Для воспроизводимого формирования нанозазоров между электродами транзистора с шириной менее 4 нм был разработан и использован существенно усовершенствованный вариант метода электромиграции атомов в металле, а для завершения формирования высокотемпературных молекулярных одноэлектронных транзисторов была разработана и реализована методика адресного встраивания

одиноким малых ($2\div 4$ нм) наночастиц золота в сформированный нанозазор между туннельными электродами транзистора.

Личный вклад автора

Основные результаты, представленные в диссертации, получены непосредственно автором или при его непосредственном участии и руководстве на всех этапах выполнения исследований, включая постановку задачи, проведение экспериментов, обработку и интерпретацию результатов, построение теоретических моделей и подготовку публикаций.

Защищаемые положения

1. Включение неамфифильных молекул, молекулярных кластеров и наночастиц в классические ленгмюровские монослои поверхностно-активных веществ позволяет формировать на твердой подложке смешанные мономолекулярные слои, обеспечивающие возможность воспроизводимого исследования в СТМ характеристик наноструктур на основе одиночных неамфифильных молекул.
2. Обнаруженный эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных ленгмюровских пленках приводит к образованию двумерных квази-кристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.
3. Использование одиночных квантовых точек различной природы (молекулы, молекулярные комплексы и кластеры, наночастицы) с размером менее 2-3 нм обеспечивает создание с помощью СТМ

высокотемпературных одноэлектронных транзисторов и реализации в них коррелированного туннелирования электронов даже при комнатной температуре. При этом такие транзисторы имеют зарядовую энергию до 250 мэВ, рабочую температуру более 300 К и зарядовую чувствительность при комнатной температуре $\sim 10^{-3} e/\sqrt{\text{Hz}}$.

4. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно связана с их химическими свойствами и определяется значениями их потенциала ионизации и сродства к электрону. При этом:

- собственная ёмкость атомов тесно связана со строением их электронных оболочек, а ее величину определяют прежде всего валентные электроны;
- зависимость собственной ёмкости нанообъектов от числа атомов имеет степенной характер с показателем степени, определяемым размерностью нанообъектов, а основным фактором, определяющим собственную ёмкость таких объектов, является их топология;
- зависимость эффективной собственной электрической ёмкости молекул от их формы и размера при достаточно большом количестве атомов качественно подобна классическому случаю.

5. Разработанная теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных системах с учетом дискретности энергетического спектра электронов и эффектов их релаксации в молекуле/квантовой точке позволила впервые показать медленность релаксации электронов в таких системах по сравнению с темпом туннелирования, в отличие от традиционных одноэлектронных тонкопленочных систем.
6. Проводимость нанопроводов, образующихся в результате электромиграции атомов в исходных нанопроводах, имеет квантовую природу. Такие квантовые провода метастабильны и характерное время их разрушения при комнатной температуре с образованием нанозазора шириной $2\div 4$ нм лежит в диапазоне $10\div 10^5$ с.
7. Разработанные методики изготовления нанoeлектродов планарных молекулярных транзисторов обеспечивают воспроизводимое формирование зазоров между электродами с шириной $2\div 4$ нм, сопротивлением утечки ~ 300 Гом при выходе годных образцов $90\div 95$ %. Это, в сочетании с разработанной методикой адресного встраивания в такие нанозазоры одиночных золотых наночастиц диаметром $2\div 4$ нм с эффективностью $\sim 20\%$, обеспечивает изготовление с такой же эффективностью серий ($10\div 15$) высокотемпературных одноэлектронных транзисторов и систем из них.
8. Разработанные методики обеспечивают изготовление планарных одноэлектронных транзисторов с величиной зарядовой энергии до $150 \div 200$ мэВ, в которых коррелированный туннельный

транспорт электронов реализуется при температурах до 300 К включительно.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на международных и российских конференциях, симпозиумах и совещаниях, в том числе на:

1-й Российской конф. по кластерной химии, С.-Петербург, 1994; Int. Symp. “Nanostructures: physics and technology” 1996-1999, 2002, 2003, гг. (С.-Петербург, Россия), European Conf. on Molecular Electronics (ECME) 1996 г., 1997 г.; European Conference Thin Organised Films (ECOF) 1996, 1998, 2002 гг.; международной конференции MESO 1997 г. (Черноголовка, Россия); Int. Conf. on Organized Molecular Films, 1995, 1998, 2000 гг.; 190th Electrochemical Society, San Antonio, Texas, 1995; 3 Int. Conf. on the Appl-sof Diamond Films and Related Mat-s. (ADC-95), Gaithrsburg, USA; Всероссийском Совещании “Зондовая микроскопия”, Нижний Новгород, 1997, 2003; 3-rd International workshop “Fullerens and atomic clusters” 1997 St. Petersburg; Eleventh Annual Vacuum Microelectronics Conference (IVMC’98); 9-th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitride and Silicon Carbide, 1998, Crete, Greece; международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ

и научные основы нанотехнологии”, 1998 г., С.Петербург; Research Society Symposium “Advanced Hard and Soft Magnetic materials”, 2000 г.; 9-th Int. Conf. on Organized Molecular Films, 2000, Potsdam, Germany, Всероссийском семинаре “Наночастицы и нанохимия”, 2000 г., Черноголовка; XVI Int. Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 2001 г., Bratislava, Slovakia; 3-й Междунар. конф. “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии”, 2001, С-Петербург, Россия; Int. Conf. “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology”, St. Petersburg, Russia, 2002; 7-th Int. Conference on nanometer-scale science and technology; 21st European Conference on surface science, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, June 24-28, 2002; 3rd Int. Conf. on Physics of Low-Dimensional Structures, Chernogolovka, Russia, 2001; Materials Research Society Symposium, 2001, USA, Nano and Giga Challenges in Microelectronics (NGCM), 2002, 2004; 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan; Int. Conf. on Atomically Contr. Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN), 2003, 2005; Int. Conf. “Nano-8”, 2004, Venice (Italy); International Conference “Micro- and nanoelectronics” (ICMNE), 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, Moscow-Zvenigorod, Russia; Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism (ICSM), 2010, 2014, Antalya (Turkey), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), 2014 Moscow, Russia, Int. Conf. “Microwave & Telecommunication Technology” (Crimico’), Sevastopol, Russia, 2014-2018, 5 Int. Scientific Conf. STRANN, St. Petersburg, Russia, 2016, а также на ряде других конференций, симпозиумов, школ и на семинарах в МГУ.

Публикации

Основные результаты проведенных исследований опубликованы в 84 печатных работах, включая 49 статей в реферируемых журналах и сборниках, включенных в базы данных Web of Science, Scopus, RSCI, 8 патентов, а также 27 публикаций в прочих журналах, трудах конференций и сборниках. Список основных публикаций по теме диссертационной работы приведен в начале списка литературы на странице 334.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она содержит 363 страницы текста, включая 80 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 227 наименований.

Глава 1

КОРРЕЛИРОВАННОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДАХ МАЛОЙ ЕМКОСТИ.

Явление коррелированного туннелирования электронов (одноэлектроника) состоит в упорядочивании туннельного транспорта электронов через переходы предельно малой емкости. В данной главе, имеющей обзорный характер, приводится краткое описание эффекта коррелированного туннелирования электронов, его основных свойств и характеристик, а также перспектив его применений. Кроме этого, сделан краткий обзор проблем, связанных с его эффективным использованием, и возможных путей решения этих проблем, а также результатов исследований этого эффекта в традиционных тонкопленочных одноэлектронных наноструктурах.

§1.1. “Ортодоксальная” теория одноэлектроники.

Впервые на возможность объяснения уменьшения проводимости тонких гранулированных пленок влиянием дискретной природы электрического заряда указал в 1951 году Гортер [1.6]. Затем подобные эффекты наблюдались неоднократно в схожих структурах экспериментально [1.7-1.9], однако первая количественная теория одноэлектронных эффектов для системы с двумя контактами, в которой проявляется кулоновское взаимодействие в центральном электроде, была разработана Куликом и Шехтером [1.10] в 1975 году. В самостоятельное направление в физике твердотельных наноэлектронных систем одноэлектроника формируется после разработки Д.В. Авериним, А.Б. Зориним и К.К. Лихаревым теории

коррелированного туннелирования электронов, за которой закрепилось название “ортодоксальная” теория одноэлектроники [1.11-1.13].

Ключевым в этой области является эффект кулоновской блокады туннелирования электронов [1.2]. Суть его состоит в том, что в электрической цепи с туннельным переходом малой емкости C (рис. 1.1a)

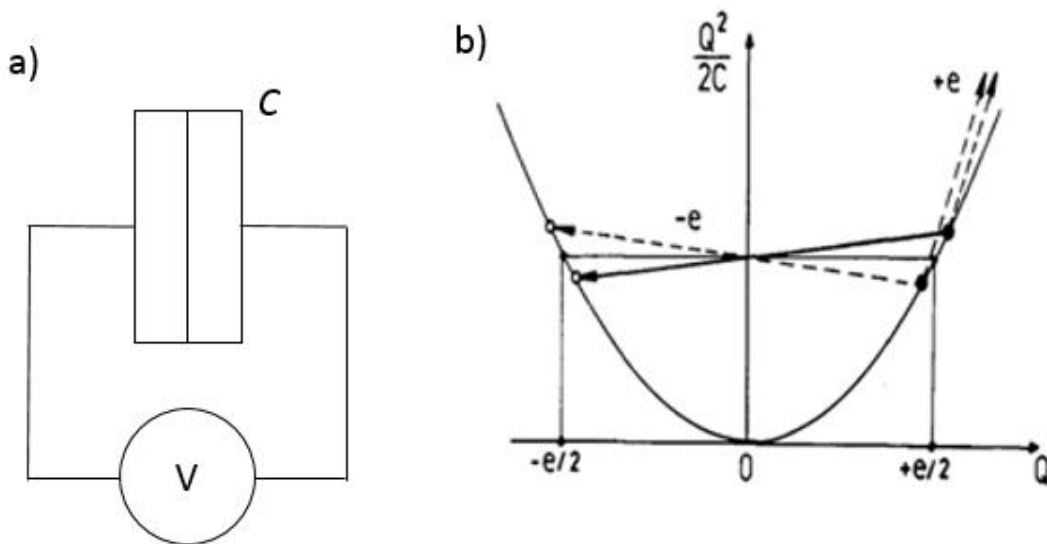


Рисунок 1.1. а)- туннельный переход с ёмкостью C , подключённый к источнику напряжения V ; б) - зависимость электростатической энергии туннельного перехода от заряда на нем (пунктирная прямая соответствует запрещенному процессу (туннелирования не происходит), сплошная – реальному).

изменение разности потенциалов на нем при туннелировании одного электрона, имеющее величину e/C ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, C - емкость перехода), при малой емкости перехода может быть значительным, что создает дополнительный барьер для

туннелирования следующего электрона, приводя к подавлению (блокаде) туннельного тока через переход при малых напряжениях смещения. Объясняется это тем, что когда значение заряда на туннельном переходе $Q < |e/2|$ (e – значение заряда электрона), туннелирование электрона, как можно видеть из зависимости электростатической энергии перехода от величины заряда на переходе (рис. 1.1б), невозможно, так как туннельный акт неизбежно приводил бы к увеличению электростатической энергии перехода (пунктирная линия на рис. 1.1б), такой процесс запрещен и, следовательно, туннельный ток в этом случае через переход не течет. Подобный эффект происходит из-за кулоновского взаимодействия электронов с другими зарядами в проводнике и называется он кулоновской блокадой туннелирования [1.10-1.12].

Если заряд Q на переходе непрерывно изменяется, например, под действием какого-либо источника, подключенного к нему (рис. 1.1а, $dQ/dt = I(t)$), то система будет находиться в режиме кулоновской блокады при значениях напряжения источника $|V_{ист}| < e/2C$, а при $|V_{ист}| > e/2C$, ($|Q| > e/2$) на переходе будут происходить колебания заряда Q с частотой $f = \bar{I} / e$ ($\bar{I}$ – средний ток через переход) и амплитудой, равной e (заряд электрона), а также напряжения $V = Q/C$ [1.12]. При этом туннелирование электронов в таком одиночном туннельном переходе коррелировано во времени и такой транспорт называется коррелированным туннелированием электронов.

Вольтамперная характеристика (ВАХ) такого перехода схематично выглядит так, как показано на рис. 1.2, с характерными для режима коррелированного туннелирования электронов особенностями:

участком кулоновской блокады в начале координат и смещением на величину $\frac{e}{2C}$ асимптот положительной и отрицательной ветвей ВАХ с наклоном R_T (R_T – туннельное сопротивление перехода, C – полная емкость всей системы, связанной с переходом, включая его электроды) [1.12].

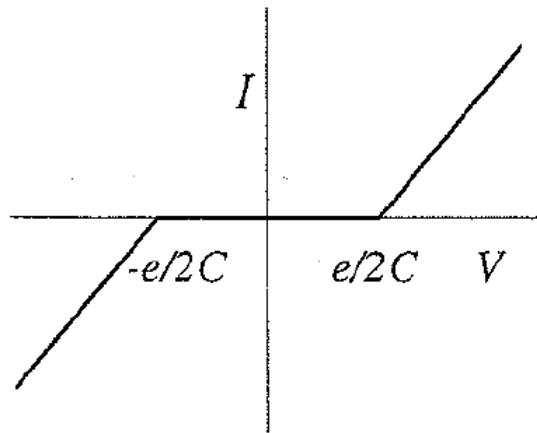


Рисунок 1.2. ВАХ одноэлектронного туннельного перехода при малых напряжениях.

Электростатическая энергия такой системы равна [1.12]:

$$E = Q^2 / 2C, Q = Q_0 + ne \ (e > 0) \quad (1.1)$$

$$Q_0 = C (w_2 - w_1) / e, \quad (1.2)$$

где n – число электронов, прошедших через переход, Q_0 – константа, определяемая разностью работ выхода электродов w_i , C – полная емкость всей системы, связанной с переходом, включая его электроды. В результате туннелирования одного электрона заряд на обкладках туннельного перехода изменяется на e и изменение электростатической энергии туннельного перехода, связанное с таким актом

туннелирования, имеет минимально возможную для данной системы величину $e^2/2C$, которую естественно принять за характерный масштаб изменения зарядовой энергии рассматриваемой туннельной системы.

Приведенное выше описание эффекта и его характеристик справедливо лишь при полном отсутствии флуктуаций в системе, как классических (температура $T=0$), так и квантовых. В реальных же условиях для наблюдения эффекта кулоновской блокады туннелирования электронов и коррелированности отдельных туннельных событий после ее преодоления необходимо одновременное выполнение нескольких условий [1.12-1.13].

1. При увеличении рабочей температуры из-за роста спектральной плотности флуктуаций напряжения создаются условия для разрушения режима одноэлектронных колебаний из-за флуктуационного превышения энергией наиболее «энергичных» электронов величины туннельного барьера и их туннелирования при $|V| < V_c = e/2C$. Для того, чтобы влиянием таких событий на общий ход процесса можно было пренебречь, необходимо, чтобы тепловые флуктуации в системе были малы по сравнению с характерной зарядовой энергией перехода:

$$e^2 / 2C \gg kT, \quad (1.3)$$

k - постоянная Больцмана, T – рабочая температура, C – полная емкость всей системы, связанной с переходом.

Как было показано в [1.14-1.15], режим одноэлектронных колебаний полностью разрушается (т.е. особенности на ВАХ сглаживаются полностью) при температуре $T \approx 0.2 \frac{e^2}{2Ck_B}$. Выполнение условия (1.3) обеспечивает малость влияния хаотических переходов

электронов через туннельный барьер на общий электронный транспорт в системе под влиянием тепловых флуктуаций и, соответственно, малость изменения вида ВАХ (рис. 1.2) из-за этого.

2. Квантовые флуктуации с энергией $h/R_t C$ в туннельном переходе также должны быть малы по сравнению с характерной зарядовой энергией перехода $e^2/2C$, что приводит к условию, накладываемому на туннельную проводимость переходов:

$$R_t \gg R_Q, \\ R_Q = h / e^2 \sim 25 \text{ kОм.} \quad (1.4)$$

где R_t - туннельное сопротивление перехода, h - постоянная Планка, а константа R_Q носит название квантового сопротивления.

Выполнение этого условия обеспечивает, как и требует теория [1.11-1.12], туннельный характер тока через барьер перехода и слабое влияние квантового шума, проявляющегося в флуктуационных перескоках электронов через переход даже при нулевой температуре, когда полностью отсутствует тепловой шум.

Кроме этих условий, необходимо также обеспечить достаточно низкий темп туннелирования электронов сразу после снятия блокады, т.е. протекание лишь очень слабого тока:

$$|I| < e/\tau; \tau = R_t C. \quad (1.5)$$

Это также является необходимым условием для реализации именно коррелированного режима транспорта электронов¹.

¹ При увеличении тока через туннельный переход туннелирование одного электрона вносит все меньший вклад в полный ток, что приводит к уменьшению относительной амплитуды одноэлектронных колебаний и уменьшению степени коррелированности туннельных событий. При токе $|I| \gg \frac{e}{\tau}$ ($\tau = RC$) отдельные электроны туннелируют независимо и регулярные одноэлектронные колебания

Таким образом, наблюдение эффекта кулоновской блокады и режима коррелированного туннелирования одиночных электронов возможно лишь при выполнении условий малости как тепловых, так и квантовых флуктуаций заряда на переходе при протекании через него небольших токов (1.3 - 1.5). При выполнении этих условий электроны будут локализованы на объекте и, соответственно, его заряд будет однозначно определен [1.2]. За системами с туннельными переходами малых размеров, удовлетворяющих условиям (1.3 - 1.5) и в которых наблюдается эффекты корреляции туннельных событий в переходах, закрепилось название «одноэлектронные системы», а зарядовые эффекты, происходящие в них, называют одноэлектронными эффектами [1.3].

При этом, выполнение условий (1.3 - 1.5), особенно условия (1.3), представляет собой одну из основных трудностей экспериментальной реализации таких одноэлектронных систем из-за большой емкости системы электродов, посредством которых туннельные переходы включаются в измерительную систему и которая входит в полную емкость системы. В реальном эксперименте, чтобы условие (1.3) выполнялось при температуре даже 1 К, полная емкость должна быть порядка 10^{-16} Ф. Емкость подводящих электродов всегда существенно превосходит это значение, для одиночных переходов эта «паразитная» емкость делает практически невозможным выполнение условия (1.3)

полностью разрушаются, переходя в обычный дробовой шум [1.11-1.13], а ВАХ перехода при этом выходит на линейную асимптотику с наклоном R , смещенную по напряжению на величину $\frac{e}{2C}$ относительно нуля напряжения. (рис. 1.2).

без использования специфической системы подводящих электродов измерительной цепи.

Основной идеей для формирования такой системы, устраняющей влияние «паразитной» емкости подводящих проводов, является последовательное соединение нескольких туннельных переходов предельно малой емкости, позволяющее выделить в исследуемой системе часть ее, обладающую предельно малой собственной емкостью и хорошо туннельно изолированную от остальной измерительной цепи [1.16, 1.17]. Использование этой идеи показало путь и обеспечило возможность создания целого ряда устройств на основе явления кулоновской блокады, в которых возможно управление отдельными электронами [1.18, 1.3].

§1.2. Одноэлектронный транзистор.

В простейшем случае, такую систему можно реализовать, соединив два малых туннельных перехода последовательно. Тогда центральный электрод, соединяющий переходы, окажется изолированным от внешней цепи до положения острова, размеры

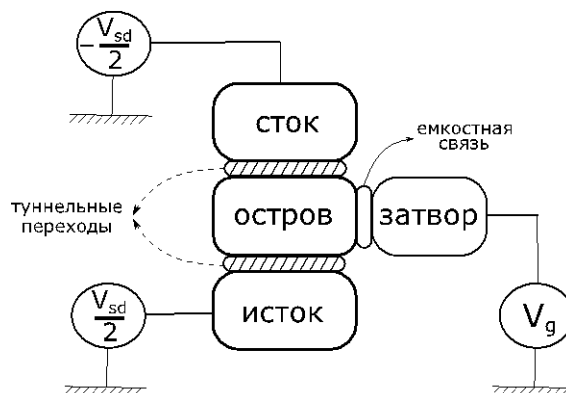


Рисунок 1.3. Схема расположения элементов одноэлектронного транзистора.

которого (и, соответственно, емкость, которая оказывается «отсеченной» от огромных, по меркам одноэлектронных эффектов, емкостей внешней цепи) можно, уменьшая его размеры (в принципе, вплоть до атомарных), сделать очень малой и, в итоге, удовлетворить условию (1.3). Если связать этот остров емкостным образом (без возможности любого транспорта электронов (в том числе и туннелирования)) с третьим электродом - затвором, мы получим базовый элемент одноэлектроники, строение которого схематично показано на (рис. 1.3).

Устройство и принцип работы такого элемента детально описано в работе [1.2]. По схематическому строению такой наноэлектронный элемент похож на полупроводниковый полевой транзистор с изолированным затвором, состоящий из электродов истока, стока и затвора. По аналогии, подобные наносистемы получили название одноэлектронных транзисторов (в англоязычной литературе – single-electron transistor (SET)) [1.2, 1.3].

В приведенной на рис. 1.3 системе, как показано в работах [1.11-1.13], при выполнении условий (1.3 - 1.5) для каждого перехода и для всей системы в целом, также, как и в одиночном переходе, может наблюдаться кулоновская блокада туннелирования и реализоваться режим коррелированного туннелирования электронов. При этом изменение потенциала затвора изменяет также и потенциал острова, индуцируя на нем заряд $\Delta Q_0 = Q_e$ и изменяя полный заряд центрального электрода Q_0 , ($Q_0 \rightarrow Q_0 + \Delta Q_0$). Новым по сравнению с одиночным переходом и чрезвычайно важным свойством такой двухпереходной системы является сильная зависимость основных параметров (прежде всего - величины кулоновской блокады) и характеристик электронного

транспорта через систему (прежде всего - вольтамперной характеристики (ВАХ)) от полного заряда центрального электрода Q_0 , причем эта зависимость оказывается периодической с периодом e [1.2]. Заряд Q_0 с помощью затвора можно полевым образом изменять непрерывно, т.к. величина индуцированного затвором заряда на острове Q_e может принимать любые значения, необязательно кратные заряду электрона. На рис.1.4. показано семейство вольтамперных характеристик одноэлектронного транзистора, рассчитанные для разных значений полного заряда центрального электрода Q_0 [1.2].

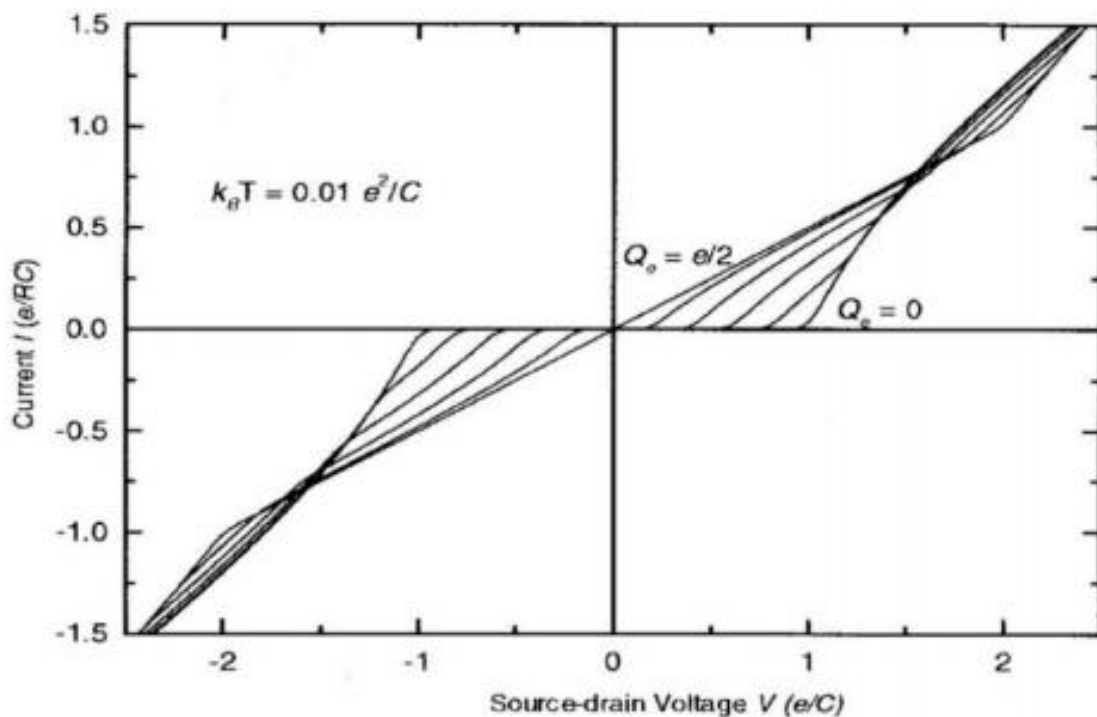


Рисунок 1.4. Семейство вольтамперных характеристик SET при различных напряжениях на затворе и, соответственно, индуцированных/наведенных зарядах на острове [1.2].

ВАХ одноэлектронного транзистора, также, как и ВАХ одиночного перехода (рис 1.2), имеют в начале координат

горизонтальный участок, соответствующий кулоновской блокаде туннелирования в системе. При этом его величина у одноэлектронного транзистора - вдвое больше, чем у одиночного перехода, и равна $V_C = e/C$. Характеристики, приведенные на рис. 1.4, рассчитаны для конечной температуры $T \neq 0$, удовлетворяющей условию наблюдаемости одноэлектронных эффектов (1.3) и сравнительной малости тепловых флуктуаций (в частности, для $kT = 0,01 \text{ e}^2/C$), но, вместе с этим, позволяющей качественно показать влияние тепловых флуктуаций на вид ВАХ и отличие его от вида ВАХ при $T = 0$ (рис 1.2): граница участка кулоновской блокады становится размытой и строго горизонтальный участок ВАХ уменьшается.

Малое изменение Q_0 (меньше половины заряда электрона e) путем добавления индуцированного заряда Q_e существенно меняет условия для туннелирования электронов в обоих переходах, что вызывает при достижении величиной Q_e значения $e/2$ уменьшение кулоновской блокады туннелирования одноэлектронного транзистора до нуля. При дальнейшем изменении Q_0 происходит увеличение участка кулоновской блокады и, когда изменение заряда $\Delta Q_0 = Q_e$ достигает величины e , ВАХ системы возвращается к исходному виду. Зависимость тока $\bar{I}_t$ от управляющего напряжения V_g на затворе, определяющего величину Q_e , при фиксированном значении транспортного (туннельного) напряжения «сток-исток» V_t называется характеристикой управления одноэлектронного транзистора.

Таким образом, зависимость кулоновской блокады (а также и всей ВАХ вблизи начала координат) от полного заряда на центральном электроде системы из двух переходов (рис. 1.3), и, соответственно, характеристика управления одноэлектронного транзистора оказывается

периодической с периодом, равным элементарному заряду e : $I(Q+e) = I(Q)$ [1.2]. Изменение заряда Q_0 на величину меньше одного заряда электрона позволяет эффективно управлять постоянным током через такую систему, что создает основу для построения управляемого элемента наноэлектроники на ее базе, а также объясняет происхождение ее названия - одноэлектронный транзистор.

Кроме этого, в работах [1.11-1.13, 1.2] было показано, что в таких системах из двух последовательно соединенных переходов возможна строгая пространственная корреляция актов туннелирования в различных переходах: туннелирование электрона через один из них увеличивает потенциал острова, а следовательно и вероятность туннелирования через другой переход, приводя к «выталкиванию» через него электрона с острова. На ВАХ такой системы, как видно на рис. 1.4, при $V > V_C$ формируются ступеньки, а ВАХ в целом представляет собой “кулоновскую лестницу” [1.2]. Особенно сильно такая пространственная корреляция и, соответственно, “кулоновская лестница”, выражена, когда велико различие параметров (R и C) двух переходов, особенно – их туннельных сопротивлений и, соответственно, времен туннелирования через них; период следования ступенек при этом равен $\Delta V = \frac{e}{\min\{C_1, C_2\}}$ [1.13].

Итак, одноэлектронный транзистор обладает следующими характерными особенностями:

- полным подавлением туннельного тока при напряжениях меньше порогового напряжения V_c - “кулоновской блокадой” туннелирования электронов;

- смещением асимптот ВАХ (offset) на величину $V_{off} = \frac{e}{C_{\Sigma}}$,
- периодической зависимостью туннельного тока через транзистор от заряда острова Q_0 с периодом один элементарный заряд e и определяемой этим возможностью эффективного управления током с помощью затвора;
- наличием осцилляций (ступенек) на ВАХ (“кулоновская лестница”) с периодом $\Delta V = \frac{e}{\min\{C_1, C_2\}}$, которые особенно заметны при большой разнице туннельных сопротивлений переходов транзистора.

Экспериментально впервые транзисторный одноэлектронный эффект был продемонстрирован в тонкопленочных наноструктурах [1.19, 1.20] в 1987 г. вскоре после появления теории [1.11-1.13]. В дальнейшем экспериментальные исследования одноэлектронных систем, для изготовления которых требовалось достижение предельных характеристик электронной нанолитографии [1.3], показали хорошее согласие экспериментальных результатов с развитыми ранее моделями [1.21] и позволили создать ряд одноэлектронных устройств, обладающих уникальными свойствами и характеристиками [1.3, 1.21]. На их основе был создан абсолютный термометр для измерения низких температур [1.22], квантовый стандарт тока с относительной точностью до 10^{-9} [1.23]. Путем измерения зарядового шума одноэлектронных наноэлементов и получения чрезвычайно низких его значений (лишь немного выше квантового предела $\delta Q \sim 10^{-6} e/\sqrt{\text{Гц}}$ [1.24, 1.25]), был показан их высокий потенциал для использования при создании

сенсоров электрического заряда [1.26], что было подтверждено в ряде уникальных экспериментов (см. например, [1.21,1.27]).

Однако, в целом, применения тонкопленочных одноэлектронных устройств, созданных с помощью нанолитографии, ограничены областью уникальных и экзотических физических экспериментов. Существенным недостатком таких систем в тонкопленочном исполнении является то, что достижимые минимальные размеры таких систем не опускаются, как правило, ниже 50 нанометров и их рабочая температура, соответственно, не превышает 0.1 К [1.3]. Это обусловлено тем, что несмотря на то, разрешающая способность нанолитографических систем непрерывно растет (в настоящее время планарные размеры нанозадач достигли уровня 10-15 нм [1.1, 1.28]), использование даже самых современных достижений нанолитографии позволяет реализовать наблюдение эффекта кулоновской блокады и коррелированного туннелирования одиночных электронов лишь при суб-гелиевых температурах (ниже 4 К). При этом, оценивая по формуле (1.3) характерные значения емкостей и размеров туннельных переходов, необходимых для нормальной работы одноэлектронных устройств при комнатной температуре ($T=300$ К), получаем для емкости $C \sim 10^{-18} \div 10^{-19}$ Ф, и, соответственно, размеры порядка нанометра. Сравнение этих цифр с предельными возможностями литографии ($\sim 20 \div 30$ нм) показало практическую невозможность воспроизводимого создания только литографическими методами одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной температуре. Однако, сравнивая эти цифры с характерными размерами молекул и молекулярных кластеров ($1 \div 5$ нм (например, 1.5 нм для кластеров Pt-5 [1.5])) и учитывая появление одновременно с созданием

первых одноэлектронных транзисторов прибора, обеспечивающего возможность индивидуальных исследований свойств и характеристик туннельных наносистем атомарно-молекулярных размеров - сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [1.29], можно сделать вывод, что формирование такого высокотемпературного одноэлектронного транзистора возможно принципиально отличным от литографии методом, используя для этого СТМ и одиночную молекулу в качестве острова одноэлектронного транзистора.

§1.3. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп - первый прибор из образовавшегося к настоящему времени обширного семейства сканирующих зондовых микроскопов - был построен в 1982 году Биннингом и Рёрером [1.29]. Основным сенсорным элементом этого устройства, определяющий его уникальную разрешающую способность, является предельно острая (в идеальном исполнении – атомарно острая) игла, закрепленная на пьезоэлектрическом держателе. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа основан на регистрации с помощью управляемой компьютером измерительной системы туннельного тока между этой иглой и исследуемым образцом при создании между ними разности потенциалов [1.29-1.32]. Острие иглы фиксируется на небольшом, обеспечивающем электронам возможность туннелирования (т.е. порядка нескольких ангстрем) расстоянии от поверхности исследуемого проводящего образца. Закрепление иглы СТМ на пьезоэлектрическом держателе позволяет смещать иглу на предельно малые (порядка нескольких ангстрем) расстояния в соседние точки образца и по происходящему при этом

изменению туннельного тока регистрировать профиль поверхности с атомарным разрешением. При проведении измерений СТМ работает, как правило, в двух основных режимах работы:

- режим постоянного тока: регистрируется изменение положения (как правило – высоты) иглы над поверхностью при поддержании (с помощью системы обратной связи) постоянства туннельного тока;
- режим постоянной высоты: измеряется туннельный ток при поддержании постоянства расстояния (как правило – высоты) от иглы до поверхности.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния до объекта обеспечивает уникальную разрешающую способность СТМ - $0,1 \text{ \AA}$ (по высоте рельефа поверхности – даже выше, $\sim 0,01 \text{ \AA}$) [1.33]. При этом, если иглу зафиксировать над одной точкой поверхности, то СТМ позволяет измерять в этой точке локальные вольтамперные характеристики, зависимость туннельного тока от туннельного расстояния и т.д., т.е. получать широкий спектр информации о локальных электронных свойствах поверхности [1.33, 1.34].

§1.4. Постановка задачи

Таким, образом, приведенный выше анализ основных свойств и характеристик одноэлектронных наноэлементов, показывает, с одной стороны, исключительную перспективность таких элементов для построения на их основе наноэлектронных устройств нового поколения, основанных на совершенно новых принципах действия, и, с другой стороны, неспособность традиционных технологий изготовления электронных элементов обеспечить необходимые

параметры, прежде всего – размеры, одноэлектронных наноэлементов для обеспечения их работоспособности в практически требуемых условиях, и, прежде всего, – при высокой, порядка комнатной, температуре. Поэтому, **целью** данной диссертационной работы является:

разработка и создание базовых наноэлементов инновационных наноэлектронных устройств нового поколения - одноэлектронных транзисторов с высокой зарядовой энергией и, соответственно, рабочей температурой, а также исследование основных характеристик электронного транспорта в таких транзисторах в рабочих условиях - при высоких (более 77 K) температурах.

В то же время, приведенный выше анализ показывает также и возможный путь решения этой проблемы. Этот путь основан на совместном использовании двух инновационных подходов к формированию наноэлектронных элементов: использование в качестве основы наноэлемента одиночных молекул (или малых наночастиц необходимого размера) и использование сканирующего туннельного микроскопа в качестве устройства как для формирования туннельных наносистем на основе таких предельно малых объектов с необходимыми для высокотемпературной одноэлектроники размерами от 5 до 50 ангстрем, так и для изучения их строения (топографии) и электрических характеристик. При этом, т.к. изготовление таких наносистем, как показано выше, возможно лишь на основе одиночных молекул или предельно малых (менее 3 нм) наночастиц, то, для успешной реализации такого подхода и достижения поставленной цели должны быть решены следующие **основные задачи**:

1. Исследование процессов формирования стабильных наноструктур на основе одиночных молекул/наночастиц. В частности, необходимо:

- создать инструментарий и разработать методики изготовления на твердой подложке стабильных и устойчивых наноструктур из одиночных малых (1-3 нм) молекул или наночастиц;
- изучить условия, механизмы и закономерности формирования таких наносистем, а также их строение, структурные характеристики и зависимость этих характеристик от условий формирования;
- разработать теоретические модели формирования таких наносистем и провести сравнение их результатов с экспериментальными данными.

2. Разработка и создание туннельных систем на основе одиночных молекул или наночастиц и исследование электронного транспорта через такие системы. Для реализации этого требуется

- разработать методики экспериментального исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа электронного транспорта через изготовленные из таких наноструктур туннельные системы на основе одиночных молекул/наночастиц, исследовать характеристики электронного транспорта через такие системы и влияние на них специфики молекулярного строения систем;
- разработать методы создания с помощью СТМ прототипов одноэлектронных транзисторов на основе одиночных квантовых точек (молекул, наночастиц) малого (1-3 нм) размера, а также

способы исследования характеристик электронного транспорта через такие системы при температурах 4,2 К, 77 К и 300 К;

- исследовать при температуре в диапазоне 4,2÷300 К характеристики коррелированного туннелирования электронов в созданных одноэлектронных молекулярных транзисторах и зависимость этих характеристик от параметров транзисторов, строения и состава молекул.

3. Построение теоретической модели электронного транспорта в таких специфических молекулярных туннельных системах и компьютерное моделирование туннельного транспорта электронов в них. Для этого нужно:

- разработать методики определения и расчета электрической ёмкости объектов атомарно-молекулярного масштаба с учетом квантовых особенностей таких объектов и определить значения этого параметра для исследованных объектов;

- разработать теоретическую модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных наноэлектронных системах, методов компьютерного моделирования электронного транспорта в них, провести теоретический анализ и компьютерное моделирование процессов одноэлектронного туннелирования в таких системах и сравнение его результатов с полученными экспериментальными данными.

4. Разработка и изготовление планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов, работоспособных при высокой температуре. Для этого требуется:

- разработать технологию изготовления планарных тонкопленочных наноэлектродов с необходимыми для

формирования молекулярных одноэлектронных транзисторов характерными размерами, исследовать параметры таких систем электродов и определить условия применения таких систем для изготовления одноэлектронных транзисторов;

- разработать и реализовать методику адресного встраивания одиночных малых (2-4 нм) наночастиц золота между туннельными электродами транзистора, завершая таким образом процесс изготовления планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов, работоспособных при высокой температуре;

- разработать методики экспериментального исследования электронного транспорта в изготовленных планарных одноэлектронных транзисторах на основе малых наночастиц золота при температурах $77 \div 300$ К и исследовать характеристики коррелированного туннелирования электронов в таких транзисторах в этом температурном диапазоне.

Глава 2

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАСШТАБА

Как было отмечено в предыдущей главе, проведенные сразу после реализации одноэлектронного транзистора экспериментальные исследования одноэлектронных систем, сосредоточенные, в основном, на системах в тонкопленочном исполнении, изготовленных методами нанолитографии, убедительно показали наличие у них ожидаемых от одноэлектронных устройств уникальных свойств и характеристик и, в целом, хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими моделями, в частности - с «ортодоксальной» теорией одноэлектроники [1.11-1.13, 1.2]. Существенным недостатком таких структур является то, что их типичная рабочая температура из-за технологических ограничений снизу на их размеры не превышает 0,1 К даже при их размерах 30-50 нм, близких к предельно возможным для нанолитографии. Оценки характерных значений емкостей и размеров туннельных переходов, необходимых для нормальной работы одноэлектронных устройств при комнатной температуре ($T=300$ К), дают значения емкости $C=10^{-18} \div 10^{-19}$ Ф, и, соответственно, размеры порядка 1 нм. Сравнение этих цифр с предельными возможностями литографии (даже в настоящее время это ~ 15 нм) показывает невозможность воспроизводимого создания только литографическими методами одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной температуре. Однако, сравнение этих цифр с характерными размерами молекул и молекулярных кластеров ($1 \div 5$ нм) приводит к выводу о том,

что такой транзистор можно создать принципиально другим методом создания сверхмалых туннельных переходов, используя сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и одиночную молекулу в качестве острова. Самый простой способ создания на базе одиночной молекулы двухпереходной туннельной системы (ДТС), необходимой для этого, - расположить иглу СТМ над этой молекулой, лежащей на подложке, и тогда, при определенных условиях, в системе туннельных переходов “игла СТМ - молекула” и “молекула - подложка” возможно наблюдение одноэлектронных эффектов при высоких (вплоть до комнатной) температурах. Для реализации этого необходимо, прежде всего, выбрать молекулярные объекты, обладающие необходимыми свойствами для реализации на их основе одноэлектронных устройств, работающих при высоких температурах, а затем разработать воспроизводимую технологию закрепления таких молекулярных объектов с заданной плотностью на твердой подложке и исследовать их свойства.

В этой главе, написанной на основе результатов, полученных в работах автора А2-А4, А8, А9, А11-А14, А16-А19, А21-А23, А25, А27, В12, В1, В2, В4-В12, В16, В17, В23-В25, В27, П1, П4-П8, обоснован выбор молекулярных объектов для формирования острова такого одноэлектронного транзистора, а также описаны методики, использованные как для формирования на твердой подложке молекулярных наноструктур на их основе, необходимых для изготовления одноэлектронного молекулярного транзистора, так и для исследования строения и характеристик таких наноструктур с помощью СТМ.

§2.1. Кластерные молекулы

Согласно стандартной («ортодоксальной») модели одноэлектронных систем наиболее естественным кандидатом на роль острова одноэлектронного транзистора является проводящий (металлический) объект предельно малого размера: наночастица, кластер, квантовая точка. Однако создание таких объектов с размерами в несколько нанометров (для обеспечения высокой рабочей температуры) физическими методами (напыление, литография) воспроизводимым образом практически невозможно (см. Главу 1). В то же время, химическими методами возможен синтез устойчивых объектов с таким строением. Они называются молекулярными кластерами (кластерными молекулами) [1.5]. Именно такие объекты были выбраны в данной работе для реализации высокотемпературных одноэлектронных наноэлементов.

Молекулярными кластерами называют такие соединения металлов или переходных элементов, молекулы которых содержат остов из атомов данного металла или переходного элемента (различают остовы в виде цепей, циклов и полиэдров), окруженный лигандной оболочкой из легких атомов и/или простейших молекул [1.5].

Атомы металла или переходного элемента находятся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл - металл. Остовы кластерных молекул с небольшой нуклеарностью (количеством атомов остова), от 1 до 13, и, соответственно, размерами являются метастабильными соединениями, так как все атомы являются поверхностными и, следовательно, большая часть электронных орбиталей «смотрят наружу» и являются нескомпенсированными.

Самый простой и естественный способ их стабилизации - покрытие поверхности таких частиц лигандами, в качестве которых могут выступать как небольшие летучие молекулы (органические соединения), так и полимеры (органические и неорганические) [1.5].

Химические методы позволяют получать металлические кластеры с размерами от 5 Å до ~ 60 Å и при этом они не накладывают никаких ограничений на природу атомов металла кластерного остова, для любого типа металла подбором потенциальных лигандов могут быть получены любые типы устойчивого кластерного соединения. Такие соединения обладают целым рядом уникальных физических и химических свойств, которые могут существенно отличаться от свойств компактных металлов [1.5]. Все использованные кластеры являются диамагнитными соединениями, легкорастворимыми в неполярных растворителях, таких как, например, хлороформ.

Таким образом, в результате химического синтеза получается стабильная кластерная молекула, состоящая из тяжелого компактного ядра/остова, окруженного лигандной оболочкой из легких атомов и/или простейших молекул (рис. 2.1). Такое строение металл-органических кластеров в виде металлического ядра, окруженного органической лигандной оболочкой обеспечивает стабильность и идентичность структуры как самих кластеров в ходе туннельного транспорта электронов через них, так и параметров туннельных барьеров в соответствующих наносистемах, что является принципиально важным для создания квантовых туннельных устройств.

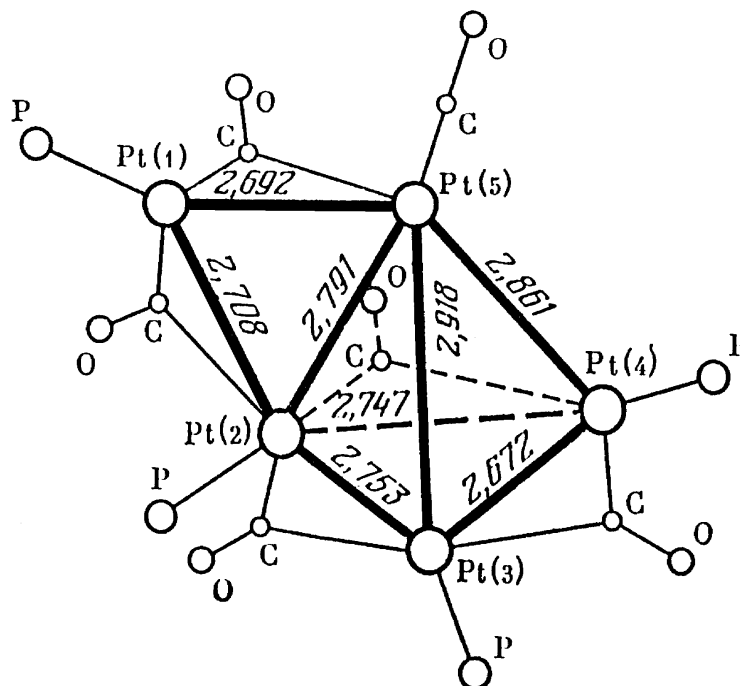


Рисунок 2.1. Пример типичной кластерной молекулы - кластер Pt_5 : $Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$; на рисунке - упрощенная структура молекулы кластера (не показаны группы (C_2H_5)) [1.5].

Отличительная особенность электронного строения кластерных молекул, определяющая их привлекательность для построения одноэлектронных элементов – это наличие густой сети близко расположенных верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО, в англоязычной литературе – НОМО (highest occupied molecule orbital)) и соответствующей им сети нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО, в англоязычной литературе – LUMO (lowest unoccupied molecule orbital)). При этом, и те, и другие, как правило - слабо связывающие, что обуславливает возможность множественных обратимых переходов электронов в кластерах [2.1], из-за чего такие кластерные молекулы часто называют “электронными резервуарами”, а также обеспечивает необходимую для одноэлектроники устойчивость

остова кластерных молекул после добавления или удаления электрона [2.2]. Это позволяет в первом приближении рассматривать кластер, как гранулу металла, окруженную «диэлектрической» оболочкой из непроводящих органических лигандов. Именно такие свойства делают молекулы этих веществ наиболее перспективными для создания на их основе одноэлектронного молекулярного транзистора.

Анализ имеющихся данных о них позволяет выделить общие для всех молекулярных металлических кластеров особенности их электронного строения [1.5]:

1. Энергия ВЗМО/НОМО в кластерной молекуле отождествляется с энергией уровня Ферми (E_F) молекулы. Энергия НВМО/LUMO отождествляется со сродством к электрону.
2. Ширина щели в энергетическом спектре кластерной молекулы (расстояние между ВЗМО и НВМО) уменьшается с увеличением размеров/нуклеарности кластера. Для больших (более 4 нм) кластеров эта величина становится для комнатной температуры сравнимой с kT (k - постоянная Больцмана). При малых размерах кластерной молекулы (размер менее 25 Å, нуклеарность менее 13), и ядро, и лигандная оболочка дают сравнимый вклад во все основные физические и химические свойства молекулы (см., например, кластеры Ni [2.3]).

Это означает, что, если кластерная молекула устойчива, то у нее всегда найдется несколько уровней, на которые можно поместить или снять электрон (по крайней мере – один) без существенного влияния на ее структуру и свойства [1.5], что необходимо для реализации одноэлектронного нанoeлемента на ее основе. Свойства кластерных молекул (химические, электронные), в зависимости от природы

металла, лигандного окружения и строения кластеров, изменяются в широких пределах [1.5]:

1. Стандартные химические методы позволяют очистить кластерные соединения, как любые другие молекулярные соединения, до высокочистого состояния, и в таком веществе все молекулы строго одинаковы как по составу, так и по строению молекул. Это означает, что различие параметров разных экземпляров одноэлектронных элементов за счет неодинаковости их составных частей (т.е. разброс их параметров) должно быть малым при использовании кластерных молекул в качестве острова транзистора.

2. Размеры кластерных молекул с малой нуклеарностью существенно меньше, чем предельно малые размеры элементов, формируемых классической нанолитографией. Это позволяет при использовании кластеров для реализации туннельных наносистем существенно увеличить рабочую температуру одноэлектронных элементов и устройств, а также обеспечить большую плотность расположения (степень интеграции) элементов на схеме.

3. Строение и состав лигандов кластерных молекул обеспечивают хорошую изоляцию ядра/остова кластера, т.е. малую прозрачность/высокое сопротивление туннельных барьеров и малость рабочих токов наноэлементов на их основе, и, соответственно, низкие значения рассеиваемой мощности одного элемента, что, с учетом малых размеров элементов и малости ожидаемого времени их переключения [1.3], позволит создавать наносистемы предельно малых размеров с чрезвычайно высокой плотностью элементов (степенью интеграции) и высоким быстродействием.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что кластерные молекулы - одни из наиболее перспективных кандидатов на роль основы базовых элементов наноструктур молекулярной одноэлектроники – молекулярных одноэлектронных транзисторов. При этом, тот факт, что основные химические и физико-химические свойства кластерных молекул довольно хорошо изучены (см., например, [1.5]), обуславливает возможность создания таких наноструктур с кластерными молекулами на твердотельной подложке как химическими методами, так и физическими (такими, как осаждение молекул из раствора или методика Ленгмюра – Блоджетт (см., например, [2.4])).

Большинство экспериментальных исследований, результаты которых описаны в Главах 2 и 3 данной диссертации, проводились с туннельными системами на основе молекулярных кластеров. При этом, в соответствии с поставленной целью получения высокой рабочей температуры одноэлектронного транзистора, для этих исследований использовались кластеры с малой нуклеарностью (с числом атомов металла от 1 до 23), что обеспечивало малость размеров наносистем и, соответственно, значений их емкости (см. Таблицу 2.1).

Таблица 2.1. Исследованные кластерные молекулы и наночастицы

Химическая формула	Форма, размер	Ссылки
1 $Pt_3(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_4$	Тор, 15x6 Å	[A]
2 $Pt_4(CO)_5[P(C_2H_5)_3]_4$	13x11 Å	[A]
3 $Pt_5(CO)_5[P(C_2H_5)_3]_4$	13x11 Å	[A]
4 $Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$	13x11 Å	[A]
5 $Pt_5(CO)_7(P(C_6H_5)_3)_4$	13x11 Å	[A]
6 $Pt_{17}(CO)_{12}(P(C_2H_5)_3)_8$	20x8 Å	[A]
7 $Pd_3(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_4$	Тор, 15x6 Å	[A]
8 $Pd_{10}(CO)_{12}[P(C_4H_7)_3]_6$	Сфера, 18 Å	[A]
9 $Pd_{23}(CO)_{20}[P(C_2H_5)_3]_8$	25x25 Å	[A]
10 $(C_5H_5)_4Fe_4S_4$	Сфера, 7x7 Å	[B]
11 $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-} + 2^*[(C_2H_5)_4N]^{+1}$	9x9 Å	[C]
12 Карборан, $C_2B_{10}H_{12}$	7x7 Å	[D]
13 Таллиевое производное карборана, 1.7-(CH ₃) ₂ -1.2- $C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$	10x14 Å	[E]
14 Фуллерен, C_{60}	Сфера, ~8 Å	[F]
Цитохром	~30 Å	
Ферритин	~100 Å	
Серебрянные частицы, Ag_n , $Ag_n + \text{трифенилфосфин}$	30-100 Å	
Железные частицы, Fe_n , Fe_2O_3	45-1000 Å	
TiO_2 - частицы	300-600 Å	
Магнитные жидкости	300-1000 Å	

Таблица 2.1. Используемые в экспериментах объекты наномасштаба:
молекулы, кластеры, ультрадисперсные частицы.

Ссылки в таблице:

[A]–Еременко Н.К., Медников Е.Г., Курасов С.С., «Карбонилфосфиновые соединения *Pd* и *Pt*», *Успехи химии*, т. **LIV(4)**, сс. 671-693, 1996.

[B] - Trinh-Toan, Boon Keng Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, «Electrochemical Synthesis and Structure of the Tetrameric Cyclopentadienyliron Sulfide Dication, $[\text{Fe}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\mu_3\text{-S})_4]^{2+}$: a Metal Cluster Bonding Description of the Electrochemically Reversible $[\text{Fe}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\mu_3\text{-S})_4]^n$ System ($n = -1$ to $+3$)», *J. Of the Amer. Chem Soc*, **99:2**, pp. 408-415, 1977.

[C] – Churchill M.R., Wormald J., Knight J., Mays M.J., *J. Amer Chem. Soc.*, **93**, p.3073, 1971.

[D] – Lipscomb W.N., in “*Boron Hydride Chemistry*”, Muettertides E.L., Ed., Academic Press, New York, N.Y., p.39, 1975.

[E]– Yanovskii A.I., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T., Bregadze V.I., Usyatinskii A.Ya., Godovikov N.N., «Structure of Thallium Bis (trifluoroaceto)-1,7-Dimethyl-m-Carbonyl (α,α' -Dipyridyl)», *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, pp. 293-298, 1982.

[F] - A. Hirsch, *The Chemistry of fullerenes*, George Time, Studgard, 1994.

§2.2. Методики формирования молекулярных наноструктур и их исследования

Как видно из таблицы 2.1, размеры самых крупных из пригодных для достижения поставленных в данной работе целей молекулярных кластеров не превышают 3-4 нм. При разработке методик формирования наносистем из таких молекул и последующего исследования их строения и свойств необходимы надежные средства,

обеспечивающие неразрушающее наблюдение/регистрацию столь малых объектов на подложке с высокой разрешающей способностью, а также возможность исследования деталей их строения и их электрических характеристик. Наибольшие возможности для выполнения всех этих требований в комплексе предоставляет использование сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

2.2.1. Сканирующий туннельный микроскоп

Для проведения исследований, описанных в Главах 2 и 3, использовался сканирующий туннельный микроскоп, состоящий из измерительной части производства фирмы Digital Instruments и блока управляющей электроники, разработанного вместе с программным обеспечением в рамках данной работы в лаборатории криоэлектроники МГУ. Его основные характеристики при работе с двумя использованными сканерами (I и II) приведены в Таблице 2.2:

Управление микроскопом полностью осуществлялось с персонального компьютера (в отличие от оригинального коммерческого варианта фирмы Digital Instruments) с использованием специально разработанного в ходе модернизации микроскопа программного обеспечения. Это программное обеспечение позволяло, кроме выполнения стандартных для СТМ операций сканирования поверхности, проводившихся, как правило, в режиме постоянного тока (см. §1.3), измерять практически любые локальные электронные характеристики образца, необходимые для его характеристики и анализа: вольтамперные характеристики в любой точке поверхности, зависимости туннельного тока, туннельного сопротивления, изменения

туннельного промежутка и др. от туннельного напряжения, Z, времени и др. [A1-A4]. Для визуализации и обработки данных было обеспечено использование широкого набора математических процедур и фильтров.

Характеристика микроскопа	Сканер I	Сканер II
Пространственное разрешение (в X, Y, Z направлениях)	0.1 Å	~ 1 Å
Максимальный диапазон сканирования	0.3x0.3 мкм ²	30x30 мкм ²
Резонансная частота по направлению Z	60 КГц	20 КГц
Резонансная частота в плоскости (X, Y)	40 КГц	16 КГц
Автоматический подвод иглы с помощью шагового двигателя с диапазоном перемещения в Z направлении 3 мм со скоростью 3.3 мкм/с с шагом 200 Å		
Туннельный ток	0.1 - 25 нА	
Туннельное напряжение	+/- 10 В	
Максимальная скорость сканирования при съеме топографии	0.4 мс / точку	
Время измерения одной точки ВАХ	26 мкс	

Таблица 2.2. Основные характеристики использованного сканирующего туннельного микроскопа.

2.2.2. Формирование молекулярных наноструктур на твердой подложке

После того, как были выбраны объекты (кластерные молекулы) (см. §2.1) и метод исследования (СТМ), для выполнения поставленных задач нужно было разработать методики/способы создания необходимых образцов для проведения экспериментов и исследования их структурных свойств. Для этого, прежде всего, требовалось разработать методы нанесения и закрепления подходящих кластерных молекул на твердой подложке.

Такая подложка для достижения целей данной работы должна удовлетворять, прежде всего, двум требованиям: она должна быть проводящей, чтобы обеспечить возможность реализации принципа работы СТМ - регистрации туннельного тока, и она должна быть максимально гладкой (с шероховатостью существенно меньше, чем размеры используемых молекул), чтобы можно было различить кластерные молекулы на ее поверхности. Учитывая малость размеров кластерных молекул (~ 1 нм и менее), для различимости кластера на фоне нанорельефа подложки, неровность ее поверхности в этом масштабе должна быть не более нескольких ангстрем, т.е. необходима подложка с атомарной гладкостью поверхности.

Наиболее хорошо обоим этим требованиям удовлетворяют подложки из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (см. например, [1.34]), которые и использовались в данной работе. Этот материал, как известно [1.33, 1.34], обладает тем свойством, что при скалывании его параллельно кристаллографическим плоскостям на его поверхности образуются атомарно ровные террасы с планарными размерами порядка сотен

нанометров. Основное преимущество таких подложек состоит в простоте получения атомарной гладкости их поверхности. При этом, однако, использование их в качестве основы молекулярных образцов при измерениях в СТМ создает также и ряд проблем:

- довольно малая проводимость таких подложек (по сравнению, например, с металлами);
- особенности кристаллической решетки графита в ряде случаев могут обуславливать появление различных артефактов при наблюдении поверхности [1.33], сильно затрудняющих интерпретацию данных, полученных в СТМ – измерениях;
- сильная гидрофобность подложки вызывает трудности нанесения на нее кластеров из водных растворов, а также изучения полученной в результате наносистемы в СТМ из-за плохой адгезии кластеров.

Для решения последней проблемы, весьма существенной для достижения стабильности изготавливаемых молекулярных наносистем, было опробовано несколько способов нанесения молекул на подложку. В традиционном для формирования молекулярных систем на подложке способе путем высушивания капли раствора кластеров в летучем растворителе, в качестве которого использовался хлороформ или тетрагидрофуран, осаждение кластеров на подложку производилось либо простым помещением капли на образец, либо с помощью центрифуги. Таким способом были изготовлены серии образцов с карбонилфосфиновыми кластерами платины $Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$, $Pt_{17}(CO)_{12}[P(C_2H_5)_3]_8$, палладия $Pd_{10}(CO)_{12}[P(C_4H_7)_3]_6$ и с карбидокарбонильными кластерами железа $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-} + 2*[(C_2H_5)_4N]^{+1}$. Исследование топографии (рельефа поверхности) этих

образцов с помощью СТМ показало, что получаемые изображения поверхности были плохо воспроизводимы: из-за слабой адгезии кластеров они плохо держались на поверхности подложки и игла СТМ в процессе сканирования легко перемещала кластеры по поверхности [А3]. Качественно похожие результаты получались и при приготовлении образцов другим способом: путем раскалывания подложки ВОПГ послойно внутри насыщенного раствора кластеров в органическом растворителе [А3]. Такие результаты свидетельствовали о практической непригодности традиционных подходов к изготовлению молекулярных наноструктур на подложке для решения поставленных в данной работе задач создания жестко фиксированных на подложке наносистем молекул, обеспечивающих получение статистически корректных, воспроизводимых результатов при исследовании таких наносистем в СТМ.

Гораздо более четкие и воспроизводимые изображения поверхности изготовленных молекулярных наноструктур удалось получить при использовании для нанесения молекул на поверхность подложки предложенного и разработанного в данной работе метода формирования мономолекулярных слоев кластерных молекул [А4] с использованием техники Ленгмюра-Блоджетт [2.4-2.6]. Иммобилизация выбранных молекул (кластеров) на твердотельную подложку включает в себя две принципиально важные стадии:

1. Формирование мономолекулярного слоя с кластерными молекулами на границе раздела газ-жидкость.
2. Сжатие монослоя и перенос его на твердотельную подложку.

Для успешного формирования упорядоченных планарных ансамблей кластеров на твердотельных подложках необходимо иметь

возможности для формирования упорядоченного стабильного кластеросодержащего монослоя на границе раздела «газ-жидкость», и затем иметь возможность эффективного неразрушающего переноса такого монослоя на подложку с достаточно высокой степенью переноса.

Метод Ленгмюра-Блоджетт очень хорошо удовлетворяет этим условиям: в нем разработаны способы формирования мономолекулярного слоя выбранных молекул (кластеров) на границе раздела «газ-жидкость» и путем также разработанных в этом методе способов переноса сформированного монослоя он позволяет достаточно жестко закрепить кластеры на поверхности подложки, причем плотность их расположения на ней может регулироваться на стадии изготовления образца в широких пределах [A2, A4], позволяя получать наносистемы различной размерности. В качестве подложки в этом способе, подробнее описанном в следующем разделе, также использовалась свежесколотая поверхность ВОПГ.

2.2.3. Создание мономолекулярных слоев методом Ленгмюра-Блоджетт

Метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [2.4, 2.5] является одним из наиболее популярных методов формирования мономолекулярных слоев на твердой подложке. Он реализуется в установке, состоящей из неглубокой ванны² с большой открытой поверхностью (ленгмюровской ванны), расположенной на массивной (как правило – металлической) виброизолированной плите. Ванна снабжена подвижным барьером,

² При формировании сложных многослойных систем из монослоев разных веществ и/или строения используются ленгмюровские ванны с двумя и более ваннами [2.5, A8].

управляемым электроприводом, для сжатия слоя молекул на поверхности жидкости в ванне и весами Вильгельми для контроля поверхностного натяжения этого слоя в процессе сжатия, перистальтическим насосом для откачки отработанного вещества и персональным компьютером, управляющим всей установкой и процессами в ней [2.4, 2.5, A8, A35].

При нанесении небольшого количества раствора амфифильного (т.е. обладающего одновременно и гидрофильными, и гидрофобными свойствами) поверхностно-активного вещества (ПАВ) в органическом растворителе (например, в хлороформе, тетрагидрофуране) на, как правило, водную поверхность ленгмюровской ванны, на этой поверхности образуется тонкая пленка из слабо взаимодействующих между собой свободно плавающих молекул, имеющая структуру “двумерного газа”. По мере сжатия такого “двумерного газа” с помощью подвижного барьера в монослой молекул, по аналогии с трехмерным случаем, могут реализовываться, кроме “газообразного”, различные другие состояния - ”жидкое”, “жидкокристаллическое” и “твердое”, различающиеся расстояниями между молекулами. После достижения желаемого/заданного состояния ленгмюровского монослоя сформированная мономолекулярная пленка переносится с поверхности воды на поверхность твердой подложки путем использования вертикального лифта (подъема подложки) (метод Ленгмюра-Блоджетт [2.5], рис. 2.2(а)) или горизонтального лифта (метод Шеффера [2.6], рис. 2.2(б)).

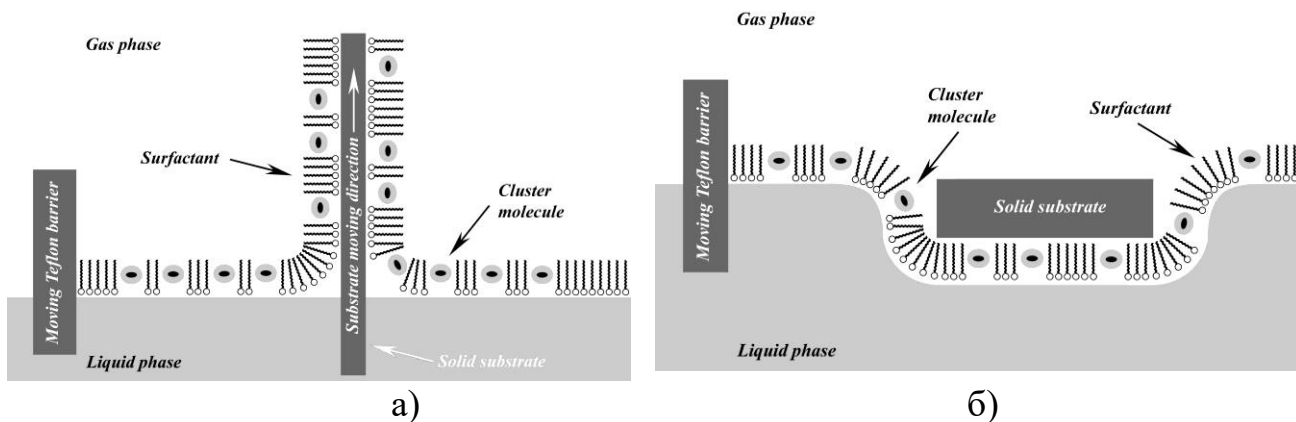


Рисунок 2.2. Схема перенесения монослоя молекул на подложку: а) – методом Ленгмюра-Блоджетт, б) - методом Шеффера.

При этом прикрепление ленгмюровского монослоя к подложке происходит во время ее контакта с поджатым до определенного состояния монослоем в результате его адсорбции на поверхность подложки. Перед отрывом поверхности подложки с нанесенным монослоем от поверхности воды поверхностный барьер отводится в начало ванны и оставшийся на поверхности водной субфазы монослой удаляется с нее с помощью воздушного насоса.

Описанная выше методика в традиционном, классическом варианте наиболее пригодна и, как правило, используется для получения пленок амфифильных нерастворимых в воде ПАВ. Молекулы таких ПАВ, типичным примером которых является стеариновая кислота $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ [43], чаще всего состоят из гидрофильного ядра (головки), соединенного со сравнительно длинной

гидрофобной органической цепочкой/«хвостом», что обеспечивает амфифильность таких молекул.

Малые молекулярные кластеры, с которыми проводились исследования в данной работе (см. Таблицу 2.1), не обладают таким типичным для амфифильных ПАВ строением [1.5]. Однако, эксперименты, проведенные в данной работе для исследования возможности формирования на графитовой подложке монослоя из таких кластерных молекул [A8], с одной стороны, впервые показали, что, вопреки общепринятому мнению, некоторые кластерные молекулы (например, кластеры $1.7-(\text{CH}_3)_2-1.2-\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{Pt}_5(\text{CO})_7(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$), несмотря на даже ярко выраженную «неамфифильную» структуру, все же обладают в некоторой мере амфифильными свойствами и способны образовать стабильные гомогенные монослои на границе раздела вода – воздух на поверхности жидкой фазы. Эти монослои могут быть затем успешно перенесены на твердую подложку с образованием плотно упакованного упорядоченного монослоя из использованных кластерных молекул. Однако, с другой стороны, сделать такой перенос достаточно качественно (с образованием регулярных структур молекул и без разрывов) удастся лишь на специально подготовленную поверхность [A9]. Это существенно ограничивает разнообразие возможных нанoeлектронных структур, не позволяет контролируемым образом менять туннельные параметры (емкость и сопротивление) обоих переходов в ключевой для одноэлектроники двухпереходной туннельной системе (ДТС) с молекулой (“игла СТМ - кластер - подложка”), что необходимо для детального исследования электронного транспорта в ней.

2.2.4. Смешанные ЛБ - монослои

Преодолеть это ограничение позволил предложенный и разработанный в данной работе новый способ формирования молекулярных наноструктур путем встраивания неамфифильных молекул в классические ленгмюровские монослои поверхностно активных веществ, которые выполняли функции стабильной организующей мономолекулярной диэлектрической матрицы [А4, П1, П8].

Предложенный способ создания ленгмюровского монослоя со встроенными в него кластерами на поверхности подложки состоит в изготовлении на поверхности водной субфазы смешанных монослоев, для формирования которых в ленгмюровской ванне использовалась смесь раствора ПАВ (стеариновой кислоты) и раствора кластеров в летучем органическом растворителе, и стандартный перенос их на твердую подложку (см. предыдущий раздел 2.2.3). Преимущество этого метода в том, что варьируя различные параметры процесса нанесения ЛБ - монослоя (концентрация кластеров в растворе, поверхностное давление (натяжение слоя) при перенесении монослоя и др.), можно получать кластерные монослои разного вида и структуры: прежде всего, с разными расстояниями между кластерами в плоскости подложки (от плотноупакованной двумерной решетки до одиночных кластеров), и, кроме этого, с разными туннельными сопротивлением и емкостью перехода “кластер - подложка“, т.к. условия встраивания каждого кластера и каждого вида кластеров в матрицу стеариновой кислоты могут, в принципе, варьироваться.

Для выяснения возможностей реализации такого процесса и изучения его особенностей вначале исследовались изотермы сжатия

смешанных монослоев «стеариновая кислота + кластеры» на поверхности деионизированной воды (зависимости поверхностного натяжения π от удельной площади слоя, приходящейся на одну молекулу, A), а затем, с помощью СТМ, изучалась топография перенесенных на подложку монослоев. Для проведения такого исследования готовились растворы в хлороформе с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М различных кластерных веществ с размерами молекул от 6 до 30 Å (см. Таблица 2.1), а также стеариновой кислоты. Из этих двух растворов готовились смеси, содержащие стеариновую кислоту и кластеры в следующих пропорциях, соответственно: 100:1, 80:1, 50:1, 40:1, 20:1, 10:1.

Регистрация изотерм «поверхностное давление – площадь монослоя (π - A изотерм)» и перенос монослоя на твердотельные подложки проводились с использованием автоматической тефлоновой ванны при температуре 18-20 °С, как описано в [А35]. Монослой Ленгмюра-Блоджетт формировали путем нанесения смеси раствора кластеров со стеариновой кислотой (концентрация 2×10^{-4} М) на поверхность очищенной воды ($\text{pH} = 5.9$). После полного испарения растворителя монослой поджимался подвижным тефлоновым барьером и затем переносился на твердотельные подложки при постоянном поверхностном давлении 19-21 мН/м, температуре и скорости погружения подложки с использованием стандартных методов горизонтального или вертикального погружения подложки [2.4, 2.5].

В результате анализа измеряемых в ходе процесса сжатия монослоя изотерм было обнаружено, что, как и ожидалось, большинство кластеров автономно (без добавления стеариновой кислоты) не образуют стабильных ленгмюровских монослоев на

поверхности воды. В редких случаях получения такого монослоя (как, например для платиновых кластеров $Pt_5(CO)_6(P(C_6P_5)_3)_4$), этот монослой очень плохо переносился на подложку: анализ СТМ - изображений этих монослоев показал, что при переносе на подложку монослой беспорядочно разрушается, кластеры хаотически располагаются небольшими группами по две-три молекулы, встречаются одиночные кластеры [A4].

При исследовании изотерм сжатия монослоев, состоящих из смеси кластеров и стеариновой кислоты в определенных, указанных выше, соотношениях выяснилось, что, напротив, эти компоненты на поверхности воды образуют стабильные смешанные монослои. Изотермы сжатия таких монослоев с малым содержанием кластеров сходны с изотермами сжатия стеариновой кислоты (наличие в обоих случаях фазовых переходов) [A4]. При увеличении концентрации кластеров в смеси растворов, начиная с определенных значений, зависящих от типа кластера, рост концентрации кластеров в монослое лишь слегка изменяет форму изотерм. Это означает, что при малых концентрациях все кластеры инкорпорируются в монослой стеариновой кислоты, а с увеличением концентрации кластеров выше критического значения (индивидуального для каждого типа кластеров) при сжатии монослоя происходит выдавливание кластеров из монослоя и образование трехмерных (двуслойных) систем кластеров.

После проведения таким образом исследования возможностей, условий и особенностей формирования на поверхности жидкости смешанных монослоев стеариновой кислоты с кластерными молекулами приготовленные монослои переносились на твердотельную подложку ВОПГ для проведения исследования

строения и свойств этих итоговых образцов молекулярных наносистем с помощью СТМ, описанного в следующем разделе.

§2.3. СТМ-исследования топографии смешанных ЛБ-монослоев после перенесения их на подложку

Такое исследование, в ходе которого изучалась микро- и нанотопография образца, проводилось методом СТМ вследствие малости размеров изучаемых объектов (~ 1 нм). Основная задача этих экспериментов - найти и идентифицировать исследуемые объекты (молекулы кластеров) на поверхности подложки изучаемого образца в результате измерения и регистрации вида профиля поверхности. Для этого сначала необходимо найти особенности (отклонения от атомарной гладкости) на этой поверхности. Эти особенности могут быть исследуемыми молекулами, но могут быть и неровностями (дефектами) подложки или посторонними примесями, попавшими на подложку при нанесении или осевшими из атмосферы в ходе исследований. Для идентификации найденных особенностей возможно использование нескольких способов.

1. По размеру и форме особенностей.

Сравнивая размеры особенностей топографии с независимо полученными данными (например, с результатами рентгеноструктурного анализа твердого кристалла исследуемых молекулы кластеров [2.7]) о геометрии нанесенных молекул, можно с достаточной высокой степенью вероятности идентифицировать осажденную молекулу. При этом в ходе анализа топографии надо иметь в виду, что размеры малого объекта (молекулы), полученные из данных СТМ-топографии, всегда несколько больше реального размера

этого одиночного объекта, так как СТМ-измерение всегда дает увеличенное изображение объекта [1.30, 1.34]. Это увеличение зависит от радиуса закругления иглы СТМ, от туннельного зазора и (возможно) от электронных свойств самого объекта (молекулы) и может составлять несколько ангстрем.

2. По виду электронных характеристик этих особенностей.

При расположении иглы СТМ над молекулой электронные характеристики (вольтамперная характеристика (ВАХ), спектр³) образующейся туннельной системы, как правило, отличаются от таких же характеристик над ровным участком поверхности без особенностей. Эти различия, прежде всего, могут быть вызваны эффектом кулоновской блокады туннелирования электронов в двухпереходной туннельной системе (ДТС) “игла СТМ - молекула - подложка” (см., например, [A1, A5-A7, B1, B4-B8, B12, B15, B17]), либо дискретностью энергетического спектра молекулы, что проявится в появлении ступенек на ВАХ (или пиков на спектре), соответствующих положениям энергетических уровней молекулы [2.8]. Возможно и одновременное проявление этих эффектов, (см., например, [2.8]).

Несовершенство этого метода состоит в неоднозначности интерпретации замеченных различий характеристик. Это связано с тем, что далеко не всегда для исследуемых молекул известна структура их энергетического спектра в существенном для таких экспериментов диапазоне (50÷1000 мэВ), а особенности на электронных характеристиках, обусловленные проявлением зарядовых эффектов,

³ Спектром здесь (и обычно в СТМ исследованиях) называется производная туннельного тока по напряжению. Все спектры, представленные в данной диссертации, измерялись аналоговым дифференцированием туннельного тока.

таких, как одноэлектронное туннелирование, не дают полной гарантии того, что они связаны именно с исследуемой молекулой.

3. Метод сравнения топографии одного и того же участка поверхности при различных параметрах сканирования позволяет однозначно выявить дефекты самой подложки. При измерениях топографии в данной работе обычно использовались следующие типичные параметры процесса:

Туннельное напряжение	50÷500 мВ
Туннельный ток	100÷500 пА
Скорость сканирования	1÷3 мс/точку или 0.3÷10 Å/мс
Усреднение	1÷10 измерений/точку поверхности

Таблица 2.3. Типичные параметры процесса сканирования поверхности.

Во время сканирования игла СТМ взаимодействует с поверхностью как посредством электрического поля при напряжении $V_{\text{тун}} \neq 0$, так и посредством сил Ван-Дер-Ваальса [1.30, 1.34]. Для малых объектов, в частности, молекул кластеров с размером 10÷50 Å, которые изучались в данной работе (см. Таблица 2.1), сила, удерживающая объект на подложке, больше силы электростатического взаимодействия между иглой и молекулой и сканирование в обычных режимах, как правило, не изменяет местоположения молекул. Однако при малых (меньше 3÷4 Å) туннельных зазорах и, соответственно, больших (в данной работе - больших 150 пА) туннельных токах,

молекулы могут двигаться вслед за иглой СТМ по поверхности во время сканирования, причем их мобильность пропорциональна туннельному току (обратно пропорциональна величине туннельного промежутка).

Однако, если сканируется какой-либо дефект (неровность) подложки (т.е., никаких объектов, нанесенных/попавших на подложку извне на участке сканирования нет), топография такой «дефектной» поверхности остается неизменной практически при любом токе (туннельном зазоре). При этом следует отметить, что на стадии приготовления образца подложка тщательно очищалась от поверхностных окислов и грязи, а при нанесении молекул использовались сверхчистые реактивы. Это делалось, чтобы максимально снизить вероятность попадания неизвестных объектов (грязи) на образец.

Каждый из описанных выше методов по отдельности 100% гарантии правильной идентификации молекулы не дает. Поэтому в данной работе для надежности использовались все три метода, дополняющие друг друга. Это позволяло после проведения всего цикла измерений с уверенностью утверждать, что наблюдаемый в СТМ объект - искомая одиночная молекула.

В целом, исследование геометрии поверхности подложки с нанесенными кластерами с помощью СТМ показало, что топография таких образцов существенно отличается от вида поверхности чистого графита. При этом, в зависимости от способа и параметров нанесения, прежде всего — концентрации кластеров в смеси молекул, на поверхности образцов с нанесенными кластерами можно реализовать молекулярные наносистемы с различной размерностью: 2D -

двумерные массивы молекул, 1D - одномерные цепочки молекул и 0D – отдельные одиночные молекулы на подложке. На рис. 2.3, 2.4 представлены типичные примеры СТМ - изображений поверхности полученных смешанных монослоев стеариновой кислоты со встроенными в них кластерами: светлыми пятнами на них отображены «бугорки» на атомарно гладкой поверхности подложки, которые соответствуют молекулам кластеров. При этом, в зависимости от начальной концентрации кластеров и/или конечного (в момент перенесения монослоя на подложку) значения поверхностного давления наблюдалась различная топография поверхности образцов.

Одиночные кластерные молекулы

При использовании для приготовления образца смеси молекул «ПАВ + кластеры» с низкой концентрацией кластеров и/или перенесение на подложку «разреженного» ЛБ-монослоя при низкой степени его сжатия на поверхности жидкости («газовая» фаза) получались образцы с одиночными областями максимальной электронной плотности на всем участке сканирования поверхности. Размеры этих областей совпадали с размерами молекулы использованного кластера, что позволяло интерпретировать их как изображения одиночных молекул. На рисунке 2.3 показан типичный пример такого образца с одиночной молекулой таллиевого производного карборана на участке сканирования $8 \times 8 \text{ нм}^2$.



Рисунок 2.3. СТМ-изображение одиночной молекулы таллиевого производного карборана.

На рис 2.4 приведена проекция модели молекулы таллиевого производного карборана на плоскость подложки из ВОПГ (атомы в ВОПГ «упакованы» в гексагональную решетку), построенная в реальном масштабе всех длин связей и валентных углов в молекуле и подложке [41]. Пунктиром показан контур СТМ-изображения молекулы кластера $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$ на поверхности графита на рис. 2.3, приведенный в том же масштабе. Видно полное совпадение этих элементов рисунка, что убедительно доказывает соответствие СТМ-изображения на рис. 2.3 молекуле таллиевого производного карборана.

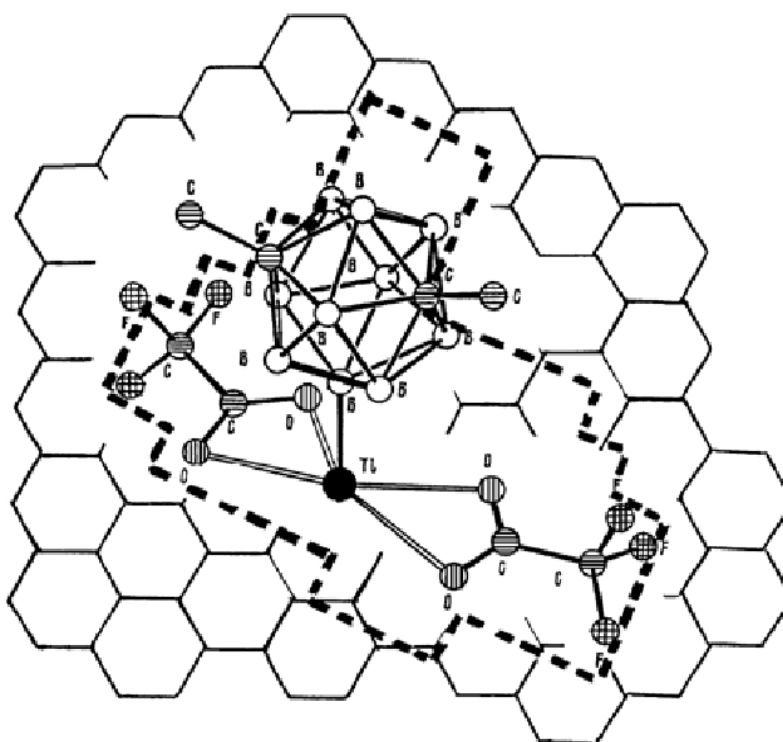


Рисунок 2.4. Модель молекулы таллиевого производного карборана $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCO CF_3)_2$ и ее проекция на поверхность графита; пунктир - контур СТМ-изображения этой молекулы на рис.

2.3.

Важным подтверждением того, что указанные выше одиночные особенности поверхности действительно соответствуют кластерным молекулам, является как соответствие их рамеров размерам кластеров, так и отличие ВАХ при расположении иглы точно над максимумом электронной плотности, от ВАХ, снятой вдали от него (типичный пример их сравнения приведен на рис. 2.5 [A3]).

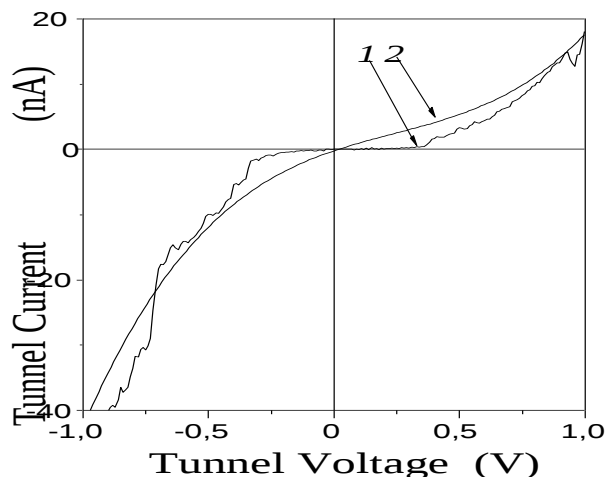


Рисунок 2.5. Сравнение вольтамперных характеристик туннельной системы «подложка-игла СТМ»: 1 - ВАХ при расположении иглы над максимумом электронной плотности (молекулой); 2 - ВАХ, снятая вдали от нее.

Регулярные двумерные массивы кластерных молекул

При высокой концентрации кластеров на поверхности жидкости перед переносом на подложку, контролируемо и прогнозируемо достигаемой за счет их высокой концентрации в смеси и/или высокой степени сжатия приготовленного на водной поверхности ЛБ-монослоя перед перенесением его на подложку («жидкокристаллическая» или «твердая» фаза, см. §2.2.3)) на подложке формировалась система плотно сжатых молекул (фактически – двумерный кластерный кристалл).

Так, на рис. 2.6 показано СТМ-изображение периодической двумерной структуры максимумов электронной плотности (светлые пятна) на поверхности образца, размеры которых соответствуют размерам молекул карборановых кластеров. Это позволяет утверждать,

что такие структуры, выявленные на СТМ – изображениях, образованы именно карборановыми кластерами.

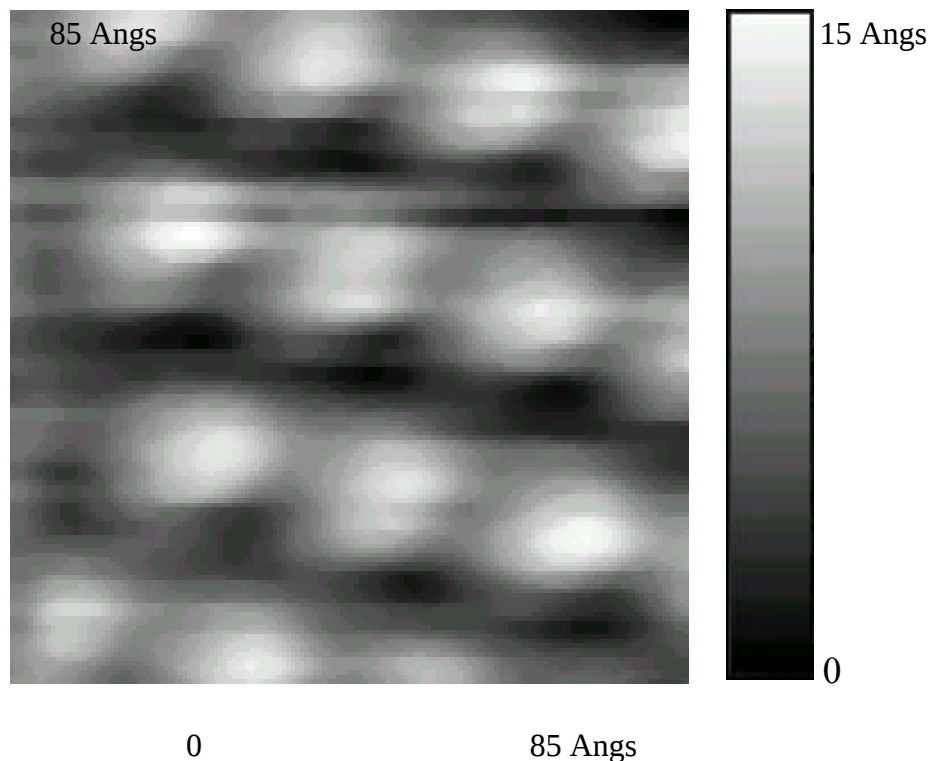


Рисунок 2.6. СТМ - изображение поверхности смешанного монослоя стеариновой кислоты с карборановыми кластерами (справа указана шкала высот).

Одномерные цепочки кластерных молекул

При промежуточной (между описанными выше системами) концентрации кластеров в смеси молекул (и/или степени сжатия переносимого на подложку монослоя («жидкая» фаза, см. §2.2.3)) на поверхности графита в результате формировались одномерные цепочки из кластеров, подобные той, которая показана на рис 2.7 [A2, A12].

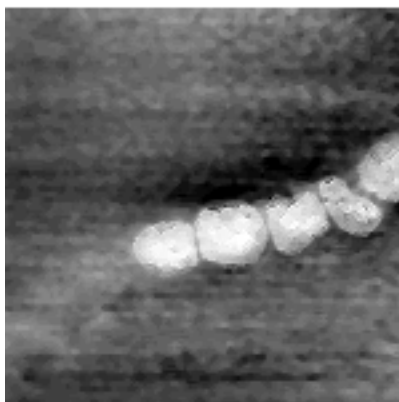


Рисунок 2.7. Одномерная цепочка кластеров Pt_5 .

Расстояния между максимумами электронной плотности в среднем хорошо соответствуют размеру кластеров, хотя, в целом, такое расположение кластеров более “рыхлое” по сравнению с их расположением в объемной кристаллической решетке [1.5]. Чаще всего такие цепочки формировались в непосредственной близости от террасы на графите, т.к. находиться вблизи террасы частице или молекуле энергетически более выгодно [1.30, 1.34]

Аналогичные результаты были получены для большинства кластеров из таблицы 2.1. Практически для всех кластеров удавалось получить смешанный монослой молекул данного кластерного вещества со стеариновой кислотой и исследовать СТМ - топографию образца. Полученные изображения при этом имели неслучайный характер, воспроизводились при повторном сканировании одного и того же участка поверхности образца, а изображения разных участков поверхности образца были однотипными. Таким образом, предложенный и разработанный метод создания молекулярных наносистем на твердой подложке надежно обеспечил изготовление

образцов для создания и системного, регулярного исследования с помощью СТМ молекулярных одноэлектронных наноэлементов.

Влияние формы кластерной молекулы на свойства изготовленных молекулярных наносистем.

Сопоставление свойств изготовленных молекулярных систем со свойствами формирующих их молекул показало, что важное значение с экспериментальной точки зрения (простота формирования монослоя, устойчивость системы к измерительным процедурам и др.) имеет форма кластерной молекулы. Например, при сравнении свойств лэнгмюровских монослоев родственных кластеров из семейства карборанов при исследовании СТМ – топографии было выяснено, что СТМ- изображения поверхности монослоев карборанов $C_2B_{10}H_{12}$, имеющих симметричную (почти сферическую) форму (см. Таблица 2.1, рис. 2.8), очень часто получались “смазанными” и невоспроизводимыми, игла СТМ достаточно легко перемещала молекулы кластеров по поверхности подложки, что, в итоге, и определяло меньшее разрешение и качество (четкость) изображения для монослоев таких кластеров.

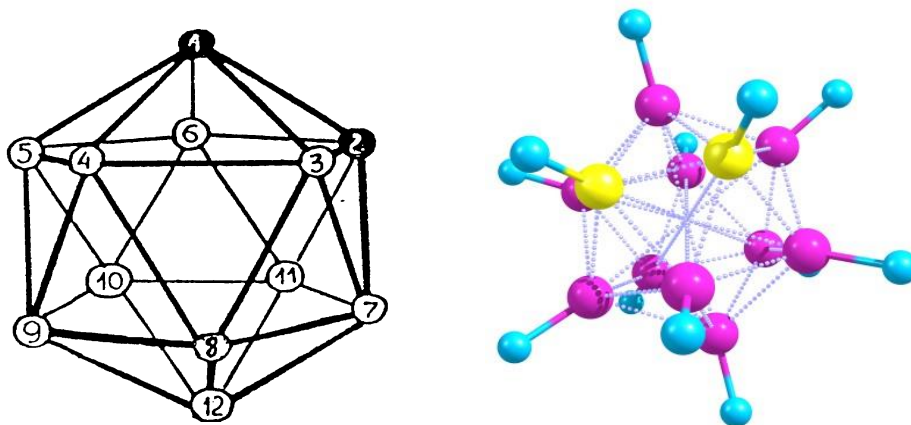


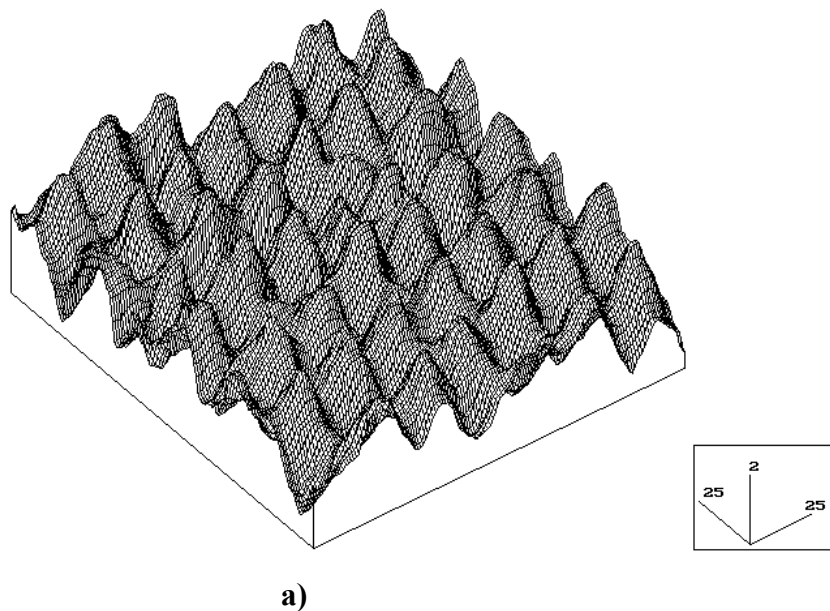
Рисунок 2.8. Строение молекулы карборана $C_2B_{10}H_{12}$.

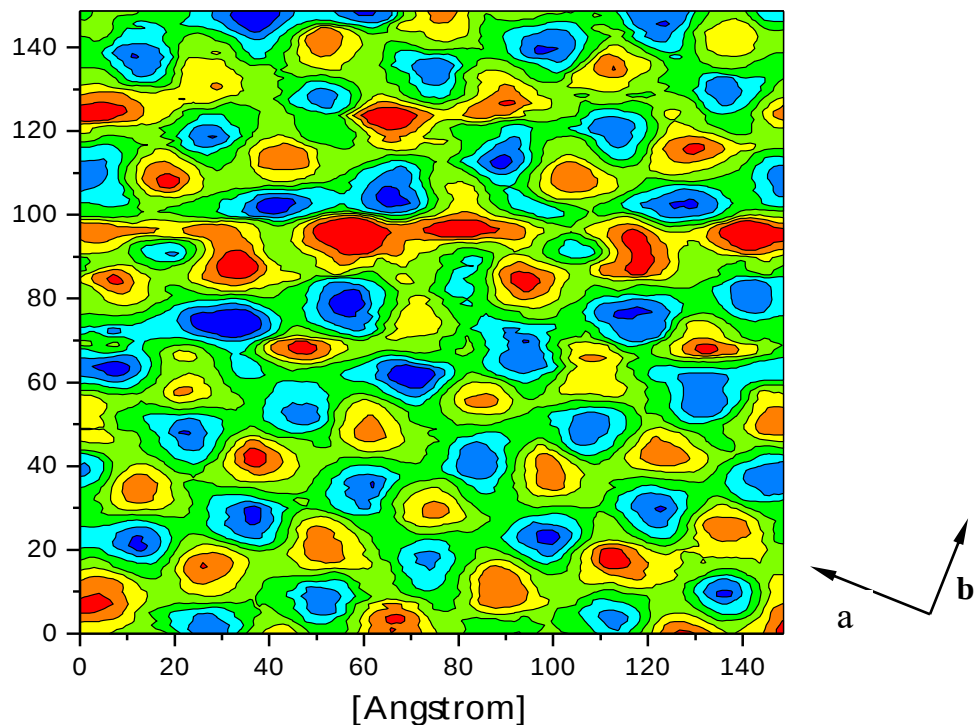
В то же время, для таллиевого производного карборана 1.7- $(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$ [50], молекула которого имеет сильно несимметричную форму с “отростком”, сформированном на основе атома таллия (см. рис. 2.4) гораздо легче было получить устойчивое СТМ - изображение поверхности пленок и с одиночными молекулами (см. рис. 2.3) и с плотными двумерными массивами молекул (см. рис. 2.9).

При анализе полученных изображений двумерных массивов этих молекул выявляется четко выраженная периодическая двумерная структура расположения соответствующих молекулам максимумов электронной плотности, представляющая собой моноклинную решетку с параметрами:

$$a = 28.0 \pm 4.0 \text{ \AA}, b = 20.0 \pm 4.0 \text{ \AA}, \alpha = 70^\circ,$$

которые хорошо согласуются с соответствующими параметрами 3D-решетки кристаллов данных кластеров [2.7].





б)

Рисунок 2. 9. Изображение поверхности монослоя стеариновой кислоты с кластерами таллиевого производного карборана $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$, перенесенного на подложку из «жидкокристаллической» фазы; а) – 3D-изображение, б) – 2D-изображение с цветовой индикацией высоты.

Подобными свойствами образовывать кристалл-подобные двумерные системы обладают также кластеры Pt_5 , Pd_3 , Pd_{10} и другие (Табл. 2.1).

С точки зрения техники формирования ЛБ-монослоя на поверхности жидкости и условий перенесения его на подложку существенных различий между этими кластерами не было. Различие же пространственного разрешения при измерении в СТМ топографии полученной на подложке пленки обусловлено именно тем, что эти две близкородственные молекулы имеют существенно разную форму:

карборан $C_2B_{10}H_{12}$ имеет симметричную (почти сферическую) форму, в то время, как таллиевое производное карборана $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$ имеет сильно нарушающий симметрию исходной молекулы дополнительный “отросток” в виде группы с атомом таллия. Этот “отросток” обеспечивает молекуле более эффективное и прочное встраивание в ЛБ - монослой стеариновой кислоты, что позволяет ей более устойчиво держаться на поверхности подложки и не смещаться под воздействием иглы СТМ во время сканирования. Аналогичный результат был отмечен и для остальных изучаемых молекул из таблицы 2.1: чем симметричней молекула, тем труднее получить воспроизводимое СТМ - изображение смешанного монослоя с такой молекулой и, особенно – с отдельными, одиночными молекулами. Таким образом, с точки зрения нанесения, закрепления одиночных молекул на подложку и получения их стабильных СТМ - изображений больше всего подходят ассиметричные (поляризованные) кластерные молекулы.

Следует отметить, что изображения полученных двумерных массивов молекул различных кластеров не носили случайный характер и воспроизводились при повторном сканировании одного и того же участка поверхности образца. СТМ - изображения разных участков поверхности образца также содержали двумерные структуры, однотипные с описанными выше. Это свидетельствует о том, что кластеры надежно фиксируются на подложке при встраивании в матрицу ленгмюровского монослоя из стеариновой кислоты, что обеспечивает возможность неразрушающих и воспроизводимых СТМ исследований таких монослоев.

Таким образом, проведенные эксперименты по созданию смешанных ленгмюровских монослоев путем включения неамфифильных молекул - кластеров в монослой стеариновой кислоты и по исследованию их структуры показали возможность получения таких, устойчивых к измерениям в СТМ, молекулярных систем. В зависимости от условий нанесения (поверхностное давление в момент перенесения монослоя, концентрация кластеров в растворе) можно целенаправленно получать образцы с массивами молекул различной размерности, как с двумерными массивами молекул (2-D системы), так и с цепочками молекул (1-D) и отдельно лежащими на подложке молекулами (0-D), что создает возможности для формирования широкого круга наноэлектронных элементов различного типа.

§2.4. Планарный синтез магнитных наночастиц

непосредственно в смешанном ленгмюровском монослое

Смешанные ленгмюровские монослои дают возможность надежного закрепления на подложке не только, как описано выше, готовых, предварительно синтезированных молекул, но также и перспективных для одноэлектроники наноструктур с малыми, молекулярного масштаба, металлическими наночастицами (как одиночными, так и цепочек) путем воспроизводимого и контролируемого создания таких частиц прямо в этих монослоях (*in situ*). Такой подход к созданию наноструктур молекулярного масштаба, идея которого, в отличие от описанного выше подхода закрепления на подложке готовых молекул путем встраивания их в смешанный ЛБ-монослой, заключается в формировании наночастиц непосредственно в смешанном ленгмюровском монослое на границе раздела газ-жидкость

посредством декомпозиции нерастворимого металлоорганического соединения прекурсора, основан на синтезе наночастиц прямо в монослое на границе раздела фаз «вода-воздух» вследствие проведения в нем специфических химических реакций или физических воздействий в процессе приготовления монослоя или сразу после этого, т.е. на использовании монослоя в качестве своеобразного физико-химического нанореактора.

Для реализации этого подхода был разработан метод двумерного синтеза магнитных наночастиц, в котором ультраплоские наночастицы формируются в результате агрегации интермедиатов, образовавшихся на поверхности жидкой фазы в результате разложения под действием ультрафиолетового излучения прекурсоров - нерастворимых металлоорганических соединений - в их смешанном с ПАВ монослое [A18, B12, B9-B11, B16, П5]. Рост таких наночастиц является двумерным процессом, при котором молекулы ПАВ, прекурсора, активные интермедиаты, атомы металла и комплексы, зародыши наночастиц и наночастицы локализованы в плоскости монослоя на границе раздела фаз и образуют динамичную планарную монослойную реакционную систему на поверхности водной фазы. В качестве исходных металлсодержащих соединений использовались пентакарбонил железа ($Fe(CO)_5$), дикобальтоктакарбонил, металлсодержащие кластерные молекулы, в качестве ПАВ – стеариновая и арахидоновая кислоты, в качестве жидкой фазы – вода [A13, A14, A18, A22, A23, B12, B9-B11, B16]. После окончания процесса формирования частиц монослой с ними по обычной методике Ленгмюра-Блоджетт переносился на твердую подложку графита.

Преимуществом данного подхода является комбинация монослойного синтеза со стандартной ленгмюровской технологией, что позволяет контролировать состояние монослоя в ходе процессов синтеза наночастиц и проводить синтез наночастиц при различных физических состояниях (т.е. различной степени сжатия монослоя) реакционной системы – двумерный газ или двумерная жидкость. Эта технология позволяет переносить полученные на поверхности жидкости монослои с синтезированными наночастицами, так же, как и молекулярные, на твердотельные подложки для последующего структурного исследования и использования в качестве основы/заготовок для формирования наносистем/наноэлементов молекулярного масштаба. Сжатие монослоя до конденсированного состояния дает возможность остановить диффузионно-контролируемые реакции в монослое и эффективно зафиксировать растущие наночастицы на различных стадиях процесса роста [A14, A18].

Формирование магнитных наночастиц на основе железа происходило в смешанном ленгмюровском монослое пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) в стеариновой кислоте под действием ультрафиолетового (УФ) облучения с длиной волны $\lambda \sim 300$ нм и мощностью излучения $P \sim 500$ мВт/см². Начальная концентрация пентакарбонила железа в стеариновой кислоте: 1:12, $T \sim 294$ К, время экспозиции $\sim 3 \div 5$ минут, поверхностное давление ~ 1 мН/м, pH = 5.6 в водной субфазе. При этом, к монослою могло быть приложено постоянное магнитное и/или электрическое поле ($B=1000 \div 6000$ Гс, $E=200 \div 1000$ В/см), ориентированное параллельно или

перпендикулярно плоскости монослоя. После поджатия до ~ 25 мН/м, монослой переносился на графитовую подложку [A14, A18].

На рис. 2.10 представлены СТМ – изображения поверхности таких образцов, полученных в разных режимах изготовления. На рис. 2.10a,b (**a** - трехмерное изображение, **b** – двумерное) показаны участки поверхности образца с железными наночастицами, синтезированными по описанной выше схеме без приложения магнитного и электрического поля ($\mathbf{B}=0$, $\mathbf{E}=0$). Методами сканирующей зондовой микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что получаемые наночастицы имеют отчетливо выраженную плоскую форму [A18] и представляют собой сверхтонкие диски диаметром ~ 5 нм.

На рис. 2.10c представлена микрофотография образца, полученного при тех же параметрах процесса изготовления, что и на рисунках 2.10a, 2.10b, однако, во время синтеза к монослою с синтезирующимися частицами прикладывалось магнитное поле (2×10^3 Ое), параллельное плоскости монослоя. Как видно, форма наночастиц изменилась на овальную с соотношением осей ~ 2.5 (диаметры 12 и 5 нм). Кроме этого, длинные оси частиц ориентированы строго по направлению линий магнитного поля. При приложении перпендикулярного магнитного поля к монослою во время изготовления образца такая сильная анизотропия не наблюдалась. Подобные результаты были получены и при приложении во время синтеза к монослою электрического поля с напряженностью около 10^3 В/см. При одновременном приложении во время синтеза магнитного и электрических полей параллельно плоскости монослоя в нем

формировались металлические нанопровода (изображения **d** и **e**) шириной $20\div30$ нм (рис. 2.11с).

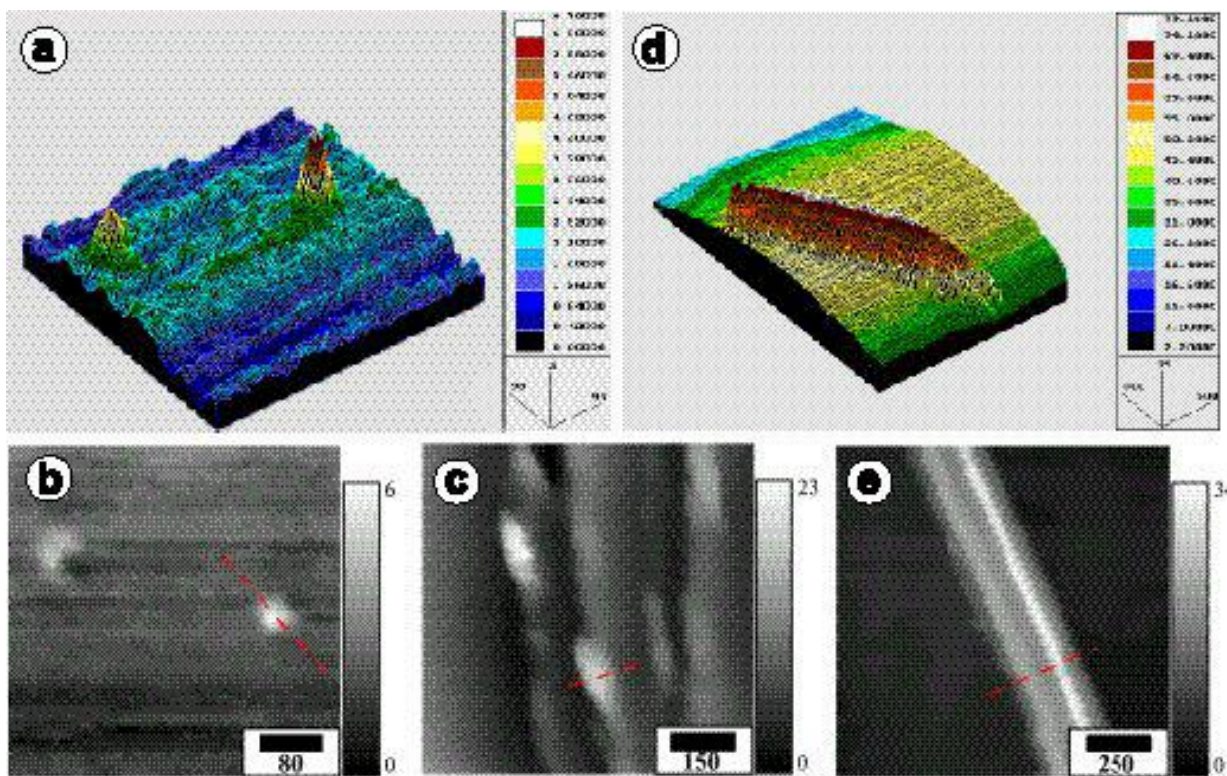


Рисунок 2.10. Топографические СТМ-изображения индивидуальных наночастиц и протяженных наноструктур, синтезированных в смешанном монослое на поверхности подложки из графита без внешнего поля (изображения **a** и **b**), под действием внешнего магнитного (**c**) и комбинации магнитного и электрических полей (изображения **d** и **e**).

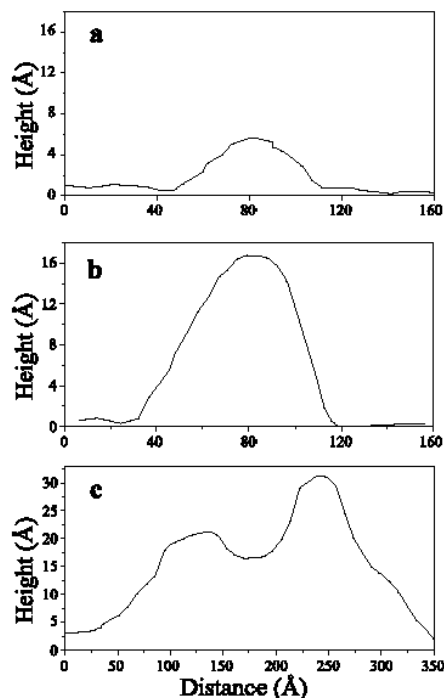
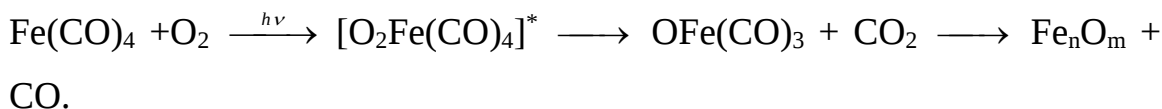
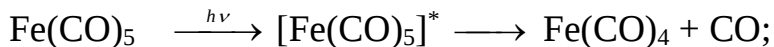


Рисунок 2.11. Сечения сформированных в монослоях нанобъектов (красные пунктиры на рис. 2.9. **b**, **c** и **e**): **a** – при отсутствии внешних полей; **b** – в присутствии параллельного плоскости монослоя магнитного поля; **c** – при комбинации магнитного и электрических полей.

Для объяснения полученных эффектов была построена модель формирования таких наночастиц, основанная на теории Дебая бимолекулярных реакций с учетом прямых диполь-дипольных межчастичных взаимодействий [A18, B12, B9-B11]. В рамках этой модели механизм анизотропного роста таких наночастиц можно объяснить следующим образом. Под действием ультрафиолетового излучения прекурсор (пентакарбонил железа или др.) на поверхности воды разлагается на промежуточные метастабильные состояния (например, на «осколки» пентакарбонила с недостаточным числом карбонильных групп), представляющие собой «зародыши» наночастиц:



Эти «зародыши» свободно плавают на поверхности воды внутри монослоя, причем при столкновении двух зародышей велика вероятность их объединения за счет сил диполь-дипольного взаимодействия. Зародыши имеют ненулевой магнитный дипольный момент, поэтому средняя скорость их дрейфа в направлении магнитного поля больше, чем в остальных направлениях, и, следовательно, скорость роста частицы будет больше в направлении приложенного поля, т.е. частица будет “вытянута” в направлении приложенного поля.

С помощью компьютерного моделирования процесса роста наночастиц на основе этой модели была исследована зависимость формы и размеров наночастиц от ориентации и напряженности постоянного внешнего поля [A18, B9, B10]. Установлено, что характер процессов роста частиц не зависит от природы поля, а процессы диффузии частиц в плоскости монослоя, сильно зависящие от внешнего поля, играют существенную роль в процессе роста наночастиц. Поле, приложенное вдоль плоскости монослоя, ускоряет процесс роста частиц вдоль поля, что обуславливает их вытянутую анизотропную форму. Частицы, формируемые в монослое, к которому приложено перпендикулярное к плоскости монослоя поле, имеют изотропную форму и существенно меньшие размеры. Такая зависимость размеров и формы наночастиц от ориентации поля обусловлена несферическим характером диполь-дипольных взаимодействий.

Полученные результаты моделирования показали хорошее согласие рассчитанной формы, размеров наночастиц и скорости их роста (Рис. 2.12) с экспериментом (см. Рис. 2.10с). Это указывает на то, что в основе процесса роста магнитных наночастиц под влиянием внешних постоянных полей действительно лежат межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, определяющие обнаруженную сильную зависимость формы и размеров наночастиц от ориентации приложенного поля.

Средний размер частиц в такой модели процесса должен монотонно расти со временем экспозиции и это реально наблюдалось в экспериментах.

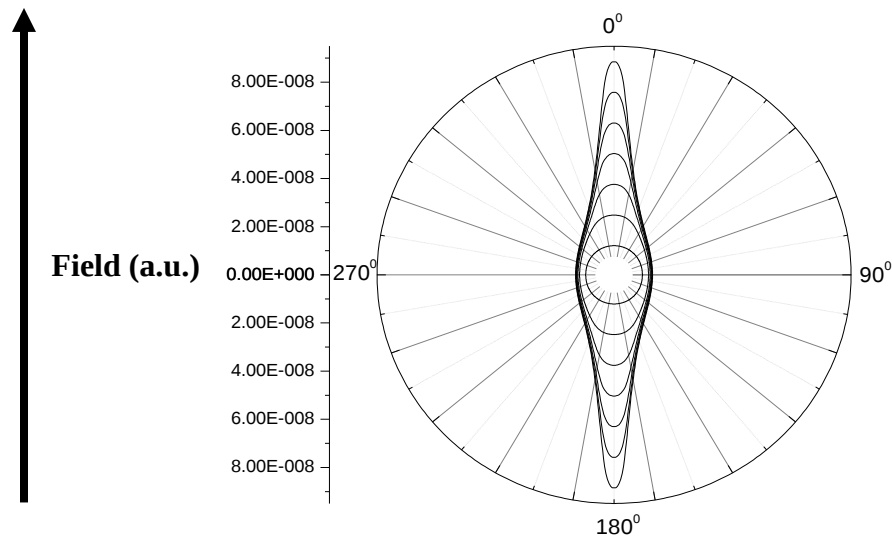


Рисунок 2.12. Рассчитанная на основе построенной модели форма наночастиц, формирующихся в параллельном плоскости моно слоя магнитном поле [A18].

Оценка минимального размера наночастицы, которая может быть получена вышеописанным способом показывает, что при росте

наночастицы в продольном магнитном поле при комнатной температуре минимальный размер наночастицы равен ~ 50 Å. Экспериментально СТМ – топография изготовленных образцов показала формирование в перенесенных на их поверхность монослоях наночастиц с размерами от 45 до 300 Å.

Таким образом, разработанный метод управляемого формирования планарных наноструктур из малых магнитных наночастиц и обнаруженный их анизотропный рост в продольном магнитном или электрическом поле позволяет контролируемо получать магнитные частицы с заданными размерами (от $3\div 5$ нм и выше) и формой, а также планарные массивы таких наночастиц.

§2.5. Синтез наночастиц и наноструктур из благородных металлов

В ходе поиска путей формирования еще меньших наночастиц были исследованы возможности описанного выше подхода для синтеза наночастиц и наноструктур из благородных металлов [A23, A27]. Наночастицы в этом случае, в отличие от магнитных наночастиц, получали путем химического восстановления палладия и золота из молекул водонерастворимого прекурсора [2.9] в смешанном ленгмюровском монослое со стеариновой кислотой или октадециламином на поверхности водного раствора борогидрида в состоянии газовой фазы монослоя (т.е. при низком поверхностном давлении) [A27]. В этом случае реализовывалась предельная двухфазная реакционная система, в которой фаза прекурсора представляла собой предельно тонкую мономолекулярную структуру. В качестве водонерастворимых прекурсоров использовались гидрофобные молекулы $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ и $\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$. В качестве

ПАВ использовали стеариновую кислоту (СА), арахидоновую кислоту (АА) и октадециламин (ОДА) фирмы Aldrich/Sigma. Для получения чистой воды использовали систему очистки Milli-Q фирмы Millipore, сопротивление получаемой воды было 18 МΩ-см. Формирование монослоев, измерение изотерм «поверхностное давление – площадь монослоя» и перенос монослоев на твердотельные подложки производились с помощью полностью автоматизированной ленгмюровской установки, описанной в работах [А4, А8, А35].

Для синтеза наночастиц палладия и золота сначала приготавливались исходные растворы водонерастворимых соединений $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ и $\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$ с АА или ОДА в хлороформе (концентрация поверхностно-активного соединения была 10^{-4} М). Затем такие растворы наносились на поверхность водной фазы, содержащей раствор борогидрида натрия в качестве восстановителя (концентрация NaBH_4 была 5×10^{-3} М). Наночастицы золота⁴ синтезировали в обычных (комнатных) условиях в приготовленном с помощью полностью автоматизированной ленгмюровской ванны (см. выше) смешанном ленгмюровском монослое прекурсора $\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$ и поверхностно-активного соединения, образующемся после испарения растворителя на поверхности водного раствора борогидрида натрия (время инкубации монослоя составляло 20-40 мин) в двумерной газовой фазе монослоя (при очень низкой величине поверхностного давления), в которой имеет место двумерная диффузия компонентов монослоя, обеспечивающая их агрегацию и, в итоге, формирование стабилизированных лигандами предельно малых

⁴ Схема формирования наночастиц палладия была сходной [А27], отличался лишь прекурсор.

нанокластеров золота со стехиометрической формулой $\text{Au}_{101}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{21}\text{Cl}_5$ [2.9]. Затем монослой с синтезированными наночастицами поджимался подвижным тефлоновым барьером и переносился на твердотельную подложку при постоянном поверхностном давлении в монослой ($\pi \approx 20$ мН/м) и температуре (~ 21 °С) с использованием стандартного метода вертикального погружения подложки или метода Шеффера [2.4], в котором графитовая подложка горизонтально опускалась на поверхность раствора до касания, затем очень медленно поднималась и при этом монослой, лежащий на поверхности раствора, переносился на подложку. Исследования структуры поверхности полученных таким образом образцов проводились методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Для измерений методом АСМ в качестве атомарно гладкой подложки использовалась слюда и графит (ВОПГ) (см. §2.2.2). Изучение структурных свойств (топографии) образцов на подложках из ВОПГ проводилось методом СТМ с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) “Nanoscope I” (Digital instruments, USA) (см. §2.2.1), с помощью которого в режиме постоянного тока (см. §1.3) снималась топография полученных слоев. Топография снималась при различных токах и напряжениях для получения наибольшей четкости изображения. После физического съема кадра проводилась математическая обработка этих данных.

На поверхности образцов наблюдались наночастицы с размерами 1-3 нм. Это могли быть как одиночные частицы, так и скопления частиц, причем эти скопления могли иметь вид как двумерных регулярных массивов наночастиц, так и представлять собой упорядоченные одномерные цепочки наночастиц, что может быть

весьма полезно при использовании таких плёнок для создания одноэлектронных устройств. Форма и размеры полученных наночастиц, имеющих некоторое распределение по диаметрам, структура агрегатов и наноструктур, обусловленная процессами двумерной самоорганизации, зависела от состава монослоя, его состояния в процессе роста наноструктур и от свойств подложки. СТМ изображение поверхности типичного образца сформированных наноструктур из частиц золота показано на Рис. 2.13, 2.14 [A27].

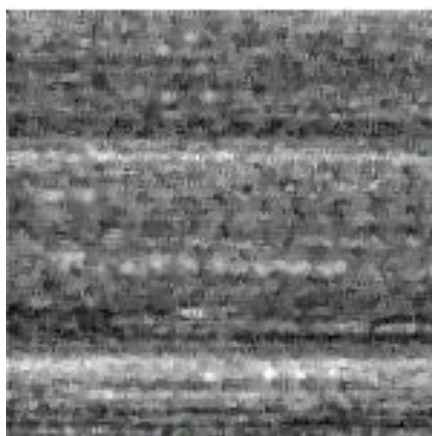


Рисунок 2.13. Топография ЛБ-пленки с наночастицами Au (размер кадра по горизонтали 150 Å, градация цветов от черного к белому – 0 ... 9 Å)

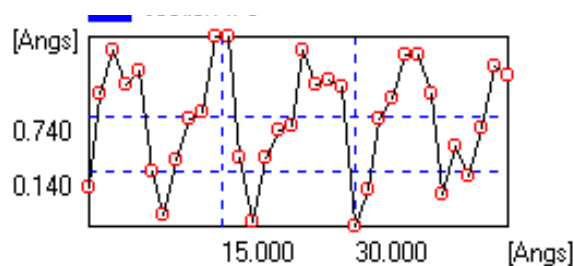


Рисунок 2.14. Сечение поверхности образца на рис. 2.12 в горизонтальном направлении вдоль цепочки частиц.

На рис. 2.13 отчетливо видны как отдельные наночастицы, так и цепочки 4-5 наночастиц, причем все частицы имеют примерно

одинаковые размеры $1\div 2$ нм. Это хорошо подтверждает рис. 2.14, на котором уже гораздо определенной и точнее видна одинаковость размеров наночастиц и четкая упорядоченность их следования с постоянным пространственным периодом. Сравнение этих результатов с данными ТЕМ изображений изготовленных монослоев, полученных с помощью микроскопа Jeol JEM-100B [A27], показало полное согласие полученных этими методами размеров наночастиц между собой и с размером молекулы кластера $\text{Au}_{101}(\text{PPh}_3)_{21}\text{Cl}_5$ [2.9].

Таким образом, в рамках второго подхода формирования наносистем из объектов молекулярного масштаба была разработана новая технология получения нанокластеров благородных металлов (в частности, золотых и палладиевых) диаметром $1\div 2$ нм, встроенных в планарную монослойную мономолекулярную матрицу изолятора, путем проведения реакции химического восстановления металла прямо в монослое. Такие размеры полученных наночастиц позволяют реализовать и исследовать эффекты одноэлектронного туннелирования при комнатной температуре [A27, B23, B24].

§2.6. Формирование организованных композитных полимерных пленок с ансамблями кластеров и наночастиц

На основе описанных выше в этой главе методов был разработан гибридный подход к целенаправленному формированию регулярных квази-одномерных ансамблей кластеров и наночастиц, в рамках которого на поверхности водной фазы и затем - твердотельной подложки, формировался высокоупорядоченный полимерный квазикристаллический монослой амфифильного поликатиона, который служил в качестве организующей стабильной мономолекулярной

матрицы. Затем, согласно либо первому подходу формирования смешанных монослоев - путем встраивания предварительно синтезированных неорганических или органических функциональных компонентов в полимерный монослой, либо (согласно второму подходу) - путем синтеза необходимых функциональных компонентов непосредственно в монослое, получалась полимерная нанокомпозитная пленка. Последующее нанесение такого монослоя на поверхность твердотельной подложки позволяет получать организованные сверхтонкие моно- и мультислойные квази-кристаллические композитные полимерные пленки и покрытия [A22, A23, A25, A27], могущие обладать, в зависимости от свойств встроенных функциональных компонентов, уникальными физико-химическими, биологическими характеристиками, а также способные служить заготовками для формирования наносистем молекулярной электроники нового поколения. Схема такого процесса показана на Рис. 2.15.

На Рис. 2.16 представлены топографические результаты выполнения этапов формирования молекулярных наноструктур по этой схеме. На рис. 2.16а показано АСМ- изображение (вид сверху) ЛБ пленки амфифильного поликатиона PVP-16 на поверхности слюды. Ясно видна упорядоченная тонкая структура пленки с гранулами размером ~ 40 нм вследствие образования поверхностных мицелл. Тенденция к образованию параллельных цепочечных структур в ЛБ пленках PVP-16 из встроенных в них кластерных молекул (рис. 2.16b и 2.16c) может являться результатом квази-кристаллического упорядочения линейных

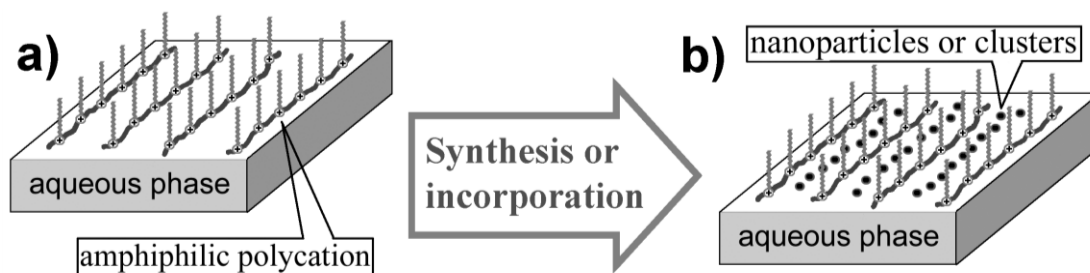


Рисунок 2.15. Схема процесса формирования квазиодномерных молекулярных наносистем: а) - изготовление планарной полимерной смектической жидкокристаллической структуры, формируемой на границе раздела газ-жидкость с использованием молекул амфифильного полиэлектролита, и б) - соответствующая упорядоченная композитная планарная полимерная структура со встроенными наноскопическими функциональными компонентами – нанокластерами и наночастицами.

молекул PVP-16 на поверхности водной фазы. На рис. 2.16с представлено СТМ топографические изображения (вид сверху) композитного монослоя ПВП-16 со встроенными кластерными молекулами $\text{Pt}_5(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, который был нанесен на поверхность графитовой подложки методом горизонтального лифтинга. Особенности топографии этой пленки ясно видны на Рис. 2.16d, на котором приведено сечение изображения Рис. 2.16с) между точками, отмеченными стрелками и показывает цепочечную структуру с характерным размером 1.2 nm, близким к известному размеру молекулы использованного кластера Pt_5 (см Табл. 2.1).

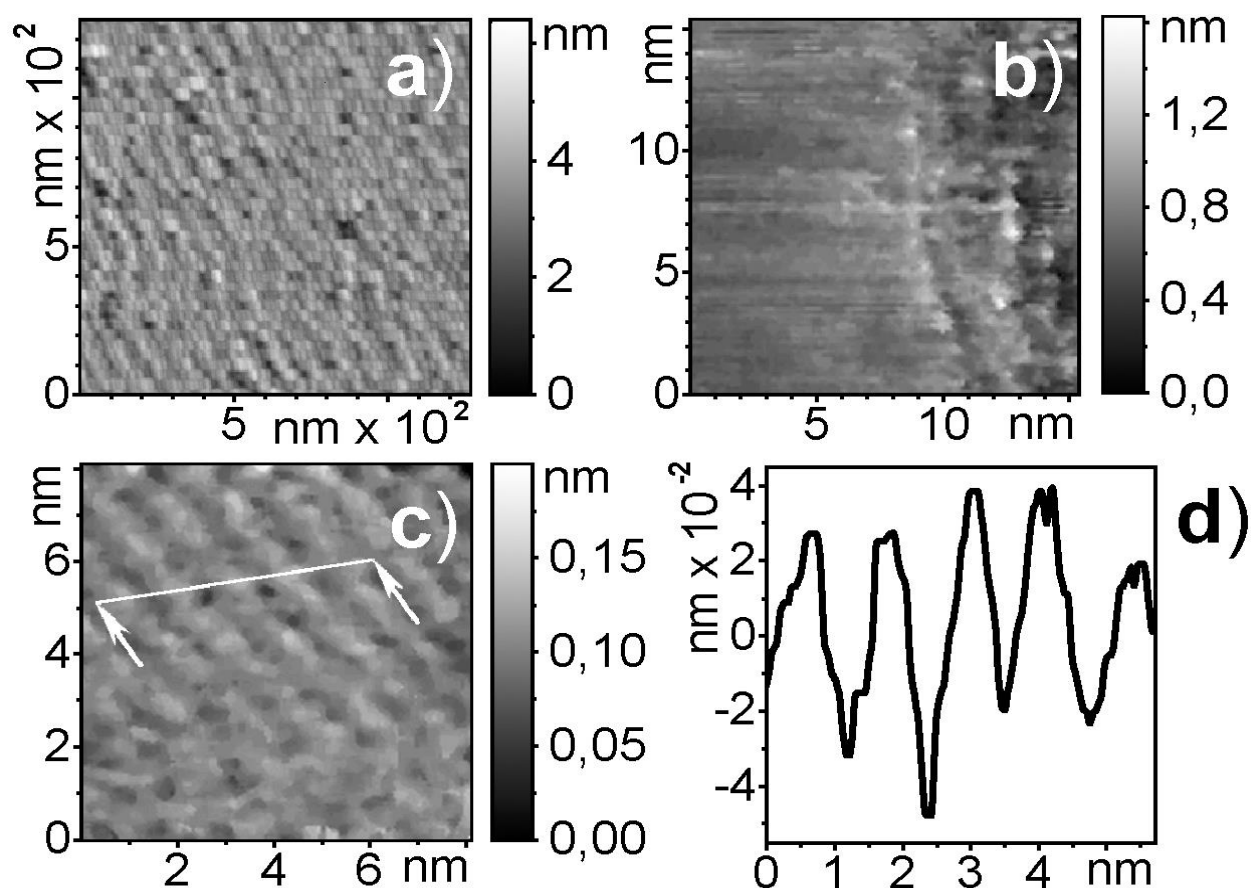


Рисунок 2.16. Изображения поверхности образцов на разных этапах формирования квази-одномерных ансамблей молекулярных кластеров: а)- изображение в АСМ (вид сверху) поверхности бислоистой ЛБ-пленки, образованной молекулами амфифильного поликатиона ПВП-16, на поверхности слюды; б) и с) - изображения в СТМ (вид сверху) двух участков поверхности композитного монослоя ПВП-16 со встроенными кластерными молекулами $\text{Pt}_5(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$; д) - профиль продольного сечения участка, отмеченного стрелками на изображении 2.16(с).

Таким образом, разработанный метод позволил управляемо формировать квази-одномерные ансамбли (цепочки) заранее синтезированных молекул кластеров в рамках первого подхода к созданию на подложке молекулярных наносистем. Наряду с этим, такой метод позволяет создание на подложке наносистем необходимого для высокотемпературной одноэлектроники масштаба также в рамках и второго подхода к их изготовлению – совместного и одновременного формирования наночастиц и монослоя. Основной идеей создания образцов таких наносистем является (при соответствующем подборе состава ПАВ) возможность во время формирования монослоя проведения химической реакции восстановления металла прямо в монослое, используя монослой, как нанореактор для формирования наночастиц (см. §2.5) [A23, A27].

В завершение подведём основные итоги Главы 2.

В Главе 2 обоснована необходимость использования малых молекулярных объектов для формирования острова высокотемпературного одноэлектронного транзистора, выбраны наиболее подходящие для этого молекулы молекулярных кластеров, описаны методики, разработанные и использованные как для формирования на их основе необходимых для изготовления одноэлектронного молекулярного транзистора наноструктур из выбранных молекул, так и для исследования строения и характеристик таких наноструктур с помощью СТМ. При этом были предложены, разработаны и реализованы два подхода к формированию таких,

устойчивых к измерениям в СТМ, наноструктур на основе создания смешанных ленгмюровских монослоев:

один - путем включения готовых неамфифильных молекул кластеров в монослой поверхностно активных веществ, показавший возможность целенаправленно получать образцы необходимого качества с молекулярными наноструктурами различной размерности: как 0D (одиночные молекулы), так и регулярные 1D (цепочки) и 2D ансамбли;

второй – путем синтеза необходимых наночастиц на границе раздела фаз «вода-воздух» непосредственно в монослой прямо во время его формирования, что позволило контролируемо получать как отдельные магнитные частицы с заданными размерами (от $3\div 5$ нм и выше) и формой, так и их цепочки за счет обнаруженного анизотропного роста наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле. Кроме таких частиц, усовершенствованный вариант этого подхода позволил контролируемо получать также как отдельные наночастицы благородных металлов (золота и палладия) диаметром $1\div 2$ нм, так и организованные композитные полимерные пленки с 1D и 2D ансамблями как готовых кластеров, так и синтезированных в ходе создания ансамбля наночастиц, встроенных в планарную монослойную мономолекулярную диэлектрическую матрицу. Размеры полученных наночастиц позволяют реализовать и исследовать эффекты одноэлектронного туннелирования при комнатной температуре, чему и будет уделено основное внимание в следующей главе.

Глава 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ.

В **Главе 3** представлены полученные в работах [A1-A7, A10-A12, A15-A17, A19-A21, A24-A27] результаты исследования электронного транспорта через одиночные молекулы и малые частицы с размером от 7 до 100 Å методами сканирующей туннельной микроскопии, наиболее хорошо удовлетворяющими требованиям и условиям проведения фундаментальных исследований как структурных, так и транспортных свойств нанообъектов именно в этом диапазоне размеров. На базе таких объектов молекулярного масштаба, закрепленных по описанным в Главе 2 методикам на атомарно гладких подложках ВОПГ, формировались двухпереходные туннельные системы (ДТС) «игла СТМ – молекула/наночастица – проводящая подложка» и на их основе – одноэлектронные молекулярные транзисторы, в которых впервые был реализован и изучен режим коррелированного туннелирования электронов при комнатной (~300 K) температуре.

§3.1. Методика измерений электронных характеристик.

Для проведения исследований электронного транспорта в таких наноструктурах использовался, как и для структурных исследований, сканирующий туннельный микроскоп фирмы Digital Instruments Nanoscope I с изготовленными в ходе данной работы управляющей электроникой и программным обеспечением (см. § 2.2.). Управление

микроскопом осуществлялось полностью с персонального компьютера. Разработанное специальное программное обеспечение позволяло, кроме измерения стандартных для СТМ процедур (сканирование и снятие вольтамперных характеристик), измерять практически любые локальные электронные характеристики образца: зависимости туннельного тока, туннельного сопротивления, изменения туннельного промежутка от туннельного напряжения, времени. Для визуализации и обработки данных предусмотрен широкий набор математических процедур и фильтров [A1-A2]. Блок-схема измерительной системы показана на рис. 3.1.

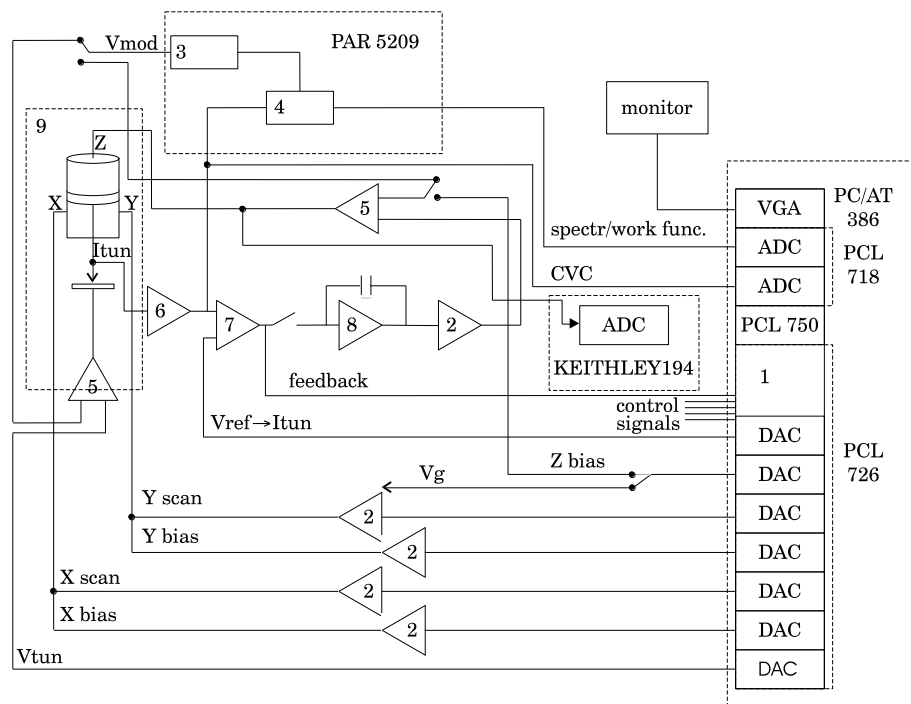


Рисунок 3.1. Блок-схема измерительной системы

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1. Управляющий регистр | 6. Преобразователь I / V |
| 2. Высоковольтный усилитель | 7. Схема сравнения |
| 3. Генератор | 8. Интегратор |
| 4. Синхронный детектор | 9. Головка СТМ |
| 5. Сумматор | |

Описанные далее измерения различных локальных электронных характеристик (BAH , $(dI/dV)(V)$, $d^2I/dV^2(V)$), необходимых для понимания протекающих в изучаемых наноструктурах процессов, проводились по специально разработанной методике непосредственно во время съема топографии поверхности. Эти измерения выполнялись как над молекулой/наночастицей, так и, для калибровки, рядом (на расстоянии $3 \div 5$ нм), над поверхностью чистой (без молекул) подложки, что позволяло однозначно и точно привязать измеренные локальные электронные характеристики к топографии поверхности. Практически все эксперименты, за исключением ряда сравнительных экспериментов [A1, A2] и исследования систем на основе молекул ферритина [A15], проводившихся при криогенных температурах (77 К, 4,2 К)⁵, проводились при комнатной температуре ($T \sim 300$ К).

Первый этап измерений в СТМ состоял в нахождении и идентификации нанесенных молекул и проводился по методике, описанной в §2.3. После того, как молекула найдена, изучались электронные характеристики ДТС «игла СТМ – молекула/наночастица – проводящая подложка ВОПГ» на ее основе. Измерение локальных электронных характеристик ДТС производилось непосредственно во время съема топографии поверхности. Это позволяло однозначно и точно (по крайней мере, с точностью не хуже, чем шаг при сканировании) привязать измеренные локальные электронные характеристики к топографии поверхности.

⁵ В связи с относительно большим размером молекул ферритина (~ 10 нм) для исследования коррелированного туннелирования электронов через них был спроектирован и изготовлен (совместно с ИСП РАН) специальный (с возможностью работать прямо в транспортном сосуде Дьюара) низкотемпературный СТМ для работы при температурах $4,2 \div 300$ К.

Разработанное программное обеспечение сканирующего туннельного микроскопа позволяло измерять следующие типы локальных электронных характеристик:

а) *Вольтамперные характеристики (ВАХ)* - зависимости туннельного тока (I) от туннельного напряжения (U). Предусмотрена возможность делать развертку по напряжению в обе стороны (от отрицательного к положительному и от положительного к отрицательному) для изучения возможного гистерезиса.

б) *Спектр* - зависимость производной туннельного тока по напряжению ($\frac{dI}{dU}$) от напряжения (U). Эта характеристика позволяет выявлять небольшие изменения туннельного тока, которые могут быть незаметны на вольтамперной характеристике.

в) *Зависимость туннельного тока от времени* - позволяет оценивать скорость и направление теплового и механического дрейфа иглы СТМ относительно подложки в направлении Z , перпендикулярном подложке. В идеальном случае отсутствия дрейфа туннельный ток не зависит от времени.

г) *Зависимость туннельного тока от величины туннельного зазора* - позволяет оценить качество иглы СТМ и туннельного перехода. В идеале эта зависимость должна быть экспоненциальной [1.30, 1.31, 1.34].

д) *Зависимость туннельного тока от управляющего напряжения* - зависимость туннельного тока (I) от независимо заданного напряжения управления (U_g). Этот режим использовался для измерения характеристик управления в одноэлектронном транзисторе.

Кроме этого, разработанная система обеспечивала возможность измерять любые локальные электронные характеристики при разных величинах туннельного зазора, а также в каждой точке поверхности могут быть измерены две любые характеристики (например, ВАХ и спектр). Диапазон изменения напряжения можно менять в пределах от -10 до 10 В с шагом 5 мВ, диапазон измерения туннельного тока - $0.06 \div 25$ нА, точность измерения тока - 6 пА, минимальное время измерения одной точки кривой - 26 мкс, возможно проведение усреднения как в каждой точке кривой, так и усреднение по массиву кривых. Для обработки данных предусмотрены функции дифференцирования, сглаживания измеренных зависимостей и компенсации влияния паразитной емкости $C_{\text{пар}}$ между иглой СТМ и подложкой.

На одном кадре обычно измерялись электронные характеристики в 49 разных точках поверхности (массив 7×7), что позволяло сравнивать электронные свойства туннельных систем, образующихся между иглой СТМ и подложкой, на разных участках кадра сканирования [A1]. При фиксации иглы СТМ над одиночной кластерной молекулой образуется двухпереходная туннельная система (ДТС) "игла СТМ - кластер - подложка", в которой может быть наиболее просто зарегистрирован режим коррелированного туннелирования электронов (рис. 3.2).

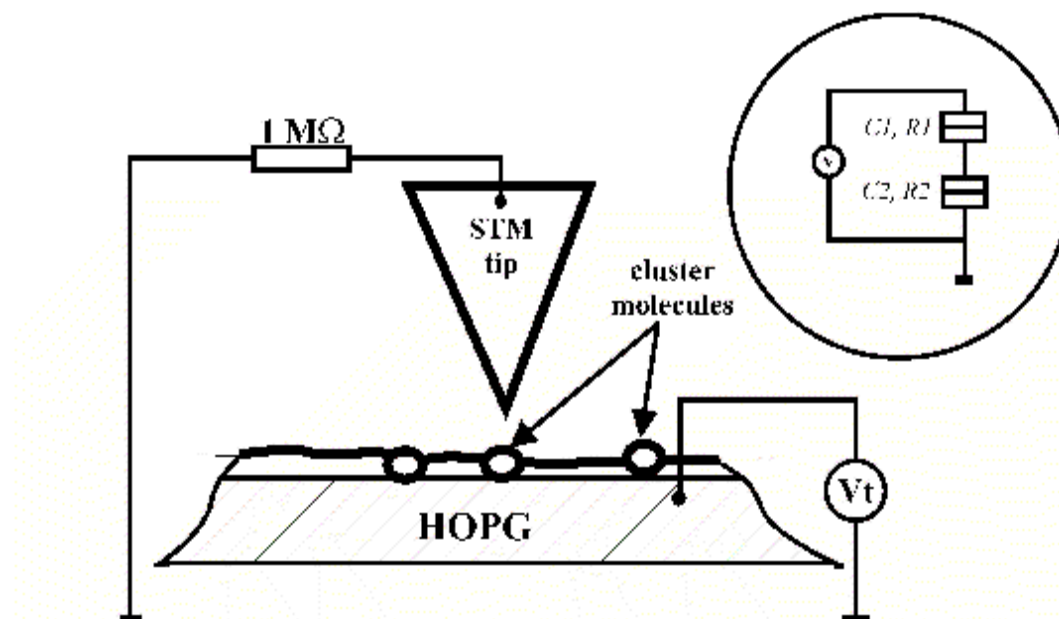


Рисунок 3.2. Строение двухпереходной туннельной системы "игла СТМ - кластер - подложка"

§ 3.2. Одноэлектронные эффекты в молекулярных системах.

Как уже упоминалось в Главе 1, для реализации и регистрации режима коррелированного туннелирования электронов в туннельной системе необходимо выполнить условия малости ее полной электрической емкости при надежной туннельной изоляции от «внешнего мира». Для выполнения первого условия нужно прежде всего устранить влияние емкости внешней электрической цепи на процесс транспорта электронов через систему [1.2]. Поэтому на практике при исследованиях коррелированного туннелирования электронов используются системы на основе именно ДТС, в которых емкости обоих подводящих к нанообъекту электродов «отсекаются» туннельными переходами с ничтожно малой емкостью и достаточно малой прозрачностью (туннельной проводимостью), обеспечивая при малости собственной емкости нанообъекта выполнение как первого,

так и второго условия. В случае высокотемпературных одноэлектронных систем размеры нанобъекта, включая изолирующий туннельный слой, не должны превышать $30\div 40$ Å, причем наличие тонкого (туннельного) изолирующего слоя принципиально необходимо.

3.2.1. Роль лигандной оболочки кластера при реализации двухпереходных молекулярных туннельных систем.

При использовании в качестве нанобъекта предельно малых наночастиц такие слои формируются созданием у наночастиц лигандной оболочки, причем это может быть сделано прямо на подложке в ходе проводившегося при комнатной температуре (300 K) эксперимента, как это впервые было показано в работах [A3, A7]. В них подложка с уже нанесенными “голыми” (без лигандов) наночастицами (кластерами) серебра (Ag_n) обрабатывалась органическим раствором трифенилфосфина PPh_3 , содержащим потенциальные лиганды (рис. 3.3) [1.5].

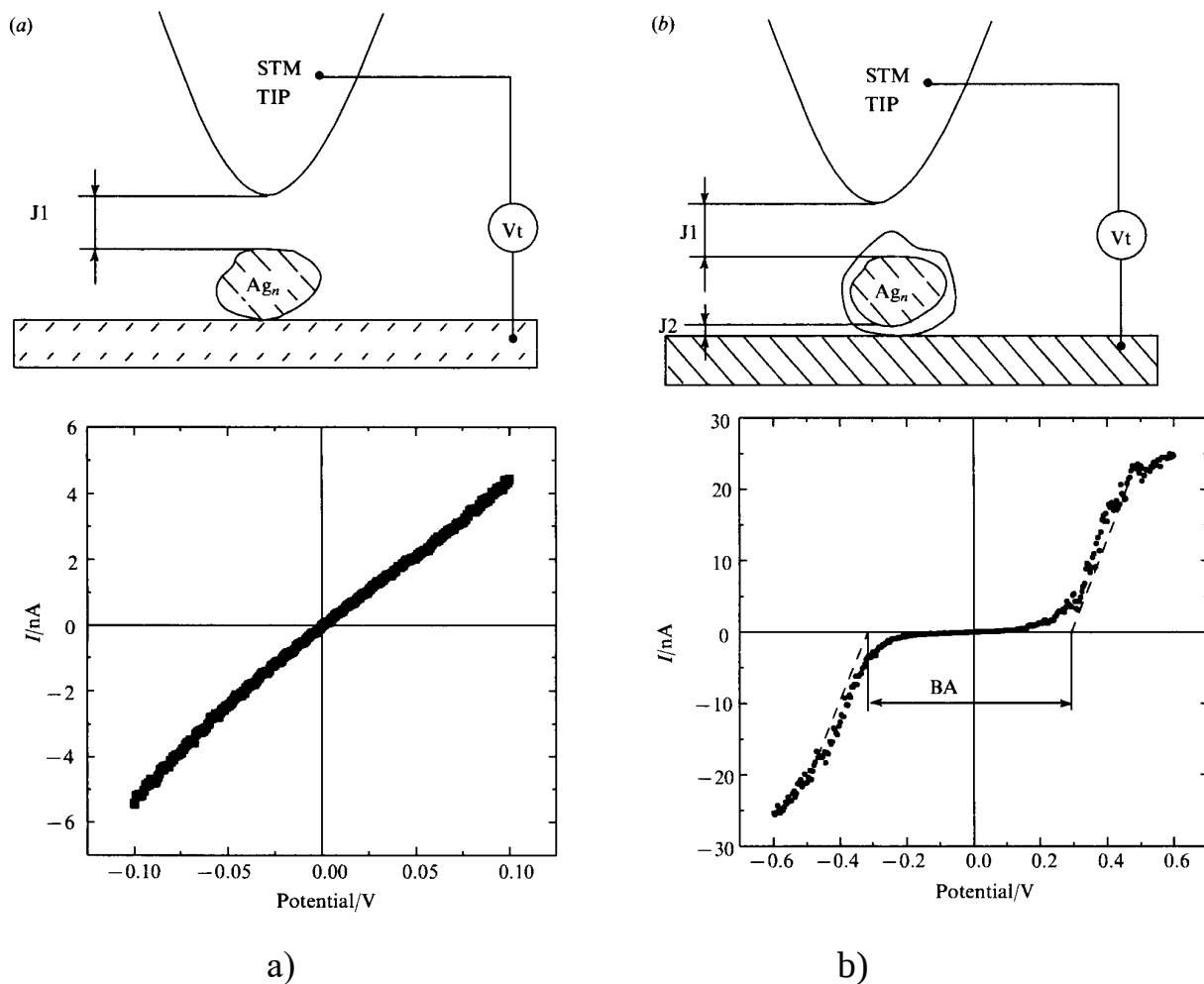


Рисунок 3.3. а): Вид туннельной системы «игла СТМ - наночастица из серебра (Ag_n) - графитовая подложка» и ее вольтамперная характеристика вблизи начала координат при $T=300$ К; б): Вид туннельной системы «игла СТМ - наночастица из серебра с лигандной оболочкой $[Ag_n(PPh_3)]$ - графитовая подложка» и ее вольтамперная характеристика при $T=300$ К.

При этом, до обработки образца раствором трифенилфосфина вольтамперные характеристики системы «острие СТМ – подложка» над ровными участками поверхности (без кластеров/наночастиц) имеют обычный для СТМ вид без существенных особенностей за

исключением нелинейного роста при достаточно больших напряжениях [1.31, 1.34], а вольтамперные характеристики системы «игла СТМ – наночастица - подложка» в этом случае имели вблизи начала координат линейный вид, описывая, по существу, проводимость одиночного туннельного перехода “игла - проводник” (см., например, [4.50, 4.51]), причем роль проводника играет “голый” металлический кластер, гальванически соединенный с проводящей подложкой (рис. 3.3a). В результате обработки образца раствором трифенилфосфина наночастицы серебра (Ag_n) покрывались слоем непроводящих лигандов PPh_3 , образуя кластер серебра, металлическое ядро которого полностью окружено непроводящей лигандной оболочкой - $[Ag_n(PPh_3)]$. При этом топография поверхности образца (одиночные пики на поверхности) в результате такой обработки не претерпевала существенных изменений [A3], а на ВАХ, снятых при $T = 300$ К над образовавшимися кластерами, появлялся отчетливый блокадный участок в окрестности начала координат (рис. 3.3b)), на котором проводимость сильно (до 10 и более раз) подавлена. Это свидетельствует об образовании вокруг металлического ядра наночастицы изолирующего барьера из лигандов (рис. 3.3b), формировании в результате этого типичной двухпереходной системы “острие – кластер $Ag_n(PPh_3)$ (изолированный лигандами замкнутый «резервуар электронов») - подложка” и реализации вследствие этого режима коррелированного одноэлектронного туннелирования в этой ДТС. Оценка размера кластера в такой ДТС по формулам одноэлектроники [1.2] исходя из величины участка кулоновской блокады дает значение ~ 30 Å, что хорошо согласуется с данными топографии [A3, A7].

Таким образом, этими экспериментами было показано, что режим коррелированного туннелирования электронов может быть реализован даже при столь высокой температуре, как комнатная, однако для этого необходимо использовать двухпереходные туннельные структуры, в которых зарядовые центры (остовы кластерных молекул, наночастицы) с размером не более $2\div 3$ нм обязательно должны быть окружены диэлектрической лигандной оболочкой. Тогда при расположении иглы СТМ над таким одиночным кластером/наночастицей, образуется двухпереходная туннельная структура “игла СТМ - кластер/наночастица - подложка”, в которой вследствие малости изолированного зарядового центра (см. Таб. 2.1) режим коррелированного туннелирования электронов может реализоваться даже при высокой температуре. Кроме этого, эти эксперименты продемонстрировали возможность как целенаправленного изменения структуры системы в ходе изготовления, непосредственно на подложке, так и, соответственно, изменения характеристик уже готовой наносистемы, что важно для разработки гибких схем изготовления одноэлектронных наноэлементов.

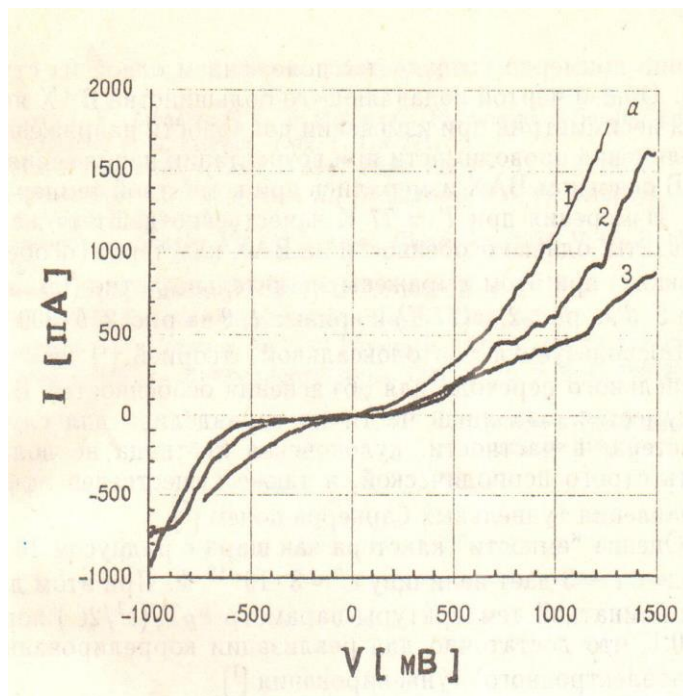
§3.2.2. Транспорт электронов в системах с молекулярными кластерами

Наиболее широкие и разнообразные возможности для исследования характерных черт одноэлектронного туннелирования в системах молекулярного масштаба предоставляют сформированные в рамках первого подхода системы с молекулярными кластерами, встроенными по описанной в Главе 2 методике в смешанные с ПАВ ленгмюровские монослои. Именно на основе таких молекулярных

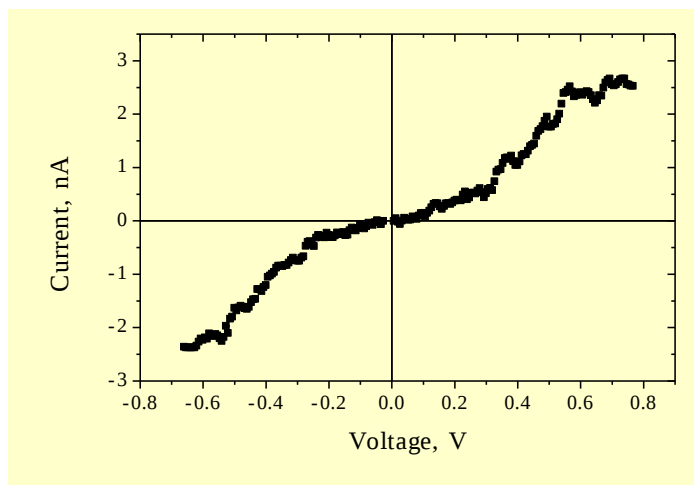
систем с разными кластерами в данной работе было изготовлено большинство исследованных с помощью СТМ наносистем, как ДТС, так и одноэлектронных транзисторов.

В процессе измерения транспорта электронов через такие системы (практически все такие измерения выполнялись при комнатной температуре) при расположении острия СТМ над кластерной молекулой, как правило, регистрировались вольтамперные характеристики, имеющие характерные для одноэлектроники особенности в виде участка с подавленной проводимостью при малых напряжениях (кулоновская блокада) (рис. 3.4). Полученные при этом значения (до ~ 500 мВ) этого важнейшего в одноэлектронике параметра [A1, A2, A4, A6] существенно (более, чем на порядок) превышают его типичные значения в традиционных тонкопленочных (немолекулярных) одноэлектронных элементах (см., например, [1.3]). Именно это свойство сформированных таким способом наносистем и обеспечило впервые значительное повышение (более трех порядков, с $\sim 0,1$ К до 300 К) их рабочей температуры по сравнению с традиционными (наклон блокадного участка вольтамперной характеристики при $T=300$ К на рис 3.4б свидетельствует о начале разрушения режима коррелированного туннелирования в этом образце и достижении, соответственно, предельного значения его рабочей температуры [1.2]).

При этом, проведенные эксперименты показали, что, хотя само явление кулоновской блокады в системе “игла СТМ - кластер - подложка” наблюдалось при комнатной температуре практически для всех кластерных молекул, приведенных в таблице 2.1, величина участка кулоновской блокады на ВАХ систем на основе разных



а)



б)

Рисунок 3.4. Типичные примеры полученных вольтамперных характеристик ДТС на основе молекулярных кластеров: а)-при температуре 77 К (1 – ВАХ ЛБ-монослоя на участке без кластеров, 2, 3 – ВАХ ДТС на основе молекул кластеров, встроенных в этот монослой); б)- при температуре 300 К.

молекул одинакового размера (и емкости) и даже в разных экспериментах с одной и той же системой могла быть существенно разной. Это в сильной степени связано с тем, что величина блокады для ДТС определяется как емкостью ее центрального острова/зарядового центра (т.е. выбором молекул, т.к. в данной части работы это, в основном - кластерные молекулы), так и нескомпенсированным зарядом, находящимся на этом центре [1.2]. При этом, под нескомпенсированными зарядами имеются в виду поляризационные заряды, наведенные/индуцированные внешними источниками электрического поля в окружении транзистора. Это поле может создаваться как случайными зарядовыми ловушками во внешней по отношению к ДТС среде, так и регулярным образом с помощью специально сформированного электрода [1.2]. ДТС со специально сформированным электродом для задания внешнего электрического поля в области зарядового центра называется одноэлектронным транзистором (см. §1.2), который является элементной основой для практически любого применения одноэлектронного туннелирования в наноэлектронике.

Для обнаружения и исследования при комнатной температуре эффекта управления туннельным током через молекулярную ДТС при помощи независимого источника напряжения и реализации, тем самым, **высокотемпературного молекулярного одноэлектронного транзистора** в данной работе была разработана методика изготовления таких систем и проведена серия экспериментов с ними, описанных в следующем разделе.

§3.3. Одноэлектронный транзистор.

3.3.1. Изготовление управляющего электрода.

Для реализации одноэлектронного транзистора с использованием СТМ была выбрана схема, в которой кластер на подложке располагается вблизи от изолированного от подложки металлического электрода. Этот электрод при подаче на него напряжения создает в промежутке «игла СТМ-графитовая подложка» электрическое поле, индуцирующее на находящейся в этом промежутке изолированной молекуле кластера (рис. 3.5) заряд, от величины которого зависит величина кулоновской блокады и, соответственно, туннельный ток, протекающий при данном напряжении через транзистор [1.2]. Для исследования характеристик управления протекающим через такую двухпереходную систему током (см. рис. 3.2), изготавливались специальные образцы, на которых формировались изолированные от подложки металлические нанoeлектроды для подведения управляющего напряжения.

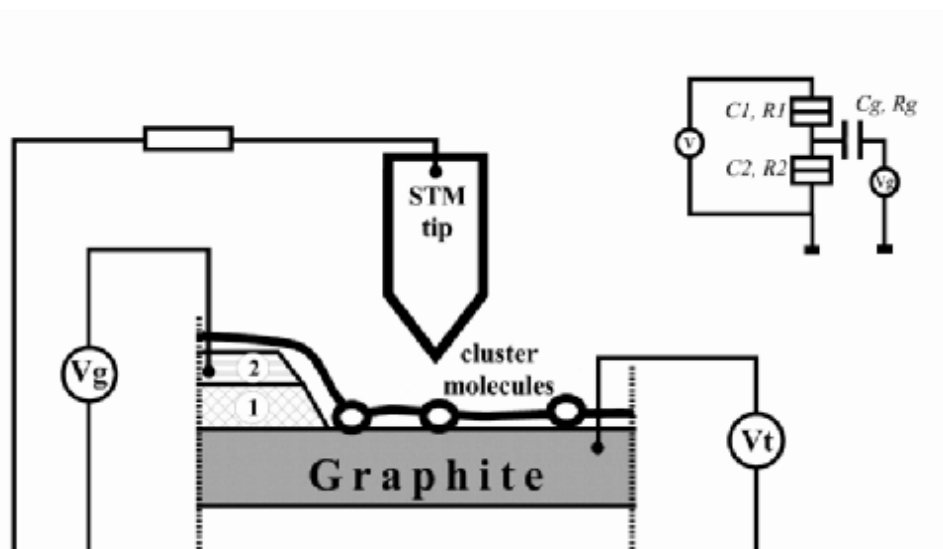


Рисунок 3.5. Схематическое строение молекулярного одноэлектронного транзистора (1 – изолятор, 2 – металл).

Для уверенного получения наиболее полной информации о свойствах получившейся системы - одноэлектронного транзистора - и проведения полноценного исследования работы одноэлектронного транзистора величина этого заряда должна быть не менее нескольких ($3 \div 5$) зарядов электрона e . Моделирование такой системы и проведенные оценки показали, что реализация необходимого для этого значения взаимной емкости кластера и электрода управления (затвора) возможна лишь при расстоянии между ними не более, чем 100 нм. При этом на электрод необходимо подавать напряжение порядка нескольких ($7 \div 8$) вольт.

Реально такая структура представляет собой многослойную (буферный слой I - диэлектрик - буферный слой II - проводник) систему электродов, напыляемых на подложку (рис. 3.5) [A5, A11]. В качестве подложки использовались подложки из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), неровности поверхности у которого на масштабах порядка сотен нанометров не превышают размер одной ячейки кристалла графита ($2,46 \text{ \AA}$). В качестве диэлектрика использовался Al_2O_3 , проводника - Au, для формирования буферных слоев толщиной $2 \div 3$ нм, необходимых для обеспечения удовлетворительной адгезии золота, использовался Cr или Ti. Толщина диэлектрика ~ 50 нм, проводника ~ 50 нм.

Система таких электродов изготавливалась методами электронной нанолитографии с использованием электронного микроскопа Stereoscan 240, установки для магнетронного напыления Z-400 и термического напыления L-560 фирмы Leybold, установки для плазмохимического травления RDE-300 и комплекса оборудования для

проведения фотолитографических операций [A5]. Она имела форму “змейки” из нескольких (около ста) длинных, соединенных друг с другом узких (~ 400 нм) нанопроводов (рис. 3.6а).

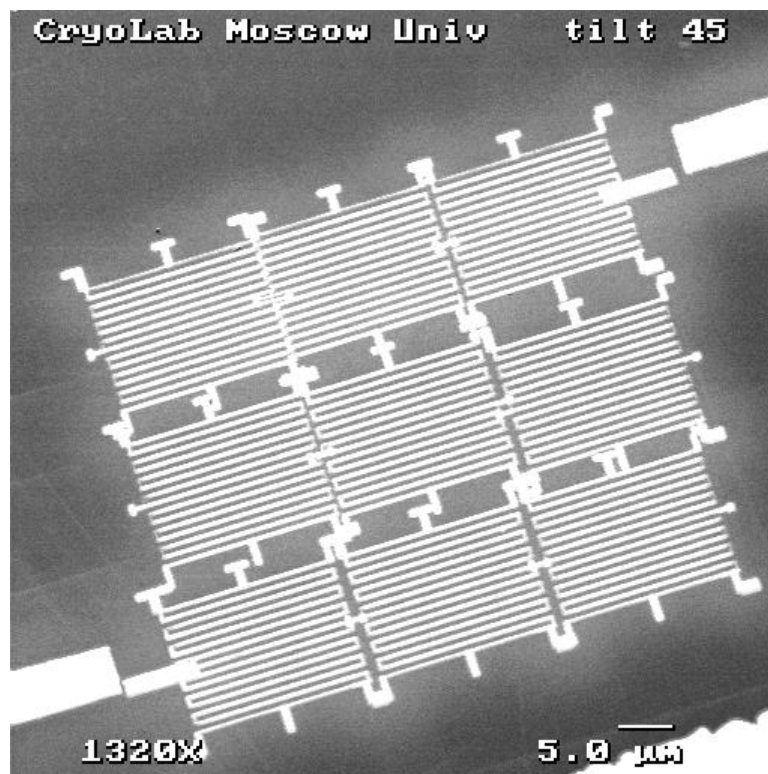


Рисунок 3.6а. Общий вид системы управляющих электродов.

Расстояние между нанопроводами должно быть достаточно малым, чтобы вероятность оказаться вблизи нанопровода у кластера была велика. С другой стороны, расстояние между полосками должно быть достаточно велико (порядка нескольких сотен нанометров), чтобы игла СТМ могла беспрепятственно сканировать поверхность. В результате компромисса между этими и рядом других технологических условий была изготовлена система с расстоянием между соседними нанопроводами ~ 400 нм при такой же ширине нанопровода (рис. 3.6(б)).

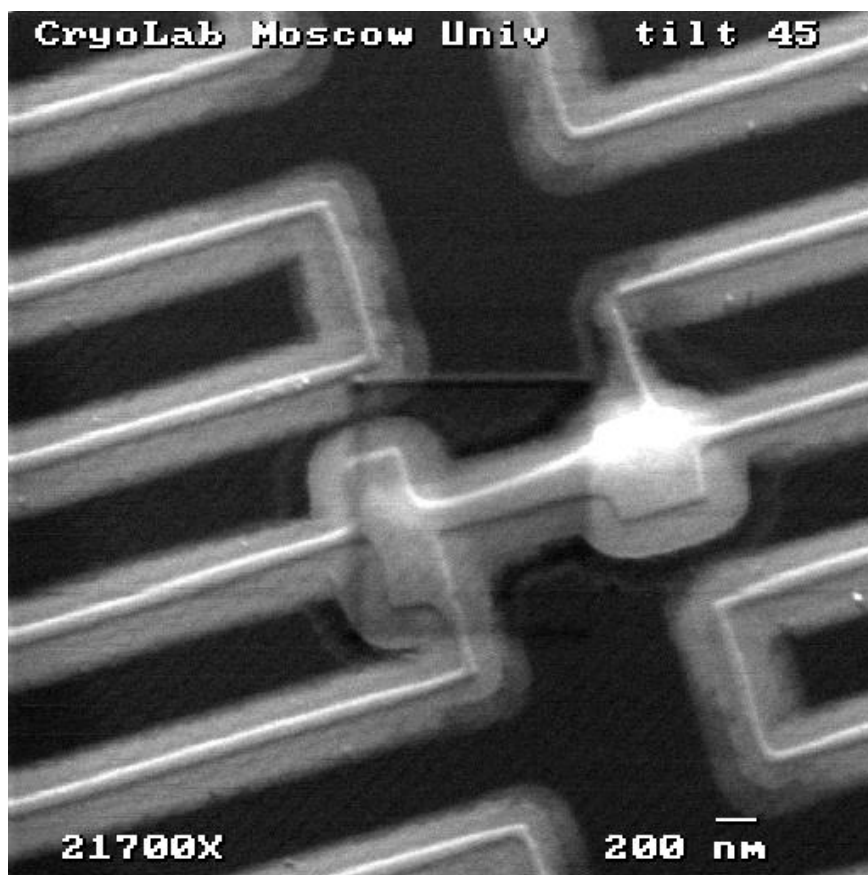


Рисунок 3.6(б). Итоговый вид управляющих электродов на графитовой подложке рабочего образца.

Соединение вывода источника внешнего сигнала с электродом управления (затвором транзистора) осуществлялось при помощи тонкой ($d = 50$ мкм) золотой проволоочки, которая приклеивалась к электроду проводящей серебряной пастой, чтобы не повредить тонкую (~ 50 нм) пленку золота и диэлектрика. Напряжение V_g на электрод управления подавалось в диапазоне от -10 до 10 вольт с независимого источника напряжения (рис. 3.1).

3.3.2. Структура и характеристики мономолекулярного одноэлектронного транзистора

Строение образцов, которые представляли собой нанесенную на изготовленную систему электродов по описанной в Гл. 2 методике (используя первый подход к изготовлению молекулярных наносистем) смешанную мономолекулярную ЛБ-пленку с молекулами кластеров, схематически показано на рис. 3.7. Большинство экспериментов проводилось с образцами, в которых в качестве основы молекулярной туннельной системы были использованы две совершенно разные с химической точки зрения [1.5] молекулы: одна из семейства металлоорганических кластеров - карбораны (см. рис. 3.9), вторая – металлические (платиновые) кластеры состава $Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$. (см. рис. 3.10).

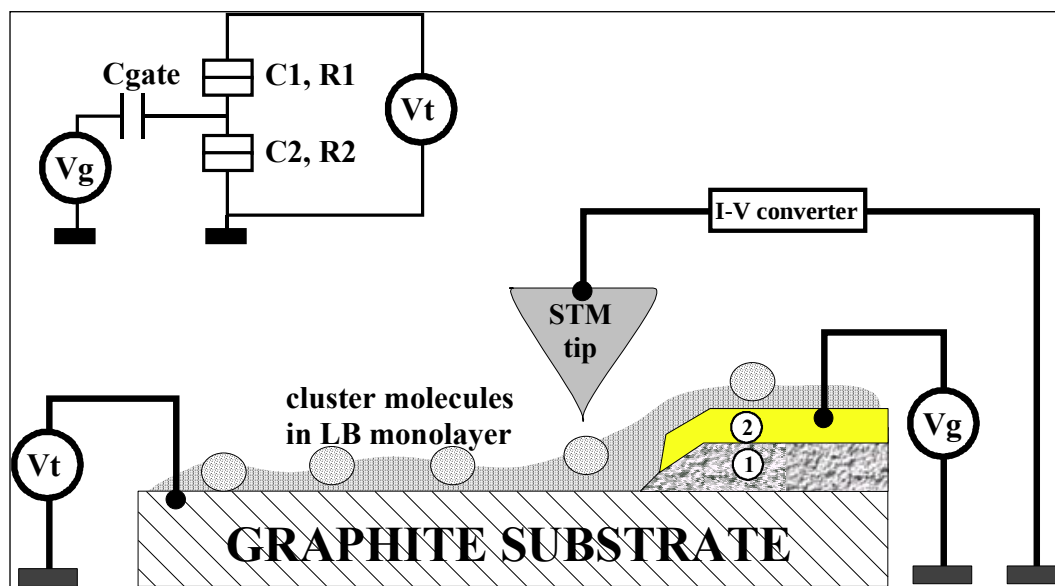
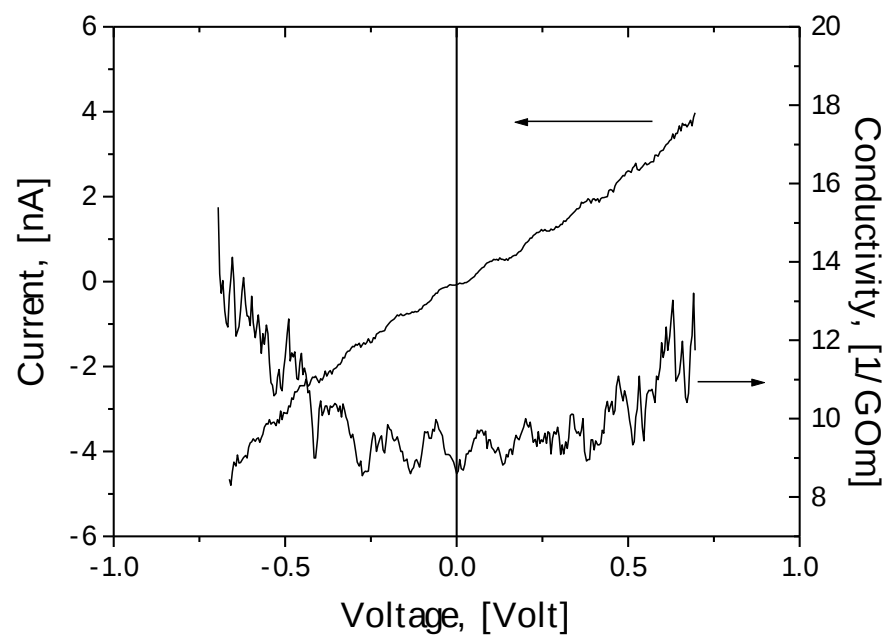


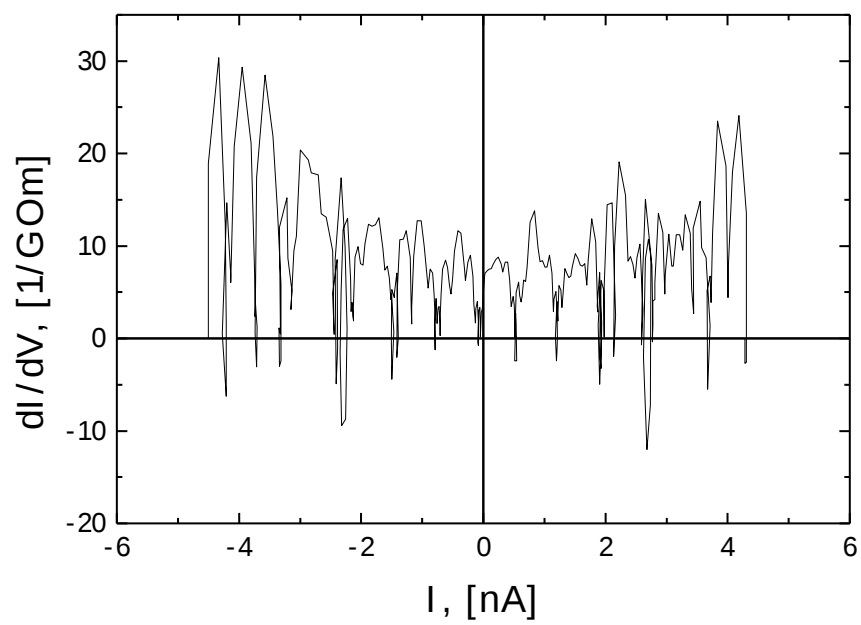
Рисунок 3.7. СТМ-вариант мономолекулярного
одноэлектронного транзистора (1 - слой изолятора Al_2O_3 , 2 –
управляющий электрод (Au)).

После позиционирования иглы СТМ над системой электродов управления на СТМ-изображении поверхности смешанного монослоя выбиралась одиночная кластерная молекула, отстоящая от края электрода на расстоянии не более 100 нм, игла СТМ фиксировалась над ней и для изучения такой ДТС вместе со стандартными электронными характеристиками (ВАХ, спектр) измерялись также управляющие характеристики $I_T(V_g)$.

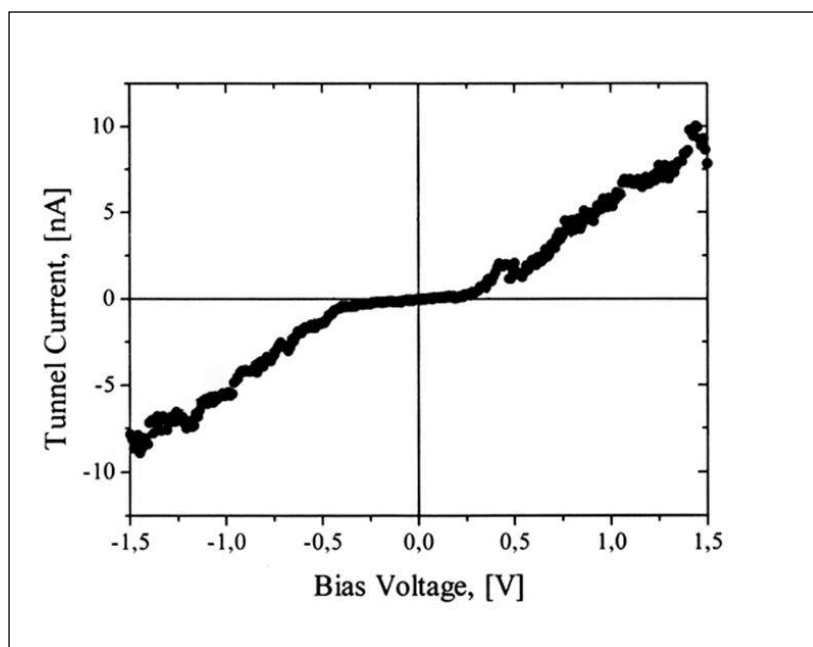
При таком расположении иглы СТМ над кластером образуется трехэлектродная (транзисторная) система, в которой электрическое поле управляющего электрода может влиять на ток через туннельную систему “игла СТМ - молекула кластера - подложка” (рис. 3.7) [A5]. Вольтамперные характеристики в эксперименте с таллиевым производным карборанового кластера (п. 13 в Табл. 2.1) имели ступенчатый вид, показанный на рис. 3.8 (так называемая “кулоновская лестница”) [1.2]. На ВАХ транзисторов на основе молекул другого семейства кластеров, платиновых, в отличие от эксперимента с таллиевым производным карборанового кластера, наблюдается только блокадный участок при малых напряжениях, кулоновская лестница отсутствует (рис. 3.8в). При этом, в зависимости от условий эксперимента (типа кластерной молекулы, условий нанесения молекул на подложку), такое разделение ВАХ на две группы наблюдалось и для других молекул. Разные виды ВАХ обусловлены симметричностью (одинаковые туннельные переходы в ДТС, рис. 3.8) или резкой асимметрией системы туннельных переходов (“ступенчатые” ВАХ, рис. 3.7а) [1.2].



a)



b)



в)

Рисунок 3.8. Измеренные при $T = 300$ К характеристики транзисторов на основе кластерных молекул: таллиевого производного карборанового кластера - а) – типичная ВАХ и зависимость проводимости dI/dV от напряжения V , б) - зависимость проводимости dI/dV от тока I ; в) - типичная ВАХ транзистора на основе платинового кластера Pt_5 [Б16].

Опыт проведения экспериментов показал, что симметричность туннельной системы тесно связана с формой молекулы. Так, резко асимметричные системы туннельных переходов, в которых динамика процесса одноэлектронного туннелирования имеет более сложный характер [1.2], выражающийся в появлении ступенек на ВАХ, чаще реализуются при использовании в качестве их основы молекул со сложной, несимметричной формой, как, например, у таллиевого производного карборанового кластера $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$ (рис. 3.9).



Рисунок 3.9. СТМ-изображение одиночной молекулы таллиевого производного карборанового кластера $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$.

Молекула этого кластера состоит из симметричного (шарообразного) кластера карборана, соединенного с фрагментом на основе атома таллия, похожим на пропеллер (рис. 3.10). На рис 3.10 приведена проекция модели молекулы таллиевого производного карборана на плоскость подложки из ВОПГ (гексагональные ячейки), построенная с сохранением всех углов и длин связи [A3]. Пунктиром показан контур СТМ-изображения молекулы (рис. 3.9) в том же масштабе. Видно полное совпадение этих элементов рисунка, что убедительно доказывает соответствие изображения на рис. 3.9 молекуле таллиевого производного карборана.

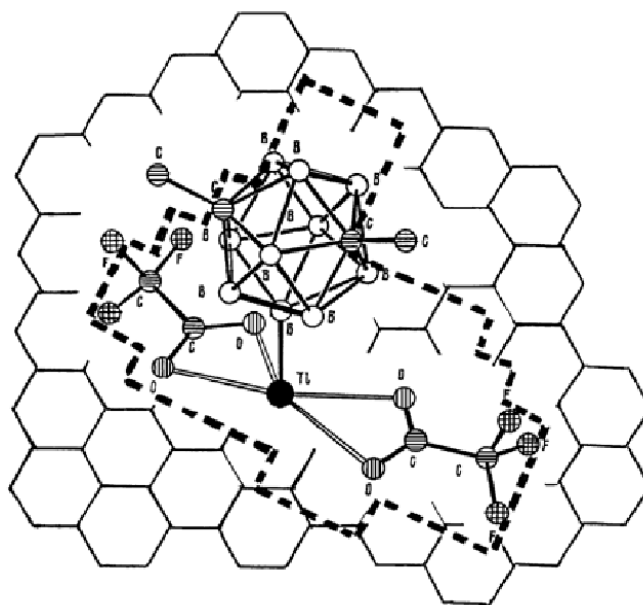


Рис. 3.10. Структура молекулы таллиевого таллиевого производного карборана в контуре ее СТМ-изображения на рис 3.9.

Вольтамперные характеристики транзисторов на основе таких молекул имели вид, показанный на рис. 3.8а,б, с эквидистантными по току и по напряжению ступеньками на ветвях ВАХ, что совпадает с предсказаниями теории (“кулоновская лестница”) [1.2] и является характерной деталью ВАХ резко несимметричной одноэлектронной туннельной системы.

Симметричные системы с отсутствием кулоновской лестницы на ВАХ (рис. 3.8в) наиболее часто образовывались при использовании молекул типа платиновых кластеров $Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$, молекулы которых имеют простую форму эллипсоида (рис. 3.11).

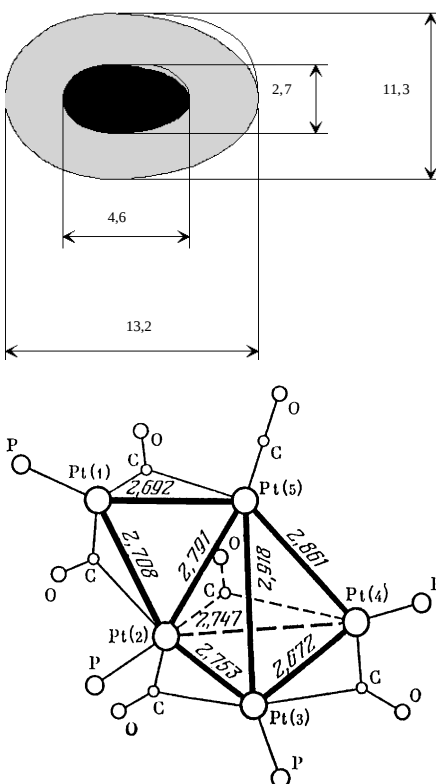
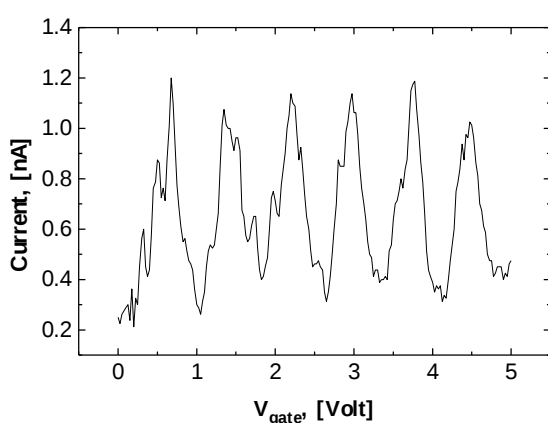


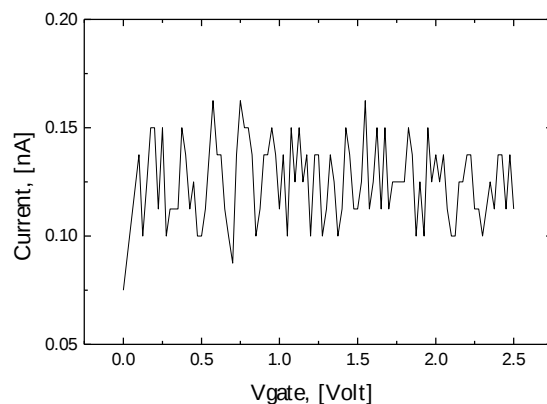
Рисунок 3.11. Строение молекулы кластера Pt-5 (размеры эллипсоида, длины связей – в ангстремах).

При этом необходимо отметить, что выбор условий проведения измерений в СТМ позволял и для таких объектов простейшей формы (например, сферических наночастиц золота или железа в монослойной изолирующей органической матрице, сформированных в рамках второго подхода к созданию систем молекулярного масштаба (см. Гл. 2) реализовывать в одном эксперименте как симметричную, так и несимметричную систему туннельных переходов (что регистрировалось измерением соответствующих типов ВАХ) путем надлежащего выбора зазора «игла - пленка с кластерами», формирующего один из туннельных переходов ДТС.

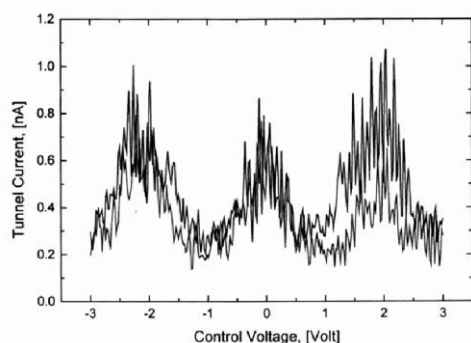
После измерения ВАХ снимались характеристики управления, т.е. зависимости туннельного тока транзистора от напряжения на управляющем электроде в фиксированной рабочей точке ВАХ [A5, A10]. Они показали, что при монотонном изменении управляющего напряжения на электроде ток через изучаемую молекулярную транзисторную структуру изменяется периодически с периодом (700 ± 50) мВ - для карборановых и (2000 ± 100) мВ для платиновых кластеров (рис. 3.12а и 3.12в, соответственно).



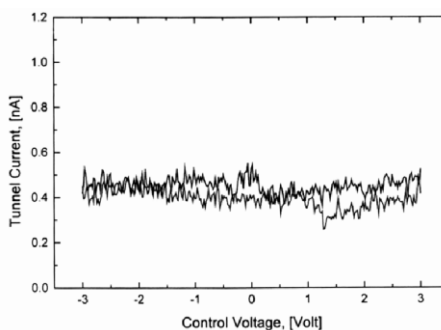
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.12. Характеристики управления транзисторов: а) над молекулой карборанового кластера, б) – над «пустой» (без кластеров) подложкой графита; в) - над молекулой платинового кластера, г) - над «пустой» подложкой графита.

Такое поведение, согласно теории [1.2], является отличительной чертой одноэлектронного транзистора, причем период соответствует изменению эффективного заряда кластера на один заряд электрона. Характеристики управления, снятые для контроля рядом, на участках без кластера, показывали отсутствие какого-либо влияния управляющего напряжения на туннельный ток (рис. 3.12 б, г).

Как видно из рисунка 3.12, характеристика управления имеет регулярный квазисинусоидальный вид⁶ без перекашивания вправо или влево. Согласно теории [1.2], из этого следует примерное равенство емкостей туннельных переходов, то есть симметричность системы по емкости. Оценка емкости одного туннельного перехода из наклона характеристики управления [1.2] дает значение $C \sim 2.5 \cdot 10^{-19}$ Ф, что хорошо согласуется и с оценкой емкости из классических геометрических соображений и со значением емкости, вычисленной из измеренного значения кулоновской блокады на ВАХ.

Различие в периоде ΔV_g характеристик управления у двух типов кластеров объясняется тем, что геометрия измеряемой системы (расстояние между управляющим электродом и молекулой) в этих случаях была разной, емкость связи C_{gate} , следовательно, тоже была разной, а $\Delta V_g = e/C_{gate}$. Оценка взаимной емкости кластера и управляющего электрода из этого соотношения дает значение одного порядка с туннельными емкостями $C_{gate} = 2 \cdot 10^{-19}$ Ф. Такую же

⁶ Квазисинусоидальность, наблюдаемая в этих экспериментах, проводившихся, как и остальные измерения, при комнатной температуре, является следствием воздействия тепловых флуктуаций, которые сгладили углы характеристик, предсказываемых теорией [1.2] при $T=0$, в результате чего и получилась сглаженная кривая.

величину емкости дало компьютерное моделирование, где емкость рассчитывалась из классических геометрических соображений.

Шум, видный на характеристике управления транзистора (рис. 3.12), имеет амплитуду по току ~ 150 пА (peak-to-peak). Амплитуда шума усилителя равна 80 пА, ожидаемое значение дробового шума в этих измерениях (при типичном туннельном токе в них ~ 1 нА) составляет около 1 пА (см., например, [3.1]) поэтому, кроме шума усилителя, существенный вклад в полный шум вносят, видимо, механические вибрации в СТМ [1.31, 1.34]. Оценка электрометрической чувствительности системы из максимальной крутизны сигнальной характеристики и реально наблюдаемого шума дает значение $\sim 7 \times 10^{-4} \text{ e} / \sqrt{\text{Hz}}$, что близко к типичным значениям для традиционных тонкопленочных одноэлектронных систем [3.2] и на несколько порядков лучше, чем у электрометров, работающих на других принципах [1.3].

Полученное согласие экспериментальных данных для системы с центральным электродом в виде одиночной кластерной молекулы с "ортодоксальной" теорией одноэлектроники [1.2], разработанной, прежде всего, для металлических наноструктур, свидетельствует, очевидно, о сильном сходстве поведения электронов при транспорте через кластеры с поведением электрона в туннельных системах на основе наночастиц металла. Это вызвано, видимо, тем, что спектры электронных состояний использованных кластеров в рабочей области вблизи щели HOMO/LUMO имеют сильное сходство со спектром металлов [1.5], особенно в изучаемом в данной работе диапазоне высоких температур: тепловое размытие уровней велико и поэтому при малых возмущениях (токах) кластер ведет себя в туннельной системе

подобно грануле металла. Это объясняет пригодность полуклассической теории [1.2] для удовлетворительного качественного описания коррелированного туннелирования электронов через такие сугубо квантовые объекты, как одиночные молекулы кластеров.

Таким образом, в ходе описанной работы по формированию высокотемпературных одноэлектронных транзисторов были найдены подходящие для этого молекулярные объекты, разработаны методы их надежного нанесения на подложку и впервые реализован одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы, работающий при комнатной температуре [A5]. Аналогичные эксперименты были проведены в данной работе с транзисторами на основе и других кластерных молекул (отличающихся составом, строением, размерами). Во всех случаях были получены аналогичные результаты, различия проявлялись только в величинах наблюдаемых особенностей [A21].

3.3.3. Влияние параметров молекул на характеристики мономолекулярного одноэлектронного транзистора

Наиболее заметная и характерная особенность ВАХ, указывающая на одноэлектронный характер системы – это участок кулоновской блокады туннелирования. Его максимальный (т.е. не уменьшенный за счет влияния дробной части нескомпенсированного поляризационного заряда на молекуле ($Q_{\text{ext}}=0$) [1.2]) размер определяется полной/суммарной емкостью C_{Σ} центрального острова/зарядового центра системы – молекулы (куда входит как ее собственная емкость, так и взаимные емкости со всеми окружающими

объектами: транспортными/туннельными электродами, затвором, подложкой и др.) согласно выражению [1.2]

$$V_C = e/C_\Sigma, \quad (e - \text{заряд электрона}) \quad (3.1)$$

Определяющее значение для величины собственной емкости макроскопических объектов в классической электростатике имеет размер объекта. Разумно ожидать, что в первом приближении и для таких объектов квантового масштаба, как использованные молекулы, их размер имеет также определяющее значение для величины емкости, и, следовательно, блокадного участка. Для выяснения того, как зависит величина участка кулоновской блокады на ВАХ от характеристик (прежде всего - размера) острова-молекулы были проведены исследования вольтамперных характеристик серии образцов на основе молекул с существенно разными размерами.

Прежде всего был исследован транспорт электронов через одиночные молекулы, как правило, очень крупных белковых комплексов, среди которых одним из особенно интересных объектов являются молекулы ферритина, играющего важную роль в функционировании живых организмов [A15]. Исследования вольтамперных характеристик ДТС на основе одиночных молекул ферритина, имеющих размер около 10 нм, при комнатной температуре показали полное отсутствие каких-либо особенностей в начале координат, что свидетельствовало о малости зарядовой энергии (меньше тепловой энергии при комнатной температуре (26 мэВ)) такой ДТС из-за ее большой емкости, обусловленной большим размером молекулы. Для реализации одноэлектронного режима туннелирования в такой ДТС был проведен специальный эксперимент по измерению ее ВАХ при низких температурах [A15]. Эти измерения показали, что

даже при $T \sim 77$ К (жидкий азот) энергия тепловых флуктуаций в системе превышает зарядовую энергию и блокадный участок ВАХ в начале координат (кулоновская блокада) практически отсутствует (сильно «размыт» флуктуациями). Лишь охлаждение системы до 4,2 К (жидкий гелий) позволило добиться превышения зарядовой энергии над флуктуациями и регистрации «одноэлектронной» ВАХ с блокадой (рис. 3.13).

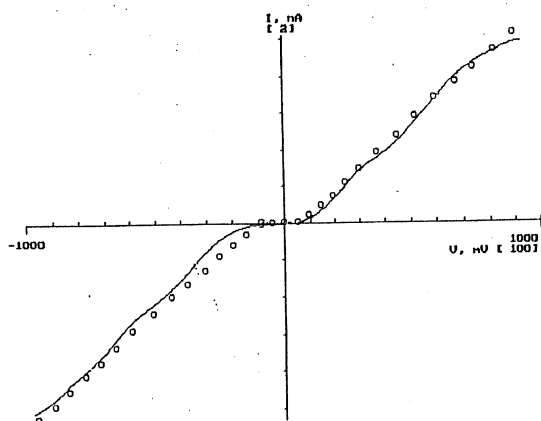


Рис. 3.13. ВАХ двухпереходной туннельной структуры на основе одиночной молекулы ферритина на графитовой подложке: сплошная линия – эксперимент при $T=4,2$ К, точки – компьютерное моделирование на основе «ортодоксальной» теории одноэлектроники.

Полная емкость ДТС, вычисленная из размера блокады (~ 100 мВ), равна 1 аФ (10^{-18} Ф), что дает в «классической» модели (считая молекулу проводящим шаром) размер молекулы ~ 10 нм, хорошо соответствующий данным, полученным из анализа СТМ- топографии

поверхности образцов с молекулами ферритина [A15]. Моделирование транспорта электронов в такой системе на основе «ортодоксальной» теории одноэлектроники [12] (точки на рис. 3.13) показало хорошее согласие с экспериментальными данными, что указывает, с одной стороны – на действительную коррелированность транспорта электронов, а с другой - на справедливость такого полуклассического рассмотрения для крупных молекулярных комплексов, подобных ферриту. Однако, из-за больших размеров такие комплексы бесперспективны для создания высокотемпературных одноэлектронных систем.

В то же время, исследования транспорта электронов через одиночные молекулы другого биологически очень важного молекулярного комплекса - цитохрома *C*, имеющие размер ~ 3 нм (см. Таб. 2.1 и рис. 3.14), показали коррелированность такого транспорта (наличие кулоновской блокады) даже при температуре ~ 300 К (21°C) [A17, A19], (рис. 3.15).

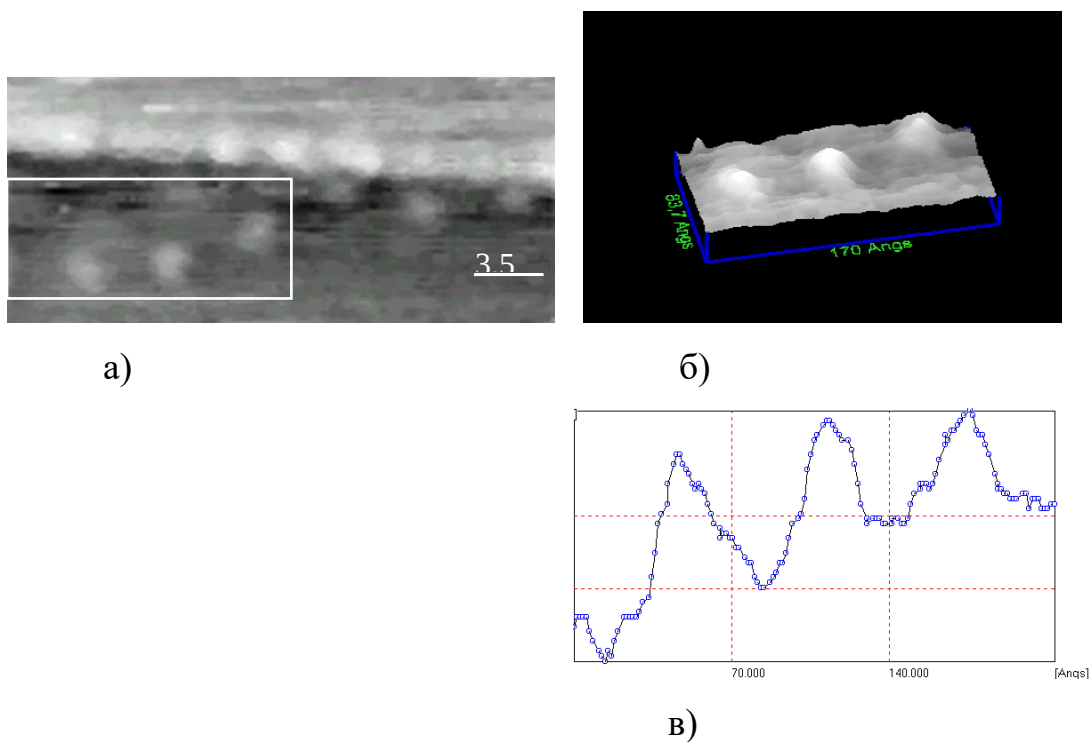


Рис. 3.14. СТМ -топография монослоя молекул цитохрома *C* [A19]: а) – общий вид, (контраст «черное-белое» 0-2 нм, длина метки-3,5 нм); б) – 170×83.7 Å 3-D изображение группы белков, выделенных на рис. 3.14а (контраст «черное-белое» 0-1,5 нм); в) – вертикальное сечение изображения на рис 3.14б.

Оценка размера молекулы (считая ее проводящим шаром) из величины кулоновской блокады на ВАХ, равной ~500 мВ (рис. 3.15б, с), дает значение $2\div 3$ нм, хорошо согласующееся с измерениями в СТМ (рис. 3.14, 3.15а).

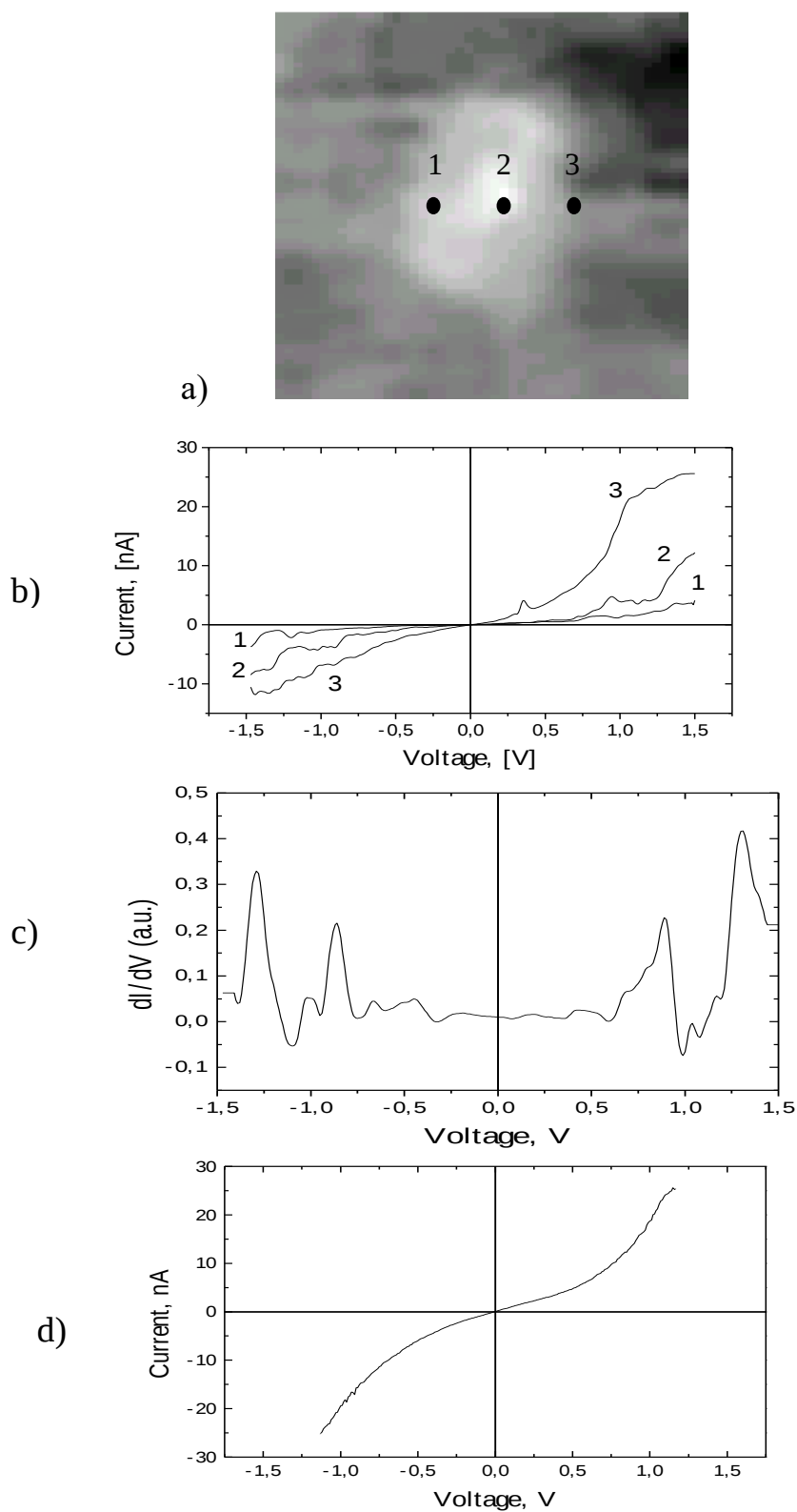


Рис. 3.15. Характеристики электронного транспорта в структуре «игла СТМ – молекула цитохрома с - графит» при 21 °С: а): СТМ-изображение молекулы (размер кадра – 25 нм); б): ВАХ в различных точках изображения молекулы (кривые 1, 2 и 3 соответствуют точкам на Рис. 3.15а); в): проводимость системы dI/dV , соответствующая точке 2 на Рис. 3.15а; д): типичная ВАХ для точек поверхности пленки без молекулы.

Очень важно подчеркнуть тот факт, что режим коррелированного туннелирования электронов был независимо реализован на базе совершенно разных по природе и химическому составу молекул, как кластерных, так и белковых. Этим было впервые экспериментально показано, что при выборе подходящей для реализации одноэлектронного транзистора молекулы ее химический состав не играет решающей роли.

Сравнением полученных данных впервые для *молекулярных* систем экспериментально была подтверждена качественная зависимость рабочей температуры одноэлектронной двухпереходной системы от емкости (и, соответственно, от размера) ее центрального электрода

$$CT_{\text{раб}} = \text{const}, \quad (3.2)$$

что означает необходимость всемерного уменьшения размеров центрального электрода-острова одноэлектронного транзистора для получения высокой рабочей температуры транзистора.

При этом, однако, результаты исследования вольтамперных характеристик серии образцов на основе существенно разных кластерных молекул с размерами в области 1-2 нм [A8, A9]

$Pd_3(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_4$	тор, 15x6 Å
$Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$	эллипсоид, 13x11 Å
$Pd_{10}(CO)_{12}[P(C_4H_7)_3]_6$	шар, 18 Å
$Pd_{23}(CO)_{20}[P(C_2H_5)_3]_8$	25x25 Å

показали, что при сохранении общей тенденции к увеличению размера блокады при уменьшении размера и сложности молекулы, такая тенденция не так, как для крупных белковых молекул, однозначно и

четко выражена. Это указывает на то, что в области существенного проявления квантовых эффектов, при малых (порядка 1 нм) размерах молекулы/наночастицы и, соответственно, количестве атомов ($20 \div 40$) в ней, связь собственной емкости и размера такого объекта имеет существенные особенности по сравнению с макроскопическим случаем. Прежде всего, это связано с тем, что само понятие емкости такого объекта требует уточнения и отдельного рассмотрения.

Необходимость такого уточнения следует, прежде всего, из того, что при размерах молекулы/наночастицы порядка десятка ангстрем, относительно небольшом ($20 \div 40$) количестве атомов и, соответственно, электронов в ней, традиционный для макроскопической электростатики способ определения понятия емкости становится непригодным. Это связано с тем, что для определения понятия электрической ёмкости в электростатике рассматривают процесс зарядки изолированного макроскопического проводника пробным зарядом [3.3], причем под словом «пробный» подразумевается то, что такой заряд не вносит сколь-нибудь существенного изменения в распределение электрических полей. В случае изолированного атома (молекулы) сама возможность использовать пробный заряд отсутствует, т.к. минимально возможный заряд равен заряду электрона e , но даже такой заряд не может быть малым как для атомов, так и для молекул, наночастиц, особенно небольших, состоящий из менее, чем $100 \div 200$ атомов, т.к. на расстояниях порядка атомных он неизбежно изменит распределение электронной плотности и межатомные расстояния в молекуле и, следовательно, энергию электростатического взаимодействия в системе. Поэтому для одиночного микроскопического объекта (атома, молекулы, наночастицы, квантовой

точки и т.д.), слабо связанного с источниками и приёмниками электронов, необходимо аккуратно и непротиворечиво ввести/определить понятие эффективной собственной ёмкости для таких объектов и выяснить способ/процедуру определения ее величины.

§3.4. Собственная ёмкость объектов атомарно-молекулярного масштаба

В этом разделе, опираясь на понятие ёмкости и правила его использования в классической электростатике и электронике, мы рассмотрим один из возможных способов определения собственной эффективной ёмкости изолированной молекулы или другого объекта атомарного масштаба и на примере экспериментальных данных и квантовохимических расчётов проанализируем влияние химического состава и геометрической формы на ёмкость молекулы.

3.4.1. Собственная ёмкость проводника в классической электростатике

При определении собственной ёмкости проводника в классической электростатике, кроме понятия пробного заряда в большинстве случаев также используется понятие электрического потенциала его поверхности. В случае изолированной молекулы или атома сложно применить подход, основанный на понятии потенциала поверхности. Для объектов с размером 1-2 нм не существует тех различий между поверхностными и внутренними состояниями, которые характерны для макрообразцов. Электрический потенциал, создаваемый зарядом на

таком нанообъекте, распределяется по всему объёму и, следовательно, определять понятие эффективной ёмкости молекулы (нанообъекта) через её потенциал нельзя.

Классическое понятие собственной ёмкости неразрывно связано с понятием электростатического поля и его потенциальной энергии. Собственная ёмкость идеального изолированного проводника C обычно определяется как коэффициент пропорциональности между его зарядом q и потенциалом ϕ относительно бесконечно удалённой точки (см., например, [3.3]).

С другой стороны, ту же собственную ёмкость проводника можно определять как коэффициент пропорциональности между квадратом его заряда q и его электростатической энергией U :

$$q^2 = UC. \quad (3.3)$$

Если рассмотреть некоторый изолированный проводник, предварительно заряженный до заряда q , то его полная энергия (в приближении $|\mu| \gg q^2 / C$) равна

$$E(q) = E_0 + \mu q / e + q^2 / C, \quad (3.4)$$

где E_0 - полная внутренняя энергия незаряженного изолированного проводника, μ - химический потенциал проводника, e - заряд электрона, а изменение полной энергии изолированного проводника при изменении его заряда на величину $\Delta q = ne$ равно

$$\Delta E_C(n) = \mu n + e^2 n^2 / C, \quad (3.5)$$

где $q/e = n$.

3.4.2. Собственная электрическая емкость изолированного нанообъекта

Под объектом здесь и далее понимается незаряженный атом, группа атомов, молекул и его (ее) стабильные катионы и анионы. При этом вопросы стабильности атома и молекулы при изменении их заряда не рассматриваются. Под изолированностью такого нанообъекта подразумевается, что его взаимодействие с окружающей средой изотропно и не превышает по величине энергию дисперсионных (ван-дер-вальсовых) взаимодействий. При этом, для того, чтобы отличать атом или молекулу от их катионов и анионов, используется понятие зарядового состояния нанообъекта. Зарядовое состояние нанообъекта определяется его полным зарядом и используется аналогично тому, как это делается в ортодоксальной теории одноэлектроники для проводников микроскопического размера [1.2].

В этом разделе будет определено понятие эффективной собственной ёмкости одиночной молекулы (нанообъекта) используя зависимость её полной энергии в основном состоянии от ее полного заряда. Такая возможность возникает из анализа формул (1÷3) для связи электростатической энергии системы классических проводников и их зарядов. Удобство такого определения для квантовых микроскопических объектов связано с тем, что полная энергия молекулы - скалярная величина, которая для таких объектов может быть определена с высокой степенью точности.

При определении понятия собственной ёмкости каждого проводника в классической электростатике предполагается, что система проводников находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой, аналогом которого для изолированных квантовых систем является

основное состояние $|\Psi_0\rangle$ [3.19]. Для квантовой системы, находящейся в чистом состоянии, ее полная энергия равна половине средней потенциальной энергии в силу теоремы вириала [3.4]

$$\frac{1}{2}\langle\Psi_0|U|\Psi_0\rangle=\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle. \quad (3.6)$$

Выбранное таким образом состояние изолированной молекулы (нанообъекта) позволяет определить минимально возможное значение её эффективной ёмкости по схеме, аналогичной схеме получения формулы (3.4).

Исследуемый объект (молекула, наночастица, молекулярный кластер и т.д.) будет при этом рассматриваться как некоторая совокупность из N ядер с зарядами ядер Z_α и массами M_α , $\alpha=\overline{1,N}$ и ν электронов, причём вначале химический состав и структура этой совокупности конкретизироваться не будут. С точки зрения построения элементов молекулярной одноэлектроники на базе эффекта коррелированного туннелирования электронов [3.5] наибольший интерес представляют объекты с числом атомов $N\sim 100$. Для таких нанообъектов изменение полной энергии ΔE_M при зарядке и разрядке в большинстве случаев сильно превышает энергию тепловых флуктуаций даже при комнатной температуре ($kT \sim 26$ мэВ), что необходимо для создания наиболее удобных для использования устройств молекулярной одноэлектроники с высокой рабочей температурой [A5]. При этом предполагается, что зарядка и разрядка происходят таким образом, что молекула всегда находится в основном состоянии.

Введём понятие дополнительного заряда изолированной молекулы (нанообъекта) в виде разности между суммой зарядов ядер и суммой зарядов электронов молекулы (нанообъекта) [3.6] (при этом рассматриваются только молекулы с однозначно определенным общим количеством атомных ядер N и зарядов атомных ядер $\{eZ_\alpha\}$, общее количество электронов ν может быть различным):

$$en = e \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha - e\nu, \quad (3.7)$$

где en - дополнительный заряд молекулы (нанообъекта), n - номер зарядового состояния, который является целым числом в случае изолированной молекулы (нанообъекта). Эта величина определяет зарядовое состояние молекулы (нанообъекта). Однозначно говорить о зарядовом состоянии можно только при выполнении условия изолированности молекулы (нанообъекта) в смысле отсутствия контакта с источниками и приёмниками электронов⁷. В противном случае можно говорить лишь о некотором распределении по зарядовым состояниям молекулы [A30]. Здесь и далее рассмотрен только случай изолированных молекул.

Для определения собственной эффективной ёмкости изолированной молекулы (нанообъекта) используем, как было сказано ранее, зависимость полной энергии в основном состоянии от полного заряда. Для нахождения такой зависимости необходимо решить

⁷В случае неизолированной молекулы (открытая система), усреднённый по времени дополнительный заряд $e\langle n \rangle$ может принимать дробные значения [3.7], т.к. электроны могут быть делокализованы между данной молекулой и другой молекулой.

уравнение Шрёдингера для волновой функции молекулы $\Psi(\{x\},\{X\},n)$ для всех возможных зарядовых состояний

$$\hat{H}_M \Psi(\{x\},\{X\},n) = E_M(n) \Psi(\{x\},\{X\},n), \quad (3.8)$$

где $\{x\}$ и $\{X\}$ - координаты электронов и ядер, $\hat{H}_M$ - оператор

Гамильтона рассматриваемой молекулы

$$\hat{H}_M = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{NN} + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{ee}, \quad (3.9)$$

где в правой части находятся члены, описывающие, соответственно, кинетическую энергию электронов $\hat{T}_e$, кинетическую энергию ядер $\hat{T}_N$, энергию электростатического отталкивания ядер $\hat{U}_{NN}$, энергию притяжения электронов к ядрам $\hat{U}_{eN}$ и энергию электрон-электронного отталкивания $\hat{U}_{ee}$.

При рассмотрении заряженного уединённого проводника в классической электростатике неявно предполагается наличие состояния с наименьшей электростатической энергией. В квантовом случае молекулы таким состоянием с наименьшей потенциальной энергией является основное состояние, причем это состояние - единственное квантовое состояние нанообъекта, соответствие которого рассматриваемому зарядовому состоянию можно определить однозначно для различных зарядовых состояний. Поэтому в данной работе везде будем предполагать, что молекула находится в своем основном квантовом состоянии. Волновую функцию основного состояния в зарядовом состоянии n будем далее обозначать как $|\Psi_0(n)\rangle$.

Для использования в молекулярной электронике необходимы молекулы (нанообъекты), которые допускают возможность поместить в

молекулу или удалить из неё несколько электронов без ее разрушения [3.8, 3.9]. При этом предполагается, что время Δt , прошедшее после процесса зарядки или разрядки молекулы, много больше, чем время энергетической релаксации молекулы в основное состояние τ_{rel} . Это даёт основание полагать, что по прошествии после окончания процесса изменения дополнительного заряда времени $\Delta t \gg \tau_{\text{rel}}$ молекула с высокой степенью вероятности будет находиться в своём основном состоянии $|\Psi_0(n)\rangle$.

Для основного состояния молекулы (нанообъекта) в зарядовом состоянии n полную энергию молекулы можно записать, воспользовавшись теоремой вириала [3.4], через среднее значение ее потенциальной энергии

$$E_0(n) = \frac{1}{2} \langle U_0(n) \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \left\langle \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \right\rangle_n + \frac{\nu}{2} \sum_{\alpha=1}^N \left\langle \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha e}} \right\rangle_n + \frac{\nu(\nu-1)}{4} \left\langle \frac{e^2}{r_{ee}} \right\rangle_n, \quad (3.10)$$

где $\langle Z_\alpha e^2 / r_{\alpha e} \rangle_n$ - средняя потенциальная энергия взаимодействия ядер α и β , $-\langle Z_\alpha e^2 / r_{\alpha e} \rangle_n$ - средняя потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром α , $\langle e^2 / r_{ee} \rangle_n$ - средняя потенциальная энергия взаимодействия двух электронов в молекуле.

Определим величину зарядовой энергии, следуя [1.2], как разность полной энергии молекулы в состоянии с дополнительным зарядом, отличным от нуля, $(en \neq 0)$, и полной энергии молекулы в зарядовом состоянии $(en = 0)$

$$\begin{aligned}
E_C(n) &= E_0(n) - E_0(0) = \\
&= \frac{1}{4} \sum_{\alpha \neq \beta}^N Z_\alpha Z_\beta e^2 \left(\left\langle \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \right\rangle_n - \left\langle \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \right\rangle_0 \right) - \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha e^2 \left(\frac{\nu_0 + n}{2} \left\langle \frac{1}{r_{\alpha e}} \right\rangle_n - \frac{\nu_0}{2} \left\langle \frac{1}{r_{\alpha e}} \right\rangle_0 \right) + \\
&+ e^2 \left(\frac{(\nu_0 + n)(\nu_0 + n - 1)}{4} \left\langle \frac{1}{r_{ee}} \right\rangle_n - \frac{\nu_0(\nu_0 - 1)}{4} \left\langle \frac{1}{r_{ee}} \right\rangle_0 \right),
\end{aligned} \quad (3.11)$$

где число электронов в нейтральной молекуле $\nu_0 = \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha$. Заметим, что разность значений зарядовой энергии, вычисленная для двух соседних зарядовых состояний, равна соответствующему потенциалу ионизации или сродству к электрону

$$\begin{aligned}
E_C(1) &= I_1, \\
E_C(2) - E_C(1) &= I_2, \\
&\dots, \\
E_C(-1) &= -A_1, \\
E_C(-1) - E_C(-2) &= A_2, \\
&\dots,
\end{aligned} \quad (3.12)$$

где I_i - потенциал ионизации атома или молекулы с номером i , A_j - сродство к электрону номер j .

В общем случае величины $\langle 1/r_{\alpha\beta} \rangle_n$, $\langle 1/r_{\alpha e} \rangle_n$ и $\langle 1/r_{ee} \rangle_n$ могут зависеть от n , но можно показать [А30], что эта зависимость слабая. Тогда, считая эти величины не зависящими от n и учитывая, что выражение (3.11) имеет ту же структуру относительно переменной n , что и выражение (3.5) для изменения энергии уединённого макроскопического проводника при его зарядке до заряда q , можно заметить, что структура полученного выражения для $E_C(n)$ полностью совпадает со структурой выражения для изменения полной энергии изолированного проводника (3.5):

$$E_C(n) \approx \frac{1}{4} \left\langle \frac{e^2}{r_{ee}} \right\rangle n^2 + \left(\frac{2\nu_0 - 1}{4} \left\langle \frac{e^2}{r_{ee}} \right\rangle - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2} \left\langle \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha e}} \right\rangle \right) n. \quad (3.13)$$

Сходство структуры выражений (3.5) и (3.13) позволяет ввести понятие эффективной ёмкости любого квантового нанообъекта атомарно-молекулярного масштаба по аналогии с собственной ёмкостью проводника.

3.4.3. Собственная ёмкость изолированных атомов

Определённое выше понятие зарядовой энергии $E_C(n)$ можно применять для любых изолированных объектов, как для таких сугубо квантовых, как отдельные атомы и молекулы, так и для объектов большего размера вплоть до крупных наночастиц. При этом, наиболее интересным и полезным является анализ этого понятия в применении к атомам из-за большей изученности их характеристик в различных зарядовых состояниях, проявляющейся в гораздо большем, чем для других нанообъектов, количестве экспериментальных данных о потенциалах ионизации и значениях сродства к электрону. Поэтому, в качестве первого шага на пути определения понятия эффективной ёмкости нанообъектов естественно сделать это для изолированных атомов.

Экспериментальные данные о потенциалах ионизации [3.10] показывают, что для всех изолированных атомов возможны зарядовые состояния с дополнительным зарядом в диапазоне $q = 0 \dots +eZ$, где eZ - заряд ядра атома. Кроме того, для большинства атомов возможно состояние с одним дополнительным электроном, т.е. с зарядом $-e$, что подтверждается экспериментальными данными по измерению атомного сродства A к электрону [3.11]. В то же время, состояние с

двумя дополнительными электронами, т.е. с дополнительным зарядом $-2e$, энергетически невыгодно.

Обозначим для удобства изложения k -ое сродство к электрону, как⁸

$$A_k = I_{k-1}. \quad (3.14)$$

Данные о потенциалах ионизации, полученные экспериментальным путём [3.10], позволяют утверждать, что, если в процессе ионизации атома удаляются электроны одной электронной подоболочки, то все потенциалы ионизации с номерами k будут линейно зависимы от этого номера

$$I_k \approx b_1 k + b_0. \quad (3.15)$$

Поскольку зависимость потенциалов ионизации и сродства к электрону от их номера в пределах одной оболочки линейная, то достаточно знать два их значения для того, чтобы с высокой степенью точности определить все остальные потенциалы ионизации и сродства к электрону в пределах одной оболочки и в пределах одной подоболочки. Например, через первый потенциал ионизации и первое сродство к электрону выражаются остальные потенциалы ионизации и значения сродства к электрону этой оболочки

$$\begin{aligned} I_k &= I_1 k - A_1(k-1), \text{ где } k \geq 1; \\ A_k &= A_1 k - I_1(k-1), \text{ где } k \geq 1. \end{aligned} \quad (3.16)$$

На рисунке 3.16 представлены экспериментальные данные о потенциалах ионизации атомов Cl, Cr, Mn, Fe, Co. Выбор этих атомов определён полнотой имеющихся экспериментальных данных (см., например, [3.10]).

⁸Такое обозначение позволяет рассматривать первое сродство к электрону A_1 как нулевой потенциал ионизации атома из -1 зарядового состояния (один избыточный электрон) в нулевое, что удобно для единства рассмотрения изменения зарядового состояния.

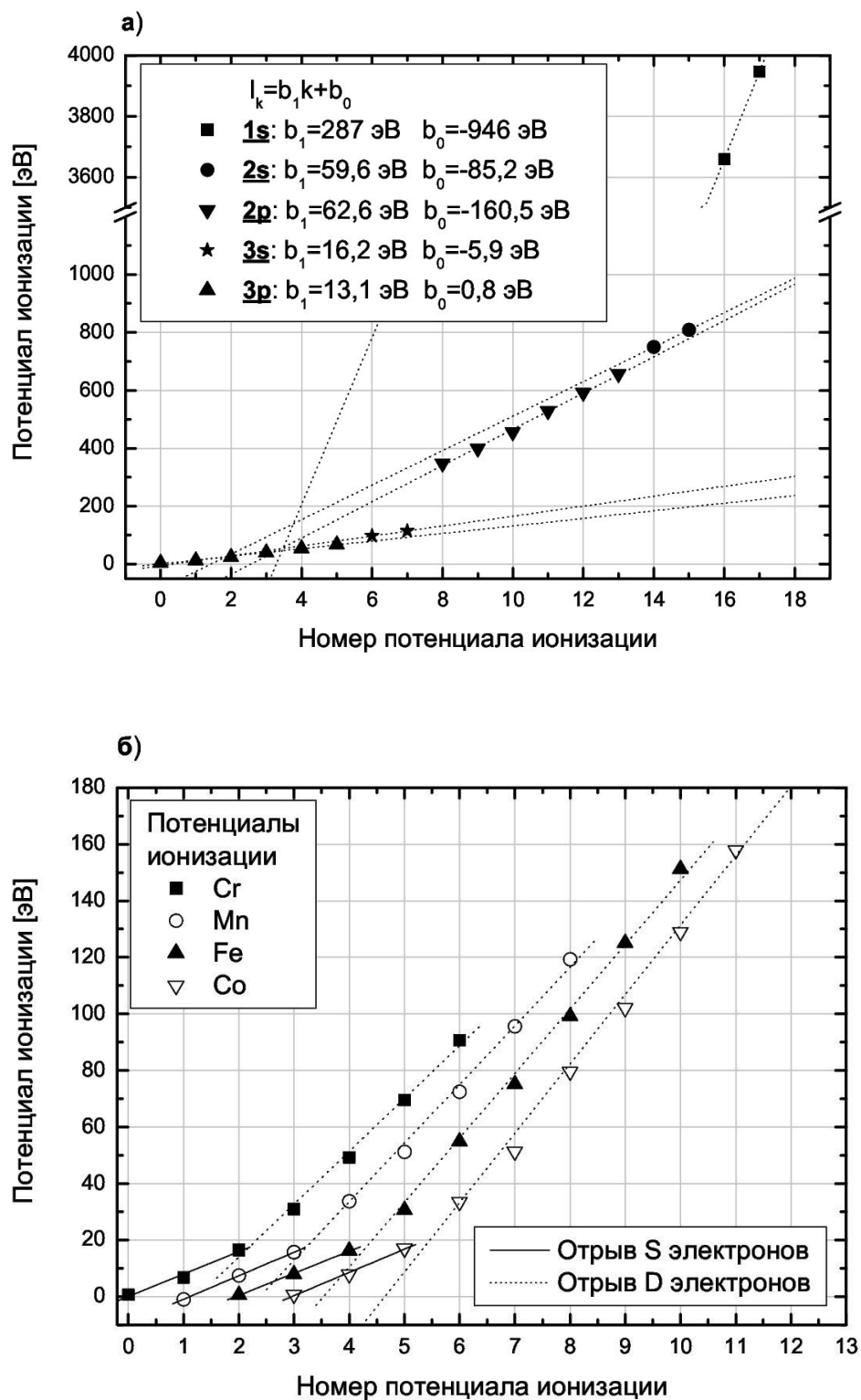


Рис. 3.16. Зависимость потенциалов ионизации атомов от их номера k .
 а) - Потенциалы ионизации атома Cl; б) - Потенциалы ионизации атомов Cr, Mn, Fe, Co.

На рисунке 3.16а представлены потенциалы ионизации атома Cl. Точками разной формы на этом рисунке отображены значения потенциалов ионизации, соответствующих удалению электронов из оболочек 1s, 2s, 2p, 3s и 3p. На вставке рисунка представлены коэффициенты линейной регрессии потенциалов ионизации каждой подоболочки, полученные методом наименьших квадратов.

На рисунке 3.16б показаны потенциалы ионизации атомов Cr, Mn, Fe, Co. Для удобства отображения зависимость потенциалов ионизации для Mn, Fe, Co сдвинуты вправо на 1, 2 и 3 единицы, соответственно. На этом рисунке видно, что при переходе от одной электронной оболочки к другой в процессе ионизации атома значения потенциалов ионизации, а следовательно, и коэффициенты a_1 и a_0 , изменяются скачкообразно. При переходе от одной электронной подоболочки к другой в пределах одной электронной оболочки скачки значений потенциалов ионизации атома имеют несущественный характер.

Представленные на этом рисунке зависимости отображают типичные особенности зависимости потенциалов ионизации и сродства к электрону от номера зарядового состояния. Такое поведение потенциалов ионизации и сродства к электрону позволяет для всех атомов периодической таблицы Менделеева с высокой степенью точности аппроксимировать зависимость зарядовой энергии от номера зарядового состояния набором парабол (соответствующих полиномам второй степени), которые либо пересекаются, либо касаются друг друга. Каждая из таких парабол будет соответствовать какой-либо оболочке или подоболочке. Таким образом, сделанное выше предположение о квадратичной зависимости зарядовой энергии от

номера зарядового состояния для атомов полностью подтверждается экспериментальными данными.

Ранее в работе [3.12] на основе экспериментальных данных было показано, что полную энергию атома в зависимости от числа электронов при фиксированном заряде ядра можно с высокой степенью точности представить в виде

$$E_0(n) = a_4 n^4 + a_3 n^3 + a_2 n^2 + a_1 n + E_0(0), \quad (3.17)$$

где $E_0(0)$ - полная энергия незаряженного атома, n - целочисленный номер зарядового состояния атома. В той же работе показано, что, как правило, коэффициенты a_4, a_3 много меньше коэффициентов a_2 и a_1

$$a_4, a_3 \ll a_2, a_1. \quad (3.18)$$

Таким образом, для аппроксимации зависимости зарядовой энергии от зарядового состояния с высокой точностью вполне достаточно полиномов второго порядка и в дальнейшем при расчёте эффективной ёмкости мы будем использовать полиномиальную регрессию второго порядка. При этом учтём, что, если потенциалы ионизации и сродство к электрону изолированного атома связаны с зарядовой энергией E_c также, как в выражениях (3.12), то коэффициенты полиномиальной регрессии полной энергии атома по номеру зарядового состояния можно определить на основе экспериментальных данных о первом потенциале ионизации I_1 и о сродстве к электрону A атома с зарядом Z . В результате несложных вычислений можно получить выражение для коэффициентов разложения

$$\begin{aligned} a_2 &\approx \frac{I_1 - A_1}{2} = b_1 / 2 \\ a_1 &\approx \frac{I_1 + A_1}{2} = b_1 / 2 + b_0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Линейные зависимости потенциалов ионизации и сродства к электрону, подобные представленным на рис. 3.16, характерны для всех атомов. Для всех них выполняется соотношение (3.17). Это позволяет определить понятие эффективной собственной ёмкости атома через коэффициент a_2 , воспользовавшись аналогией между соотношением (3.3) для полной энергии классического проводника и формулой для зарядовой энергии атома (3.13), полученной с помощью теоремы вириала. При этом линейный член $a_1 n$ в выражениях (3.13) и (3.17) является, очевидно, аналогом энергии Гиббса в процессах зарядки или разрядки в макроскопических системах.

Эффективную собственную ёмкость атома тогда можно определить, как:

$$C_{\text{eff}} = \frac{e^2}{a_2} = \frac{2e^2}{I_1 - A_1}. \quad (3.20)$$

Используя выражение (3.15), перепишем это равенство в виде:

$$C_{\text{eff}} = \frac{2e^2}{b_1}. \quad (3.21)$$

Выражение (3.21) представляет собой более удобное для практики определение эффективной ёмкости изолированного атома, чем выражение (3.20). Коэффициент b_1 - это коэффициент линейной регрессии зависимости потенциалов ионизации от номера (степени) ионизации для внешней электронной оболочки, а значит, значение эффективной ёмкости атома можно получить на основе данных о

любых двух потенциалах ионизации, соответствующих этой электронной подболочке.

Формула (3.20) показывает, что эффективная ёмкость атома, определённая таким образом, возрастает с уменьшением разности между значением потенциала ионизации атома и его сродства к электрону. Эта формула позволяет провести расчёт эффективной собственной ёмкости любых изолированных атомов в квантовом приближении.

С другой стороны, можно оценить собственную ёмкость атома на основе классической модели идеальной проводящей сферы, как это довольно часто делается при интерпретации результатов экспериментов с одноэлектронными структурами (см., например, [3.13]). Такое сравнение вызывает интерес в связи с тем, что понятие ёмкости в классической физике тесно связано с размером проводника, тогда как из изложенного выше энергетического подхода к определению эффективной ёмкости нанообъекта ее связь с пространственными характеристиками объекта неочевидна. Как известно [3.3], ёмкость проводящей макроскопической сферы определяется как

$$C_{\text{self}} = 4\pi\epsilon_0 r, \quad (3.22)$$

где r - радиус сферы, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ - электрическая постоянная. Радиус атома - величина условная. Представляется наиболее уместным в качестве такого радиуса выбрать радиус сферы, внутри которой сосредоточена основная часть электронной плотности атома. В работе [3.14] показано, что электронную плотность атома в основном состоянии приближённо можно описать, как

$$\rho: \exp\left(-2\sqrt{\frac{I_1}{Ry}} \frac{r}{a_0}\right), \quad (3.23)$$

где Ry - Ридберг, a_0 - радиус первой Боровской орбиты. Из выражения (3.23) получаем следующую оценку размера атома

$$\langle r_{\text{atom}} \rangle \sim a_0 \sqrt{\frac{Ry}{I_1}}. \quad (3.24)$$

Если формально подставить выражение (3.24) в формулу (3.22), то получим оценку эффективной ёмкости атома на основе модели идеальной проводящей сферы

$$C_{\text{eff}} \sim 4\pi\epsilon_0 a_0 \sqrt{\frac{Ry}{I_1}}. \quad (3.25)$$

На рисунке 3.17 представлены зависимости эффективной ёмкости изолированных атомов от их порядкового номера, рассчитанные по формуле (3.20) на основе экспериментальных данных о потенциале ионизации и сродстве к электрону атомов⁹, а также рассчитанные по классической формуле (3.25). Закрашенными кружками обозначены значения эффективной ёмкости, полученные на основе квантового подхода. Незакрашенными треугольниками отображены значения собственной ёмкости, полученные на основе модели идеальной проводящей сферы.

⁹Поскольку для некоторых атомов зарядовые состояния с лишним электроном ($n = -1$) нестабильны, то экспериментальные данные о сродстве к электрону для таких атомов отсутствуют. Соответствующие значения сродства к электрону были получены с помощью численного расчёта. На рисунке такие значения отмечены серыми кружками.

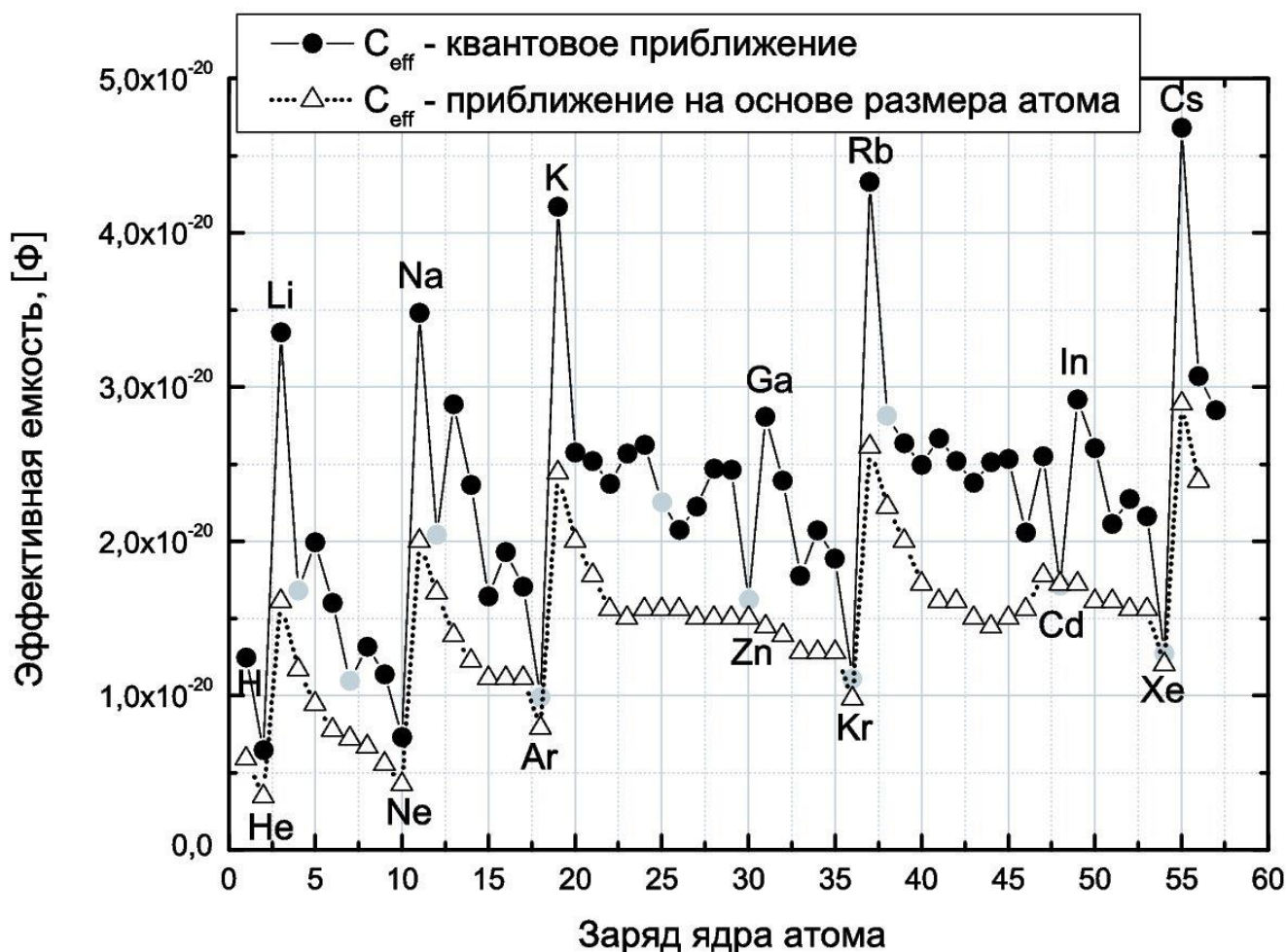


Рисунок 3.17. Зависимость эффективной ёмкости изолированных атомов от их порядкового номера.

Из рисунка 3.17 можно видеть, что эффективная ёмкость большинства атомов находится в диапазоне $1 \cdot 10^{-20} - 3 \cdot 10^{-20}$ Ф. Для большинства атомов металлов и полупроводников, используемых в микро и наноэлектронике, эффективная ёмкость равна $C_{\text{eff}} \sim 2.5 \cdot 10^{-20}$ Ф. На этом рисунке можно заметить общую тенденцию роста собственной эффективной ёмкости атомов с увеличением заряда ядра элемента от оболочек с меньшими главными квантовыми числами к оболочкам с большими главными квантовыми числами, как $Z^{1/3}$. Наибольшей

эффективной ёмкостью обладают атомы щелочных элементов, наименьшей - атомы инертных газов. Минимально возможное значение эффективной ёмкости в изложенной выше модели имеет атом гелия:

$$C_{\text{eff,He}} \approx 6.5 \cdot 10^{-21} \text{ Ф}.$$

Кроме того, значение ёмкости, вычисленное на основе классической формулы для ёмкости сферы, размер которой соответствует размеру атома, примерно в 2 раза меньше, чем значение эффективной ёмкости, рассчитанное на основе квантовой формулы (3.20). Такое отличие можно объяснить тем, что используемый для классического приближения радиус атома есть расстояние от ядра до последней заполненной электронной оболочки, тогда как в реальном атоме распределение электронной плотности отлично от нуля и в области вне сферы такого радиуса.

Таким образом, в этом разделе показана квадратичная зависимость зарядовой энергии изолированных атомов от дополнительного заряда на них, что позволяет определить эффективную собственную ёмкость изолированных атомов по аналогии с классическим выражением для зарядовой энергии.

3.4.4. Собственная ёмкость изолированных молекул

В этом разделе будет рассмотрена возможность распространения определённого ранее для изолированных атомов подхода на более сложные изолированные объекты - молекулы. При этом необходимо учесть, что характеристики молекул в различных зарядовых состояниях изучены гораздо менее подробно, чем для атомов. Ключевым моментом при введении понятия эффективной собственной ёмкости для атомов являлась квадратичность зависимости их зарядовой энергии

от заряда. Специально для выяснения вида этой зависимости для молекул и обоснования распространения введённого выше определения эффективной ёмкости на случай молекул было проведено рассмотрение ряда конкретных примеров молекул. Оно ограничено примерами молекул, которые либо являются простыми и характерными в структурном смысле, либо были использованы в экспериментах по созданию элементов молекулярной одноэлектроники в данной работе [A21].

Как видно из выражения (3.11), зарядовая энергия молекулы представляет собой полином второго порядка по n при отсутствии (или слабости) зависимости коэффициентов в этом выражении от n , которое было показано в [A30]. При этом, анализ показывает, что для большинства изолированных молекул зависимость зарядовой энергии от номера зарядового состояния имеет такой же вид, что и для атомов (3.17), причем для молекул эта зависимость тем точнее соответствует квадратичному закону, чем больше размер молекулы [A30]. В пределе макроскопически больших проводников эта зависимость выполняется точно. Кроме того, для большинства молекул зависимость потенциала ионизации от номера (порядка) ионизации с высокой степенью точности можно считать линейной. Эту зависимость, как и для атомов, можно представить выражением (3.15). Аналогично тому, как это было сделано для изолированных атомов, эффективную ёмкость изолированной молекулы определим, используя первый потенциал ионизации и первое сродство к электрону по формуле (3.20). Как и в случае атомов, слагаемое, пропорциональное n^2 , мы трактуем как аналог электростатической энергии в макроскопических телах; слагаемое, пропорциональное n - как аналог энергии Гиббса.

Особенно критичной характеристикой молекул или кластеров для построения на их основе устройств молекулярной наноэлектроники является максимально возможный отрицательный заряд, который может быть помещён на молекулу, поскольку, как показывает анализ имеющихся данных [3.11, 3.14], максимально возможный положительный заряд превышает максимально возможный отрицательный заряд. Определить этот заряд для каждой молекулы можно по зависимости зарядовой энергии от номера зарядового состояния. Поскольку такая зависимость имеет минимум, следовательно все зарядовые состояния левее минимума будут энергетически невыгодны. Условие минимума зарядовой энергии можно записать, как

$$\frac{dE_c(\xi)}{d\xi} \approx (I_1 - A_1)\xi + \frac{I_1 + A_1}{2} = 0, \quad (3.26)$$

где вместо дискретной переменной n введена непрерывная переменная ξ . Из этого уравнения получаем выражение для максимально возможного дополнительного заряда изолированного аниона

$$n_{\max} \approx - \left[\frac{I_1 + A_1}{2(I_1 - A_1)} \right] = - \left[\frac{1}{2} + \frac{b_0}{b_1} \right], \quad (3.27)$$

в этой формуле $[x]$ означает целую часть числа x . В предельном случае макроскопических проводников это выражение можно записать следующим образом:

$$n_{\max} \approx - \left[\frac{CW}{e^2} \right], \quad (3.28)$$

где $W = (I_1 + A_1)/2$ - работа выхода электрона с поверхности проводника.

Используя выражение (3.28), можно сделать оценку $n_{\max}$ для проводников макроскопических размеров $r_{\text{cond.}} \sim 1 \text{ см}$. Собственная ёмкость таких проводников составляет $C_{\text{cond.}} \sim 10^{-12} \text{ Ф}$, максимальное количество дополнительных электронов примерно равно 10^7 . Для проводников «острова» в традиционных, тонкопленочных устройствах ортодоксальной одноэлектроники $C_{\text{se}} = 10^{-15} - 10^{-16} \text{ Ф}$ [1.2] и максимальное количество дополнительных электронов в таких системах составляет $10^4 - 10^5$.

Таким образом, методика для расчёта эффективной ёмкости молекулярных объектов сводится к вычислению двух или более потенциалов ионизации и сродства к электрону этих объектов или к их экспериментальному определению. Полученные данные о потенциалах ионизации или сродства к электрону необходимо подставить в формулу (3.20) (или в формулу (3.21)) для расчёта эффективной собственной ёмкости молекулы. При этом необходимо убедиться, что соответствующие потенциалы ионизации и сродство к электрону линейно зависят от их номера, в противном случае формулы (3.20) и (3.21) будут давать неверную оценку эффективной ёмкости молекулы.

3.4.5. Зависимость эффективной ёмкости молекул от их структурных характеристик.

При решении задач проектирования молекулярных одноэлектронных наноэлементов для выбора конкретной молекулы, как основы элемента, важное значение могут иметь зависимости эффективной ёмкости молекул от их размеров, числа атомов, геометрической структуры и химического состава. В этом разделе

приведены несколько примеров расчёта собственной эффективной ёмкости изолированных молекул. Примеры подобраны таким образом, чтобы кратко проиллюстрировать основные закономерности, которые удалось выявить при расчёте собственной эффективной ёмкости молекулы и провести параллели с классической электростатикой.

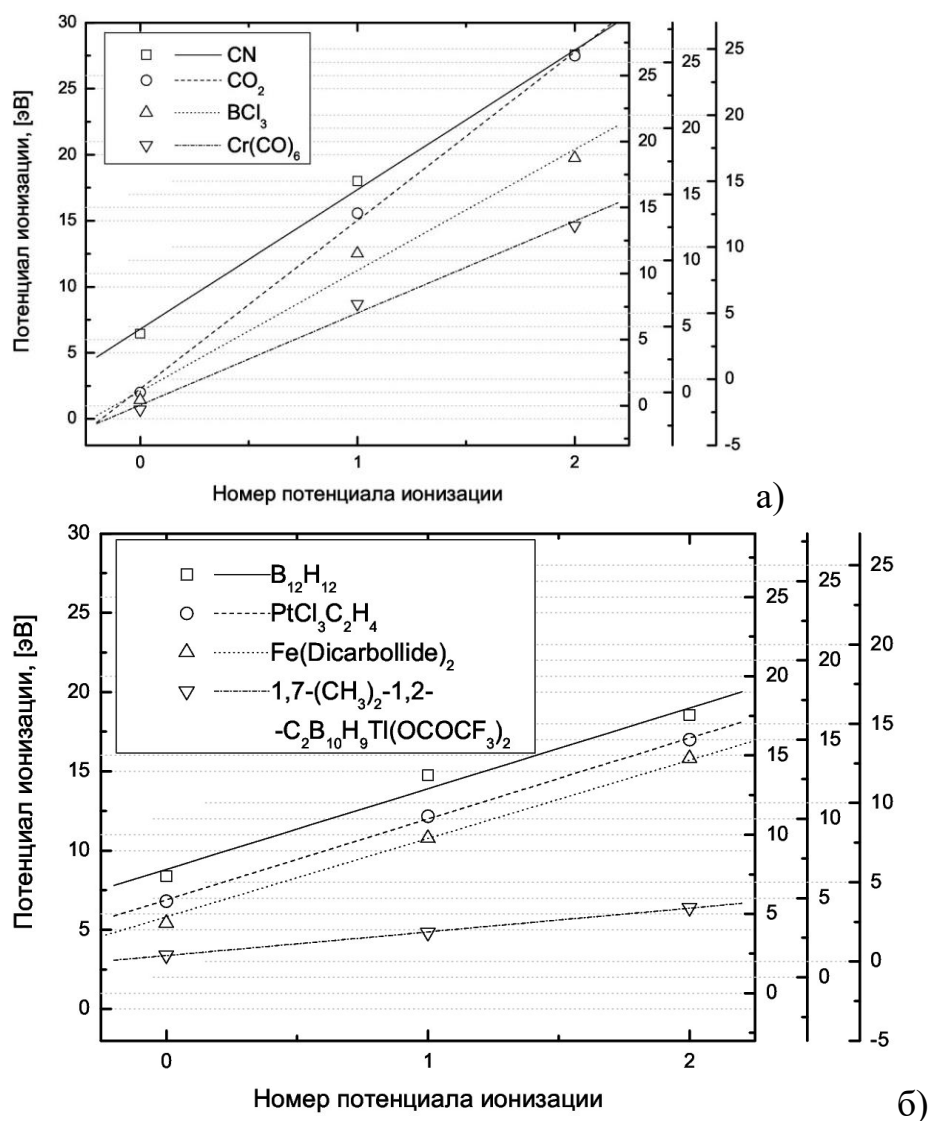


Рисунок 3.18. Зависимости потенциала ионизации от его номера для некоторых молекул. Рисунки 3.18а и 3.18б отображены в одном масштабе по горизонтали и вертикали. Точки и прямые для CN и B₁₂H₁₂ сдвинуты вверх на 3 эВ, для CO₂ и PtCl₃C₂H₄ на 2 эВ, для BCl₃ и Fe(Dicarbollide)₂ на 1 эВ для удобства просмотра [A30].

На рисунке 3.18 представлены зависимости потенциала ионизации от его номера (степени) для различных произвольно отобранных по их характерным размерам молекул. Из этого рисунка видно, что для представленных молекул зависимость потенциала ионизации молекулы от его номера описывается линейной функцией с высокой степенью точности. Коэффициенты линейной регрессии и рассчитанная эффективная ёмкость для них, полученные путём численного расчёта методом теории функционала плотности [3.15], представлены в таблице 3.1.

На рисунке 3.18 видно, что по мере роста числа атомов N в молекуле происходит уменьшение наклона прямых. Соответственно, по мере увеличения числа атомов в молекулах (и, соответственно, их размеров) происходит увеличение эффективной ёмкости молекул, что позволяет провести параллель с классической электростатикой. В электростатике ёмкость проводника - величина, прямо пропорциональная его размеру. Точно так же, максимальной эффективной ёмкостью обладают молекулы с максимальным характерным размером. Это показывает, что высказанное ранее предположение о выполнении для молекул с высокой степенью точности соотношения (3.13), подтверждается на примере выбранной произвольным образом совокупности молекул.

При этом значение эффективной ёмкости не является величиной, строго пропорциональной числу атомов в молекуле. Более того, большее число атомов не означает большую эффективную собственную ёмкость молекулы, что наглядно видно из таблицы 3.1,

поскольку количество атомов в молекуле и ее характерный размер связаны в общем случае весьма сложным образом. Такая связь целиком зависит от топологии конкретной молекулы. Для молекул, отличающихся химическим составом и количеством атомов, эффективная собственная ёмкость может в некоторых случаях совпадать. Это видно на примере расчёта ёмкости для молекул $\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (рис. 3.18, Таб. 3.1).

Молекула	b_1 [эВ]	Ошибка b_1 , [эВ]	b_0 [эВ]	Ошибка b_0 , [эВ]	N	C_{eff} , [Ф]
CN	10.6	0.6	3.8	0.7	2	$1.5 \cdot 10^{-20}$
CO ₂	12.7	0.5	0.3	0.6	3	$1.3 \cdot 10^{-20}$
BCl ₃	9.2	1.1	1.1	1.4	4	$1.7 \cdot 10^{-20}$
Cr(CO) ₆	7.0	0.6	1.0	0.7	13	$2.3 \cdot 10^{-20}$
PtCl ₃ C ₂ H ₄	5.1	0.2	4.9	0.2	10	$3.1 \cdot 10^{-20}$
B ₁₂ H ₁₂	5.1	0.7	5.8	0.9	24	$3.1 \cdot 10^{-20}$
ФДКБ	4.9	0.2	4.8	0.2	45	$3.3 \cdot 10^{-20}$
ТПКК	1.5	0.1	3.4	0.1	44	$1.1 \cdot 10^{-19}$

Таблица 3.1. Коэффициенты линейной регрессии в формуле (3.15), количество атомов и эффективная ёмкость для некоторых молекул. В колонках «ошибка» представлена стандартная ошибка линейной регрессии. В таблице введены обозначения: ФДКБ - $\text{Fe}(\text{Dicarbollide})_2$, ТПКК - $1,7\text{-(CH}_3)_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti (OCOCF}_3)_2$.

Более точно связь между размером молекулы и ее эффективной ёмкостью можно проследить на примере гомоатомных высокосимметричных молекул со структурой, близкой по форме к сфере, в частности, фуллеренов [3.16], к которым проявляется большой интерес при создании наноэлектронных структур [3].

В случае гетероатомных соединений такую связь также можно проследить, но в этом случае усложняется подбор соединений с топологией одного типа и с разным количеством атомов, что связано с бесконечно большим разнообразием гетероатомных соединений. Проведённые в этой работе исследования показывают, что доминирующим фактором в определении эффективной ёмкости отдельных молекул является топология, а не химический состав. Поэтому в этой работе проведено исследование зависимости эффективной ёмкости молекул от топологии для гомоатомных молекул простой формы. Безусловно, следующим этапом развития этого подхода должно явиться исследование различных классов гетероатомных молекул с топологией различных типов.

В таблице 3.2 представлены коэффициенты линейной регрессии и рассчитанная на их основе собственная эффективная ёмкость атома углерода и молекул C_{60} , C_{70} , C_{180} .

Молекула	b_1 [эВ]	Ошибка b_1 , [эВ]	b_0 [эВ]	Ошибка b_0 , [эВ]	d, [Å]	C_{eff} , [Φ]
C	12.2	0.5	-0.3	0.7		$1.3 \cdot 10^{-20}$
C ₆₀	4.0	0.1	3.1	0.3	6.9	$4.0 \cdot 10^{-20}$
C ₇₀	3.7	0.1	3.4	0.3	7.8	$4.3 \cdot 10^{-20}$
C ₁₈₀	2.9	0.1	4.5	0.4	11.3	$5.5 \cdot 10^{-20}$

Таблица 3.2. Коэффициенты линейной регрессии зависимости потенциалов ионизации от их номера для атома углерода, молекул C₆₀, C₇₀, C₁₈₀. В колонках «ошибка» представлена стандартная ошибка полиномиальной регрессии.

Из этой таблицы видно, что по мере увеличения числа атомов в молекуле, эффективная собственная ёмкость возрастает. Однако видно также, что рассчитанная эффективная ёмкость молекул C₆₀ и C₇₀ меньше, чем эффективная ёмкость одиночного атома углерода, умноженная на число атомов соответствующего фуллерена:

$$C_{eff\ C\ N} \ll N \cdot C_{eff\ C}. \quad (3.29)$$

Следовательно, нельзя рассчитывать эффективную ёмкость молекулы как сумму эффективных ёмкостей отдельных атомов, а надо аккуратно учитывать пространственную организацию молекулы, оказывающую весьма существенное влияние на значение ее полной и зарядовой

энергии, а, значит, и на собственную ёмкость. В работе [3.17] показано, что зависимость потенциала ионизации и сродства к электрону для фуллеренов можно описывать моделью проводящей сферы, в которой

$$\begin{aligned} I_1 &\approx W + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ A_1 &\approx W - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

где R - радиус сферы, совпадающей с поверхностью фуллерена, W - величина работы выхода для графита. Подставив эти величины в (3.20), можно убедиться, что для фуллеренов эффективная собственная ёмкость довольно хорошо описывается классической формулой для ёмкости заряженной сферы размера, соответствующего размеру фуллерена:

$$C_{\text{eff}} = \frac{2e^2}{I_1 - A_1} \approx 4\pi\epsilon_0 R. \quad (3.31)$$

Согласно принципу соответствия [3.18], эффективная собственная ёмкость молекулы, определённая на микроуровне (в нашем случае - выражением (3.20)), при увеличении размеров молекулы до макроскопических размеров за счёт увеличения числа атомов должна определяться классическим выражением для собственной ёмкости проводника. Проведённый по формуле (3.20) расчёт эффективной собственной ёмкости гомоатомных циклических соединений углерода¹⁰ и фуллеренов, содержащих от 1 до 180 атомов¹¹, результаты которого

¹⁰Циклические соединения рассчитаны для молекул с числом атомов менее 20, т.к. фуллеренов с таким количеством атомов экспериментально не получено [3.16].

¹¹Выбранное количество атомов обусловлено наличием экспериментальных данных и имеющимися вычислительными возможностями.

приведены на рисунке 3.19, показали выполнение этого требования в нашем случае.

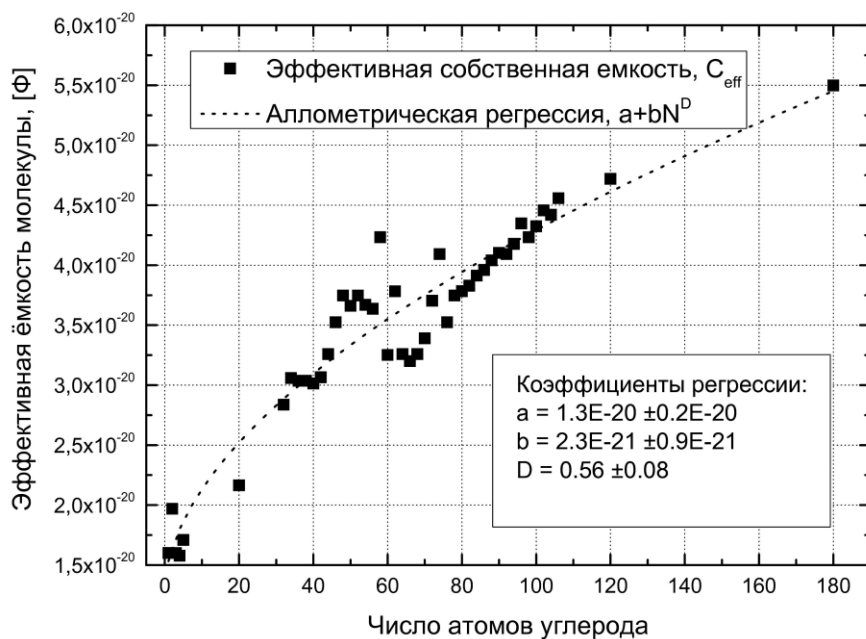


Рисунок 3.19. Эффективная ёмкость циклических соединений углерода и фуллеренов, состоящих из различного числа атомов.

По мере увеличения числа атомов в гомоатомной молекуле её сродство к электрону и потенциал ионизации приближаются к значению работы выхода для образца макроскопического размера, состоящего из тех же атомов [A30]. Соответственно, по мере увеличения числа атомов в молекуле уменьшается разность значений потенциала ионизации молекулы и её сродства к электрону, что приводит к увеличению её собственной эффективной ёмкости в соответствии с (3.20). На рис. 3.19 можно видеть увеличение собственной эффективной ёмкости гомоатомных соединений углерода при росте числа атомов в соответствии с зависимостью $C_{\text{eff}} = a + b \cdot N^D$

(коэффициенты аллометрической регрессии представлены на выноске (рис. 3.19)).

Таким образом, собственная эффективная ёмкость гомоатомных соединений с поверхностным расположением атомов (молекулы фуллеренов внутри полые) при росте их числа пропорциональна N^D , причем значение D близко к $1/2$. Отклонения от строгой монотонности роста собственной эффективной ёмкости соединений углерода могут быть объяснены отклонением пространственной структуры некоторых фуллеренов от сферичности [А30].

Для сравнения были проведены расчёты эффективной собственной ёмкости кластеров в виде плотно упакованных атомов внутри сфер разного радиуса. В таких кластерах отсутствуют внутренние полости, и их электронные свойства определяются не только поверхностными, но и внутренними атомами. На рис. 3.20 приведён график собственной эффективной ёмкости кластеров железа, рассчитанной на основе имеющихся данных о потенциалах ионизации и сродства к электрону [3.19, 3.20].

Для полученных значений эффективной ёмкости кластеров железа рассчитана кривая регрессии $y = ax^b$ с коэффициентами регрессии и их стандартными ошибками:

$$\begin{aligned} a &= 2.3 \cdot 10^{-20} & \Delta a &= 1 \cdot 10^{-21} \\ b &= 0.27 & \Delta b &= 0.01 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Значение b близко к $1/3$, т.е. эффективная ёмкость шарообразных кластеров железа с плотной (трехмерной) внутренней упаковкой атомов пропорциональна корню третьей степени из числа атомов

$$C_{\text{eff}} \sim N^{1/3}. \quad (3.33)$$

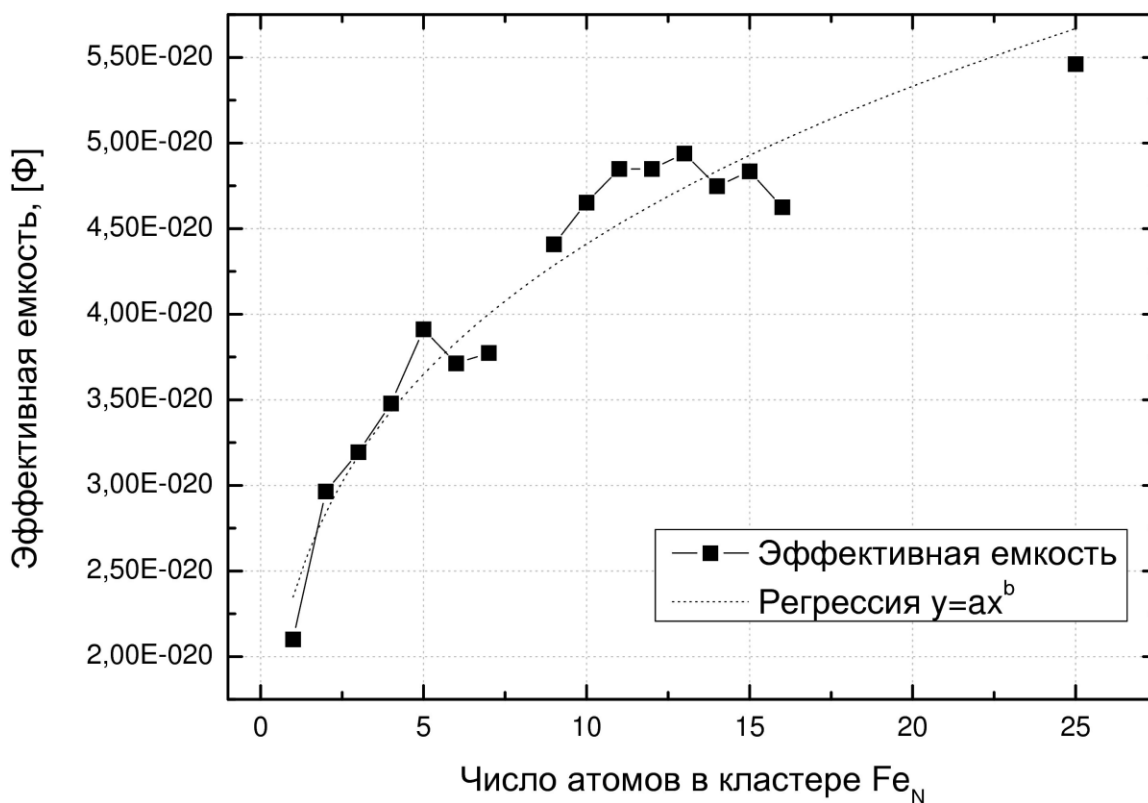


Рисунок 3.20. Эффективная ёмкость кластеров железа, состоящих из числа атомов. Пунктирной кривой отображена регрессия вычисленных данных функцией $y = ax^b$, точки на рисунке соединены отрезками прямых для удобства восприятия.

Поскольку для таких неполных кластеров их характерный размер пропорционален $N^{1/3}$, то можно говорить о том, что их эффективную ёмкость при большом N можно оценивать с помощью классического выражения для ёмкости шара соответствующего размера.

Кроме разобранных примеров объемных структур молекул, в настоящее время при создании и исследовании наноэлектронных молекулярных систем (см. например, [A22-A24]), наблюдается интерес к таким структурам, как линейные цепочки и плоские циклические

наноструктуры, состоящие из атомов различных металлов. На рисунке 3.21 приведены результаты расчётов собственной эффективной ёмкости таких систем [A30], выполненных методом DFT с использованием программного комплекса GAMESS [3.21].

В отличие от фуллеренов, атомы которых образуют замкнутую «поверхность», и от рассмотренных кластеров железа, которые являются «трёхмерными» объектами, в рассматриваемых гомоатомных цепочках атомы расположены на одной линии, кривой или прямой.

На рисунке 3.21а отображены результаты расчётов эффективной ёмкости для одномерных (или квазиодномерных) молекулярных цепочек с разным числом и типом атомов. Начиная с трёх атомов зависимость эффективной ёмкости от числа атомов в такой цепочке близка к линейной, что соответствует классическим представлениям о ёмкости стержня, как величины, зависящей только от его длины (см., например, [3.22]).

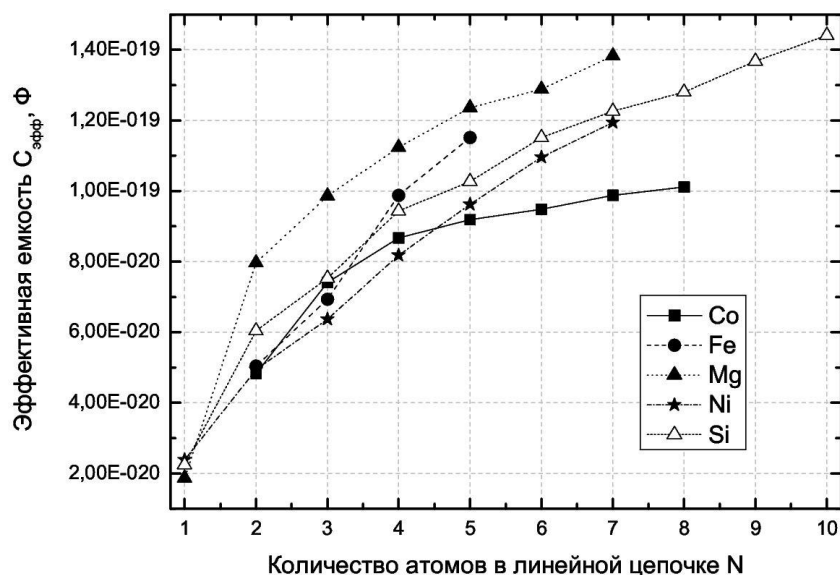


Рисунок 3.21а. Эффективная собственная ёмкость линейной цепочки атомов.

На рисунке 3.21б представлены результаты расчёта эффективной ёмкости для гомоатомных циклов, которые также показывают линейную (начиная с трёх атомов) зависимость от числа атомов.

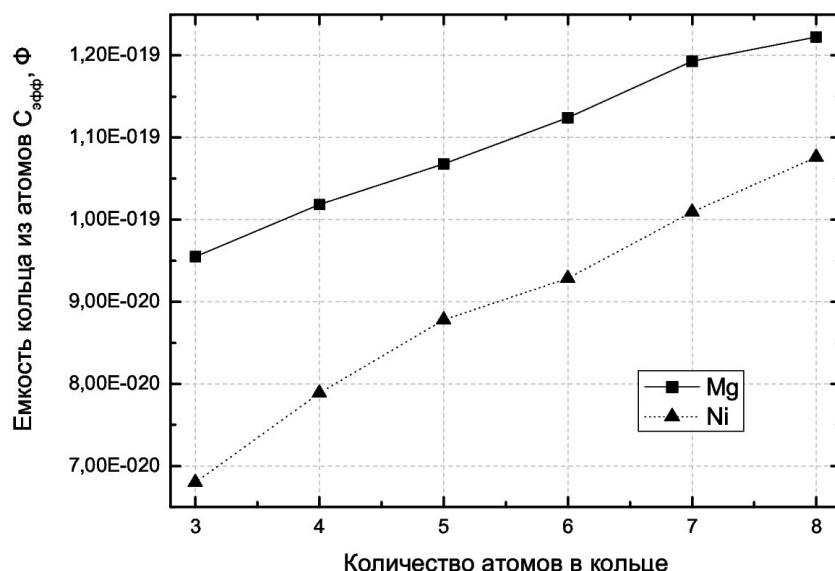


Рисунок 3.21б. Эффективная собственная ёмкость цепочки атомов в форме атомного кольца.

На рисунках 3.21а и 3.21б точки, соответствующие атомам одного типа, для удобства восприятия соединены отрезками прямых.

Используя линейную регрессию для зависимости собственной эффективной ёмкости молекулярной цепочки (линейной или цикличной) от числа атомов в ней с числом атомов больше трёх, запишем приближенное выражение для эффективной ёмкости в виде

$$C_{\text{эфф}}(N) = C_1 N + C_0. \quad (3.34)$$

В Таблице 3.3 представлены коэффициенты линейной регрессии зависимости эффективной ёмкости таких квазиодномерных молекулярных объектов от количества составляющих их атомов для

линейных молекулярных цепочек, а в Таблице 3.4 – для молекулярных циклов в форме кольца атомов.

Атом	C_1	C_0
Si	$8.22 \cdot 10^{-21}$	$6.3 \cdot 10^{-20}$
Ni	$1,39 \cdot 10^{-20}$	$2.45 \cdot 10^{-20}$
Mg	$9,58 \cdot 10^{-21}$	$7.24 \cdot 10^{-20}$
Fe	$2,24 \cdot 10^{-20}$	$5.16 \cdot 10^{-20}$
Co	$3,17 \cdot 10^{-21}$	$7.6 \cdot 10^{-20}$

Таблица 3.3. Коэффициенты линейной регрессии зависимости эффективной ёмкости (см. выражение 3.34) линейных молекулярных цепочек Co_N , Fe_N , Mg_N , Ni_N и Si_N от количества составляющих их атомов.

Атом	C_1	C_0
Mg	$5,45 \cdot 10^{-21}$	$7,96 \cdot 10^{-20}$
Ni	$7,69 \cdot 10^{-21}$	$4.7 \cdot 10^{-20}$

Таблица 3.4. Коэффициенты линейной регрессии зависимости эффективной ёмкости молекулярных циклов Mg_N и Ni_N от числа атомов в цикле.

При этом, анализ полученных данных [A30] показал, что определение собственной ёмкости линейной молекулы на основе простого суммирования ёмкости отдельных атомов некорректно, вклад

химической связи в полную энергию в молекуле существенен и его необходимо учитывать при расчёте собственной эффективной ёмкости молекулы для получения верного результата.

Таким образом, рассмотрение эффективной ёмкости линейных цепочек и гомоатомных циклов показало, что эффективная ёмкость таких линейных (квазиодномерных) молекул линейно зависит от числа атомов в них

$$C_{эфф} \sim N. \quad (3.35)$$

При этом, на примере линейных цепочек и циклов атомов Ni и Mg видно, что для цепочек ёмкость несколько выше, чем ёмкость цикла, что хорошо согласуется с классическими представлениями о зависимости ёмкости от топологии проводника [3.22]. При одном и том же числе атомов, из которых могут состоять цепочки и кольца, ёмкость цепочки из одинаковых атомов всегда будет больше, чем ёмкость кольца, состоящего из тех же атомов, что соответствует классической теории [3.3], в которой показано, что ёмкость тонкого стержня больше ёмкости кольца той же длины.

Для практического применения наноэлементов молекулярной электроники важным является знание максимально возможного числа дополнительных электронов, которые можно поместить на незаряженную молекулу. Способ оценки этого числа, также как и способ определения эффективной собственной ёмкости молекулярного объекта, непосредственно следует из квадратичной зависимости полной энергии молекулярного объекта от заряда на нем. Этот параметр определяет очень важную для потенциального практического применения такого объекта характеристику — «динамический

зарядовый диапазон», пределы «зарядового насыщения» наноэлемента молекулярной электроники на его основе. На рисунке 3.22 представлена зависимость значений этой величины для циклических соединений углерода и фуллеренов от числа атомов в них N , рассчитанная по формуле (3.27).

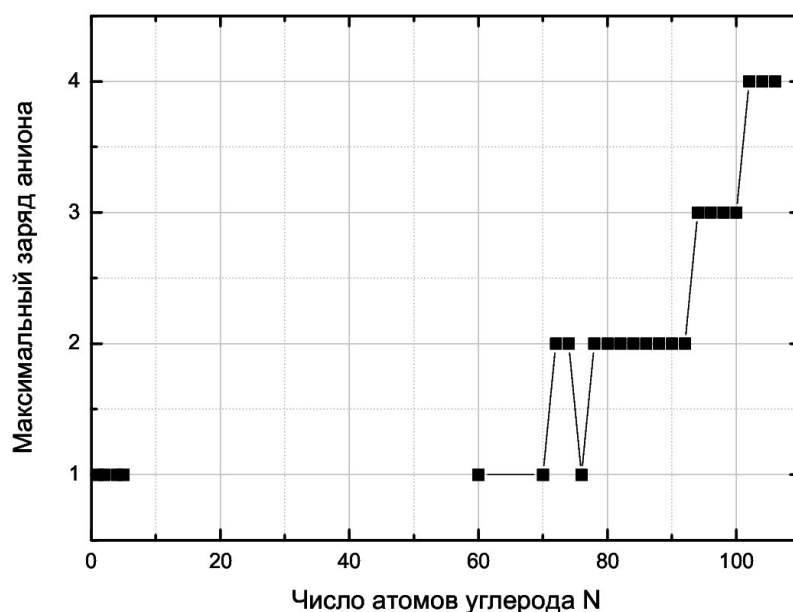


Рисунок 3.22. Максимальное число дополнительных электронов, которые можно поместить в циклические соединения углерода и фуллерены в зависимости от числа атомов в соответствующей молекуле.

В такие молекулы с числом атомов вплоть до $N = 72$ можно поместить не более одного электрона. На молекулах с числом атомов $N = 92$ и более можно разместить до трёх электронов. Это показывает применимость таких молекул для формирования работоспособных одноэлектронных молекулярных наноэлементов.

Таким образом, проведенное в этом разделе рассмотрение примеров расчёта эффективной ёмкости молекул с различной формой трёх типов:

- цепочки;
- плотноупакованные кластеры;
- молекулы, атомы которых образуют полые наносферы и наноэллипсоиды,

показало, что эффективная собственная ёмкость нанообъекта в сильной степени определяется его пространственным строением, размерностью и формой и по-разному зависит от полного числа атомов в нем.

Для линейных молекул эффективная собственная ёмкость пропорциональна числу атомов в молекуле. Для молекул, атомы которых образуют некоторую поверхность, т.е. имеют квазидвумерное расположение, собственная ёмкость пропорциональна $N^{1/2}$. Для молекул, атомы которых плотно заполняют некоторый объем пространства, ёмкость пропорциональна $N^{1/3}$. Во всех остальных случаях связь ёмкости и числа атомов представляет собой некоторую комбинацию трёх перечисленных случаев. Обобщая, можно написать

$$C \sim N^{1/m}, \quad (3.36)$$

где m - размерность молекулы (нанообъекта). Количество атомов в нанообъекте, их свойства и топология размещения однозначно определяют свойства электронного облака по отношению к процессам зарядки и разрядки, а, значит, и собственную эффективную электрическую ёмкость этого объекта.

Такое соответствие значения эффективной ёмкости и размерности нанообъекта подобно соответствию размерности и ёмкости проводника в классической электростатике [3.3, 3.22]. Это свидетельствует о том, что разработанная и представленная в данной работе концепция эффективной ёмкости квантовых нанообъектов вполне согласуется в

пределе с понятием классической электрической ёмкости и может уверенно использоваться в ходе исследований таких нанообъектов и анализе их результатов.

3.4.6. Связь электрических свойств атомарно-молекулярных объектов с их химическими свойствами.

Изложенный выше метод определения собственной эффективной ёмкости одинаково хорошо применим как для отдельных атомов и молекул, так и для наночастиц и любых других объектов наномасштаба¹². Оценка максимального размера микроскопических объектов, для которых при типичной точности экспериментов по измерению потенциалов ионизации и сродства к электрону (порядка $\Delta E \sim 0.1 \text{ эВ}$ [3.10]) возможно и целесообразно использование приведённого выше подхода для вычисления собственной эффективной ёмкости, составляет $\Delta r \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta E} \approx 15 \text{ нм}$, что близко к размерам уже реализованных электронных наноустройств [1.1, 3.23] и соответствует средним размерам наночастиц, широко используемых в

¹²Представленные выше выражения (3.10) и (3.11) верны как для отдельных изолированных атомов и изолированных молекул, так и для изолированных объектов макроскопического размера. Это, в принципе, позволяет использовать схему определения собственной эффективной ёмкости и для объектов макроскопических масштабов, но для этого необходимо очень точное измерение потенциалов ионизации и сродства к электрону. Например, для шарообразного проводника размером 1 см собственная ёмкость по порядку величины составляет 1 пФ и тогда разность значений потенциала ионизации и сродства к электрону в соответствии с формулой (3.20) составит порядка 10^{-7} эВ , а для большинства веществ работа выхода составляет порядка нескольких электронвольт. Следовательно, для того, чтобы использовать изложенный выше подход для определения ёмкости макроскопического объекта необходимо провести измерение его потенциала ионизации и сродства к электрону с точностью до 7-го знака после запятой или более точно, что вряд ли возможно в реальном эксперименте.

настоящее время для формирования наноустройств. Эта оценка показывает, что предложенный способ расчёта пригоден и наиболее полезен для определения собственной ёмкости именно предельно малых элементов устройств, для которых других способов не существует. При этом, развитый подход охватывает все возможные типы нанообъектов с различными химическими и физическими свойствами: объекты могут иметь разный химический состав и обладать как свойствами диэлектриков, так и свойствами проводников, и, разумеется, полупроводников.

Проведенные расчёты эффективной собственной ёмкости для различных микро- и наноскопических объектов [А30] показывают, что по мере роста числа атомов в таких объектах значение эффективной ёмкости возрастает, асимптотически приближаясь к значению, рассчитанному на основе формул классической электростатики. Это означает, что введённое определение собственной эффективной ёмкости наноскопических объектов удовлетворяет принципу соответствия и просто расширяет область применения этого понятия до квантового/атомарного уровня размеров.

Как было показано выше, значение собственной эффективной ёмкости микроскопического объекта определяется его размерами и формой. Чем сильнее форма молекулярного объекта отличается от формы сферы или шара, тем выше его собственная эффективная ёмкость при том же количестве атомов. При этом, для молекул, обладающих сферической формой, изложенный подход даёт результат, совпадающий с результатом классических формул (см., например, формулу (3.31)).

Изолированность рассмотренных выше молекулярных объектов является лишь модельным упрощением реальной экспериментальной ситуации, позволяющим однозначно определить понятие собственной эффективной ёмкости, т.к. в реальном эксперименте невозможно создать абсолютно изолированный молекулярный объект. В изложенном выше подходе для определения собственной эффективной ёмкости важно отсутствие интенсивного обмена электронами между молекулярным объектом и окружающей средой и, следовательно, малость дисперсии полного заряда молекулы. Это условие выполняется в тех случаях, когда сопротивление туннельного барьера между молекулой и резервуаром электронов много больше, чем квантовая единица сопротивления¹³ $R_t \gg R_Q = h / e^2 \sim 25 \text{ k}\Omega$ [1.2].

Если это условие не выполнено, то молекулярные объекты могут обмениваться электронами или энергией со своим окружением, они, фактически, не изолированы в изложенном выше понимании, и для их описания необходимо использовать формализм матрицы плотности. При этом необходимо учесть, что полный заряд микроскопического объекта тогда становится усреднённой по времени величиной и, поэтому, может принимать нецелые значения в единицах заряда электрона e , а зарядовая энергия $E_c(n)$ таких нанообъектов будет функцией от непрерывного индекса ξ зарядового состояния.

Анализ этой функции показывает [A30], что электрические свойства таких объектов очень тесно связаны с их химическими

¹³Такое условие является одним из двух основных, при выполнении которых наблюдаются одноэлектронные эффекты (см. §1.1). В экспериментах по созданию молекулярных одноэлектронных элементов и устройств эти условия должны выполняться обязательно, и, следовательно, полученные результаты применимы к анализу параметров таких наносистем без каких-либо специальных допущений.

свойствами. Поскольку, как известно (см., например, [3.4]), первая производная полной энергии неизолированного микроскопического объекта по заряду равна химическому потенциалу этого нанообъекта, то первая производная зарядовой энергии по номеру зарядового состояния также равна химическому потенциалу [A30]

$$\frac{\partial E_c(\xi)}{\partial \xi} = \frac{\delta E_c(\xi)}{\delta \rho(\xi)} = \mu = -\chi \approx -\frac{I_1 + A_1}{2}. \quad (3.36)$$

Для атомов и молекул эта производная также равна электроотрицательности Малликена χ , взятой с обратным знаком [3.4]. Вторая производная зарядовой энергии неизолированной молекулы или атома равна удвоенной химической жёсткости и обратно пропорциональна химической мягкости молекулы [3.39]

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_c(\xi)}{\partial \xi^2} = 2\eta = \frac{1}{\sigma} \approx I_1 - A_1, \quad (3.37)$$

где η - химическая жёсткость молекулы, σ - химическая мягкость молекулы.

Таким образом, для неизолированных молекулярных объектов их ёмкость является величиной, обратно пропорциональной их химической жёсткости и прямо пропорциональной химической мягкости. Для неизолированных атомов и молекул процессы зарядки и разрядки определяются химическим потенциалом и химической жёсткостью. Это, в принципе, позволяет провести глубокие параллели между химическими свойствами этих квантовых микроскопических объектов, определяющими их поведение в химических реакциях, и их эффективными электростатическими свойствами, определяющими их

поведение и возможность использования в наноэлектронных устройствах атомарно-молекулярного масштаба.

Так, химическая жёсткость атомов возрастает с увеличением номера группы и уменьшается с увеличением номера периода, в которых они находятся [3.24]. Соответственно, собственная эффективная ёмкость атомов должна уменьшаться с увеличением номера группы и увеличиваться с увеличением номера периода. Формула (3.20), определяющая собственную эффективную ёмкость атомов, верна без каких-либо дополнительных условий в случае, если зарядовые состояния атома выбираются таким образом, чтобы ионизация электронов осуществлялась из одной электронной оболочки атома. Она показывает (рис. 3.17), что, поскольку максимальной жёсткостью обладает атом гелия [3.24], то его эффективная собственная ёмкость определяет минимум возможного значения собственной ёмкости атомарных объектов $C_{\text{He}} \approx 6.5 \cdot 10^{-21} \text{ Ф}$ (6,5 зФ). Значение эффективной ёмкости для остальных атомов находится, в основном, в диапазоне от 10 до 30 зФ (т.е. от $1 \cdot 10^{-20} \text{ Ф}$ до $3 \cdot 10^{-20} \text{ Ф}$). Максимально возможное значение эффективной собственной ёмкости имеют изолированные атомы щелочных металлов. Эти химически мягкие атомы обладают наибольшей собственной ёмкостью (см. рис. 3.17) и, одновременно, весьма высокой химической активностью, что связано с «податливостью» внешней части их электронного облака. Мягкость внешней части электронного облака проявляется в большей делокализации валентных электронов и, следовательно, в большем объёме, который занимает электронное облако, что, в свою очередь, и приводит к увеличению собственной эффективной ёмкости. Химически

жесткие атомы (например, атомы инертных газов), наоборот, имеют максимально «жесткую» внешнюю часть электронного облака, что, в свою очередь, приводит к пониженной химической активности, меньшему размеру атома и, как следствие, к меньшей собственной ёмкости.

В химии известен принцип наибольшей жесткости [3.24], в соответствии с которым молекула устанавливает свою структуру таким образом, чтобы ее жесткость была максимальной. Энергетически выгодным оказывается состояние с наименьшей собственной ёмкостью. По всей видимости, это стремление связано с минимизацией поверхностной энергии и размеров и, как следствие, собственной ёмкости. Из химии также известно, что энергетическое возбуждение молекул приводит к увеличению их мягкости т.е., согласно развитому здесь подходу, к увеличению их ёмкости. Под возбуждением можно понимать возбуждение любых степеней свободы молекулярных объектов: электронных, колебательных, вращательных, т.е. эффективная собственная ёмкость молекулярных объектов, обменивающихся энергией с термостатом, видимо, будет выше, чем для случая изолированных объектов и, следовательно, значение собственной эффективной ёмкости изолированного микроскопического объекта, рассчитанное из (3.20), является оценкой снизу для значения собственной ёмкости неизолированного микроскопического объекта¹⁴.

¹⁴При анализе экспериментальных работ по одноэлектронным молекулярным системам проявляется закономерность, в соответствии с которой собственная ёмкость молекул, определённая по результатам измерения вольтамперной характеристики (см., например, [A5, 3.25]), оказывается выше, чем определяется для изолированных микроскопических объектов выражением (3.20). Это, по-

Таким образом, подводя итог рассмотрению вопроса о собственной ёмкости объектов атомарно-молекулярного масштаба, можно резюмировать, что в данном разделе показана необходимость уточнения понятия ёмкости для случая объектов атомарного масштаба с целью адекватного описания процессов переноса заряда в наноэлектронных системах на их основе. Квадратичность зависимости полной энергии таких нанообъектов от числа электронов в них определяет способ такого уточнения путем определения эффективной собственной ёмкости через коэффициент при квадратичном члене в указанной зависимости. Получена формула для расчёта собственной эффективной ёмкости одиночных изолированных нанообъектов атомарного масштаба по значениям потенциалов ионизации и сродства к электрону. Вместе с уточнением понятия ёмкости для атомарно-молекулярных объектов исследованы также свойства этого параметра для них и показано, что при применении предложенного подхода к определению эффективной собственной ёмкости атомов для процессов перезарядки в пределах одной электронной оболочки он справедлив без каких-либо дополнительных условий, а величину собственной ёмкости при этом определяют прежде всего валентные электроны.

Для более сложных объектов (молекул, наночастиц, квантовых точек и т.д.) анализ зависимости собственной ёмкости от размера, формы и топологии показал, что эта зависимость качественно подобна классическому случаю: в пределах одной группы таких объектов по форме и топологии при достаточно большом количестве атомов

видимому, свидетельствует о том, что молекулы в процессе измерения характеристики находятся в неосновном состоянии.

ёмкость пропорциональна размеру объекта. При этом зависимость собственной ёмкости таких объектов от числа атомов определяется их размерностью: рост собственной ёмкости с числом атомов для одномерных объектов имеет линейный характер, для двумерных - пропорционален корню второй степени из числа атомов в молекуле, для трёхмерных - пропорционален корню третьей степени из числа атомов.

В целом, найденный в данной работе способ определения собственной электрической ёмкости нанообъектов и полученные результаты расчётов позволяют рассматривать такие нанообъекты при проектировании и анализе работы нанoeлектронных устройств на их основе как стандартные элементы микroeлектронных схем. Это даёт возможность прогнозировать и изучать схемотехнические характеристики молекулярных нанoeлектронных устройств хорошо разработанными в традиционной микroeлектронике методами без рассмотрения специфических квантовых свойств объектов молекулярного масштаба, которые вполне пригодны и являются весьма перспективными для создания на их основе одноэлектронных наноэлементов с высокой зарядовой энергией и, соответственно, рабочей температурой. Создание и детальное исследование таких элементов формирует основу для изготовления нового поколения квантовых устройств с уникальными характеристиками и возможностями.

При этом создание и экспериментальное исследование таких квантовых одноэлектронных наноэлементов на основе одиночных молекул должно опираться на четкое понимание механизма электронного транспорта через такие туннельные системы, которое

невозможно без детального теоретического анализа этого механизма. Такому анализу посвящен следующий раздел, в котором будет описана методика и результаты компьютерного моделирования вольтамперных характеристик молекулярных транзисторов, экспериментальное изучение которых описано в начале этой главы.

§3.5. Физическая модель коррелированного туннелирования электронов в системах с дискретным энергетическим спектром.

Особенность одноэлектронного транспорта через молекулярные туннельные системы состоит, прежде всего, в том, что для молекул с характерными размерами менее 2 нм, наиболее перспективных для высокотемпературной одноэлектроники, эффекты размерного и зарядового квантования оказывают определяющее влияние на характеристики таких систем. Поэтому, при расчете свойств и характеристик подобных устройств необходимо учитывать влияние квантовых эффектов на туннельный транспорт. Если рассматривать только системы с зарядовыми (кулоновскими) эффектами, то все работы по теоретическому изучению таких систем проводятся, в основном, в рамках 2 подходов.

Первый из них - феноменологический квазиклассический подход на основе статистической теории, описанный в работах [3.26, 3.27] для систем на основе малых металлических гранул или квантовых точек. Второй подход – микроскопический, основанный на методах самосогласованного поля [3.28, 3.29] и квантовохимических расчетах из первых принципов. В данной работе анализ одноэлектронного транспорта через молекулярные туннельные системы проводился, следуя первому подходу.

При разработке физической модели коррелированного электронного туннелирования и, соответственно, модифицированной для случая молекулярных нанозадач теории одноэлектроники необходимо, прежде всего, учитывать дискретный характер энергетического электронного спектра основы такого нанозадач – молекулы, используемой в качестве центрального электрода одноэлектронных устройств малых размеров (порядка нанометра). Именно этим учетом такая модифицированная теория отличается от стандартной («ортодоксальной») теории [1.2]

Типичная экспериментальная система, в которой наиболее удобно изучать транспорт заряда в одномолекулярных наноструктурах и которая была использована при таких исследованиях в данной работе (см. §3.1 ÷ §3.3), схематично показана на Рис. 3.23.

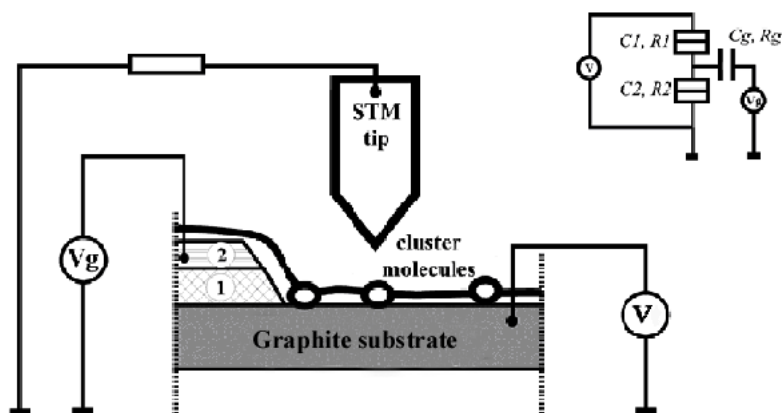


Рисунок 3.23. Строение экспериментальной системы: кластерные молекулы заключены в пленку Ленгмюра-Блоджетт (толстая черная линия), нанесенную на графитовую подложку, на которой сформирован металлический (Au) электрод управления (2) на изолирующем слое Al_2O_3 (1). Эквивалентная электрическая схема показана на вставке в верхнем углу справа.

Эта система представляет собой двухпереходную туннельную структуру (острие СТМ – молекула – подложка) на основе одиночной молекулы с расположенным рядом управляющим электродом – затвором. Каждый туннельный переход (подложка – молекула и молекула – острие СТМ) характеризуется емкостью C_j и проводимостью $G_j=1/R_j$, где j – номер контакта. Будем обозначать энергетические уровни электронов в молекуле числами m , соответствующую энергию электронов в молекуле ε_m и среднее расстояние между уровнями энергии ΔE . Будем полагать также, что структура спектра молекулы не меняется в процессе электронного транспорта через нее, а туннельное напряжение мало (рис. 3.24) и, следовательно, можно пренебречь зависимостью туннельного матричного элемента от положения конкретного энергетического уровня в спектре молекулы. При этом будем считать, что эта система удовлетворяет условиям наблюдаемости одноэлектронного транспорта (1.3÷1.5).

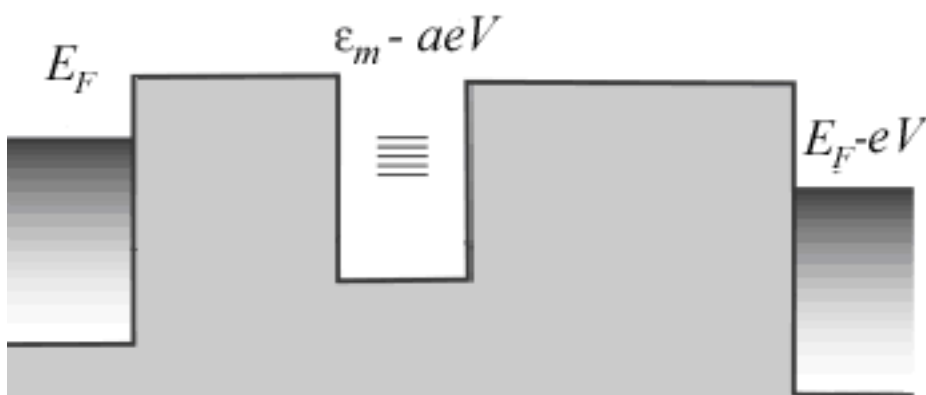


Рисунок 3.24. Энергетическая диаграмма исследуемой системы.

В интересующем нас случае одноэлектронных систем с использованием малых (диаметр $d \sim 2$ нм) одиночных молекул, электронных состояний в характерном для одноэлектроники интервале энергий $E_C = e^2/\varepsilon_0 d = 0.3$ эВ достаточно много. Поэтому можно ожидать, что учет дискретности энергетического спектра приведет к результатам, качественно сходным с результатами стандартной теории, но всё же с достаточно заметными отличиями, обусловленными дискретным характером спектра. Исходя из вышесказанного, для описания рассматриваемой системы можно использовать стандартную теорию одноэлектроники, модифицированную для случая дискретного электронного спектра элементов одноэлектронных устройств [3.26, 3.27].

Введем следующие обозначения: емкость перехода между иглой СТМ и молекулой обозначим C_1 , емкость между молекулой и подложкой - C_2 , а между молекулой и управляющим электродом - C_g . Тогда кулоновскую энергию рассматриваемой системы U можно записать, воспользовавшись формулами обычной макроскопической электростатики [1.2]:

$$U(n_1, n_2) = \frac{Q^2}{2C_\Sigma} - \frac{eV}{C_\Sigma} (C_1 n_2 + C_2 n_1), \quad (3.39.a)$$

$$Q = en + Q_0 = en + C_g U_g, \quad (3.39.б)$$

$$n = n_1 - n_2, \quad (3.39.в)$$

где n_j – число электронов, протуннелировавших через j переход, n – зарядовое число, равное числу дополнительных электронов на центральном электроде – молекуле и характеризующее зарядовое состояние одноэлектронной системы, $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_g$; Q_0 – дробный (в единицах e) эффективный заряд на кластерной молекуле, который

может быть наведен и полем, создаваемым затвором (гейтом). Полный гамильтониан рассматриваемой системы есть сумма электростатической энергии, внутренних энергий электродов H_j и молекулы H_0 , и членов H_{T_j} , описывающих туннелирование. В операторном виде полный гамильтониан системы можно записать в виде [3.27]:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + U + H_{T_1} + H_{T_2}, \quad (3.40.a)$$

$$H_0 = \sum_m \varepsilon_m c_m^+ c_m + H', \quad (3.40.б)$$

$$H_{T_j} = \sum_m T_{m,k_j} c_m^+ c_{k_j} \quad (3.40.в)$$

В выражениях (3.40) $\{\varepsilon_m\}$ - электронный энергетический спектр молекулы, H' - члены, описывающие релаксацию электронов по энергии в ней, c^+ , c - операторы рождения и уничтожения электронов в молекуле (m) и во внешних электродах (k_j).

Воспользуемся «золотым правилом Ферми» [3.30] для получения основных соотношений, которые позволят рассчитать вольтамперные характеристики молекулярного транзистора. Обозначим через n_j число электронов, прошедших через переход с номером j . Тогда

$$n = n_1 - n_2 \quad (3.41)$$

число дополнительных электронов на молекуле. При этом полный заряд (включая индуцированный затвором заряд) на молекуле равен

$$Q = en + Q_0 = en + C_g V_g \quad (3.42)$$

Можно показать [A20, 3.27], что вероятность перехода транзистора из одного состояния в другое из-за туннелирования электрона с молекулы на электрод может быть записана в виде произведения вероятностей трех событий:

- найти электрон на данном энергетическом уровне молекулы с n добавленными электронами - $f_n(\varepsilon_m)$;
- найти соответствующее свободное состояние в электроде - $(1 - g)$;
- протуннелировать сквозь туннельный барьер - Γ_j .

Подобным же образом может быть записана вероятность «скачка» и для случая перехода электрона с электрода на молекулу. Таким образом, вероятность туннелирования электрона как с электрода на молекулу, так и с молекулы на электрод может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n'}^{j,-}(\varepsilon_m) &= f_n(\varepsilon_m) \Gamma_j (1 - g(\varepsilon_m + \Delta_j^+ - E_F)) \\ W_{n \rightarrow n'}^{j,+}(\varepsilon_m) &= (1 - f_n(\varepsilon_m)) \Gamma_j (1 - g(\varepsilon_m + \Delta_j^- - E_F)) \\ \text{for } j &= 1, 2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

где Δ_j есть изменение энергии электродов вследствие «получения» электронов или их «потери»:

$$\begin{aligned} \Delta_1^\pm &= \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\pm \frac{VC_2}{e} - \frac{1}{2} \mp n \mp \frac{Q_0}{e} \right), \\ \Delta_2^\pm &= \frac{e^2}{C_\Sigma} \left(\mp \frac{VC_1}{e} - \frac{1}{2} \mp n \mp \frac{Q_0}{e} \right), \end{aligned}$$

Здесь $\Gamma_j(\varepsilon_m, n)$ - вероятность туннелирования с уровня ε_m на j -й электрод; величина $\Delta_j^\pm(n)$ описывает изменение электростатической энергии при туннелировании электрона с молекулы на j -й электрод [1.2] (знак «+» означает изменение электростатической энергии при появлении дополнительного электрона в молекуле, а «-» соответствует ее изменению при уходе электрона с молекулы); $g(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}}$ - функция распределения Ферми, $f_n(\varepsilon_m)$ - усредненная по n одночастичная функция распределения электронов в молекуле в случае

присутствия на ней n (это число может быть и отрицательным) избыточных электронов.

Формулы (3.43) дают основу для моделирования вольтамперных характеристик квантового молекулярного одноэлектронного транзистора, используя метод Монте-Карло [3.31].

Необходимо отметить, что важную роль в туннельном транспорте электронов через систему и, соответственно, в формировании вольтамперных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора могут играть процессы энергетической релаксации электронов в центральном электроде транзистора – молекуле. Исчерпывающий анализ таких процессов в общем случае весьма осложнен отсутствием достаточных данных о структуре кластерной молекулы и ее энергетического спектра, определяющих динамику энергетической релаксации электронов. Однако для получения общего представления о роли релаксационных процессов в туннельном транспорте электронов можно в качестве первого приближения исследовать предельные случаи очень быстрой и очень медленной релаксации. Это дает возможность качественно оценить влияние процессов релаксации на характеристики транзистора.

Сравнивать характерные времена релаксации естественно со временем между отдельными туннельными событиями (темпом туннелирования), которое в реальном экспериментальном транзисторе может быть оценено из значения туннельного тока I_T в опубликованных экспериментальных данных (например, [A1, A5, A10, A21]). Формально можно принять для характерного времени быстрой релаксации $\tau = 0$, а для медленной релаксации - $\tau = \infty$. По соотношению

характерных времен релаксации и темпа туннелирования можно выделить 3 типа: релаксации:

- быстрая релаксация (время релаксации $\tau_{rel.} = 0$),
- релаксация, сравнимая по характерному времени с темпом туннелирования,
- медленная релаксация или отсутствие её вообще ($\tau_{rel.} = \infty$).

По данным работы [A5], из представления туннельного тока как последовательности электронов, туннелирующих друг за другом в одном направлении [A20] (в реальном эксперименте это время много меньше, т.к. электроны хаотично туннелируют в обоих направлениях) можно получить верхний предел характерного времени рассматриваемого процесса – $5 \cdot 10^{-11}$ с, задающий временной масштаб этого процесса.

В случае быстрой энергетической релаксации электронов между отдельными актами их туннелирования распределение электронов по энергиям в молекуле успевает прийти к равновесному состоянию. Поскольку время между отдельными актами туннелирования существенно больше, чем время релаксации электронов, то между отдельными актами систему можно считать равновесной с распределением по энергиям, которое описывается каноническим распределением Гиббса [3.32]:

$$F_{eq}(p|n) = \frac{\sum_{\{n_p=1,n\}} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^N n_k \varepsilon_k\right)}{\sum_{\{n\}} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^N n_k \varepsilon_k\right)}. \quad (3.44)$$

и, следовательно, быструю релаксацию при моделировании ВАХ можно учесть, рассчитывая $f_n(\varepsilon_m)$ как равновесную функцию

распределения электронов в молекуле с помощью канонического распределения Гиббса.

Обычно это распределение практически невозможно рассчитать в обычных лабораторных условиях из-за огромного объема вычислений. Для его расчета на обычных лабораторных компьютерах в данной работе был предложен и реализован способ быстрого рекурсивного расчета канонического распределения Гиббса [A20]:

$$F_{eq}(p|n) = \frac{n \exp(-\beta \varepsilon_p) \cdot (1 - F_{eq}(p|n-1))}{\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \cdot (1 - F_{eq}(i|n-1))}, \quad (3.45)$$

где $F(p|n)$ - одночастичная функция распределения электронов в молекуле, которая определяет условную вероятность найти электрон на уровне p при условии, что на молекуле находится дополнительный заряд n электронов.

В случае бесконечно медленной релаксации электронов в молекуле зарядовая конфигурация $\{n_i\}$ остается неизменной между отдельными туннельными событиями. В таком случае масштаб времени, на котором происходит взаимодействие между электронами в молекуле, существенно больше, чем характерное время между отдельными актами туннелирования. В связи с этим вид функции распределения $F(p|n)$ зависит только от внешних по отношению к молекуле величин, таких как приложенное туннельное напряжение, параметры туннельных барьеров, температура электродов.

Для учета медленной релаксации достаточно в выражении (3.43) рассчитывать $f_n(\varepsilon_m)$ в виде последовательности нулей и единиц, характеризующих отсутствие или присутствие электрона на конкретном уровне энергии в молекуле после акта туннелирования. В

случае медленной релаксации любое мгновенное значение функции вероятности $f_n(\varepsilon_m)$ может быть выражено как $f_n(\varepsilon_m)=0$, когда энергетический уровень в молекуле свободен, и $f_n(\varepsilon_m)=1$ - когда он занят.

Оценка характерного времени релаксации электронов в системе, показанной на рис. 3.23, на основе кластерных молекул с характерными размерами $r \sim 1$ нм и числом атомов в несколько десятков дает значение $\sim 10^{-10}$ с [A20]. Она показала, что время релаксации электронов в системе существенно больше характерного времени между отдельными актами туннелирования, экспериментальная ситуация при исследовании транспорта электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе соответствует режиму медленной (или близкой к промежуточной) релаксации электронов и наиболее вероятный режим протекания процессов в системе, показанной на рис. 3.23 – медленная релаксация. При этом реальный режим медленной релаксации при моделировании ВАХ можно заменить модельным режимом бесконечно медленной релаксации $t_{rel} \rightarrow \infty$.

§3.6. Компьютерное моделирование характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора.

В данном разделе описано получение характеристик электронного транспорта через молекулярные одноэлектронные транзисторы на основе описанной выше модели путем численного моделирования поведения таких систем. Наиболее простым методом для численного решения системы кинетических уравнений,

описывающих электронный транспорт через молекулярный одноэлектронный транзистор, является традиционно используемый для одноэлектронных систем метод Монте-Карло [3.31]. Суть метода заключается в рассмотрении всех возможных вариантов туннельных событий, вычислении их вероятности и выборе этих событий посредством генератора случайных чисел. Для реализации теоретического анализа электронного транспорта через изучаемые молекулярные одноэлектронные транзисторы была разработана программа для расчета методом Монте-Карло вольтамперных характеристик (ВАХ) таких транзисторов. Эта программа позволяет производить вычисления в двух приближениях: в приближении быстрой и медленной релаксации электронов. Для обеспечения полного и комплексного анализа характеристик произведена оптимизация программного кода для ускорения расчетов с заданной точностью и для данной программы разработан модуль пакетных вычислений, который позволяет производить вычисления для различных серий параметров ВАХ. Это в целом сформировало программный комплекс для проведения исследований характеристик молекулярных одноэлектронных транзисторов методом Монте-Карло. С помощью этого компьютерного программного комплекса было произведено исследование ВАХ одноэлектронных транзисторов на основе одиночной молекулы для режимов быстрой и медленной релаксации [A20, A24, A26, B18, B22].

3.6.1. Параметры моделирования.

На входе программы используются 8 параметров:

Коэффициент деления напряжения $\eta = V_l/V_r$ для туннельных переходов.

Коэффициент отношения туннельных проводимостей туннельных переходов транзистора $\gamma = \Gamma_r / \Gamma_l$ для туннельных переходов.

Число N энергетических уровней в молекуле, через которые может происходить перенос электронов.

Расстояние между уровнями энергии в молекуле Δ_N , выраженное в единицах характерной кулоновской энергии $E_C = e^2 / C_\Sigma$ и зависящее от номера энергетического уровня в молекуле. Расстояние между энергетическими уровнями Δ_N есть функция N . Посредством задания такой функции определяется конкретная структура энергетического спектра.

Температура термостата T , выраженная в единицах $e^2 / 2kC_\Sigma$.

Время энергетической релаксации электронов в молекуле. В разработанной модели это время может принимать значения: $\tau_{rel} = 0$ для случая быстрой релаксации, $\tau_{rel} \rightarrow \infty$ для случая медленной релаксации,

Дополнительный заряд Q_g , наведенный на молекулу полем управляющего электрода.

Диапазон туннельных напряжений $[V_{in}, V_{fin}]$.

Первые шесть входных параметров определяют параметрическое пространство классификации режимов работы модельного молекулярного одноэлектронного транзистора. Последние два параметра определяют тип выходных результатов.

Для получения общей картины транспортных свойств молекулярных транзисторов наибольший интерес представляет моделирование 2-х крайних типов таких наноэлементов:

сильно несимметричного транзистора, в котором коэффициенты $\eta = V_l/V_r \ll 1$ и $\gamma = \Gamma_r/\Gamma_l \ll 1$;

симметричного $\eta = V_l/V_r \sim 1$ и $\gamma = \Gamma_r/\Gamma_l \sim 1$.

При определении домена параметров моделирования были использованы имеющиеся экспериментальные данные [A1, A5, A6, A10-A12, A21, A24]. По величине кулоновской блокады туннельного тока на ВАХ типичного транзистора на основе СТМ $V_C \sim 300 \div 500$ мВ [A21, A24] можно определить характерную емкость системы $C_\Sigma = e/V_C \sim 3 \times 10^{-19}$ Ф, что соответствует по порядку величины классической емкости уединенного металлического шарика с характерным размером $r \sim 1$ нм, близким к размеру изученных молекул, и характерную кулоновскую энергию $E_C = eV_C/2 \sim 0,15 \div 0,25$ эВ. Температура термостата (300 К) в такой системе соответствует величине $kT = 0,025$ эВ или $kT \sim 0,17 \cdot e^2/2C_\Sigma$. Оценку плотности уровней энергии модельного молекулярного одноэлектронного транзистора $r \sim 1$ нм дает простая модель потенциального трехмерного ящика с такими размерами: $\Delta_N \approx 0,3 \div 0,6$ эВ или $\Delta_N/E_C \sim 2 \div 4$.

3.6.2. Основные результаты моделирования и их анализ.

Моделирование характеристик транзисторов для выбранного параметрического пространства и домена значений параметров позволили получить обширную и важную для понимания процессов электронного транспорта через изготовленные транзисторы информацию [A20, A24, A26, B18] о влиянии на ВАХ транзисторов

таких основных, определяющих ход электронного транспорта, параметров и характеристик процесса, как

время релаксации электронов в молекуле, которая была изучена для 2-х крайних типов релаксации, медленной и быстрой;

структура энергетического спектра молекул, влияние которой было изучено для двух крайних случаев: предельно равномерный, эквидистантный спектр и предельно неравномерный спектр с полностью случайным расположением уровней энергии;

степень дискретности энергетического спектра электронов в молекуле, т.е. отношения характерного расстояния между уровнями энергии в кластерной молекуле и характерной кулоновской энергии молекулярного транзистора;

температура термостата;

коэффициент деления напряжения между туннельными переходами $\eta = V_l/V_r$;

соотношение емкостей переходов;

соотношение проводимостей переходов;

дополнительный заряд, индуцированный на центральном электроде молекулярного транзистора.

Проведение анализа полученных результатов облегчает введение понятия энергетического канала туннелирования в молекулярном транзисторе как интервала значений энергии, в котором идет туннелирование электронов [A20, A24, A26] в процессе транспорта. Ширина этого канала, естественно, определяется туннельным напряжением на транзисторе, а эффективность обеспечения транспорта электронов, пропорциональная ширине канала и локальной (в области

канала) плотности расположения уровней в спектре молекулы, определяет общую проводимость молекулярного транзистора.

Проведенные серии расчетов ВАХ молекулярного одноэлектронного транзистора для различных наборов значений параметров из выбранного параметрического пространства и анализ полученных результатов с использованием представления о транспортном канале туннелирования позволили выявить следующие особенности влияния этих параметров на режимы работы транзистора.

Проводимость молекулярного одноэлектронного транзистора при любых значениях отношения, как сопротивлений, так и емкостей переходов меньше в случае быстрой релаксации, что можно объяснить подтвержденной моделированием меньшей в этом случае шириной канала туннелирования в молекулярном транзисторе. Такое их соотношение подтверждается также качественным сравнением вида одночастичного распределения Гиббса электронов по энергиям (при быстрой релаксации) и распределения электронов по энергиям при медленной релаксации. Меньшую ширину канала туннелирования в случае быстрой релаксации можно объяснить тем, что на вероятность участия выбранного электронного уровня энергии в молекуле, определяемую распределением Ферми электронов в электродах, накладывается равновесное распределение электронов в молекуле. В случае быстрой релаксации электронов в молекуле функция распределения быстро спадает с ростом энергии электрона в молекуле, что и ведет к сужению канала и, соответственно, «попаданию» в канал меньшего числа энергетических уровней молекулы по сравнению со случаем медленной релаксации, в котором распределение электронов

по энергиям представляет собой константу. При этом, сопротивление молекулярного транзистора можно представить [1.2], как

$$R_{\text{транзистора}} \sim \frac{\text{const}_{\text{левый}}}{\sum_i \Gamma_i^+ + \Gamma_i^-} + \frac{\text{const}_{\text{правый}}}{\sum_i \Gamma_i^+ + \Gamma_i^-}, \quad (3.46)$$

где индексами «левый», «правый» обозначены левый и правый туннельные переходы; $\Gamma_i^\pm$ - темп туннелирования электрона для энергетического уровня i . Из (3.46) видно, что с уменьшением числа уровней энергий в канале происходит увеличение сопротивления молекулярного транзистора, т.е. уменьшение наклона ВАХ.

Тепловые флуктуации с ростом температуры, как и в случае традиционных (металлических) одноэлектронных систем, размывают/сглаживают особенности, связанные как с зарядовыми/кулоновскими эффектами, так и с квантовыми эффектами из-за дискретности энергетического спектра. Поскольку в использованной модели температура нормируется на характерную кулоновскую энергию, то этот результат можно также рассматривать, как зависимость структуры ВАХ от характерной емкости системы C_Σ при фиксированной температуре измерений.

При малой (меньше 0.5) дискретности спектра молекулы $\xi = \Delta E/E_C$ (отношения характерного расстояния между уровнями энергии в кластерной молекуле к характерной кулоновской энергии молекулярного транзистора) наличие периодических ступенек на вольтамперных характеристиках не наблюдается, но наблюдается кулоновская блокада. Это, по сути, соответствует «ортодоксальной» одноэлектронике, в которой спектром энергии острова считался сплошным [1.2]. При увеличении ξ на вольтамперных характеристиках

$I(V)$ начинают появляться маленькие (по амплитуде и ширине) ступеньки, которые затем увеличиваются с ростом ξ [A26, B30].

Отсутствие ступенек при малом значении дискретности уровней $\xi = \frac{\Delta E}{E_c}$ можно объяснить тем, в этом случае число уровней, попадающих в канал туннелирования, большое и добавление малого числа энергетических уровней при изменении ширины канала не может резко изменить значение (3.46). Таким образом, сопротивление транзистора в случае небольшой дискретности меняется плавно (без скачков). Таким плавным изменением сопротивления и объясняется отсутствие ступенек на вольтамперной характеристике.

Появление ступенек при увеличении ξ можно объяснить тем, что число уровней в канале туннелирования уменьшается с увеличением расстояния между уровнями, т.к. ширина канала, как было показано в [A26, B18], зависит только от приложенного напряжения, температуры и отношения емкостей туннельных переходов. Меньшее число энергетических уровней ведет к тому, что изменение сопротивления при «попадании» в канал новых энергетических уровней, происходит уже не столь же плавно, как в случае малой дискретности, а скачком, что и приводит к тому, что на вольтамперных характеристиках возникают горизонтальные ступеньки.

Для всех типов релаксации и типов спектров наблюдается уменьшение наклона вольтамперных характеристик с увеличением дискретности спектра $\xi = \Delta E / E_c$, т.е. происходит увеличение сопротивления транзистора туннельному току [A20, A26]. Такое увеличение сопротивления молекулярного транзистора можно объяснить тем, что увеличение дискретности спектра соответствует

увеличению расстояния между уровнями и, следовательно, уменьшению числа уровней, находящихся в канале туннелирования, что и ведет к увеличению общего сопротивления молекулярного транзистора (см. 3.46).

При изменении дополнительного заряда на центральном электроде молекулярного транзистора кулоновская блокада, как и в системах стандартной одноэлектроники, меняет свои размеры периодически и при значениях дополнительного заряда на центральном электроде $Q_{don} = n + 0.5e$, где n - целое число, наблюдается полное исчезновение ступенек на вольтамперных характеристиках.

В результате моделирования серий ВАХ молекулярного транзистора с различными наборами его параметров и анализа этих ВАХ были получены представленные ниже параметры модели, которые соответствуют наилучшему совпадению теоретической/модельной вольтамперной характеристики и экспериментальной вольтамперной характеристики, полученной в работе [A5]:

$$\Delta E = 1, r_C = C_1/C_2 = 1, r_T = \Gamma_1/\Gamma_2 = 1, kT = 0.12, Q_{don} = 1.5. \quad (3.47)$$

На рис. 3.25 представлены экспериментальная ВАХ, взятая из [A5], и теоретические кривые, соответствующие разным типам релаксации, смоделированные при значениях параметров (3.47), обеспечивающих наилучшее совпадение теории и эксперимента [A20].

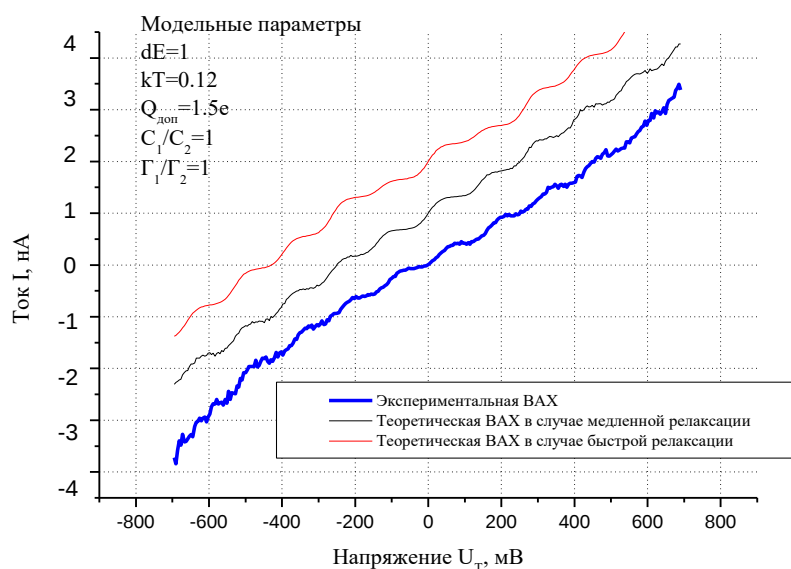


Рисунок 3.25. Сравнение рассчитанных и экспериментальной ВАХ молекулярного одноэлектронного транзистора. Параметры модели $\eta = V_l/V_r = 1$, $\gamma = \Gamma_r/\Gamma_l = 1$, $kT = 0.12 \cdot e^2/2C_\Sigma$, $\Delta_N/E_C = 1$, $Q_{\text{дон}} = 1.5$. ВАХ, рассчитанные теоретически, сдвинуты вверх для наглядности.

Как видно из этого рисунка, наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических вольтамперных характеристик происходит при медленной релаксации электронов в молекулярном транзисторе, что согласуется с анализом процесса релаксации в исследованной молекулярной системе [A20], давшим оценку времени релаксации электронов в ней $\sim 10^{-10}$ с.

В итоге, разработка модели транспорта, проведенное численное моделирование характеристик молекулярных одноэлектронных транзисторов и сравнение их с экспериментальными данными позволили получить следующие результаты [A20, A24, A26, B1, B18].

Показано, что предложенная и реализованная эффективная схема расчета канонического распределения электронов в молекуле рекуррентным методом дает ускорение на несколько порядков в

расчете канонического распределения электронов для дискретной структуры уровней молекулы по сравнению с прямым перебором комбинаций. Такая схема позволила реализовать с помощью обычных лабораторных вычислительных мощностей моделирование и исследование ВАХ молекулярных транзисторов для случая быстрой (по сравнению с темпом туннелирования электронов) релаксации.

Сравнение модельных/теоретических ВАХ молекулярных транзисторов для двух видов (эквидистантного и случайного) энергетических спектров показало, что наиболее сильные отличия вида ВАХ транзисторов с быстрой и медленной релаксацией наблюдаются при большой нерегулярности спектра.

Анализ серий модельных ВАХ показал, что причиной появления ступенек на них является преимущественно дискретность энергетического спектра, причем особенности конкретного энергетического спектра проявляются на ВАХ в виде особенностей формы и размеров токовых ступенек. Размер таких ступенек определяется плотностью состояний в кластерной молекуле.

Предложенная модель туннельного транспорта электронов в одноэлектронном транзисторе, основанная на представлении о выделенном энергетическом канале туннелирования, через уровни внутри которого осуществляется туннелирование электронов, позволила непротиворечиво объяснить наблюдаемые при моделировании особенности поведения транзистора.

В результате подробного анализа характеристик и структуры экспериментальной системы и пространства параметров моделирования определены параметры для наилучшего совпадения экспериментальных и модельных кривых. Их использование при

сравнении модельных и экспериментальных кривых позволило дать трактовку полученных результатов и идентифицировать реализованный режим туннелирования.

Сравнение теоретических и экспериментальных ВАХ молекулярных одноэлектронных транзисторов показало наилучшее совпадение ВАХ именно при медленной релаксации электронов в молекуле. Это позволило сделать вывод, что релаксация электронов в реально изготовленных и исследованных транзисторах – медленная, т.е. в экспериментах по их исследованию с помощью СТМ (см. §3.1÷§3.3) реализовались режимы работы с медленной релаксацией электронов в острове транзистора.

Таким образом, проведенное численное моделирование ВАХ молекулярного одноэлектронного транзистора при различных режимах его работы в высокотемпературной области позволило достижение основной цели описанной выше теоретической работы - определить наиболее вероятный режим работы молекулярного одноэлектронного транзистора в реальном эксперименте, которым оказался туннельный электронный транспорт с медленной энергетической релаксацией электронов в молекуле.

Заключение к Главе 3

В данной главе предложен и реализован способ создания с помощью СТМ одноэлектронных элементов на основе одиночных кластерных молекул и впервые экспериментально показана решающая роль лигандной оболочки молекулы/наночастицы в превращении системы «игла СТМ - кластер - подложка» из однопереходной в двухпереходную и, соответственно, в реализации одноэлектронного режима туннельного транспорта электронов. С помощью этой

технологии впервые был реализован работающий при комнатной температуре одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы. Экспериментально изучены основные характеристики электронного транспорта через сформированные транзисторы. Показано наличие в таких наносистемах кулоновской блокады туннелирования и реализацию в них режима коррелированного туннелирования электронов с рекордно высокими значениями кулоновской блокады туннелирования и зарядовой энергии и типичной для одноэлектронных систем зарядовой чувствительностью $\sim 10^{-3} e/\Gamma\text{ц}^{1/2}$, существенно превышающей чувствительность элементов на других принципах. При этом показано, что, несмотря на существенное различие электронного строения исследованных кластерных молекул (величина энергетической щели, ионизационный потенциал, спектр поглощения), это не сказывается на характере их вольтамперных характеристик.

Кроме экспериментального исследования свойств и характеристик сформированных высокотемпературных одноэлектронных молекулярных транзисторов, в данной главе предложен и разработан подход к определению и расчету электрической емкости таких предельно малых, вплоть до одиночных атомов, квантовых объектов и получена формула для расчёта собственной эффективной ёмкости одиночных изолированных нанообъектов атомарного масштаба по значениям потенциалов ионизации и сродства к электрону. Показано, что зависимость собственной ёмкости таких квантовых объектов от размера, формы и топологии качественно подобна классическому случаю: в пределах одной группы таких объектов по форме и топологии при достаточно большом количестве атомов ёмкость

пропорциональна размеру объекта, причем функциональная зависимость собственной ёмкости таких объектов от числа атомов в них определяется их размерностью. Этот результат хорошо согласуется с экспериментально выявленной тенденцией к уменьшению величины кулоновской блокады при росте нуклеарности (количества атомов металла) в ряду однотипных кластерных молекул, что также свидетельствует о росте собственной емкости молекул при росте нуклеарности.

С учетом этого предложена и разработана теоретическая модель туннельного транспорта через молекулярные одноэлектронные наноэлементы, учитывающая квантовый дискретный характер энергетического спектра их основы – одиночной квантовой точки (молекулы, малой наночастицы). На основе разработанной модели проведено компьютерное моделирование характеристик электронного транспорта таких молекулярных одноэлектронных наноэлементов для случаев предельно быстрой и предельно медленной энергетической релаксации электронов в молекуле. В ходе такого моделирования предложена и реализована эффективная схема расчета канонического распределения электронов в молекуле рекуррентным методом и показано, что она дает существенное ускорение (на несколько порядков) в расчете канонического распределения электронов для дискретной структуры уровней молекулы по сравнению с прямым перебором комбинаций. Такая схема позволила реализовать моделирование и исследование ВАХ молекулярных транзисторов для случая быстрой (по сравнению с темпом туннелирования электронов) релаксации с помощью обычных лабораторных вычислительных мощностей.

Сравнение теоретических и экспериментальных ВАХ молекулярных одноэлектронных транзисторов показало их наилучшее согласие именно при медленной релаксации электронов в молекуле. Это позволило сделать вывод, что релаксация электронов в реально изготовленных и исследованных транзисторах - медленная и наиболее вероятный режим работы молекулярных одноэлектронных транзисторов в описанных в данной главе реальных экспериментах по их исследованию с помощью СТМ – это туннельный электронный транспорт с медленной энергетической релаксацией электронов в молекуле.

Таким образом, проведенные исследования впервые продемонстрировали, что малые кластерные молекулы могут служить надежной основой для создания одноэлектронных наносистем, способных работать при комнатной температуре в качестве элементов действующих устройств нанoeлектроники. Наибольшие перспективы применения для этого созданных молекулярных одноэлектронных транзисторов имеют элементы памяти ЭВМ, кубиты, фундаментальные стандарты (например, стандарт тока), ячейки квантового клеточного автомата, сверхчувствительные биосенсоры.

При этом, на пути к созданию применимых в реальной практике одноэлектронных устройств нанoeлектроники и молекулярной электроники, имеющих высокие рабочие температуры, чрезвычайно актуальной является задача изготовления и исследования **планарных** молекулярных одноэлектронных наноструктур для построения на их основе нанoeлектронных устройств в интегральном исполнении, т.к. перспективы широкого и эффективного практического применения имеют только такие устройства.

Глава 4.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

Настоящая глава посвящена описанию разработанного и реализованного в данной диссертационной работе процесса изготовления и исследования планарных молекулярных одноэлектронных элементов и полученных при этом результатов (см. работы [A24, A28, A29, A31, A34, A36, B1-B11, B2, B3, B13-B15, B19-B21, B25-B27, П4, П6]).

Создание планарного высокотемпературного одноэлектронного транзистора представляет собой многоступенчатый процесс, в ходе которого последовательно решаются три основные технологические задачи:

1. Создание макроструктуры электродов транзистора в виде тонкопленочной системы планарных нанопроводов с последовательно уменьшающейся с ~ 1 мкм до $40\div 50$ нм шириной и расположенными максимально близко к самому узкому из этих нанопроводов электродами управления.
2. Создание в самом узком ($40\div 50$ нм) нанопроводе предельно малого зазора, который, для получения высоких значений зарядовой энергии и рабочей температуры, должен иметь величину не более $3\div 4$ нм, и исследование проводящих свойств полученной наноструктуры.
3. Встраивание молекулярного объекта, служащего островом формируемого транзистора, в созданный нанозазор с

обеспечением формирования двухпереходной туннельной системы «сток-остров-исток».

Каждый из этих этапов сопровождался измерением электрических и структурных характеристик полученных систем электродов. Успешность завершения третьего этапа изготовления оценивалась по результатам проведенного после его окончания подробного исследования электронного транспорта в сформированных нанoelementах.

§4.1. Формирование системы электродов методами прямой литографии.

При изготовлении системы электродов молекулярных нанoelementов необходимо учитывать особенности системы, которая будет изучаться с их помощью:

1. Расстояния между электродами должны быть сравнимы с характерными размерами используемых молекул, т.е. порядка единиц нанометров.
2. Паразитный ток утечки между электродами (без острова) должен быть много меньше ожидаемых характерных значений рабочего тока нанoelementа.

Общепринятым и наиболее разработанным способом создания планарных структур минимального размера является стандартная прямая литография. При этом, учитывая первое указанное выше условие, это должна быть электронно-лучевая нанолитография предельного разрешения (см., например, [4.1]).

Основой для формирования планарных электродов исследуемых молекулярных нанoelementов с необходимой конфигурацией и

размерами в данной работе являлась пленочная нанолитографическая технология. При этом напыление диэлектрических пленок производилось, в основном, путем магнетронного распыления мишени соответствующего диэлектрика в смеси газов Ar и O₂ с использованием установки “Z-400” фирмы “Leibold”.

Напыление металлов осуществлялось в установке “Leibold-560” термическим распылением с нагревом электронным лучом. Контроль поверхности пленок и геометрии, создаваемых наноструктур проводился с помощью оптического микроскопа, атомно-силового микроскопа Solver P47 (NT MDT), сканирующих электронных микроскопов Stereoscan 240, Jeol и SUPRA40.

Для формирования конфигурации системы электродов на подложках образцов использовалась как фотолитография для формирования «макроструктуры» электродов с характерными размерами 5÷1000 мкм, так и электроннолучевая литография с помощью модифицированных для проведения литографии сканирующих электронных микроскопов Stereoscan 240 и Jeol, а также микроскопа SUPRA 40 с литографической приставкой Raith Elthy Quantum для формирования наноразмерной части системы электродов с характерными размерами менее 500 нм.

Для изготовления полной системы нанoeлектродов путем прямой литографии в данной работе на стандартной кремниевой подложке с размерами 10×10 мм², покрытой слоем Al₂O₃ толщиной 300 нм, из двухслойной пленки (слой золота толщиной 20 нм на слое титана толщиной 5-10 нм) с помощью фотолитографии с использованием заранее изготовленного фотошаблона и термического напыления

металлов формировалась макроскопическая структура контактных площадок и подводящих электродов, образуя чип с размерами $9 \times 9 \text{ мм}^2$

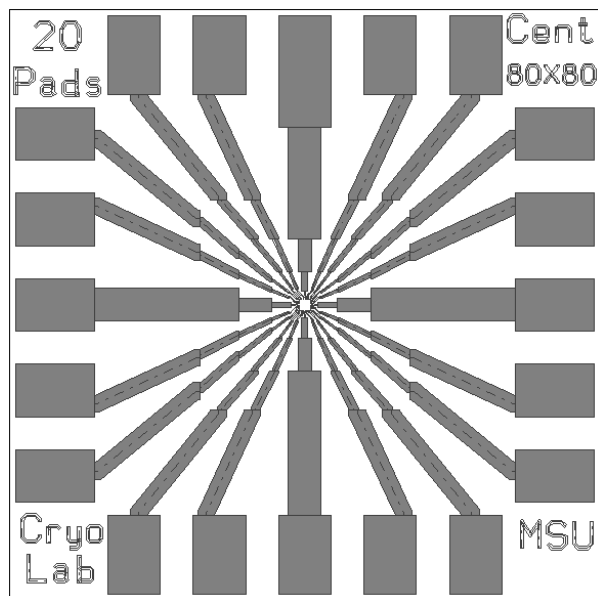


Рисунок 4.1. Маска «грубой разводки» для фотолитографии с 20 контактными площадками ($1 \times 1,5 \text{ мм}$) по периферии и электродами, ведущими к центральной области, предназначенной для формирования исследуемой наносистемы.

[A24, A25; Б1, Б2, В13, В14, В15, В19]. При этом в центре чипа оставлялось окно с размерами $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ (рис.4.1) для формирования изучаемой наносистемы. На полученной таким образом заготовке в центральном окне методами электроннолучевой нанолитографии с использованием электронного резиста РММА 950А4 формировалась структура нанoeлектродов шириной менее 500 нм , соединенных со сформированной на предыдущем этапе макроструктурой электродов (Рис. 4.2). Для этого капля резиста наносилась на подложку, которая вращалась на центрифуге в течение 45 секунд со скоростью 3500

об/мин для того, чтобы слой нанесенного резиста был равномерным по всей поверхности. Затем для полимеризации образец высушивался на

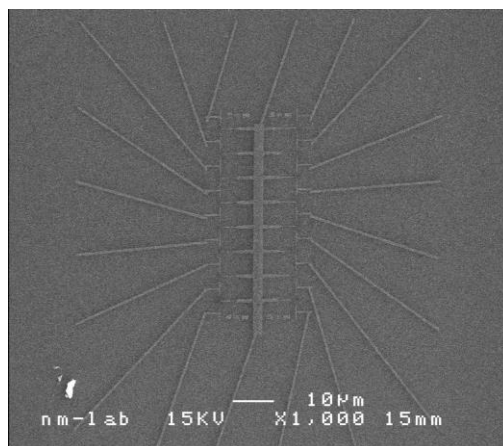


Рисунок 4.2. Общий вид системы нанoeлектродов в окне 80x80 мкм².

управляемом нагревателе Dataplate 720 при температуре 160° С на протяжении 10 минут. Электронное экспонирование проводилось в электронном микроскопе Stereoscan 240 фирмы Cambridge Instruments, модифицированном для возможности проведения электронной литографии, при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе электронного пучка 20 пА. Шаблон для электронной литографии был выполнен таким образом, что на одной подложке формировалось электроды сразу 16 транзисторов: в непосредственной близости (30-40 нм) от зазора «сток-исток» каждого транзистора формировался управляющий электрод (см. Рис. 4.3). После экспонирования электронным лучом образец проявлялся в смеси изопропилового спирта и воды (в соотношении 93% и 7%, соответственно), в результате чего в

облученных областях резист удалялся и в слое резиста образовывались “окна/каналы”, в которые в дальнейшем необходимо осадить пленки проводника для формирования электродов нанотранзисторов.

В итоге на образце оставалась система “окон” в полимерной маске для формирования пленочных нанопроводов, подводящих к нанoeлектродам транзистора, соединенных с “окнами” нанопроводов макросистемы, сформированными на предыдущем этапе изготовления. Для формирования системы электродов необходимо было поместить во все сформированные “окна” пленку проводника. Для этого в установке Leybold L-560 на весь образец напылялась золотая пленка толщиной 25 нм с пленкой титана толщиной 10 нм в качестве буферного подслоя. Напыление проводилось в камере, заранее откачанной до давления не хуже 10^{-6} мбар. Подслой титана необходим для обеспечения хорошей адгезии пленок золота к подложке.

После напыления образец опускался в раствор ацетона, который является растворителем РММА А4. В результате данного этапа реализовывалась процедура «взрыва» (lift-off) маски резиста: с поверхности образца удалялись все остатки необлученного резиста, покрытые пленкой «золота - на – титане», и на поверхности образца оставалась лишь пленочная макросистема подводящих проводов и соединенная с ней система нанопроводов в центральной части образца.

После промывки образца и сушки, изготовленные электроды наблюдались в электронном микроскопе. На Рис. 4.3 показан типичный вид полученных таким способом нанoeлектронов молекулярного транзистора. Ширина зазоров для основной части образцов составляла величину $5 \div 8$ нм, однако для $5 \div 10\%$ зазоров их ширина была на уровне разрешающей способности микроскопа ($2 \div 3$ нм) и изображение зазора

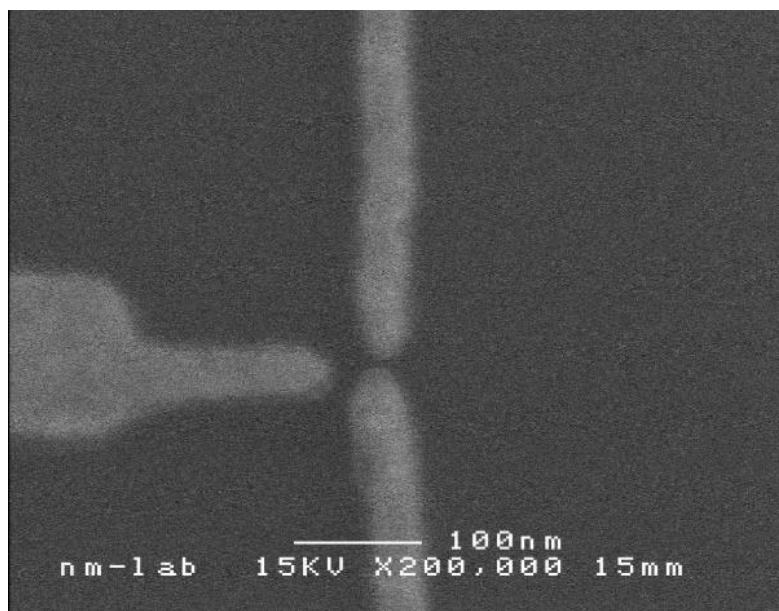


Рисунок 4.3. Типичный вид системы электродов транзистора: пара транспортных нанoeлектродов «сток-исток» и управляющий электрод (слева).

в электронном микроскопе было сильно размыто и не имело таких четких границ, как на рис. 4.3. Это позволяло лишь предположить наличие зазора и оценить сверху ширину таких зазоров значением ~ 3 нм. Однако именно такие зазоры удовлетворяли требованиям к электродам высокотемпературного молекулярного транзистора и поэтому представляли наибольший интерес.

Для оценки пригодности таких зазоров для формирования молекулярных одноэлектронных транзисторов, а также для оценки предельных возможностей в этом процессе методики прямой электронной литографии важно определить, есть ли на самом деле зазор между такими парами электродов, или в действительности они замкнуты. Такую информацию можно получить лишь из измерений электрической проводимости зазоров.

§4.2. Измерения характеристик зазоров

Для того чтобы установить, в каких из изготовленных пар транспортных электродов действительно сформирован предельно узкий нанозазор, а также для того, чтобы определить токи утечки между электродами и качество их изоляции, перед формированием молекулярной наноструктуры транзистора измерялись электрические характеристики сформированных систем электродов. Выполнение такого исследования, а также измерения ВАХ и характеристик управления транзисторов проводились на измерительном стенде, включающем в себя ЦАП, АЦП, прецизионный измеритель тока Keithley 642 Electrometer. Структурная схема измерений показана на рис. 4.4.

Измерение ВАХ (как нанозазора, так и готового транзистора) в установке происходит следующим образом: задаваемое на систему напряжение V_t снимается с ЦАПа PCL карты компьютера и через опторазвязку поступает на образец. С образца токовый сигнал поступает на преобразователь К-642, преобразуется в напряжение и поступает на АЦП PCL карты компьютера.

Для измерения характеристики управления готового транзистора (влияния электрического поля затвора на электронный транспорт (ток) в изучаемой молекулярной системе) на его затвор подается напряжение U_{gate} , создающее управляемое внешнее поле в нанозазоре транзистора. Это напряжение снимается со второго ЦАП PCL карты и через опторазвязку и балластное сопротивление попадает на образец.

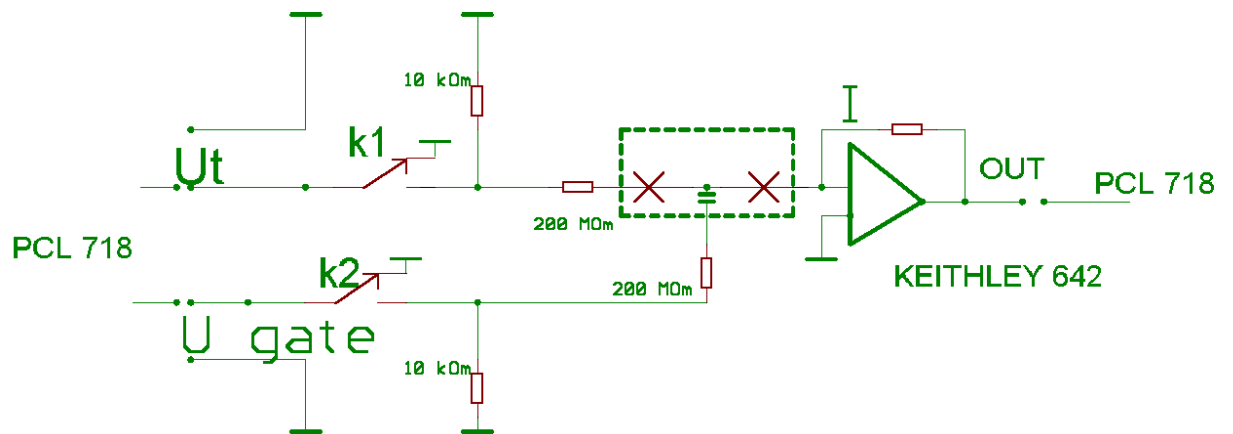


Рисунок 4.4. Структурная схема измерительной установки.

Для проверки работоспособности установки в рабочем режиме были проведены тестовые измерения ВАХ стандартного сопротивления 1 ТОм . На рис. 4.5 показана такая ВАХ, измеренная при комнатной температуре.

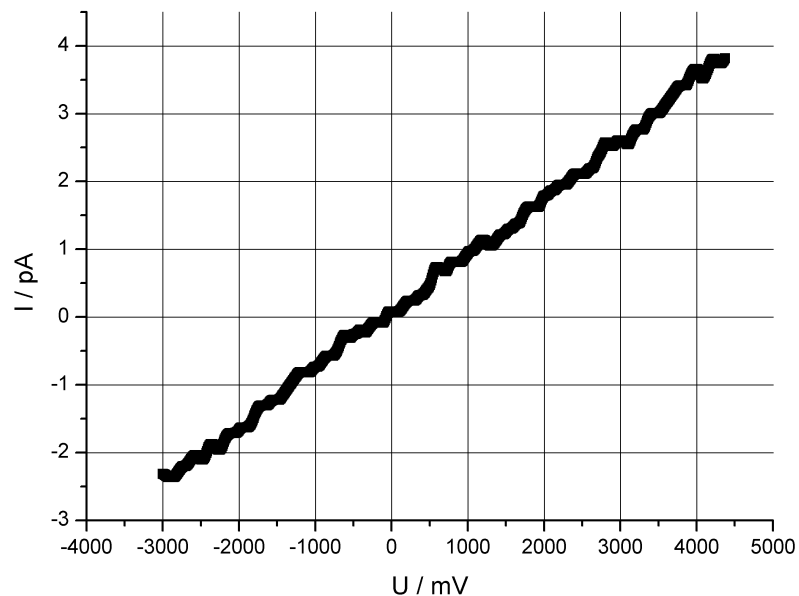


Рисунок 4.5. ВАХ эталонного тестового сопротивления 1 ТОм .

На рисунке видно отсутствие нелинейных эффектов (ВАХ линейна) и соответствие наклона ВАХ номиналу сопротивления (1 ТОм). Несколько «зашумленный» вид ВАХ вызван повышенным уровнем шума преобразователя К-642 на предельной точности измерения из-за проблематичности полной экранировки системы в этом случае.

Тестовые измерения электрических характеристик (сопротивления) изготовленных пар транспортных электродов показали, что токи утечки между электродами не превышают 40 фА при напряжении вплоть до 5 В. Типичный вид ВАХ разомкнутых (с хорошо видимым на снимке в РЭМ зазором) электродов в диапазоне напряжений от -1 В до $+1$ В представлен на рис. 4.6.

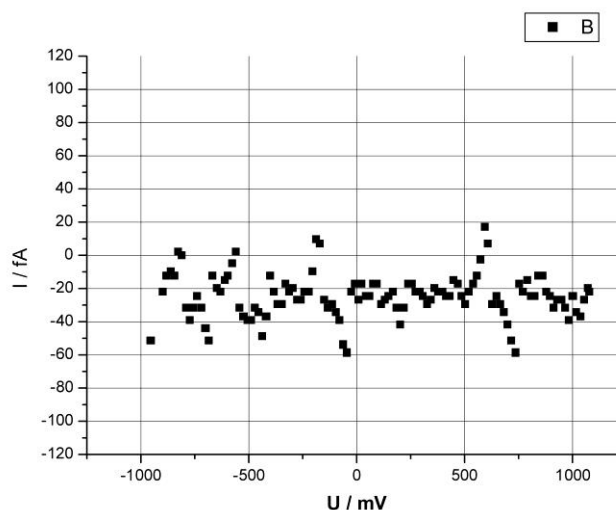


Рисунок 4.6. Типичный вид ВАХ пары разомкнутых электродов при тестировании образца.

Это показывает возможность изучать с помощью полученных электродов системы с сопротивлением до 100 Ом, что существенно превышает типичные значения сопротивления (~ 1 Ом) молекулярных систем [4.2] и, тем самым, обеспечивает корректные измерения характеристик молекулярных транзисторов.

Наряду с этим, проведенные измерения показали, что многие пары электродов, которые в растровом электронном микроскопе выглядят замкнутыми, на самом деле не замкнуты, т.к. сопротивление между ними больше нескольких тераом. Это значит, что между такими парами электродов существует зазор с шириной меньше, чем разрешающая способность микроскопа, т.е. около 3 нанометров и менее. Такие нанозазоры в наибольшей мере удовлетворяют требованиям к электродам высокотемпературных молекулярных одноэлектронных транзисторов и поэтому именно они использовались для проведения заключительной фазы изготовления таких транзисторов.

§4.3. Электронный транспорт в молекулярных планарных системах на основе кластеров.

4.3.1. Формирование молекулярных одноэлектронных транзисторов.

Для формирования молекулярных одноэлектронных транзисторов на основе изготовленных систем нанoeлектродов на подложки с изготовленными электродами по методике, описанной в Главе 2 (см. §2.2.3, §2.6), наносилась молекулярная система в виде

монослоя кластеров Pt_5 с полимером поливинилпиридин (PVP 20) в качестве матрицы [A25].

На изготовленную систему электродов наносились молекулярные пленки из смеси молекулярных кластеров $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_4$ и полимера PVP 20 [A22]. Их нанесение производилось методом Шеффера [2.4] аналогично способу, описанному в [A4]. При таком нанесении молекулы полимера за счет своей гидрофобности распределяются на поверхности воды в виде мономолекулярной пленки, образуя инертную двумерную матрицу со встроенными между нитями полимера молекулами Pt_5 (рис. 4.7), а затем этот монослой переносится с поверхности жидкости на твердую поверхность образца.

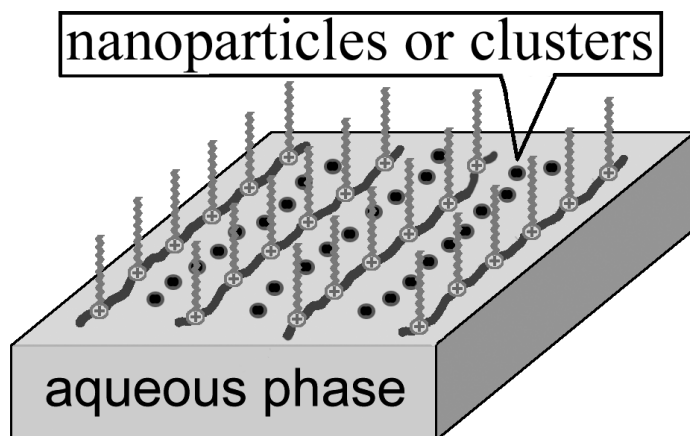


Рисунок 4.7. Схематичный вид смешанного мономолекулярного слоя кластеров и полимера PVP 20 на поверхности воды.

Исследования топографии сформированных мономолекулярных слоев с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) показали (рис. 4.8), что кластеры образуют плотноупакованный упорядоченный мономолекулярный слой без образования

нежелательных для электронных нанозадач больших хаотических скоплений молекул. Нанесение такой наноструктуры на изготовленную систему нанозадач позволяло формировать молекулярную систему в нанозадаче планарного молекулярного транзистора: молекулы кластеров, попавшие в нанозадачу, обеспечивали туннельный транспорт электронов через него.

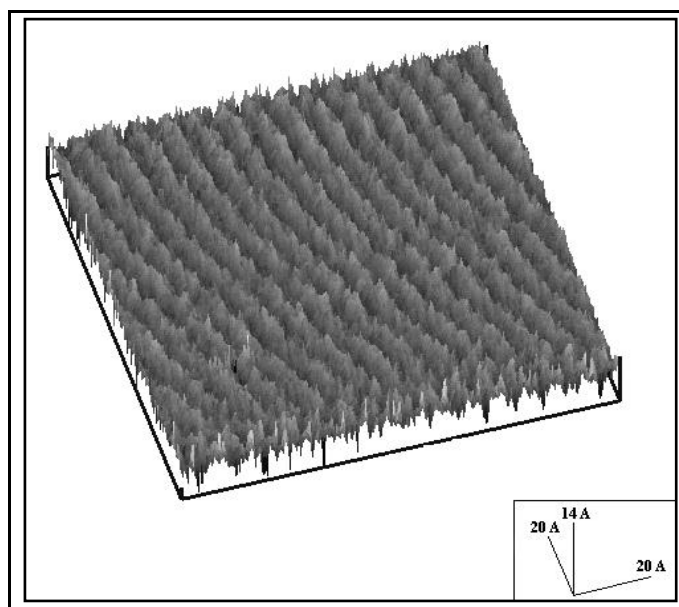


Рис. 4.8. Двумерный массив кластеров Pt-5 на подложке из ВОПГ.

4.3.2. Измерение автономной ВАХ

После формирования молекулярной системы в нанозадаче планарного молекулярного транзистора измерялись автономные (то есть снятые при нулевом напряжении управления) ВАХ полученных молекулярных нанозадач. Измерения проводились как при комнатной температуре 300 К, так и при $T=77$ К [A23-A25; B17, B19]. Они показали хорошую устойчивость молекулярных систем и

транзисторов в целом как к пропусканию через них тока при достаточно высоком (до 2 В) напряжении, так и к термоциклированию (циклу последовательных измерений при криогенной и комнатной температуре), что свидетельствует о надежном встраивании кластерных молекул в сформированный нанозазор. Эта устойчивость проявлялась в стабильности ВАХ во время измерения и воспроизводимости вида ВАХ в одинаковых условиях измерения.

На рис. 4.9 показана типичная ВАХ изготовленных молекулярных нанозащит.

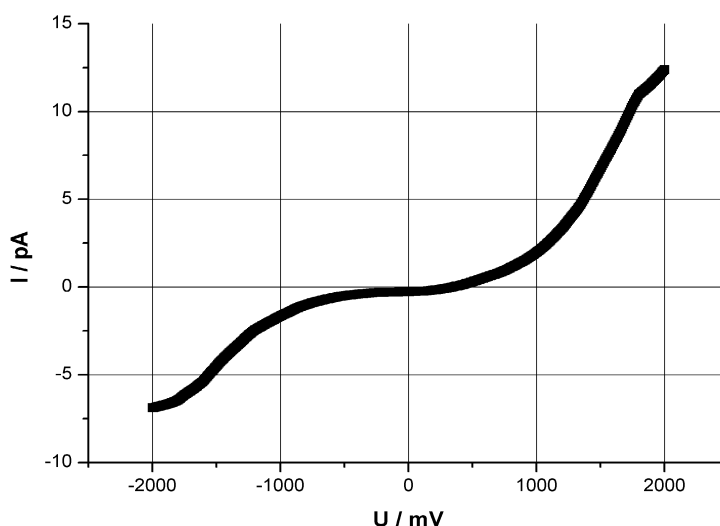


Рисунок 4.9. Типичный вид автономной ВАХ при комнатной температуре.

Как и все остальные характеристики, эта характеристика обладает участком с подавленной проводимостью в окрестности нуля вследствие кулоновской блокады туннелирования электронов [1.2], что является указанием на то, что в этой системе имеет место эффект

коррелированного туннелирования электронов. Размеры этого участка ВАХ, сильно сглаженного термическими флуктуациями, лежат в диапазоне 0,5-1 В, что свидетельствует о возможности устойчивой работы такого наноэлемента при комнатной температуре.

Таким образом, измерения автономных ВАХ системы молекул Pt₅ в полимерной матрице показали стабильность системы и позволили обнаружить признаки, указывающие на одноэлектронный характер процессов туннелирования электронов в них при комнатной температуре.

Однако, критическим измерением для решения вопроса о механизме туннелирования в таких системах является исследование зависимости туннельного тока от внешнего электрического поля (характеристика управления). Именно это исследование было проведено в работах [A24, B13-14, B17, B19] для подтверждения сделанного на основе полученных из ВАХ данных предположения об одноэлектронном механизме транспорта электронов в изготовленной молекулярной системе.

4.3.3. Измерение влияния внешнего электрического поля на туннельный транспорт электронов

Для исследования влияния внешнего электрического поля на туннельный транспорт электронов на подложку подавалось постоянное напряжение, в результате чего в зазоре образовывалось внешнее электрическое поле, то есть подложка использовалась в качестве затвора (гейта). Типичное семейство ВАХ, измеренных при комнатной температуре для различных значений U_{gate} , показано на рис.4.10.

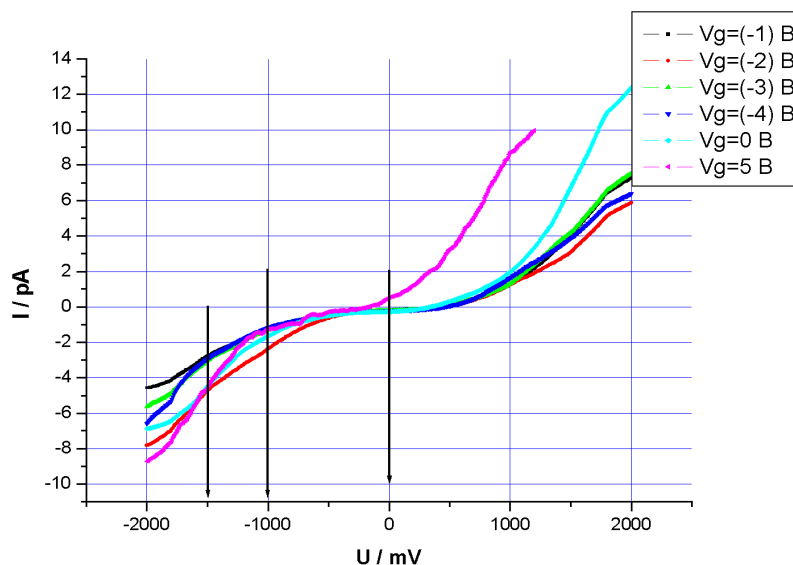


Рисунок 4.10. Семейство ВАХ изготовленного молекулярного транзистора при разных напряжениях на затворе при комнатной температуре.

Видно, что характеристики изменяются в зависимости от напряжения на затворе. Проведенные измерения позволяют получить зависимости туннельного тока через систему от напряжения затвора $I(V_{\text{gate}})$, т.е. характеристики управления сформированного молекулярного транзистора. Типичный вид этих зависимостей показан на рисунке 4.11. Характеристика управления имеет периодичный характер, что является несомненным признаком коррелированного туннелирования электронов в изучаемой молекулярной системе [1.2]. Оценка зарядовой чувствительности такого транзистора дает также типичную для одноэлектронных систем величину порядка $10^{-3} e/\text{Hz}^{1/2}$ (e – заряд электрона).

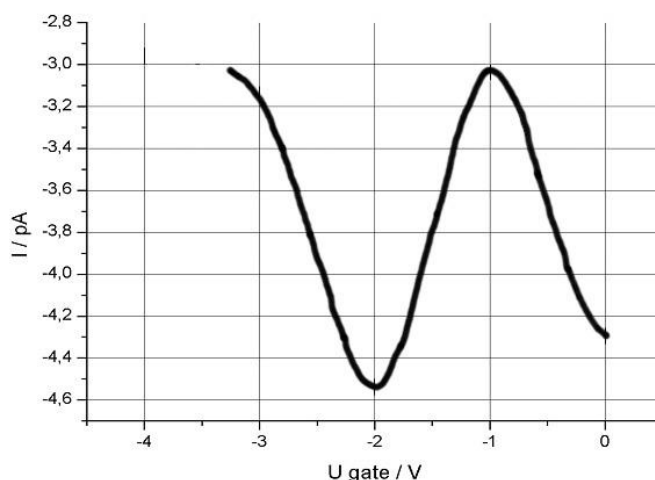


Рисунок 4.11. Зависимость туннельного тока молекулярного транзистора от напряжения затвора при комнатной (300 K) температуре.

Такую периодичность сигнальной характеристики может обеспечить лишь одноэлектронный механизм туннелирования электронов [1.12]. Поэтому, вид этой характеристики вместе с наличием кулоновской блокады на ВАХ системы дает убедительное основание для вывода об одноэлектронном характере туннелирования электронов в изучаемом планарном нанотранзисторе на основе молекул кластера Pt_5 .

Полученные результаты показали принципиальную возможность создания на основе малых молекулярных кластеров планарных одноэлектронных транзисторов с высокой (комнатной) рабочей температурой. В то же время, они свидетельствуют о том, что строение молекулярной системы между электродами имеет, по всей видимости, многоконтактный (несколько молекул) характер. Прямое наблюдение строения межэлектродной системы транзистора в сканирующем электронном микроскопе практически невозможно из-за малого

размера молекул (~ 1 нм) и их органического (в основном) состава. На многоконтактность строения молекулярного наноэлемента указывает слабая зависимость размера участка кулоновской блокады туннелирования от управляющего напряжения, что типично для многопереходных систем [1.3]. На это указывает также соотношение ширины зазора ($3\div 5$ нм) и размера молекул кластеров Pt_5 (~ 1 нм) и большое асимптотическое сопротивление образцов ($10^{11}\div 10^{12}$ Ом) по сравнению с сопротивлением одномолекулярной системы в СТМ-экспериментах [4.2-4.5, А5, А21]. Такая многоконтактная структура молекулярной системы в одноэлектронных элементах приводит к существенному уменьшению модуляции кулоновской блокады внешним полем, чрезвычайно высокому сопротивлению и малым рабочим токам наноэлементов, сильно снижающим полезные характеристики таких систем при их использовании в практических устройствах [1.3, 4.6].

Эти недостатки можно устранить путем изготовления подобной планарной системы, но с *одионочной* молекулой в зазоре. Однако, для этого необходимо надежное изготовление зазоров с шириной не более 2-3 нм, что, как показали проведенные исследования (см. §.1) и мировая практика [1.1, 1.28], практически невозможно устойчиво получать путем прямой литографии.

§4.4. Способы получения предельно узких нанозазоров в планарном металлическом нанопроводе

Для решения проблемы создания электродов с малым (единицы нанометров) зазором между ними было сделано много попыток усовершенствования стандартного процесса прямой электронно-

лучевой литографии (см., например, [4.7-4.9]). Однако, в большинстве случаев, предлагаемые схемы проведения процесса требуют особых и крайне специфических подходов, а в итоге приводят лишь к незначительному уменьшению ширины зазоров (до 4-5 нм), причем фактически выход годных образцов очень низкий и носит статистический, плохо контролируемый характер, что не решает проблемы в целом.

Среди нетрадиционных методик использования нанолитографии для формирования наноструктур наиболее популярной и часто используемой является методика теневого напыления через подвешенную маску [4.10, 4.11]. Некоторые модификации этого метода применялись для создания электродов с суб-10 нм зазором [4.12], однако выход зазоров размером менее 5 нм оказывался не лучше, чем при использовании прямой электронно-лучевой литографии высокого разрешения.

Тем не менее, проблема создания предельно узких (не более 2-3 нм) зазоров между планарными тонкопленочными электродами для надежного обеспечения, по крайней мере, исследовательских работ может быть решена. Это может быть сделано с помощью двух принципиально разных подходов. Первый подход состоит в контролируемом сужении созданного методами стандартной электронной литографии относительно широкого (30-50 нм) зазора между предварительно изготовленными нанoeлектродами путем осаждения металла на эти электроды в области зазора и своевременной (перед самым замыканием) остановки процесса. Второй подход состоит в том, чтобы разорвать предварительно сформированную тонкую узкую металлическую пленку - нанопровод.

Известно несколько способов реализации этих подходов к изготовлению нанозазоров: электрохимические методы [4.13, 4.14], метод «механически контролируемого разрыва» (в англоязычной литературе - mechanically controllable break junction, MCBJ) [4.3-4.6, 4.15, 4.16], электромиграция [4.17-4.19], абляционная литография в просвечивающем электронном микроскопе [4.20], ионно-лучевая литография [4.21]. Далее приведены краткие характеристики упомянутых методов.

4.4.1. Методы реализации предельно узких зазоров путем уменьшения заранее созданного зазора

В этом подходе к созданию предельно узких зазоров вначале методами стандартной нанолитографии формируется предварительная заготовка в виде наноэлектродов (как правило – из благородных металлов (золото, платина) для обеспечения наиболее «чистого» контакта с молекулой) с зазором 20÷50 нм. Затем на электроды осаждается дополнительный слой металла, часть которого оседает на боковых «стенках» зазора, уменьшая его ширину. Осаждение металла, как правило, осуществляется двумя путями: электролитическим осаждением или напылением.

Наиболее распространённый способ реализации этого подхода к созданию малого зазора - электролитическое осаждение [4.22-4-25]. Образец-заготовка с зазором - помещается в электрохимическую ячейку с раствором электролита (чаще всего это - KAu(CN)_2 , соли металлов, например платины, т.к. электроды – из благородных металлов) и по стандартной схеме проводится электрохимическая

реакция [4.26], приводящая к осаждению атомов золота из раствора на электроды и уменьшению зазора (см. рис. 4.7).

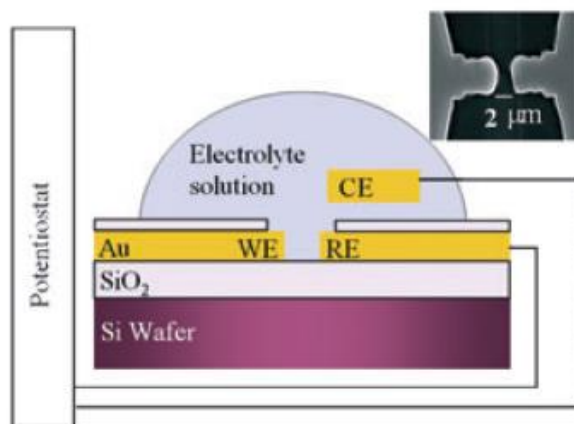


Рисунок 4.7. Схема экспериментальной установки для электрохимического “заращивания” зазора между металлическими нанoeлектродами [4.25].

Итоговый размер зазора определяется моментом остановки процесса осаждения, для точного определения которого обычно используют обратную связь, непрерывно измеряя в ходе процесса проводимость между электродами будущего молекулярного транзистора. В результате, данная методика позволяет получать зазоры размером менее 5 нм [4.13] с достаточно высоким выходом годных (в некоторых работах упоминается выход более 90 % [4.24]). Созданный на основе таких электродов транзистор имеет перспективу применения в качестве чувствительного сенсора. Минусом такой техники является сложность создания на основе подобного элемента более сложной электронной схемы. Это связано с большим разбросом итоговых размеров зазора в диапазоне 1÷5 нм, что практически не позволяет создать на основе таких зазоров несколько транзисторов с заранее

запланированными характеристиками. Кроме этого, недостатком данного метода, особенно для одноэлектроники, является достаточно сложный и плохо контролируемый, «грязный» процесс осаждения металла в зазоре, приводящий, в частности, к возможности образования проводящих гранул в зазоре, создающих паразитные зарядовые центры в нем и практически уничтожающих коррелированность туннельного процесса в одноэлектронном элементе.

Другой, похожий на описанный выше, способ сужения изначального зазора — термическое вакуумное напыление дополнительного металла на предварительно сформированные электроды-заготовки с относительно широкими зазорами между ними [4.27]. Ключевым моментом метода является помещение электродов на «пьедестал» из оксида-кремния и создание «нависания» электродов над подложкой: подтрава под электроды, лежащие на ней, с помощью реактивно-ионного и жидкостного травления материала подложки (диоксида кремния) [Б34]. Это необходимо для изоляции «паразитной» пленки металла, осевшего вокруг электродов в ходе напыления дополнительного металла на зазор, что обеспечивает электрическую изоляцию электродов от вновь напыленной пленки и предотвращает замыкание электродов друг с другом.

Этот метод технологичнее предыдущего, т.к. использует только стандартные литографические процессы и операции, используемые в современной полупроводниковой планарной технологии, и он позволил устойчиво получать зазоры необходимой ширины (2-5 нм). Однако он, так же, как и методика электролитического осаждения, обладает недостатками, связанными с большим разбросом размеров получаемых

нанозазоров и невозможностью «адресного» сужения отдельных зазоров в многоэлементном устройстве на одной подложке.

4.4.2. Методы реализации предельно узких зазоров путем разрыва тонкой металлической пленки

Метод механически контролируемого разрыва.

Одним из первых таких методов является метод механически контролируемого разрыва тонкопленочного нанопровода. Этот метод состоит в контролируемом механическом разрыве предварительно сформированного на поверхности подложки металлического (чаще всего – золотого) нанопровода с помощью деформации (изгиба) подложки [4.3].

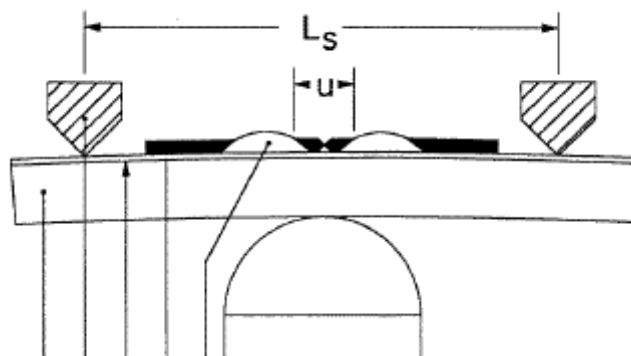


Рисунок 4.8. Схема метода создания нанозазора путем механического разрыва нанопровода. Подложка, закрепленная по краям, изгибается вверх под действием микрометрического двигателя (в центре снизу) [4.28].

При подготовке образца подложка под местом ожидаемого разрыва нанопровода заранее утоньшается путем травления. Во время проведения процесса образец закрепляется по краям, а перемещение

вверх расположенного по центру и подпирающего его снизу стержня приводит к изгибу подложки и разрыву нанопровода на её поверхности (см. Рис. 4.8). Перемещение стержня и, соответственно, изгиб регулируется пьезоэлектрическим микродвигателем, что приводит, при реальных размерах образца ~ 1 см, к смещению электродов порядка пикометров [4.4] при смещении стержня на несколько нанометров, позволяя очень точно регулировать величину зазора.

Эта методика активно применяется для изучения точечных металлических контактов [4.5] и в других фундаментальных научных исследованиях [4.6, 4.15, 4.16]. Впервые для исследования молекул эта методика была использована в работе [4.16], где изучалась простая молекула 1,4-бензолдитиола с длиной всего около $6 \text{ \AA}$ (600 пм). Однако, несмотря на то, что описанный выше метод обладает уникальными возможностями для проведения фундаментальных исследований предельно малых одиночных молекул, он, так же, как и в случае использования иглы сканирующего зондового микроскопа, непригоден для создания и, тем более, практического применения одномолекулярных устройств.

Этот метод практически невозможно применить для создания на подложке даже одного устройства из нескольких одномолекулярных элементов, не говоря уже о создании с его помощью более сложных многоэлементных устройств. Кроме этого, необходимость непрерывно сохранять необходимый изгиб подложки при безупречной виброизоляции, а также громоздкость системы делает практически невозможным его использование даже для тех задач, где требуется всего один одноэлектронный транзистор в качестве, например, чувствительного сенсора, т.к. метод не предполагает возможности

создать третий, управляющий электрод. Но наибольшей проблемой является нестабильность созданных структур и их характеристик во времени, связанная с невозможностью достаточно жёстко закрепить стержень, изгибающий подложку, в нужном, рабочем положении.

Метод электрохимического травления.

Другим способом разорвать предварительно сформированную тонкую узкую металлическую пленку - нанопровод является локальное электрохимическое травление. Этим способом были созданы предельно узкие (2-3 нм) нанозазоры [4.14], однако минусом этой методики является неравномерность протекания процесса травления на разных участках электродов, что приводит к невоспроизводимости результатов и большому разбросу ширины зазоров, а также те же недостатки, которые присущи методу электролитического осаждения (см. п. 4.4.1).

Использование фокусированного ионного пучка.

Весьма популярным путем создания нанозазоров является использование фокусированного ионного пучка (Focused Ion Beam - FIB). В этом случае зазор создается путем разрезания нанопровода с помощью распыления атомов его материала при их бомбардировке ускоренными ионами [4.29]. Разрешение таких литографических систем при использования гелиевого ионного пучка успешно конкурирует с электронно-лучевой литографией [4.30]. Однако, использование такой методики в задачах нанoeлектроники и, особенно, для одноэлектроники, сильно ограничено тем, что образец сильно “загрязняется” бомбардирующими образец ионами, которые при типичных значениях энергии $E \sim 10$ кэВ имплантируются в подложку и создают в ней дефекты в виде зарядовых центров, обеспечивая паразитную проводимость [A36].

Абляционная литография.

Похожим способом формирования наноразмерных систем электродов и, в частности, зазоров с характерным расстоянием между электродами порядка единиц нанометров является абляционная литография с помощью просвечивающего электронно-лучевого микроскопа [4.20] (transmission electron beam ablation lithography - ТЕВАЛ). Для формирования подобного зазора на подложке из нитрида кремния, прозрачного для просвечивающего микроскопа, предварительно создаются системы замкнутых тонкоплёночных металлических электродов с последующим помещением подложки в камеру современного сканирующего просвечивающего микроскопа. Образец помещается металлической структурой вниз так, что луч микроскопа падает на подложку с обратной стороны. Выбрав область воздействия пучка и варьируя его мощность, можно добиться абляции металла с подложки (в случае золота, авторы [4.20] отмечали скорее «плавное» расхождение материала). Главным недостатком этой технологии, кроме её малой разработанности, является обязательное наличие самого современного просвечивающего микроскопа высокой стоимости, что делает ее довольно экзотичной и недоступной даже для экспериментально-лабораторной практики, и, тем более – для реальных применений.

В то же время, существует противоположный в смысле широкой доступности способ создания электродов молекулярного транзистора путем разрыва узкого нанопровода, который приобрёл особую популярность в последние годы. Он заключается в использовании так называемого эффекта электромиграции атомов металла в нанопроводах [4.17].

Метод электромиграции.

Явление электромиграции атомов в тонких плёнках заключается в повышении мобильности атомов при пропускании через плёнку тока большой плотности. В определённых условиях (высокая плотность тока, сильная неоднородность пленки) это приводит к разрушению плёнки.

Метод создания зазора на этой основе заключается в том, что с помощью стандартной нанолитографии создаются металлические электроды с тонкой и узкой металлической перемычкой/нанопроводом между ними. Далее, инициируется процесс электромиграции атомов металла пропусканием достаточно больших токов через плёнку. При некоторых параметрах процесс может происходить не очень быстро, что позволяет проводить его контролируемо, вовремя остановить и получить между электродами узкий зазор нужной ширины ~ 3 нм [4.17, 4.18].

Эффект электромиграции атомов металла известен достаточно давно, с 1960-х годов [4.31]. Наблюдался он в металлических пленочных проводниках микросхем и считался паразитным для промышленных микросхем, потому что может приводить к разрывам в слоях металлизации. Именно возникновение частых отказов проводников внутри создаваемых в то время микросхем и породило повышенный интерес к изучению эффекта электромиграции атомов [4.31-4.34]. Подробно теория возникновения и протекания эффекта электромиграции описана в работе [4.35]. Здесь приведем лишь ее некоторые, существенные для данной работы, выводы.

Суть эффекта электромиграции состоит в увеличении подвижности атомов проводника при протекании по нему достаточно большого тока,

которое вызывает направленное движение атомов внутри кристаллической решетки в направлении потока электронов. Это движение обусловлено как локальным разогревом металлической плёнки, так и передачей атомам значительного импульса от электронов проводимости в направлении их движения. Тонкие пленки проводника, представляющие основной интерес для данной работы, имеют, как правило, поликристаллическое строение, состоят из множества плотно упакованных гранул различного размера и содержат много дефектов (под неоднородностью и дефектами здесь и далее понимаются любые сбои порядка кристаллической решетки – вакансии, уплотнения, примеси, границы гранул тонкой пленки и др.), мобильность которых также сильно увеличивается вследствие электромиграции. Поскольку дефекты в тонкопленочном проводнике присутствуют всегда и в большом количестве, то практически в любом тонкопленочном проводнике можно наблюдать проявления эффекта электромиграции атомов. При этом нужно подчеркнуть, что при отсутствии достаточного количества дефектов внутри решётки процесс электромиграции не идёт [4.36]. Значение такого порога дефектности очень сильно зависит от материала и метода нанесения. Иногда дефекты создают специально, например, уменьшая толщину плёнки или используя теневую технику напыления [4.17, Б2].

Можно показать [4.35], что в ходе процесса электромиграции поток атомов и дефектов, проходящий через поперечное сечение проводника, состоит из потока атомов/дефектов из кристаллической решётки внутри гранул и потока атомов/дефектов из межгранульных областей с большим количеством дефектов вблизи границ гранул материала пленки. При этом при относительно небольшой температуре (менее

половины температуры плавления) поток атомов внутри гранул намного меньше, чем поток атомов в межгранульных областях. Соответственно, в процессе переноса масс определяющим становится процесс электромиграции атомов в межгранульных областях (т.е. областях с большим количеством дефектов) [4.37, 4.38]. В ходе этого процесса перемещения вакансий/дефектов существует вероятность группирования дефектов, локализации их в одном месте, в результате чего в тонких проводящих плёнках, разрушаемых электромиграцией, появляются полости, играющие определяющую роль в формировании разрыва тонкой пленки. При этом увеличение концентрации вакансий относительно равновесного значения (и, соответственно размеров полостей) пропорционально увеличению потока вакансий. Именно поэтому в месте зарождения полости процесс изменения структуры пленки начинает протекать интенсивнее, что в свою очередь приводит к ещё большему увеличению плотности тока и разогреву на этом участке и, таким образом, этот процесс, имеющий лавинообразный характер, приводит к полному разрушению структуры пленки. Этот процесс начинается в первую очередь в областях, перенасыщенных вакансиями, при большой концентрации которых и начинают зарождаться полости.

По мере роста размера полости плотность тока вблизи нее и, соответственно, локальная температура, будут возрастать, что повлечет за собой дальнейшее ускорение процесса разрушения. Процесс сопровождается образованием уплотнений за счет перераспределения вещества пленки, которое, в конечном счете, и приводит к разрыву плёнки [4.39]. При этом, рассмотренный механизм характерен именно для тонких металлических пленок, в которых одновременно

выполняются все необходимые для начала и развития электромиграции условия [4.35]. В таких пленках за счет эффективного отвода выделяющегося тепла в подложку возможно протекание тока большой плотности (более 10^8 А/см²) при умеренных температурах пленок (без плавления их материала), и всегда в наличии - достаточно большое количество дефектов (границ гранул, примесей, вакансий).

Необходимо отметить, что место образования каждой полости является совершенно случайным, поэтому положение разрыва тонкой пленки заранее непредсказуемо. Также случайным является и момент образования в пленке зазора (момент потери электрической проводимости нанопровода). Однако быстрый контроль над процессом реструктуризации пленки (т.е. образованием полостей, уплотнений, сужений, ведущих к изменению ее сопротивления) может позволить уменьшением тока вовремя остановить лавинные процессы и направить разрушение пленки в управляемое русло [4.17, 4.18].

Важно подчеркнуть, что для управляемого проведения электромиграции контроль над изменением состояния пленки должен быть весьма тщательным и оперативным, т.к. малейший перегрев пленки под действием протекающего тока может привести (особенно перед самым разрывом, когда ее поперечное сечение минимально) к плавлению пленки и ее неконтролируемому разрушению с образованием широкого зазора. Поэтому и важно в ходе этого контроля успевать уменьшать пропускаемый по пленке ток до ее перегрева и, как следствие, потери управляемости процессом.

Таким образом, приведенное рассмотрение процесса электромиграции атомов показывает, что изначально негативный эффект электромиграции может при правильном проведении процесса

быть конструктивно использован для целей формирования чрезвычайно узких (менее 3 нм) нанозазоров при создании наносистем молекулярной одноэлектроники.

§4.5. Формирование тонкопленочной системы планарных металлических электродов транзистора

В данной работе при решении проблемы создания планарных наноэлектродов высокотемпературных одноэлектронных транзисторов опробовано и использовано после целенаправленной модернизации несколько описанных выше способов получения в металлическом тонкопленочном нанопроводе нанозазоров минимальной ширины. В частности, использовались методы теневого напыления [Б2], сочетания электронной литографии высокого разрешения с методами электрохимического осаждения металла [А28] и электромиграции [А34].

Сравнительное исследование их возможностей показало, что для достижения поставленных в данной работе целей наиболее подходящим способом для надежного, воспроизводимого создания наноэлектродов одноэлектронного мономолекулярного транзистора является использование контролируемого разрыва узкого и тонкого металлического нанопровода с помощью явления электромиграции [А34]. При этом, такой путь формирования наноэлектродов, необходимых для создания пригодных к применению наноустройств молекулярной одноэлектроники на основе одиночных молекул/наночастиц, требует дополнительного детального

исследования физических процессов, приводящих к образованию нанозазоров. Это способствует достижению необходимых предельно малых значений их ширины и высокого выхода годных электродов высокотемпературного одноэлектронного транзистора.

Основой для формирования структуры планарных электродов исследуемых молекулярных наноэлементов с необходимой конфигурацией и размерами являлась пленочная микро - и нанолитографическая технология с использованием методик ультрафиолетовой (УФ) литографии и электроннолучевой литографии. Принцип данных техник, как уже отмечалось в §4.1, заключается в создании на подложке полимерной маски путем нанесения на образец полимерного слоя и формирования в нем очертаний электродов с заданной геометрией. Такое формирование становится возможным в результате изменения химических свойств полимера под действием облучения его ультрафиолетом или под действием пучка электронов, вызывающих разрыв молекулярных связей в полимерных соединениях. Удаление полимера с разорванными связями с облученных/экспонированных участков (засвеченные области) проводится в проявителе. При этом характерный размер наиболее мелких деталей получающегося рисунка (разрешение литографии) для этих двух случаев облучения существенно различается: для УФ этот размер ~ 500 нм, для пучка электронов - ~ 10 нм [4.40].

В данной части работы для изготовления полимерных масок из резиста при формировании «макроструктуры» электродов с характерными размерами $5 \div 1000$ мкм использовалась, как и в §4.1 (изготовление нанозазоров прямой нанолитографией), фотолитография. Формирование наноразмерной части системы электродов с

субмикронными характерными размерами проводилось методами электроннолучевой литографии с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 40 с литографической приставкой Raith Elthy Quantum. Напыление металлов на сформированные маски осуществлялось в установке “Leibold-560” термическим распылением с нагревом электронным лучом. Контроль поверхности пленок и геометрии создаваемых наноструктур проводился с помощью оптического микроскопа, атомно-силового микроскопа Solver P47 (NT MDT), сканирующих электронных микроскопов Stereoscan 240 и Carl Zeiss Supra 40.

Выполнение задач первого этапа изготовления транзистора - создания тонкопленочной системы планарных металлических нанoeлектродов транзистора, включая интегральную систему макроскопических проводников для соединения формируемых с помощью электромиграции наноструктур с измерительной аппаратурой, как и при изготовлении транзисторов прямой литографией (см. §4.1), проводилось методами термического и магнетронного напыления тонких пленок, фото- и электронной литографии. В качестве основы для создания экспериментальных образцов служили стандартные полированные кремниевые пластины (1A2КДБ-10) (с ориентацией осей (100)) диаметром 75 мм и толщиной 500 мкм. В начале этого этапа, в ходе подготовки подложек, пластины промывались в ультразвуковой ванне в растворе ацетона и изопропанола для удаления возможных загрязнений их поверхности, мешающих нанесению качественного слоя полимера-резиста. После этого пластины помещались на 2 минуты в 10 % раствор плавиковой

кислоты (HF) для удаления, как оставшихся неорганических загрязнений поверхности, так и слоя естественного оксида кремния с поверхности пластины, и затем промывались в проточной дистиллированной воде.

На первом шаге изготовления тонкопленочной электродной системы такая пластина покрывалась толстым (400 нм) слоем диэлектрика (SiO_2) для надёжной изоляции изготавливаемых структур от кремния. Напыление диэлектрика проводилось со скоростью около 0.2 нм/с методом магнетронного распыления мишени SiO_2 в установке Leybold Z-400 в высокочастотном разряде при давлении 1.5×10^{-2} мбар в атмосфере смеси аргона и кислорода в соотношении 4:1. Процедура напыления проводилась в две стадии с напылением по 200 нм диоксида кремния на каждой из них. Между этими двумя стадиями (с разрывом вакуума между ними) проводилась дополнительная механическая очистка поверхности пластины с использованием медицинской ваты и жидкостная очистка в спирте и ацетоне. Такое двухстадийное нанесение необходимо для уменьшения концентрации дефектов в изолирующем слое. Оно позволяет сделать изоляцию более качественной за счёт удаления неизбежно присутствующих микрочастиц пыли, приводящих к образованию дефектов в формируемом слое изолятора. При этом, т.к. расположение дефектов в каждом из слоев диэлектрика – хаотично, такой прием практически исключает их совпадение в разных слоях и образование, таким образом, сквозного «отверстия» в изоляции.

Электроннолучевая и фотолитография

После создания изолирующего слоя пластина разделялась на множество подложек размером 10x10 мм, на которых все последующие

технологические операции проводились на каждой подложке в отдельности. Формирование конфигурации/топологии системы электродов для соединения с измерительной аппаратурой затвора транзистора, а также металлических тонкопленочных нанопроводов сечением около $50 \times 15 \text{ нм}^2$, являющихся заготовками для получения стока и истока будущего транзистора, проводилось методами фото- и электронно-лучевой литографии. Для этого на сформированный слой диэлектрика наносились полимерные слои для проведения фотолитографии в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне и электронно-лучевой литографии с целью формирования маски, необходимой для напыления металлических тонкопленочных нанопроводов. В работе использовались только позитивные резисты, у которых, после экспонирования, в проявителе растворяются и удаляются засвеченные области полимера с разорванными в ходе экспонирования молекулярными связями. Для формирования таких масок использовалась техника так называемой «взрывной» («lift-off») литографии [4.14] (схема процесса показана на рис. 4.9), обеспечивающая высокое качество формируемых нанопроводов. При этом, для разных геометрий электродов в работе использовались различные полимерные маски: 1 и 2 слоя полимер/сополимер и полимер/полимер.

В начале процесса подложка покрывалась слоем полимерного резиста толщиной около 200 нм (рис. 4.9(1)), в качестве которого чаще всего использовался 4-х процентный раствор полиметилметакрилата в анизоле (ПММА А4). Нанесение проводилось методом «spin-coating» путем вращения подложки на центрифуге со скоростью 3500 об/мин в течение 45 с. После этого проводилось удаление растворителя резиста

и стеклование полимера на подложке в ходе его сушки в течение 10 минут на плитке с программируемым нагревом при температуре 180 °С.

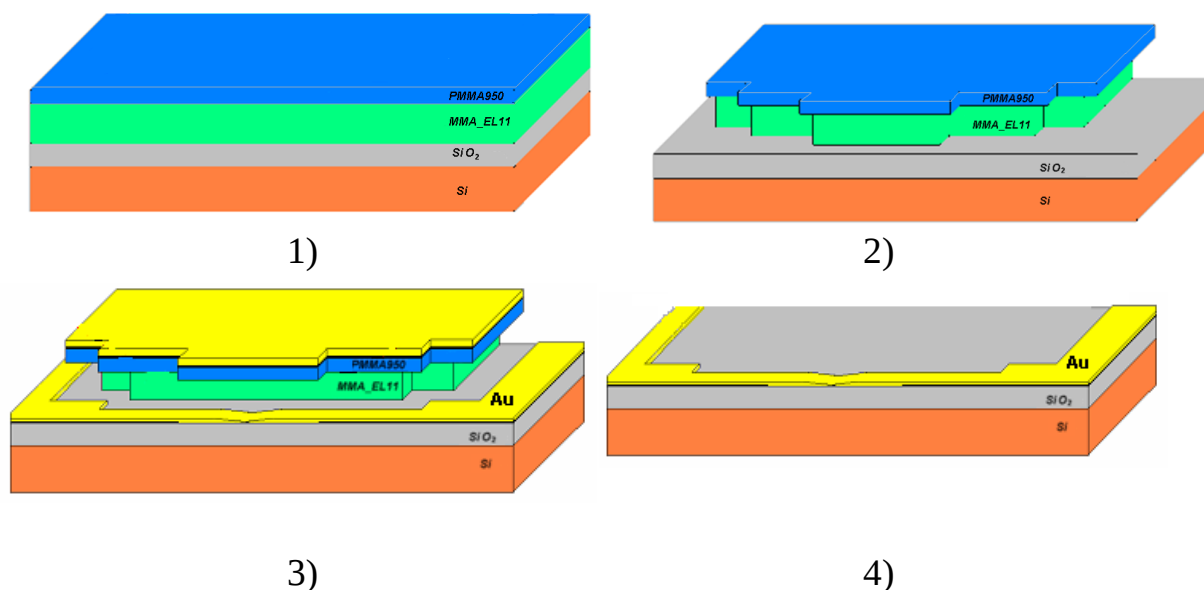


Рисунок 4.9. Технологические этапы процесса «взрывной» («lift-off») литографии с двухслойной маской:

1) Двухслойная полимерная структура 2) Создание рисунка маски, 3) Напыление металла, 4) удаление резиста – формирование нанопровода.

Позитивный резист ПММА был выбран из-за своей чувствительности как к экспонированию глубоким ультрафиолетовым (УФ) излучением (длина волны ~250 нм), так и к электроннолучевому экспонированию. Поэтому образец со слоем такого резиста пригоден для формирования в едином процессе полимерной маски полной электродной системы создаваемых транзисторов. Она состоит как из макроэлектродов с шириной электродов более 5 мкм, формируемых фотолитографией, так и из нанoeлектродов с субмикронной шириной, формируемых электронным лучом. Часть этой маски для формирования макросистемы электродов, предназначенных для

соединения исследуемых нанотранзисторов с контактными площадками на периферии подложки, служащими для соединения с аппаратурой измерительного стенда, представляла собой систему сужающихся с 300 до 5 микрометров пленочных проводников, ведущих к области размером $94 \times 94 \text{ мкм}^2$ (или $80 \times 80 \text{ мкм}^2$) в центре подложки/чипа. Эта макроэлектродная часть экспонировалась методом фотолитографии через маску фотошаблона, показанную на рис. 4.10. Светлые области на шаблоне соответствуют металлическому покрытию, отражающему УФ излучение. Темные участки шаблона являются прозрачными для ультрафиолета, и именно они определяли геометрию электродов. Центральная область данного шаблона (светлое пятно в центре размером $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ или $94 \times 94 \text{ мкм}^2$) покрыта металлом и является непрозрачной для УФ излучения. Это позволяет на следующем этапе изготовления формировать в центре образца в том же слое резиста субмикронные структуры, недоступные для формирования путем фотолитографии, электронным лучом.

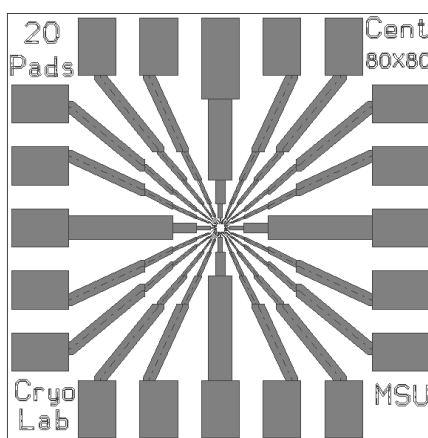


Рисунок 4.10. Строение системы электродов из пленочных макропроводников, формируемой с помощью фотошаблона при УФ засветке (темные участки – области, прозрачные для УФ-излучения).

При этом с целью обеспечения достаточного для набора статистики количества образцов, формирование макроструктуры электродов проводилось методом контактной фотолитографии через кварцевый шаблон, позволяющий экспонировать на подложке 10×10 мм² сразу 9 таких одинаковых структур макропроводов (чипов) размером 3×3 мм² каждая (рис. 4.11).

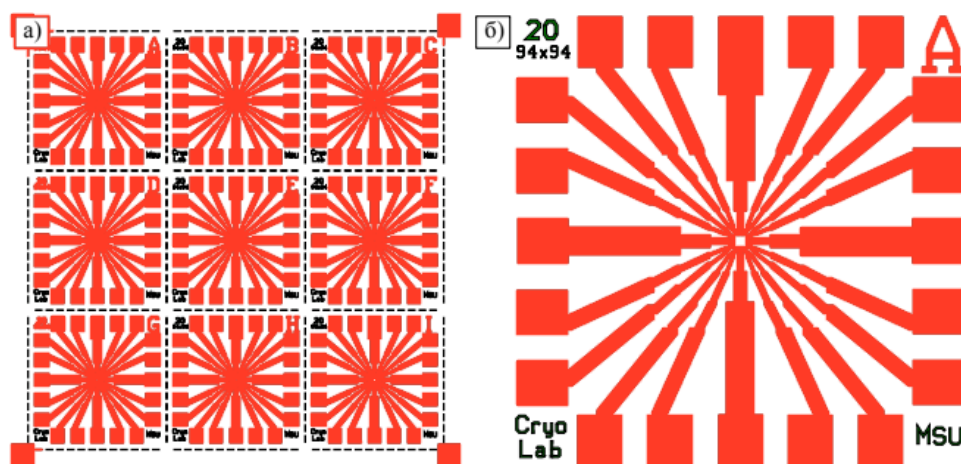


Рисунок 4.11 – Вид шаблона структуры, формируемой с помощью фотолитографии: (а) — общий вид шаблона размером 10×10 мм², содержащего 9 чипов, (б) — один из чипов размером 3×3 мм².

Экспонирование проводилось излучением дуговой ртутно-кварцевой лампы ДРК –120 из области глубокого ультрафиолета (длина волны $\lambda=254$ нм). Интенсивность излучения устанавливалась 25 - 27 мВт/см², длительность экспозиции составляла 2 минуты. Далее подложка проявлялась в течение 50 с в проявителе, представляющем собой смесь изопропилового спирта и деионизированной воды в соотношении, соответственно, 93:7. Для позитивного резиста это приводит к удалению экспонированных участков резиста и образованию полимерной маски из неэкспонированного резиста с

системой «окон», предназначенных для формирования пленочных проводников макросистемы электродов всех транзисторов на подложке. Промывание образца в изопропанолем с последующим высушиванием на центрифуге удаляло остатки проявителя с образца и позволяло переходить к формированию в незасвеченной центральной области подложки маски для изготовления системы пленочных проводов с субмикронной шириной и нанопроводов-заготовок для формирования транспортных нанoeлектродов транзистора методом электромиграции.

Как было показано в предыдущем разделе (см. §4.4), для успешного создания нанозазоров путем использования электромиграции атомов металла в нанопроводе требуется, согласно теории [4.35], выполнение в этом нанопроводе ряда условий, которые должны быть учтены при формировании тонкопленочной системы для проведения процесса:

во-первых, в нанопроводе должны присутствовать неоднородности или дефекты, способствующие началу и развитию процесса электромиграции,

во-вторых, геометрия системы должна обеспечивать условия концентрации тока в нанопроводе и достижения его высокой плотности (более 10^8 А/см²).

Кроме этого, для проведения процесса электромиграции в контролируемом режиме должен быть обеспечен эффективный отвод выделяющегося при протекании тока тепла от нанопровода для предотвращения его чрезмерного нагрева, плавления и, как следствие, неконтролируемого разрыва.

Для создания высокой плотности тока в нанопроводе при разумных значениях напряжения и тока используемого источника необходимо

создать предельно узкие (менее 100 нм) и тонкие (10÷20 нм) нанопровода для всемерного уменьшения их поперечного сечения. В таких нанопроводах условие наличия неоднородностей в виде границ гранул пленки для тонкопленочных нанопроводов выполняется автоматически за счет предельно малой толщины напыленного металла [4.40]. Эффективный теплоотвод от нанопровода должен быть обеспечен как геометрией подводящих к нанопроводу электродов (большее по сравнению с нанопроводом поперечное сечение), так и тепловыми свойствами материала подложки.

Формирование нанопроводов шириной менее 100 нм, необходимых для обеспечения высокой плотности тока, невозможно обеспечить с помощью оптической литографии [4.41], но это возможно путем экспонирования резиста сфокусированным электронным пучком. Поэтому экспонирование резиста в центральной части образца для формирования полимерной маски системы планарных нанопроводников с субмикронной шириной, необходимой для проведения электромиграции, проводилось с помощью электроннолучевой литографии. Она сейчас имеет самую высокую разрешающую способность и с ее помощью можно создавать нанозементы с необходимым для электродов молекулярного транзистора характерным масштабом ~10 нм. Для этого в каждой из 9 оставленных неэкспонированными в ходе фотолитографии областей в центре чипа (см. рис. 4.11) создавалась микроструктура из проводов шириной менее 1 мкм, ведущих к 12 наноразмерным заготовкам электродов молекулярного транзистора (рис. 4.12а) в виде нанопроводов шириной 40-60 нм и длиной 100-200 нм (рис. 4.12б). Такое различие в ширине нанопроводов-заготовок и подводящих

электродов обеспечивало эффективный теплоотвод от области концентрации тока (узкий нанопровод) в широкие массивные «берега» - подводящие электроды.

Электроннолучевое экспонирование топологии нанoeлектродов и нанопроводов для субмикронных областей с шириной менее 1 мкм проводилась лучом растрового электронного микроскопа (РЭМ) фирмы Carl Zeiss Supra 40, оборудованного приставкой Raith Elphy Quantum для проведения литографии. Управление лучом микроскопа

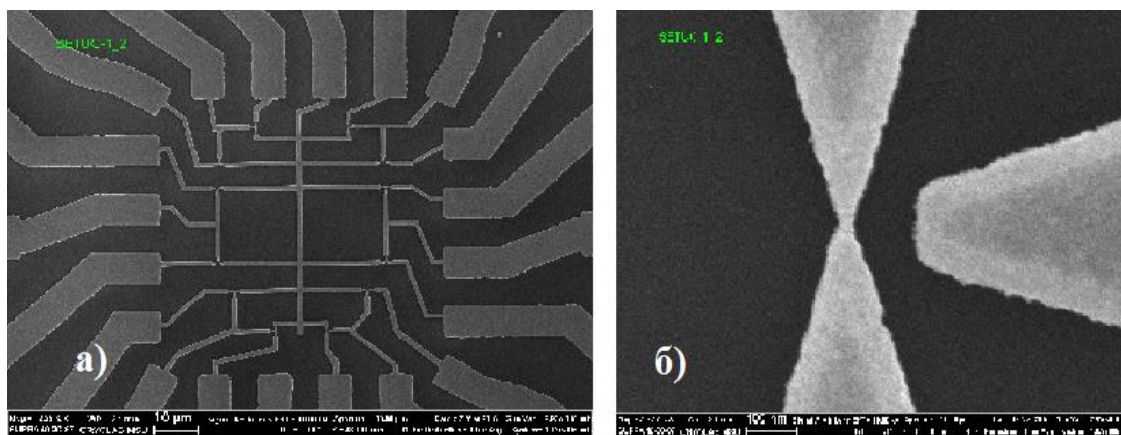


Рисунок 4.12. а) - общий вид системы нанопроводов в центральной части чипа, б) нанопровод-заготовка шириной 40 нм с находящимся на расстоянии 120 нм от него электродом затвора (справа).

осуществлялось программно-аппаратной литографической платформой Elphy Quantum (разрешение ЦАП в поле засветки - 16 бит, частота дискретизации ЦАП - 2.5 МГц). Экспозиция осуществлялась электронами при ускоряющем напряжении 20 кВ с шагом 2÷4 нм, апертуре 10÷20 мкм при дозе облучения, зависящей от формы и размеров элемента схемы. Эквивалентная доза для проводов шириной около 500 нм, соединяющих нанопровода-заготовки транспортных

электродов транзистора с макроструктурой электродов на периферии образца, составляла $260 \div 280$ мкКл/см².

Засветка-экспонирование узких (менее 100 нм) нанопроводов возможна как в режиме экспонирования двумерного полигона (построчное прохождение луча с кратковременной экспозицией каждой точки), так и при однократном проходе луча с большой эквивалентной дозой вдоль оси будущего нанопровода. Проведенные тестовые эксперименты показали, что для создания наиболее «тонкой» части структуры – заготовки транспортных электродов молекулярного транзистора в виде тонкого нанопровода с предельно малой возможной шириной второй способ позволяет лучше контролировать ширину получающихся электродов и получать типичные ее значения около 50 нм. Нанопровода-заготовки засвечивались в режиме одиночного прохода луча вдоль прямой (Single Line mode) с шагом 2 нм и эквивалентной дозой, которая в оптимальном режиме имела значение около 1100 пКл/см, что обеспечило получение ширины нанопроводов в диапазоне $40 \div 60$ нм. При этом особую сложность засветки таких нанопроводов составляла точность совмещения разных областей экспонирования между собой. Для осуществления возможности точного совмещения наноструктуры проводов с областью экспонирования нанопровода-заготовки проводилось по специальным крестовидным маркерам, закладываемым в шаблон засветки центральной области в компьютере микроскопа. Важным требованием также является необходимость дополнительной фокусировки электронного луча при засветке наноструктур (в частности нанопроводов и наноэлектродов) с минимальными размерами. Это

должно делаться в точке, расположенной рядом с непосредственной областью засветки в связи с тем, что при размере используемых образцов $10 \times 10 \text{ мм}^2$ смещение фокуса электронного микроскопа при перемещении луча от края образца к его центру довольно значительно. Поэтому при засветке наноструктур с размерами меньше 100 нм критически важной и необходимой операцией является подстройка фокуса микроскопа рядом с областью экспонирования.

Проявление сформированного электронным пучком рисунка осуществлялась, в основном, в том же режиме, что и для фотолитографии. Разница заключалась в том, что, для лучшей воспроизводимости в разных сериях образцов размеров предельно тонких наноструктур, определяющих итоговые характеристики транзисторов, процесс проводился с термостатированием проявителя при температуре 21 C° . Кроме этого, опыт показал, что при проявлении засвеченных участков полимерной пленки без применения ультразвука (УЗ) невозможно обеспечить достаточную однородность и контроль степени проявления предельно узких нанопроводов. Поэтому в конце каждой минуты проявления применялось УЗ-встряхивание (перемешивание) проявителя в течение 5 секунд. Это позволило обеспечить вертикальность краев однослойной полимерной маски после проявления и, в итоге, получать ровные края металлических нанопроводов-заготовок, что способствует повышению выхода годных образцов и воспроизводимости результатов электромиграции в разных сериях образцов.

После завершения этих операций на поверхности подложки оставалась маска из слоя полимера с системой «окон» для формирования пленочных металлических проводников, в которой

узкие (~50 нм) нанопровода-заготовки соединялись широкими (~1 мкм) подводными нанопроводами с макроскопическими электродами, ведущими к контактными площадкам на образце для подключения к измерительной установке.

Изготовление пленочных металлических проводников с помощью этой маски проводилось с использованием “взрывной” литографии в два этапа. Вначале в установке Leybold L-560 на всю подложку путем термического вакуумного испарения в высоком вакууме при давлении $10^{-6} \div 10^{-7}$ мбар напылялась металлическая пленка электродной системы. В качестве материала электродов, как уже отмечалось выше, использовалось золото из-за его химической инертности.

Из-за плохой адгезии пленок золота к оксиду кремния для создания надежной системы электродов необходим буферный адгезионный подслои, напыляемый в одном вакуумном цикле с золотом. В данной работе для обеспечения адгезии пленочных нанoeлектродов из золота к поверхности диоксида кремния в «окнах» сформированной маски резиста был использован оксид алюминия (Al_2O_3).

Обычно в качестве материала для адгезионного слоя при напылении золотой пленки на поверхность диоксида кремния выбирается хром или титан [4.40]. Так, и в данной работе при изготовлении системы электродов из золота методами прямой литографии (см. §4.2) для обеспечения адгезии был использован слой Ti, который позволил обеспечить надежное закрепление пленки золота на поверхности, выдерживающее даже продолжительное (5÷10 минут) ультразвуковое воздействие на образец.

Однако при создании нанозазоров между нанoeлектродами транзистора путем использования электромиграции выяснилась непригодность такой технологии создания золотых нанопроводов-заготовок для проведения этого процесса. Оказалось, что при разрыве золотой пленки нанопровода в ходе электромиграции атомов золота возникающий при этом нанозазор «сток-исток» может шунтироваться слабо проводящим подслоем из этих классических буферных металлических материалов [Б6].

Для того чтобы найти замену этим металлам для буферного подслоя под нанопроводами золота, был проведен ряд экспериментов по изучению адгезии золотой пленки на поверхности диэлектриков SiO_2 и Al_2O_3 . В результате оптимизации технологических процессов удалось определить оптимальные параметры создания нанопроводов золота, при которых обеспечивается достаточная адгезия чрезвычайно узких (менее 60 нм) золотых нанопроводов как к поверхности пленок Al_2O_3 , напыленных на поверхность SiO_2 без использования дополнительных металлических буферных слоев, так и к поверхности SiO_2 с использованием тонкого буферного слоя Al_2O_3 , полученного в процессе естественного окисления пленки Al толщиной 2 нм [Б6, Б8].

Это позволило разработать оригинальную методику изготовления узких нанопроводов из золота на поверхности диоксида кремния, в которой путем использования адгезионного слоя из Al_2O_3 удалось совместить обеспечение стабильности системы хорошо изолированных нанoeлектродов транзистора за счет достаточной адгезии золотой пленки к поверхности подложки и высоких изоляционных характеристик этого слоя, с простотой его создания двумя способами: путем прямого напыления Al_2O_3 и путем

естественного окисления Al в атмосфере O₂. В итоге, это позволило стабильно получать необходимые нанопровода с ровными краями.

Толщина напыляемого металла для достижения высокой плотности тока в нанопроводах-заготовках выбрана минимальной, чуть выше границы сплошности пленки. Итоговая толщина напыляемой плёнки, которая контролировалась с помощью кварцевого резонатора, составляла 14÷16 нм. Такая толщина пленки обеспечивает ее достаточно высокую металлическую проводимость и, в то же время, - необходимое для успешной электромиграции достаточно большое количество дефектов (границ гранул) в ней, что подтверждают изображения пленок в СЭМ, где отчетливо видно большое количество гранул золотой пленки (рис. 4.12, 4.13). Именно вдоль границ гранул наиболее вероятно образование полостей и разрушение структуры пленки в ходе процесса электромиграции.

В итоге, разработанная методика позволило устранить препятствия к получению на стандартных кремниевых подложках методом электромиграции зазоров нанометрового размера между надежно изолированными золотыми наноэлектродами [А34, Б8, Б11]. Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана технология изготовления систем нанопроводов, пригодных для формирования наноэлектродов транзистора методом электромиграции. Ключевым элементом и основным преимуществом этой технологии является то, что в ней используется резист, чувствительный как для ультрафиолетового, так и для электронно-лучевого экспонирования, что позволило разнотипные литографические операции проводить с одним и тем же слоем резиста и получать в итоге единую для всего чипа маску. Это позволило

упростить, ускорить и сделать более надежным процесс изготовления образцов за счет формирования всех проводящих элементов чипа в ходе всего одной операции напыления. Типичная получаемая в результате структура показана на рис. 4.13.

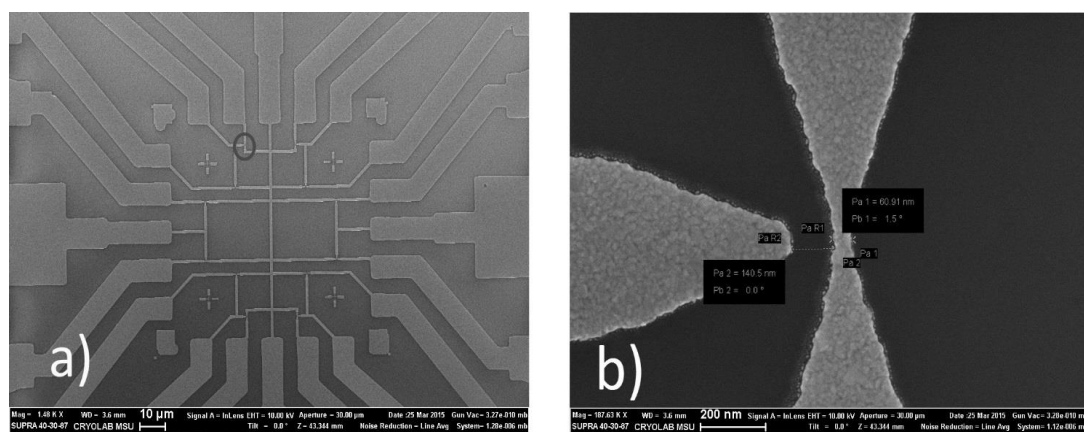


Рисунок 4.13. а) - общий вид наноразмерной части системы электродов; б) - нанопровод шириной 60 нм и управляющий электрод (слева).

Изготовленные нанопровода имели сечение около $50 \times 15 \text{ нм}^2$ в месте наибольшего сужения нанопровода, рядом с каждым нанопроводом на расстоянии $100 \div 150 \text{ нм}$ формировался электрод управления (затвор) транзистора (рис. 4.12b, 4.13b). Полученные размеры нанопровода и транзистора были выбраны для компромиссного обеспечения противоречивых требований, с одной стороны, достаточной плотности тока (при доступных значениях полного тока источника) в ходе следующего этапа изготовления нанoeлектродов транзистора - процесса электромиграции, а, с другой стороны – надежности процесса изготовления стабильных предельно узких нанопроводов и достаточно высокого выхода годных образцов. Структура изготовленных электродов такова, что нанопровод-заготовка

оказывался местом с минимальным поперечным сечением в электрической цепи, в котором формировалась значительная часть сопротивления всей этой цепи. Именно здесь, в нанопроводе-заготовке при проведении электромиграции достигалась максимальная плотность электрического тока (более 10^8 А/см²) и поэтому именно здесь начинался и наиболее активно шел процесс электромиграции. При этом, т.к. расположение и размеры гранул пленки имеют случайный характер, место наибольшего проявления эффекта электромиграции и, соответственно, место зарождения сужения пленки заранее предсказать невозможно и, в итоге, нельзя заранее точно определить и локализацию будущего нанозазора. Однако уменьшение длины нанопровода-заготовки в изготовленных образцах до 50÷100 нм позволяет место возможного образования нанозазора предсказать с такой же точностью. В выбранной геометрии электродов наибольший нагрев происходит в середине заготовки, в месте с минимальной шириной/поперечным сечением (максимальной плотностью тока) и, как следствие, наибольшая вероятность образования зазора именно здесь, что и подтвердилось в ходе экспериментов по проведению электромиграции.

После завершения изготовления тонкопленочных наноструктур с нанопроводами-заготовками подложка 10x10 мм² разрезалась на 9 чипов 3x3 мм², на каждом из которых были сформированы системы нанопроводов-заготовок, подготовленные к соединению с электрической измерительной системой. Это обеспечило достаточное количество образцов при изготовлении транзистора (суммарно - более 1000) для проведения всех необходимых исследований, как технологических процессов изготовления транзисторов, так и электронного транспорта в готовых транзисторах.

Таким образом, разработанная методика изготовления тонкопленочных наноструктур позволила в ходе цикла сравнительно небольшого количества технологических операций создавать заготовки электродов транзистора с необходимыми параметрами в количестве, достаточном для проведения всех необходимых экспериментов и обеспечения при этом полного набора статистики по образцам. Такой результат был достигнут как за счёт использования фотошаблона, формирующего макросистемы электродов сразу на 9 чипах, так и за счёт проведения фото- и электроннолучевой литографии на одном и том же слое резиста. Это позволило сократить технологический маршрут изготовления полимерной маски для напыления и напылять всю нужную пленочную систему проводящих элементов чипа в ходе всего одного сеанса напыления, что устраняет опасность разрыва электродов в местах соединения разномасштабных электродов и увеличивает надежность изготовления микросхемы в целом.

§4.6. Использование явления электромиграции для создания нанoeлектродов одноэлектронного мономолекулярного транзистора

В целом, для изготовления нанoeлектродов высокотемпературного одноэлектронного транзистора молекулярного масштаба необходимо в пленочном узком нанопроводе-заготовке, изготовление которого описано в предыдущем разделе, сделать предельно малый (менее 3 нм) нанозазор, разделяющий электроды истока и стока транзистора. Как было показано в §4.4, наиболее подходящим лабораторным способом для этого является использование явления электромиграции, причем в нанопроводе-

заготовке должны выполняться необходимые для начала и развития электромиграции условия [4.35]:

- обеспечено протекание тока большой плотности (более 10^8 А/см²) при умеренном повышении температуры пленок (без плавления их материала);
- обеспечено наличие достаточно большого количества дефектов (границ гранул, примесей, вакансий).

4.6.1. Установка для проведения процесса электромиграции

При выполнении этих условий задача создания нанoeлектродов транзистора состоит в дальнейшем уменьшении поперечного сечения нанопроводов-заготовок путем инициирования процесса электромиграции за счет пропускания по образцу тока и достижения его высокой плотности в нанопроводе. При этом т.к. интенсивность процесса электромиграции пропорциональна нагреву проводника, обеспечивающему заметный рост подвижности атомов в кристаллической решётке, основные сложности при создании предельно малых нанозазоров этим методом связаны с возможным перегревом нанопровода [4.42, 4.43]. Дело в том, что тепло, выделяемое на заготовке-нанопроводе, будет возрастать в ходе сужения нанопровода сразу после начала процесса, увеличивая скорость электромиграции и приводя к ещё большему локальному нагреву нанопровода. Такая положительная обратная связь приводит к лавинообразному перегреву нанопровода, плавлению золота и неконтролируемому разрыву (фактически испарению) пленки с образованием неприемлемо больших для решаемой задачи зазоров (более 100 нм). Пример такого нанопровода приведен на рисунке 4. 14.

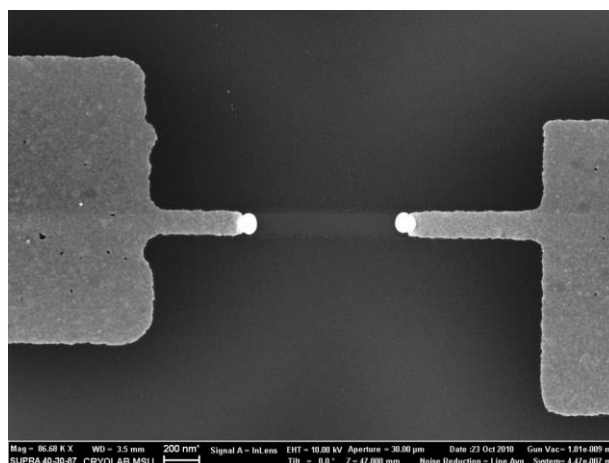


Рисунок 4.14. Разрыв нанопровода-заготовки в результате процесса электромиграции из-за достижения порога плавления золотой пленки при отсутствии контроля хода процесса.

По этой причине, чтобы избежать лавинообразного развития процесса электромиграции атомов металла тонкой пленки, чрезвычайно важно найти и поддерживать в заготовке баланс выделяющегося и отводимого джоулева тепла. В изготовленных образцах (см. §4.5) отвод тепла от нанопровода-заготовки при проведении электромиграции обеспечивался как выбором геометрии системы электродов (подводящие электроды в несколько раз шире нанопроводов-заготовок), так и использованием для буферного подслоя под электродами диэлектрика с хорошей теплопроводностью (для Al_2O_3 $\lambda = 30 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ [3.11]).

Основная задача, которую необходимо решить для управляемого получения нанозазоров нужных размеров – это обеспечение оперативного контроля над изменением состояния пленки при ее реструктуризации во время процесса электромиграции, чтобы не

допустить спонтанного катастрофического разрыва пленки с образованием огромного зазора. Решение ее, после изготовления по описанной выше (§4.5) методике заготовок электродов будущего транзистора в виде золотых нанопроводов сечением около 700 нм^2 ($50 \text{ нм} \times 14 \text{ нм}$), состоит в уменьшении поперечного сечения изготовленного нанопровода-заготовки путем использования эффекта электромиграции атомов до значений порядка нескольких квадратных нанометров. При этом ключевым пунктом выполнения такой задачи является обеспечение контролируемости этого процесса, которая может быть достигнута с помощью специально разработанной следящей системы. Такая система должна обеспечить быстрый контроль процесса реструктуризации пленки (т.е. образования полостей, уплотнений, сужений, ведущих к изменению ее сопротивления), который позволит своевременным уменьшением тока остановить лавинные процессы и направить разрушение пленки в управляемое русло.

При проведении электромиграции возникшая в нанопровode положительная обратная связь компенсируется отрицательной обратной связью следящей системы [4.18], уменьшающей значение подаваемого на нанопровод напряжения V при регистрации значительных изменений структуры пленки и, соответственно, вызванных ими изменений ее сопротивления/проводимости.

Эффективность такого способа стабилизации процесса определяется, прежде всего, чувствительностью обратной связи к изменениям сопротивления и ее быстродействием, т.е. характерным временем её срабатывания. Для правильного определения строения следящей системы и достижения управляемости процесса

электромиграции важно знать скорость перестройки структуры пленки в этом процессе. Очевидно, что для надежного контроля процесса разрыва нанопровода время реакции следящей системы должно быть существенно меньше характерного времени этого процесса.

Оценка этого параметра весьма затруднительна, особенно в реализующемся на практике случае переменной температуры, а экспериментальных данных в литературе чрезвычайно мало. Однако, работа [4.44], в которой ход процесса электромиграции визуализировался съемкой процесса с частотой 20 Гц с помощью просвечивающего электронного микроскопа, дает основу для оценки характерного времени перестройки структуры пленки. Наблюдения в реальном времени за процессом разрыва тонкопленочного проводника с помощью такого микроскопа, проведенные в этой работе, позволяют оценить скорость такой перестройки. Зарегистрированные изменения геометрии нанопровода в нескольких фазах процесса от начала электромиграции до образования разрыва показывают, что за время 50 мс (тактовый период формирования кадра микроскопом) происходит перестройка около 10^5 атомов золота.

Эти данные позволяют получить оценку сверху (в ходе процесса, в принципе, возможны и более быстрые процессы, для регистрации которых нужна более «быстрая» съёмка) на время реакции следящей системы для управляемого проведения процесса электромиграции, которая дает величину менее нескольких миллисекунд. Поэтому для надежной реализации такого режима с воспроизводимым результатом нужно, чтобы это время было значительно меньше 1 мс.

Другим параметром следящей системы, играющим важную роль в обеспечении контролируемости процесса, является пороговый уровень

ее срабатывания, т.е. ее чувствительность к изменению сопротивления нанопровода Δ_R . Этот параметр, который может задаваться в программе или вручную экспериментатором, определяет уровень относительного изменения сопротивления нанопровода в ходе пропускания по нему тока, при котором должен включаться механизм отрицательной обратной связи. При начальном сопротивлении нанопровода R_n срабатывание отрицательной обратной связи должно происходить при достижении в ходе процесса такого значения текущего сопротивления R , при котором

$$|R - R_n|/R_n > \Delta_R. \quad (4.1)$$

Изменения сопротивления, приводящие к превышению порога чувствительности следящей системы, могут иметь разные причины. Наиболее существенные из них для решаемой задачи – следующие.

1. Перестройки внутренней структуры и геометрии нанопровода вследствие эффекта электромиграции. Изменения, вызванные такими перестройками - необратимы.
2. Нагрев нанопровода током большой плотности. Изменение сопротивления по этой причине при токах, далеких от создания критической температуры начала процесса электромиграции – обратимо, причем, как правило, такой нанопровод возвращается к термодинамическому равновесию после уменьшения тока за очень короткое время $\Delta t \sim 10^{-9}$ с [4.46].
3. Случайные, шумовые скачки тока в системе, вызывающие превышение порога чувствительности.

Для контролируемого формирования нанозазора методом электромиграции необходимо, чтобы следящая система срабатывала как можно реже по второй и третьей причинам, однако при этом система должна реагировать максимально чувствительно даже на самые малые изменения структуры по первой причине. На практике, чаще всего (см., например, [4.18]) значение чувствительности следящей системы Δ_R произвольно фиксируется на уровне нескольких процентов, получая при этом выход годных зазоров $\sim 50\%$.

Однако течение процесса сложно/нелинейно зависит от многих меняющихся в его ходе параметров и, прежде всего, непрерывно меняющейся геометрии наносистемы и условий теплоотвода. Поэтому более гибкий подбор и подстройка текущих значений чувствительности в автоматическом режиме (прямо во время процесса), несомненно, обеспечивает существенно более точное отслеживание состояния системы, более оперативную реакцию на его изменения и, соответственно, увеличение эффективности процесса, т.е. количества полученных в итоге годных зазоров (с нужной шириной). Такое автоматическое управление процессом должно осуществляться по определенному алгоритму, в котором критерием для срабатывания следящей системы естественно использовать критерий обратимости.

Таким образом, можно сформулировать требования к экспериментальной установке и управляющему процессом алгоритму, необходимые для контролируемого, плавного проведения процесса электромиграции и надежного получения предельно малых (2-3 нм) нанозазоров. Для этого должны быть обеспечены:

1. Высокая плотность тока через нанопровод (более 10^8 А/см²).

2. Быстродействующая отрицательная обратная связь со временем реакции не более $\sim 10^{-5}$ с.

3. Автоматическая подстройка порога срабатывания отрицательной обратной связи.

Установка, разработанная и собранная для реализации этих условий в изготовленных нанопроводах-заготовках и контролируемого проведения в них процесса электромиграции, состоит из системы сбора и обработки данных Adwin Gold с применением быстродействующих ЦАП (частота обновления выходного напряжения 330 кГц) и АЦП (частота приема данных 2 МГц), интегрированных с процессором (тактовая частота 40 МГц), в котором и происходит первичная обработка данных. Максимальный ток на выходе ЦАП составляет 3 мА, что, для изготовленных нанопроводов-заготовок с поперечным сечением около 700 нм^2 , с запасом обеспечивает достижение необходимой для электромиграции плотности тока $j \sim 10^8 \text{ А/см}^2$. Это позволяет выполнить первое указанное выше требование к установке для получения предельно малых нанозазоров.

Схема подключения нанопровода-заготовки к установке приведена на рис. 4.15. Напряжение с выхода ЦАП подаётся на балластное сопротивление $R_{\text{бал}} = 2 \text{ кОм}$, включённое последовательно с изготовленной тонкопленочной электродной системой с нанопроводом-заготовкой (их суммарное сопротивление обозначим R). Контроль текущего значения R , изменяющегося в ходе электромиграции, осуществляется измерением с помощью АЦП падения напряжения на нём.

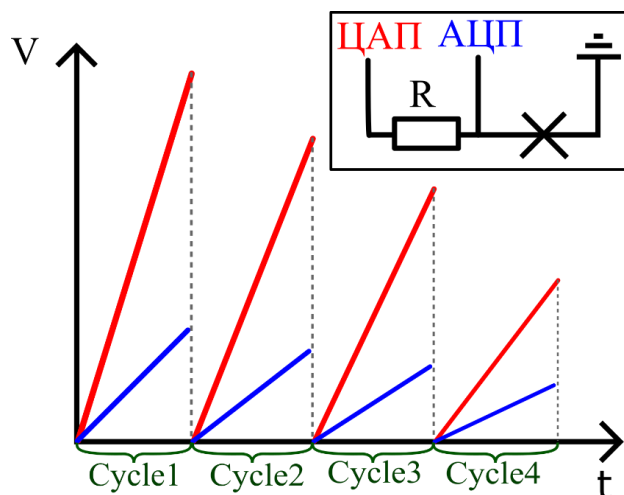


Рисунок 4.15. Вид временных разверток выходного напряжения ЦАП при проведении процесса электромиграции, на вставке - схема подключения нанопровода-заготовки к установке.

Процесс уменьшения поперечного сечения нанолитографически изготовленного нанопровода-заготовки реализуется путем циклического пропускания через нанопровод пилообразных импульсов тока большой плотности с амплитудой, автоматически регулируемой по специально разработанному алгоритму [А29, А34, Б8, Б11] функциональная схема которого показана на рис. 4.16.

4.6.2. Алгоритм проведения процесса электромиграции

Разработанный алгоритм проведения процесса электромиграции состоит из периодически повторяющихся циклов, каждый из которых состоит из нескольких этапов. Блок-схема алгоритма работы системы показана на рис. 4.16.

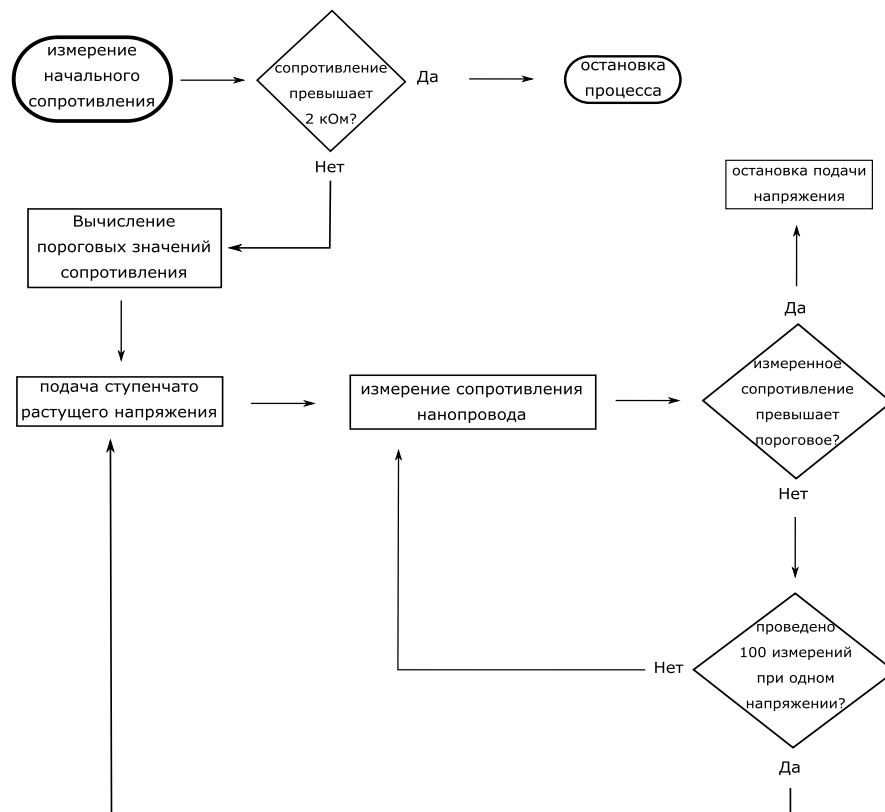


Рисунок 4.16. Функциональная схема алгоритма работы следящей системы, управляющей ходом процесса электромиграции.

На первом этапе каждого цикла программа при малых напряжениях (не более 200 мВ) измеряет начальное сопротивление R_n тонкопленочной электродной системы с нанопроводом-заготовкой (синие прямые на рис. 4.15), которое для типичных геометрических параметров этой системы (см. §4.5) лежит в диапазоне 500-800 Ом. После этого начинается подача плавно возрастающего с шагом около 30 мВ ступенчатого напряжения (красные прямые на рис. 4.15) с параллельным отслеживанием текущего значения сопротивления R системы, которое рассчитывается процессором с использованием результатов регулярно повторяющихся (с частотой 330 кГц (см. выше,

п. 4.6.1)) измерений напряжения на входе АЦП и там же сравнивается с R_n .

Если относительная разница текущего и исходного сопротивления превышает некоторую заданную величину Δ_R (см. (4.1)), называемую порогом (это может быть вызвано началом процесса электромиграции), следящая система даёт команду снятия/обнуления напряжения на выходе ЦАП, подача напряжения прекращается и после этого начинается следующий цикл работы алгоритма по той же схеме. Длительность каждого цикла Δt , в зависимости от времени достижения порога срабатывания обратной связи, варьируется в пределах 0.1-10 с.

В промежутках между циклами на основании анализа динамики значений R_0 система осуществляла подбор оптимального значения чувствительности обратной связи Δ_R . Отсутствие значительных изменений R_n на протяжении нескольких (как правило, 3-5) идущих подряд циклов работы свидетельствует об обратимости процессов, вызвавших срабатывание обратной связи, и чувствительность следящей системы уменьшалась программой путем увеличения порогового значения ее срабатывания Δ_R . В случае быстрого изменения сопротивления (разница сопротивлений между двумя ближайшими измерениями более 10%), которое свидетельствует о существенных необратимых структурных изменениях, происходящих до срабатывания обратной связи, величина порога уменьшалась, чтобы замедлить процесс реструктуризации пленки. Оптимальное значение чувствительности зависит от многих факторов (соотношения сигнал/шум на входе АЦП, степени нагрева формирующегося сужения и др.), каждый из которых, в свою очередь, зависит от текущего значения напряжения V , приложенного к системе. Поэтому алгоритм

подбирает несколько значений чувствительности Δ^i_R для разных интервалов значений V .

Для уменьшения трудоемкости процесса подготовки образцов и повышения его надежности, а также ускорения обработки всех изготовленных заготовок и увеличения количества готовых нанозазоров, в установке была обеспечена возможность проводить процесс полностью в автоматическом режиме без участия оператора (включая и удаленный доступ). Для этого была использована система автоматического переключения ЦАП и АЦП между разными нанопроводами на чипе, созданная на основе устройства коммутации Keithley 7001. Это сильно упростило и ускорило процедуру создания нанозазоров и позволило изготавливать за сравнительно небольшое время достаточное количество образцов для корректного статистического анализа свойств нанoeлектронов и проводимых впоследствии с ними экспериментов.

Таким образом, разработанный алгоритм управления процессом не только полностью удовлетворяет третьему требованию к системе для контролируемого формирования нанозазора (см. выше), т.е. обеспечивает гибкую подстройку порога срабатывания следящей системы, но и, кроме этого, обеспечивает возможность проводить процесс полностью в автоматическом режиме без участия оператора.

Выполнение второго требования к формирующей нанозазоры экспериментальной установке (малость времени реакции следящей системы на изменения структуры нанопровода) имеет ключевое значение для реализации управляемого разрыва нанопровода. Сильно уменьшить это время позволило выполнение системой Adwin Gold всех операций во время цикла (как вычислительных, так и измерительных)

локально на одной микросхеме. Подбор чувствительности обратной связи выполнялся на персональном компьютере. Время реакции созданной системы на изменение текущего сопротивления R было определено путем измерения времени реакции обратной связи на имитацию разрыва нанопровода с помощью ключа, установленного в цепи вместо образца [ВЗ]. Это время оказалось равным примерно $10\div 12$ мкс, что вполне удовлетворяет сформулированному выше требованию к быстродействию установки для реализации эффективного контроля процесса разрыва нанопровода.

Таким образом, созданная установка, разработанный алгоритм ее работы и геометрия изготовленных нанопроводов-заготовок позволили выполнить все сформулированные выше требования для управляемого проведения процесса электромиграции, а также обеспечить проведение процесса уменьшения поперечного сечения изготовленных нанопроводов-заготовок в полностью автоматическом режиме. Сопротивление электродной системы изготовленных образцов в начале процесса имело, как правило, величину 500 – 700 Ом, большую часть которой составляло сопротивление пленочных проводников, соединяющих нанопровод-заготовку в центре чипа с контактными площадками на периферии. Типичный пример изменения проводимости нанопроводов в ходе проводимого процесса электромиграции показано на рис. 4.17.

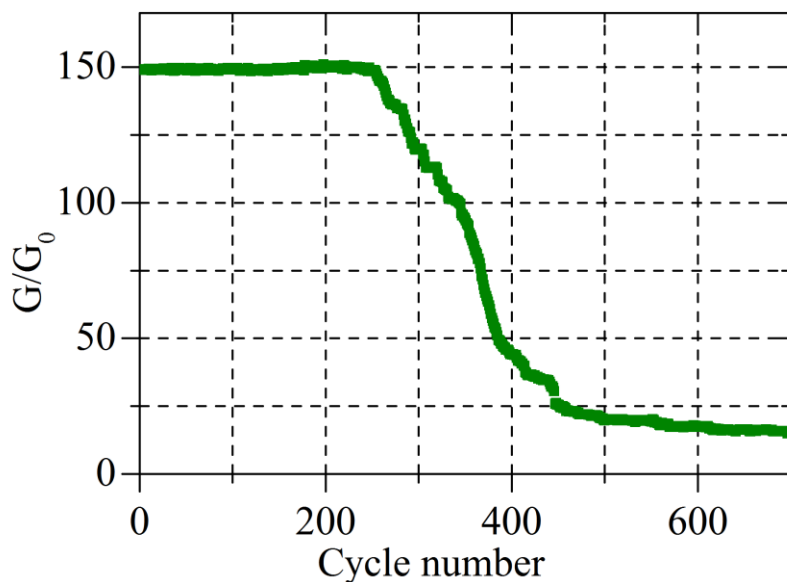


Рисунок 4.17. Типичная зависимость проводимости нанопроводов от номера цикла работы алгоритма для проведения процесса электромиграции ($G_0 = e^2/h \sim 3.87 \times 10^{-5}$ См – фундаментальный квант проводимости [4.45]).

Обычно весь процесс требовал проведения 700-800 циклов. В течение первых 200-250 циклов работы программа проводила подбор чувствительности системы обратной связи. Затем, в рабочем режиме, нанопровод на коротком участке длиной 10-15 нм сужался, сечение нанопровода плавно уменьшалось, что приводило к падению его проводимости (росту сопротивления) (рис. 4.17).

Опыт проведенных в данной работе экспериментов по формированию нанозлектродов одноэлектронного транзистора, разделенных нанозазорами шириной в $2 \div 3$ нм, показал, что оптимальным способом создания таких зазоров является завершение процесса сужения нанопровода (т.е. алгоритм должен выдать команду

остановки процесса электромиграции) до его разрыва при достижении текущим сопротивлением образца некоторого заданного значения $R_{\text{кон}}$.

В этом случае, в течение процесса контролируемого сужения, вся длительность которого составляла, как правило, 10-15 минут, полное сопротивление всей электродной системы образца вырастало до 2-3 кОм. При этом, основная часть этого сопротивления (1,5-2,5 кОм) связана с указанным выше коротким участком¹⁵, на котором в самом узком месте формировался нанопровод с поперечным сечением около $1\text{-}3 \text{ нм}^2$, как показывают оценки, основанные на изменении сопротивления этого участка в ходе электромиграции. Такое поперечное сечение соответствует всего $10\div 15$ включенным параллельно фундаментальным каналам проводимости с проводимостью каждого из них, равной $G_0 = e^2/h \sim 3.87 \times 10^{-5} \text{ См}$ (см., например, [4.5], [4.45]). Поперечное сечение такого канала $S_k \sim (\lambda_F/2)^2$ в случае золота можно оценить величиной около 0.07 нм^2 [4.46]. Таким образом, наносистема, получаемая в результате проведения процесса электромиграции, является, по сути, квантовым проводом. Такой вывод согласуется и с измеренной величиной итогового сопротивления нанопровода, также соответствующего параллельному включению $10\div 15$ фундаментальных каналов с сопротивлением $R_0 = 1/G_0 = h/e^2 \sim 26 \text{ кОм}$ каждый. Как показал опыт проведенных экспериментов, такая наносистема метастабильна и при правильном выборе значения $R_{\text{кон}}$ через некоторое время после окончания пропускания тока в квантовом проводе происходит самопроизвольный разрыв (self-breaking), являющийся результатом релаксации механических напряжений,

¹⁵ На остальных участках плотность тока слишком мала для инициирования и поддержания электромиграции.

накопившихся в образце за время его изготовления [4.19], [А34]. Большая часть таких квантовых проводов разрушаются в течение нескольких часов с образованием зазоров нанометрового масштаба необходимой ширины (менее 5 нм) (см. рис. 4.18).

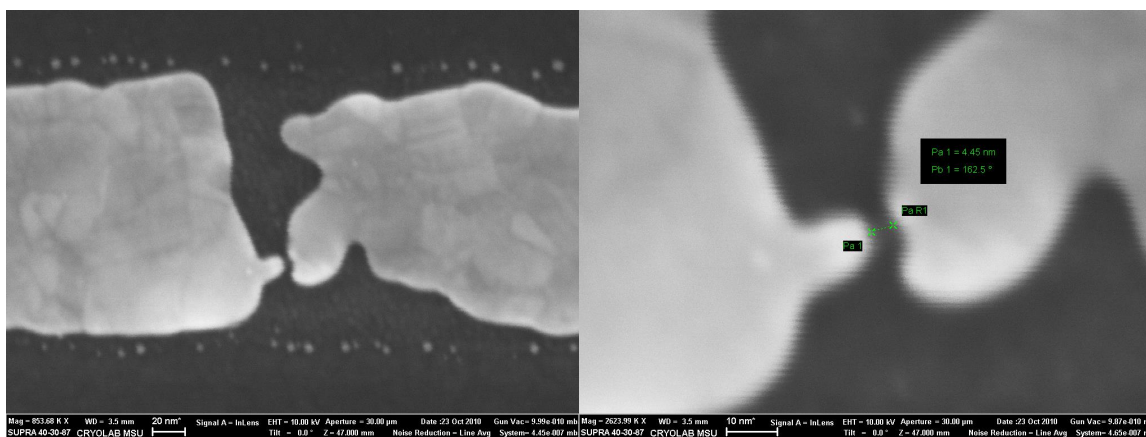


Рисунок 4.18. Вид нанопровода-заготовки: а) – общий вид после образования нанозазора; б) - детальный вид нанозазора шириной около 4 нм.

Оптимальным для получения нанозазоров нужной ширины (~3 нм) оказалось значение сопротивления $R_{\text{кон}}$ около 2 кОм, при задании которого в алгоритме для выработки команды следящей системы о прекращении электромиграции процесс формирования нанoeлектродов транзистора заканчивался образованием в результате саморазрыва зазора шириной 2-4 нм в более чем 90 % нанопроводов-заготовок. При значениях порога, заданного в алгоритме, существенно больших 2 кОм, сильно возрастало количество нанопроводов, преждевременно (до достижения порога) разорвавшихся с образованием большого зазора размером в несколько десятков нанометров (для $R_{\text{кон}}=4$ кОм – до 50 %).

При меньших значениях порогового сопротивления саморазрыв часто не происходил совсем.

Процесс саморазрыва «оптимальных» квантовых проводов мог продолжаться от 10 с до суток после окончания процесса электромиграции (очевидно, это время сильно зависит от всей предистории изготовления образца, а также от уровня флуктуаций/наводок в измерительной системе), что, в целом, нельзя отнести к достоинствам такого метода создания электродов наносистемы. Однако в настоящее время только такой путь изготовления нанoeлектродов позволяет добиться достижения предельно малого размера нанозазоров между ними, необходимого для иммобилизации в нем только одиночной молекулы/наночастицы и реализации высокотемпературного режима одноэлектронного туннелирования через *одиночный* зарядовый центр. При этом для оптимального значения порогового сопротивления это происходило более чем в 90 % (до 95 %) изготовленных квантовых проводов.

Учитывая ключевую роль нанозазоров в формировании высокотемпературных одноэлектронных транзисторов, важно иметь максимум информации о процессе их образования. Для получения такой информации было проведено описанное в следующем параграфе изучение динамики изменений проводимости квантовых проводов в период сразу после окончания электромиграции (прекращения пропускания тока по нанопроводу) до полного разрыва провода, а также исследование свойств и характеристик образующихся зазоров.

§4.7. Динамика изменений проводимости квантовых проводов и характеристики образующихся зазоров

Изменения в структуре проводов наиболее ярко отражаются в изменении их сопротивления/проводимости. Поэтому исследование динамики структурных изменений квантовых проводов проводилось путем изучения хронограмм (зависимостей от времени) их проводимости. Это обеспечивало в режиме реального времени контроль хода релаксации накопившихся в ходе изготовления образца механических напряжений в плёнке нанопровода, а также регистрацию момента образования нанозазора в наиболее «слабой» области золотого нанопровода.

4.7.1. Динамика изменений проводимости квантовых проводов

Для реализации такого контроля на выходе ЦАП задавалось невозмущающее зондирующее напряжение $V=3$ мВ, при котором плотность тока через квантовый провод недостаточна для инициирования и поддержания процесса электромиграции. Проводимость системы регистрировалась в непрерывном режиме с тактовым периодом 40 мс. Такие параметры позволяли отслеживать ход уменьшения проводимости до величины 10 мкСм, что соответствует сопротивлению 100 кОм, значительно превышающему сопротивление фундаментального квантового канала проводимости R_0 (см. п. 4.6.2). За момент разрыва квантового провода принимался момент достижения проводимостью этого уровня.

Изучение динамики изменений проводимости квантовых проводов после прекращения процесса электромиграции [А34] показало, что на протяжении практически всего времени своего существования (эксперимент для некоторых образцов мог продолжаться до нескольких часов) полученный квантовый провод находился в промежуточном, квазиравновесном состоянии. Проводимость системы скачкообразно осциллировала около медленно уменьшающегося среднего значения с амплитудой скачков, равной $1 \div 2$ фундаментальным квантам проводимости $G_0 = e^2/h \approx 3.874 \times 10^{-5}$ См [4.45]. Каждый такой скачок соответствует разрушению (или образованию вновь), соответственно, $1 \div 2$ ковалентных связей атомов золота в пленке квантового провода. Хронограмма проводимости такого провода в этом квазиравновесном состоянии, типичная для большей части времени жизни (отрезка времени между окончанием процесса электромиграции и саморазрывом провода) квантового провода, представлена на рис. 4. 19. Такое обратимое поведение системы говорит о близости процесса разрушения квантового провода к равновесности, что подтверждает не возмущающий систему характер измерений при использованном значении зондирующего напряжения.

Время постепенного разрушения таких метастабильных квантовых проводов варьировалось в широком диапазоне, от нескольких минут до $2 \div 3$ десятков часов. В конце этой квазиравновесной стадии процесса релаксации напряжений в

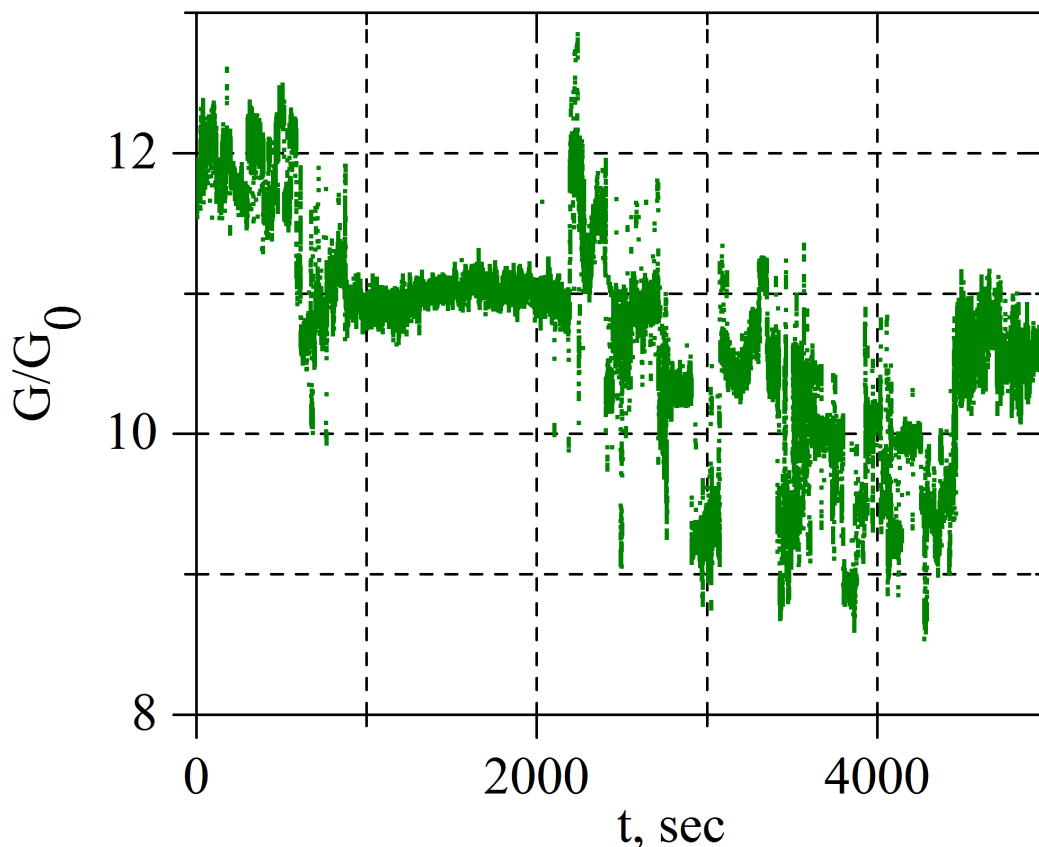


Рисунок 4.19. Участок типичной зависимости проводимости одного из квантовых проводов от времени в ходе процесса саморазрыва.

пленке скорость уменьшения среднего значения проводимости увеличивается и на заключительной фазе разрушения квантового провода длительные осцилляции прекращаются, проводимость ступенчато падает до нуля, проходя через значения, кратные G_0 . Это соответствует разрушению связей атомов золота в проводе (одной или нескольких сразу), приводящему к его полному разрыву с образованием для 90÷95% квантовых проводов с оптимальным для окончания электромиграции сопротивлением $R_{\text{кон}} \sim 2$ кОм нанозазора шириной 2÷4 нм [А34]. Типичная хронограмма проводимости

квантовых проводов в течение последних минут перед разрывом приведена на рис. 4.20.

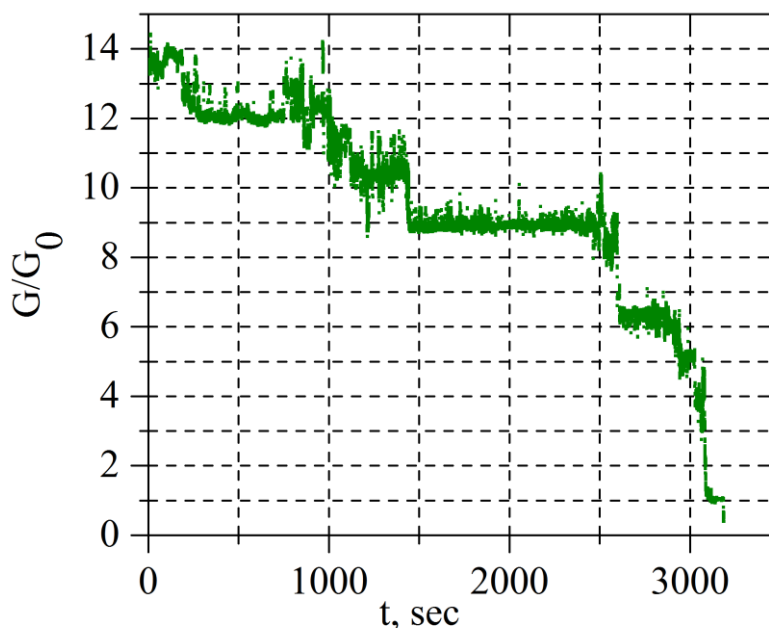


Рисунок 4.20. Типичный вид зависимости проводимости квантовых проводов от времени в течение последних минут перед их разрушением [А-34].

Значения проводимости квантового провода при обработке результатов измерений определялись по формуле

$$G_{\text{пр}}(t) = 1/R_{\text{пр}}(t) = 1/R(t) - R_s, \quad (4.2)$$

где $R(t)$ – полное измеряемое в эксперименте сопротивление системы, подключенной к выходу ЦАП, состоящее из сопротивления всех подводящих проводов и самого квантового провода; R_s – постоянное во времени сопротивление только подводящих к квантовому проводу нанoelectродов. Значение R_s определялось для каждого образца по последнему перед началом ступенчатого разрушения квантового

провода квазиравновесному состоянию системы как разность измеренного в этом состоянии сопротивления системы R_Σ и ближайшего к нему значения сопротивления R_0/n , где n – целое число. Число n указывает количество параллельных фундаментальных каналов проводимости квантового провода в этом состоянии. Значение R_Σ оказалось лежащим в диапазоне $500 \div 1000$ Ом, что близко к начальному сопротивлению системы пленочных электродов образца до процесса электромиграции (как правило, $600 \div 800$ Ом). Это подтверждает данные структурных измерений о том, что основные изменения сопротивления при электромиграции происходили лишь на очень коротком участке исходного нанопровода-заготовки, а структура пленки в остальной части системы электродов оставалась неизменной.

Как видно из рисунка, в процессе разрыва проводимость ступенчато уменьшается со временем и проходит через несколько квазиравновесных состояний с различным/случайным временем жизни, каждое из которых соответствует определённому числу параллельных квантовых каналов проводимости [4.45], участвующих в транспорте электронов. В этих состояниях проводимость кратна фундаментальному кванту проводимости $G_0 = 1/R_0 = e^2/h$. Разрыв последних каналов формирует нанозазор в квантовом проводе.

Размеры образующихся в результате зазоров, полученные из анализа снимков образцов в СЭМ, стабильность квантового провода (т.е. время релаксации/жизни такой системы) и пороговое сопротивление в алгоритме проведения электромиграции (т.е. сопротивление образца в начале процесса релаксации квантового провода) оказались тесно связанными друг с другом. Большинство

зазоров от быстро разрушавшихся (нестабильных) проводов, которые получались при задании в алгоритме высоких (больше 2 кОм) значений порогового сопротивления, имели существенно большую, чем необходимые $3 \div 5$ нм, ширину. И, напротив, провода с начальным сопротивлением меньше 2 кОм отличались стабильностью структуры и сопротивления, вследствие чего у большей части таких квантовых проводов нанозазор не образовывался совсем (т.е. они оставались неразорвавшимися более 2 недель). Это приводит к выводу, что оптимальным для получения малых (менее 5 нм) нанозазоров является использование величины 2 кОм в качестве порогового сопротивления следящей системы в ходе контролируемого проведения электромиграции в нанопроводе. Типичный пример такого нанозазора, получаемого в результате релаксации остаточных напряжений в таком нанопроводе, представлен на рис. 4. 21.

В результате, практически все зазоры, образованные в квантовых проводах с начальным сопротивлением $2 \div 2.5$ кОм, имели ширину менее 5 нм, что обеспечило выход зазоров, годных для создания высокотемпературных одноэлектронных транзисторов, более 90 %. Однако, получение более точной информации о размерах полученных нанозазоров путем измерений их структурных характеристик с помощью сканирующего электронного микроскопа ограничено его недостаточной разрешающей способностью ($\sim 1,5$ нм) для таких измерений (см. Рис. 4. 21). Это дает очень широкий доверительный интервал ($40 \div 50\%$) результата измерений и позволяет лишь качественно оценивать пригодность такого нанозазора для формирования высокотемпературного одноэлектронного транзистора.

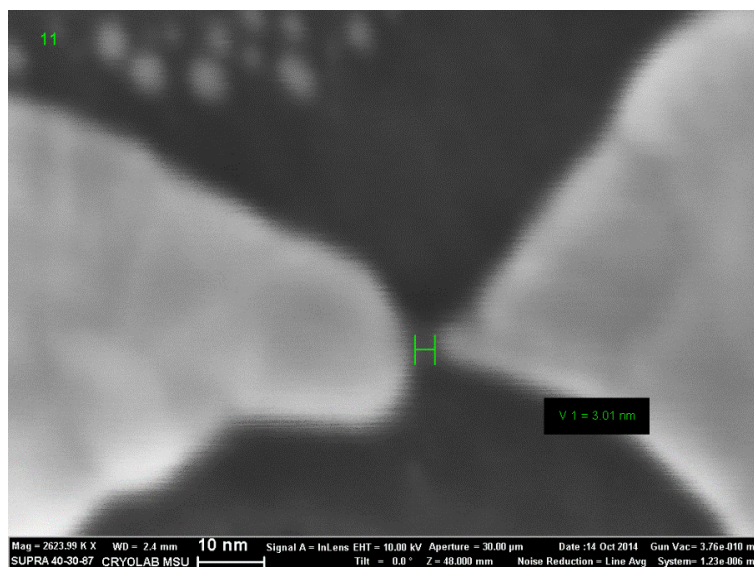


Рисунок 4.21. Типичный вид зазора, полученного методом электромиграции; размер нанозазора - 3 нм.

Возможность получения более определенной информации о структуре и размерах изготовленных нанозазоров могут дать исследования характеристик электронного транспорта через них.

4.7.2. Электронный транспорт через сформированные нанозазоры

Основой для получения такой информации является измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) полученных нанозазоров. Электронный транспорт при полученных размерах зазоров должен иметь туннельный характер. Установить, так ли это, можно сопоставлением измеренных характеристик с теоретической моделью туннелирования, что позволит получить из их сравнения необходимую информацию о свойствах и параметрах полученной туннельной

системы и оценить ее применимость в качестве заготовки для изготовления молекулярного одноэлектронного транзистора.

Теоретическое описание транспорта электронов между двумя проводниками, разделёнными туннельными барьерами, было дано в классических работах [4.47, 4.48]. Процесс электронного транспорта в такой системе определяют длина туннельного барьера, работа выхода электронов из электродов φ и приложенное напряжение V . В такой системе, в зависимости от величины V , возможна реализация двух основных механизмов туннельного электронного транспорта. В случае его малого значения ($eV < A_{\text{вых}}$), который наиболее интересен для решаемой задачи, происходит прямое туннелирование электронов с одного электрода на другой (рис. 4.20А), в случае же $eV > A_{\text{вых}}$ происходит холодная (полевая) эмиссия электронов [4.49] с одного из электродов (рис. 4.20Б).

В случае прямого туннелирования зависимость туннельного тока от напряжения, которая описывается в одномерном случае известной формулой Симмонса [4.50], связывающей геометрические параметры зазора и его физические характеристики с величиной туннельного тока:

$$I(V) = \frac{eS}{2\pi h \Delta x^2} \left[\bar{\varphi} \exp\left(-\frac{4\pi\Delta x}{h} \sqrt{2m\bar{\varphi}}\right) - (\bar{\varphi} + eV) \exp\left(-\frac{4\pi\Delta x}{h} \sqrt{2m(\bar{\varphi} + eV)}\right) \right] \quad (4.3)$$

В этой формуле S - площадь туннельного перехода, который считается плоским конденсатором, Δx - длина перехода (толщина изоляции), $\bar{\varphi}$ - усреднённая высота потенциального барьера.

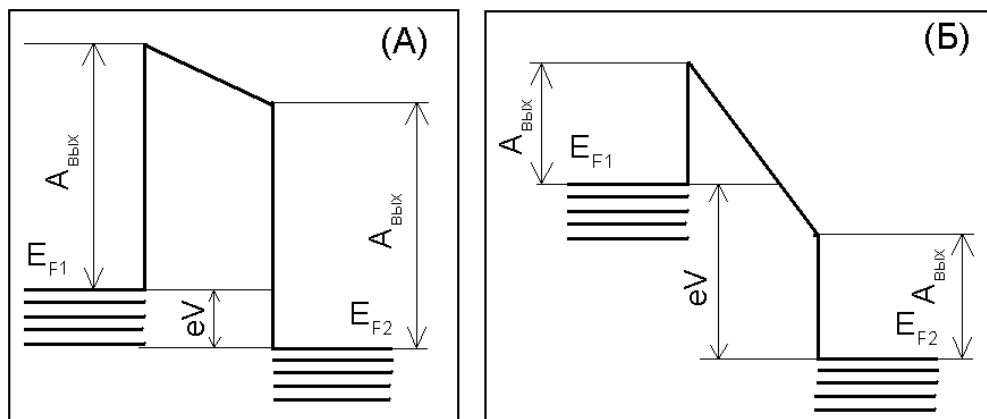


Рисунок 4.22. Энергетическая диаграмма перехода в случае $eV < A_{\text{ВЫХ}}$ (А) и в случае $eV > A_{\text{ВЫХ}}$ (Б).

Измерения вольтамперных характеристик проводились на постоянном токе по двухточечной схеме. Напряжение на зазоре задавалось с помощью управляемого компьютером ЦАП, а прецизионные измерения тока выполнялись последовательно включённым в цепь пикоамперметром Keithley 6487 с чувствительностью ~ 1 пА (10^{-12} А). Такая чувствительность позволяла уверенно определять сопротивление нанозазоров R величиной до $\sim 300 \div 500$ ГОм.

После образования зазоров в нанопроводах (т.е. завершения процесса саморазрыва квантового провода) геометрия каждого нанозазора оценивалась в растровом/сканирующем электронном микроскопе. После этого для полной характеристики нанозазоров в широком интервале напряжений (от -10 В до 10 В) при комнатной температуре измерялись вольтамперные характеристики зазоров с

размерами менее 5 нм, представляющих наибольший интерес для решаемой задачи изготовления молекулярных транзисторов.

Типичная вольтамперная характеристика нанозазора в широком диапазоне рабочих напряжений представлена на рис. 4.23. Она имеет сильно нелинейный вид, типичный для туннельных переходов, причем дифференциальное сопротивление получаемых нанозазоров вблизи $V=0$ варьировалось в широком диапазоне величин от $10 \div 100$ МОм и до сопротивлений, недоступных для измерения использованным оборудованием (более 300 Гом).

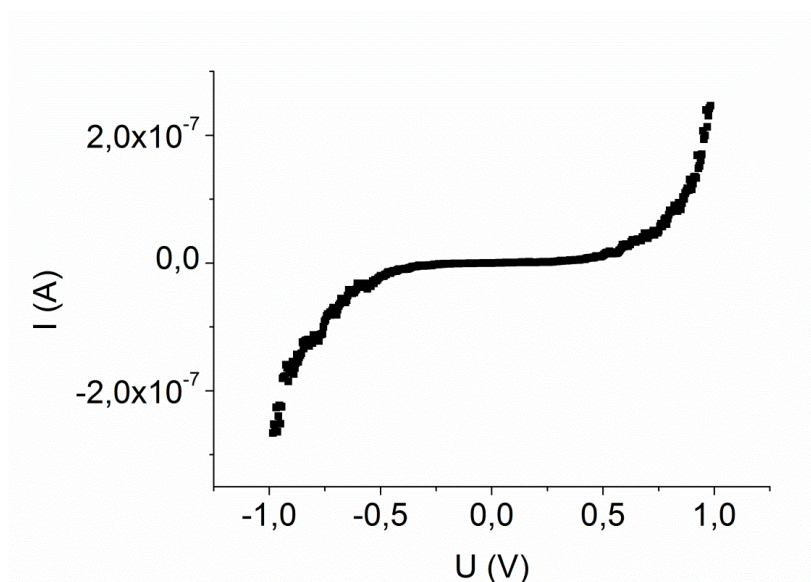


Рисунок 4.23. Типичная вольтамперная характеристика зазора в широком диапазоне напряжений.

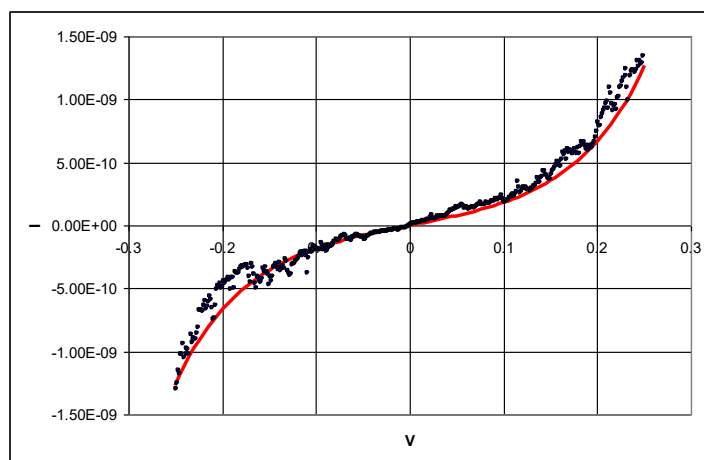
На первом этапе анализа полученных характеристик для определения характера транспорта электронов и исследования качества, получившихся нанозазоров (отсутствие внутри нанозазоров наночастиц золота, иногда образующихся в ходе электромиграции)

проводилось сравнение экспериментальной вольтамперной характеристики с теоретически рассчитанной по формуле Симмонса зависимость туннельного тока от напряжения (4.3) (рис. 4.24).

Строя теоретические кривые для различных значений параметров перехода S , $\tilde{\phi}$ и $\Delta\chi$ и сравнивая эти кривые с экспериментальной кривой, можно путём подбора значений этих параметров добиться



а)



б)

Рисунок 4.24. (а) - Вид анализируемого наноззора; (б) - ВАХ этого ззора на участке прямого подбарьерного туннелирования (черные точки) и ее аппроксимация по формуле Симмонса (красная линия).

максимального соответствия теоретической и экспериментальной кривой на участке, соответствующем прямому подбарьерному туннелированию электронов между электродами, т.е. в пределах $|V| < 0.2$ В (рис. 4.24б), и получить, таким образом, теоретическую оценку этих параметров для изготовленных нанозазоров. Оптимальная аппроксимация экспериментальной кривой модельной функцией (4.3) (красная линия на рис. 4.24б) даёт возможность получить следующие оценки для параметров этого нанозазора: ширина зазора $2,5 \pm 0.4$ нм, площадь зазора 40 нм², работа выхода 0.28 ± 0.04 эВ. Такие значения геометрических факторов (величины зазора и площади перехода) хорошо согласуются (с учетом неточности их определения из рисунка) с реальной геометрией зазора, наблюдаемой в растровый электронный микроскоп (рис. 4.24а). Однако величина потенциального барьера при этом всегда получалась существенно меньше значений работы выхода с поверхности золотой пленки, известных из литературы (4.76 эВ) [4.49]. Относительно малая работа выхода из полученных электромиграцией золотых нанoeлектродов, экспериментально наблюдавшаяся также в целом ряде других работ (см., например, [4.49]), нашла более определенное подтверждение и в данной работе при дальнейшем исследовании электронного транспорта через изготовленные нанозазоры при высоких напряжениях (более 200 мВ) [A35] методом Фаулера-Нордгейма [4.50].

В ходе исследования причин этого [A34] было выявлено кардинальное отличие электрических характеристик нанозазоров в образцах, проходивших анализ их строения в СЭМ сразу после изготовления от зазоров, не проходивших такой анализ до

электрических измерений. Эти исследования показали, что измерения электрических параметров нанозазоров сразу после образования нанозазора давали значения проводимости системы существенно меньшие, чем в случае предварительного просмотра нанозазора в электронном микроскопе. Измерения электронного транспорта через практически все зазоры, не проходившие такой просмотр перед электрическими измерениями, показывали сопротивление утечек при малых напряжениях ($|V| < 500$ мВ) $R_T > 300$ ГОм (рис. 4.25), совпадающее по порядку величины с сопротивлением утечек в использованной измерительной системе. Это свидетельствует о том, что реальное сопротивление утечек именно через нанозазор значительно выше величины 300 ГОм.

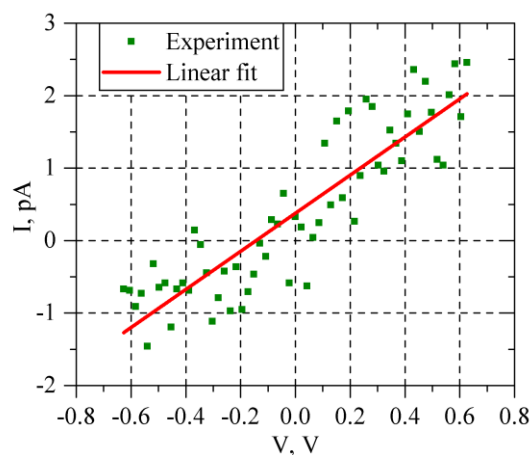


Рисунок 4.25. Участок типичной вольтамперной характеристики нанозазора вблизи начала координат до проведения диагностик в СЭМ ($R \sim 375$ ГОм).

Такой результат наиболее вероятно объясняется тем, что при просмотре образца в электронный микроскоп он бомбардируется электронами с энергиями 10 кэВ при интенсивности (токе) пучка ~ 100

пА. Под влиянием такой бомбардировки неизбежно происходит хорошо известный [4.51] процесс осаждения на поверхность образца диссоциирующих в результате столкновения с электронами пучка молекул остаточных газов, всегда присутствующих в камере электронного микроскопа при типично используемых при просмотре давлениях $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ мбар. В результате формируется загрязняющий поверхность слой адсорбата, который и вызывает в итоге понижение работы выхода электронов из пленок электродов, зафиксированное в измерениях, как в данной работе, так и в схожих работах других авторов [4.49].

Хорошо известно, что состояние поверхности образца в области зазора (наличие покрытий, адсорбатов) является весьма значимым фактором, влияющим на работу выхода в подобных системах [4.52-4.55]. Туннелирование в таких системах идёт через слой адсорбата, их измеренные характеристики, и, прежде всего, высота потенциального барьера, не дают адекватного описания свойств туннельного барьера «металл-диэлектрик-металл», обеспечивая существенно заниженные значения работы выхода. При этом, выполнение тщательной очистки поверхности образцов и проведение измерений в сверхвысоком вакууме [4.54-4.55] дают неискаженные значения работы выхода около $4 \div 5$ эВ, что указывает на молекулы остаточных газов в камере как на основной источник загрязняющего адсорбата и, соответственно, снижения измеренных значений работы выхода электронов.

В силу своей молекулярной органической основы такая, возникающая под электронным лучом, паразитная пленка может иметь сопротивление между электродами нанозазора ниже типичного

сопротивления одиночных молекул ($10 \text{ МОм} \div 1 \text{ Гом}$) [4.56 - 4.58], что не позволяет использовать такие зазоры для создания молекулярных транзисторов. Кроме этого, такая пленка будет мешать встраиванию в созданный нанозазор острова в виде молекулярных объектов (наночастицы, молекулы) для формирования одноэлектронного транзистора. В то же время, зазоры с туннельным сопротивлением выше 300 Гом, получающиеся сразу после разрыва квантового провода, полностью пригодны для создания мономолекулярных элементов наносистем. Поэтому исследование строения/структуры создаваемых мономолекулярных элементов с использованием СЭМ проводилось лишь после измерения всех необходимых электрических параметров и характеристик таких элементов, выполнявшегося сразу после завершения их изготовления.

§4.8. Встраивание туннельного острова в изготовленные нанометровые зазоры

В этом параграфе описано проведение заключительного, имеющего ключевое значение, этапа изготовления планарного одноэлектронного транзистора - встраивания туннельного острова в изготовленные нанометровые зазоры.

В качестве материала для формирования острова транзистора были использованы коммерчески доступные (компания "Sigma Aldrich") малые наночастицы золота размером $2 \div 4 \text{ нм}$, функционализированные тиолами (октантиолами или додекантиолами) (рис. 4.26).

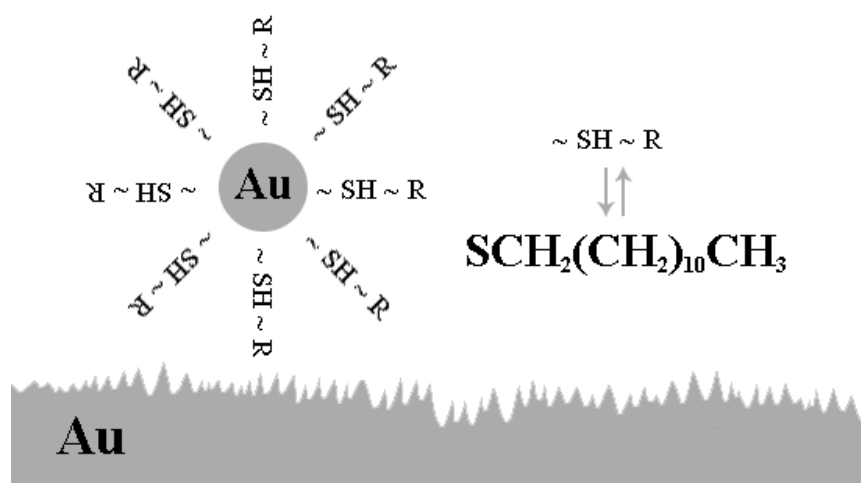


Рисунок 4.26. Схематичный вид функционализированной тиолами наночастицы золота, использованной в качестве острова транзистора.

Такие металлические частицы покрыты защитным слоем, представляющим собой органическую оболочку из линкеров - молекул тиолов, предохраняющую объекты от взаимного контакта их металлических ядер и слипания в растворе толуола, в котором, как правило, золотые наночастицы поставляются фирмой. Такой метод очень широко используется для предотвращения коагуляции частиц золота, что обеспечивает долговременное хранение раствора с частицами в обычных условиях.

Тиолы, они же меркаптаны, представляют собой сероводородное основание и углеводородный радикал [4.59], составом которого и определяется приставочное название итоговой молекулы (Рис. 4.27).

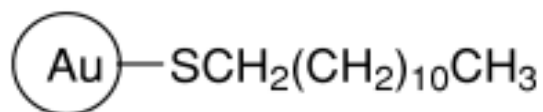


Рисунок 4.27. Схематическое строение использованных частиц:
наночастица золота, связанная с додекантиолом.

За счет высокой энергии связи между серой и золотом (около 184 кДж/моль [4.57]) тиолы создают со всех сторон плотный пассивирующий слой толщиной около 1 нм (длина линейного углеводородного радикала), препятствующий слипанию наночастиц золота в крупные кластеры. Благодаря такой «шубе», частицы получают также возможность закрепляться посредством механизма «щеточного» закрепления на неровностях выбранной поверхности (Рис. 4.28), реализуемого силами Ван-дер-Ваальса: радикалы линкеров цепляются за неровную поверхность и удерживаются силами Ван-дер-Ваальса.

Такие наночастицы поставляются фирмой в растворе и растворителем, как правило, является толуол. Алканы, к которым относятся октан и додекан, являются изоляторами [4.60] и поэтому органическая «шуба» из них при встраивании наночастицы в зазор между электродами выполняет функцию туннельных барьеров, не допуская прямого омического контакта между электродами и островом. Это обеспечивает, за счет высокого туннельного сопротивления (см. например, [4.59]), выполнение условия $R_T \gg R_q$ (1.4) и формирование, в результате, одноэлектронного транзистора.

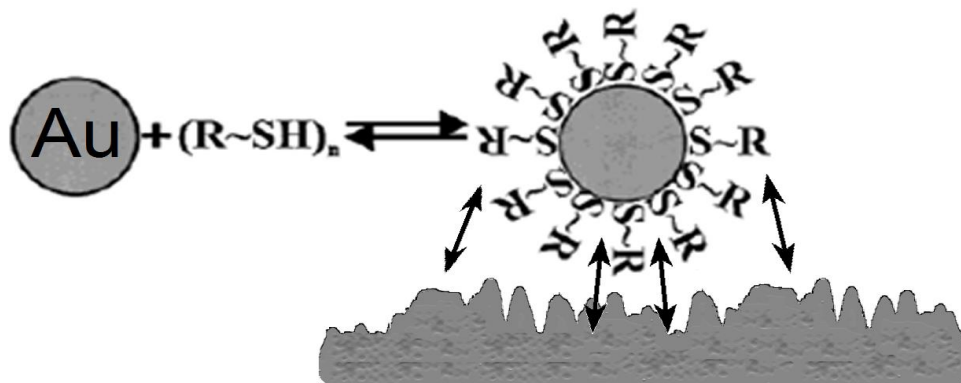


Рис. 4.28. Схема механизма «щеточного» закрепления наночастиц на неровностях поверхности.

Для встраивания таких наночастиц в готовый нанозазор в данной работе были использованы два метода. Первый, простейший из них – это традиционный метод высушивания нанесенного на образец раствора с наночастицами.

4.8.1. Метод высушивания раствора

При встраивании наночастиц этим методом зазор на некоторое фиксированное время помещается в каплю раствора с наночастицами, по истечении которого раствор удаляется, а образец высушивается. Перед этой процедурой необходимая однородность раствора обеспечивается путем ультразвукового «встряхивания» его на протяжении 10 минут. Неясными и требующими определения для использования данного метода являлись оптимальные значения основных параметров процесса: концентрации рабочего раствора и времени контакта поверхности образца с ним.

Концентрация раствора, в котором поставлялись используемые золотые наночастицы, составляла, как правило, 2 % массы частиц к объему всего раствора и была явно избыточной для целей данной работы. Для формирования одноэлектронных транзисторов с

одиноким островом такой раствор, естественно, нуждается в разбавлении в соответствии с требованием помещения только одной частицы в зазор. Концентрация наночастиц и длительность их осаждения сходным образом влияют на результат осаждения: их увеличение приводит к росту количества осаждённых на подложке частиц. Поэтому при проведении экспериментов было использовано фиксированное время осаждения (15 минут), а изменяемым параметром была концентрация наночастиц. При этом уменьшение избыточной концентрации исходного раствора достигалось путём разбавления исходного раствора в ксилоле, который обладает схожими с толуолом химическими свойствами, но при этом значительно меньшей скоростью испарения. Это позволяет проводить процедуру осаждения наночастиц при фиксированной концентрации частиц без ее заметного изменения в ходе процесса за счет испарения, что особенно существенно при малом объёме раствора.

Подбором концентраций экспериментально было определено, что при концентрации раствора около 0.01 мг/мл поверхностная плотность расположения наночастиц составляет в среднем 0.07 нм⁻². При этом оценка вероятности попадания наночастицы в зазор дает величину несколько десятков процентов. Наблюдения нанозазоров в электронный микроскоп после процедуры осаждения наночастиц показали, что в узком диапазоне (10÷15 %) концентраций раствора вблизи оптимального значения $n_{opt}=7 \times 10^{-3}$ мг/мл результаты примерно соответствуют такой оценке: у 10÷20 % зазоров в области зазора обнаруживались частицы.

Измерения характеристик электронного транс порта через зазоры после процедуры осаждения, подробно описанные в следующем

параграфе, показали, что использованный метод встраивания наночастиц в зазор позволяет получить одноэлектронные транзисторы с типичными для одноэлектроники характеристиками [Б11]. Однако доля таких образцов составляет лишь $10 \div 15$ % от числа зазоров с наночастицами, т.е. $1 \div 3$ % от общего числа нанозазоров. Такой низкий выход одноэлектронных систем вызван рядом причин.

Прежде всего – это несоответствие размеров зазора и закреплённой в нем одиночной частицы: зазор слишком широкий и/или расположение наночастицы нем сильно несимметрично и, как следствие, по крайней мере, один из туннельных барьеров оказывается слишком большим для наблюдения туннельного тока в системе. Кроме этого, довольно часто в зазор встраивалось большое количество (3-5) наночастиц. Такая система даже при условии наблюдаемого туннельного транспорта и Кулоновской блокады имеет такие же недостатки, как и многоконтактные молекулярные наноэлементы, рассмотренные в §4.3, сильно снижающие ожидаемые от одноэлектронных транзисторов полезные характеристики при их использовании в практических устройствах.

Таким образом, исследования процесса встраивания наночастиц в зазор путем использования метода высушивания раствора показали, что этим методом возможно получение планарных одноэлектронных транзисторов на основе одиночного острова в нанозазоре, однако выход годных образцов при этом – весьма низкий, $1 \div 3$ %. Поэтому для достижения сформулированной в начале главы цели - разработки устойчивой методики *надежного* изготовления планарных одноэлектронных транзисторов, работающих при высокой температуре

- был применен способ, направленный на реализацию адресного встраивания единичной частицы в заранее выбранный зазор [4.61].

4.8.2. Метод электротреппинга

Разработанный для этого метод основан на эффекте диэлектрофореза [4.62], заключающемся в том, что на незаряженную частицу со стороны неоднородного электрического поля действует сила, направленная по градиенту поля. Поэтому такой метод встраивания наночастиц в зазор получил название электротреппинга.

Электростатическое поле создается путём приложения к изготовленным нанометровым зазорам постоянной разности потенциалов. Напряженность электрического поля максимальна в области нанозазора, куда, следовательно, и направлена сила воздействия поля на частицу. Для эффективного захвата и встраивания наночастицы в зазор необходимо, чтобы сила, создаваемая электрическим полем [4.62], превышала силу воздействия на частицу молекул раствора вследствие их случайного броуновского движения [4.63]. Это требование выполняется только в окрестности нанозазора с размером не более $x_{\max}$, зависящим от напряжения между электродами V [B3].

Предварительные эксперименты позволили определить максимальное напряжение $V_{\max}$, не вызывающее изменений геометрии электродов, находящихся в жидком растворителе, оказавшееся равным 3 В. При таком напряжении оценка радиуса действия диэлектрофоретических сил (т.е. максимального расстояния, на котором эффект диэлектрофореза преобладает над случайным броуновским «блужданием» частицы) дает значение $x_{\max} \sim 20$ нм [B3]. Для раствора с концентрацией наночастиц, оптимальной для метода

высушивания капли ($n=7 \times 10^{-6}$ г/мл), вероятность обнаружения наночастицы в области раствора с радиусом $x_{\max}$ в произвольный момент времени составляет $P \sim 5 \times 10^{-5}$ [4.63]. Это, учитывая броуновскую диффузию частиц [4.64], позволяет получить оценку характерного времени захвата частицы из раствора, которая даёт вполне приемлемое значение $\tau_{\text{trap}} \sim 10$ с, что и определило использование именно этой концентрации.

Для контролируемой реализации описанного метода встраивания частиц в зазор была разработана установка на основе пикоамперметра Keithley 6487 со встроенным источником постоянного напряжения, которая обеспечивала возможность отслеживания сопротивления исследуемой системы (нанозазора в растворе) в режиме реального времени и, тем самым, управляемость процессом.

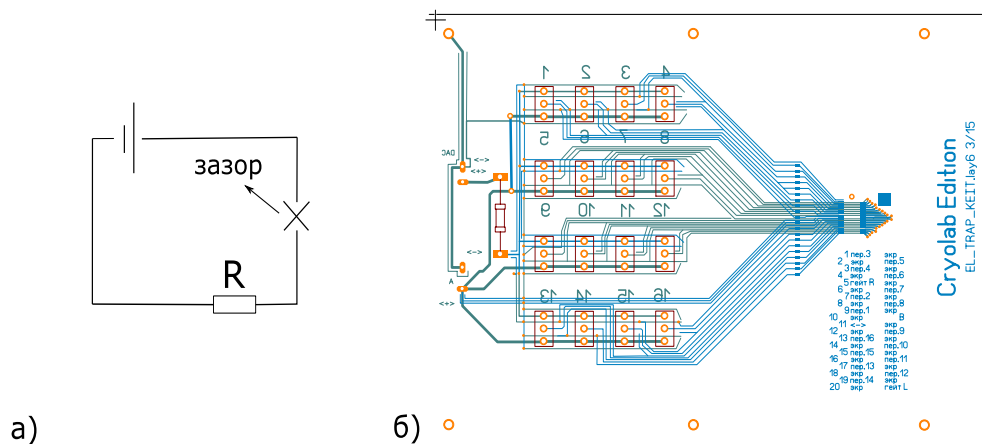


Рисунок 4.29. (а) - упрощенная схема подключения образцов для проведения процесса электротреппинга; б) - монтажная схема платы установки для проведения электротреппинга.

На образец, подключенный с помощью специальной монтажной платы (рис. 4.29) к такому измерительному стенду, помещалась капля раствора с наночастицами золота. Затем на каждый сформированный

на образце нанозазор поочерёдно подавалось напряжение V и с помощью описанной выше следящей системы на базе пикоамперметра (см. §4.6), показания которой (ток I) считывались с тактовой частотой ~ 2 Гц, отслеживалась зависимость сопротивления системы $R=V/I$ от времени. При этом, поиск оптимальных условий осуществления встраивания частицы в нанозазор показал, что оптимальным является напряжение в пределах 1.8-3 В (при больших напряжениях нанозазор начинал увеличиваться в размере, а при меньших - эффективность встраивания сильно падала). Наиболее благоприятным режимом включения напряжения является не импульсное включение, а плавное увеличение напряжения со скоростью ~ 0.1 В/с.

В момент, когда частица попадала в нанозазор, его сопротивление резко падало на несколько порядков (Рис. 4.30а). В этот момент для того, чтобы не допустить захвата в зазор следующей наночастицы, необходимо прекратить подачу напряжения, что обеспечивалось с помощью специально разработанной автоматизированной следящей системы управления процессом. После проведения процедуры встраивания для всех нанозазоров на подложке раствор наночастиц удалялся с нее потоком воздуха. Типичный вид полученных зависимостей сопротивления нанозазора R от времени в ходе подобного процесса представлен на рис. 4.30.

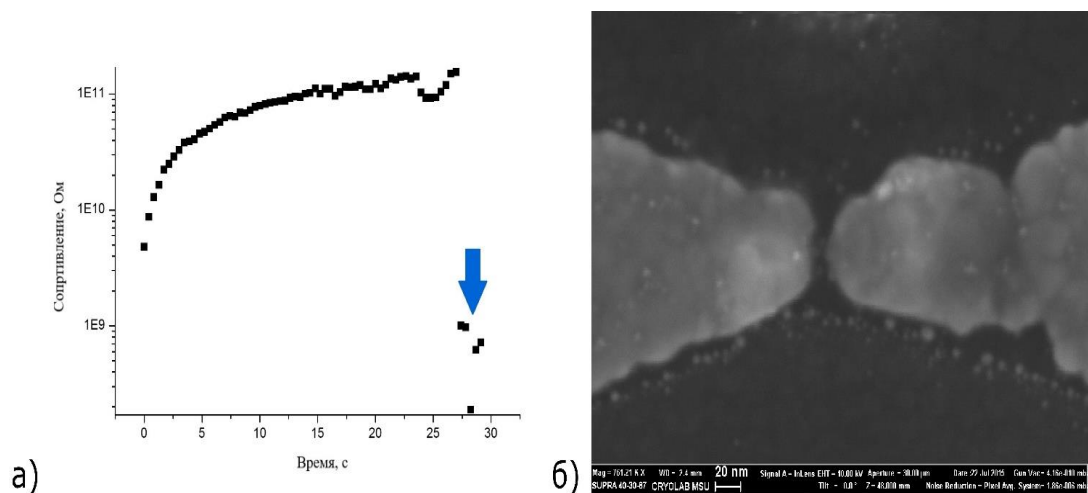


Рисунок 4.30. а) - Характерный вид зависимости сопротивления от времени при проведении процесса электротреппинга (стрелкой обозначен момент попадания наночастицы в зазор); б) вид нанозора со встроенными в него наночастицами.

Плавный рост R в течение первых нескольких секунд вызван переходными процессами в электрической цепи и не имеет существенного значения для процесса встраивания. Основной существенной особенностью полученных зависимостей является резкое падение сопротивления на $1\div 3$ порядка (на представленной кривой (рис. 4.30а) - в момент времени $t_3 \sim 27$ с), свидетельствующее о попадании в нанозазор проводящего нанообъекта. Такие кривые (с разным моментом скачка сопротивления) были зарегистрированы для более 50 % нанозазоров, и из них примерно в половине случаев падение сопротивления было необратимым, что свидетельствует о надежном закреплении в нанозазоре какого-то проводящего объекта.

При этом объектом, попавшим в область зазора, может быть как одиночная наночастица золота, так и группа таких частиц или же паразитная примесь из раствора наночастиц. Анализ изображений зазоров в СЭМ показал, что в область зазора встраиваются, в основном, одна или 2-3 наночастицы золота (см., например, рис. 4.30б). Для того, чтобы максимально ограничить количество встроенных наночастиц, нужно вовремя останавливать процесс электротреппинга, снимая напряжение с электродов. Для решения этой задачи были экспериментально опробованы два разных подхода:

Остановка процесса электротреппинга после регистрации падения сопротивления более чем на порядок.

Использование фиксированного времени проведения процесса электротреппинга, и подбор его оптимального значения.

1-ый подход позволяет практически полностью избежать случаев встраивания в нанозазор большого количества наночастиц, однако в этом случае существует проблема возможной обратимости процесса захвата, связанной с ненадёжным закреплением частицы в зазоре. Выход годных транзисторов в случае применения этого подхода составил примерно 10 %.

В случае использования 2-го подхода, как правило, за время проведения процесса в область зазора успевают встроиться несколько наночастиц. Однако подбором оптимального времени проведения процесса, которое оказалось равным 60 с, удалось ограничить их количество двумя-тремя частицами. Это оказалось вполне допустимым из-за экспоненциальной зависимости туннельного транспорта электронов от величины туннельного барьера (т.е. от расстояния до электродов). Поэтому, при реально хаотичном расположении частиц

относительно электродов даже небольшая разница расстояний до электродов приводит к подавляющему преобладанию электронного транспорта через одну из частиц над транспортом через другие частицы. В результате, такая номинально/геометрически многочастичная система для протекания туннельного тока является, по сути, одночастичной и обладает вольтамперными характеристиками, типичными для одноэлектронного транзистора на основе одиночного острова/наночастицы [B3].

Выход годных транзисторов во втором подходе оказался выше и составил около 20 %, что в итоге показало существенно (на порядок) большую эффективность метода электротреппинга, чем традиционного метода высушивания раствора с наночастицами. Эффективность метода оценивалась как отношение числа созданных с его помощью одноэлектронных транзисторов к общему числу нанозазоров, а факт создания одноэлектронного транзистора определялся по возможности изготовленной системы демонстрировать кулоновскую блокаду и одноэлектронную характеристику управления туннельным током. Кроме этого, важным преимуществом разработанного метода является его адресность: возможность встраивания наночастиц только в заранее выбранные нанозазоры.

§4.9. Исследование электронного транспорта через полученные наносистемы при $T=77\text{ K}$

Единственным способом выяснения вопроса об успешности описанного выше процесса изготовления транзисторов является исследование электронного транспорта через них и регистрация их одноэлектронных характеристик. Для получения вполне

определенного, однозначного ответа на него начальный этап такого исследования проводился при температуре 77 К, которая, согласно оценкам емкости полученных наносистем, уверенно обеспечивала существенное превышение зарядовой энергии над энергией тепловых флуктуаций в системе и наглядную демонстрацию одноэлектронного характера транспорта электронов.

Измерения характеристик проводилось с помощью того же измерительного стенда, что и измерения электрических характеристик нанозазоров (см. §4.7), с единственным его усовершенствованием в виде использования усилителя напряжения в канале задания управляющих напряжений транзистора для увеличения их максимальных значений с типичных для стандартных ЦАП 10 В до 50 В и расширения, таким образом, диапазона исследования характеристик управления. Необходимость этого вызвана предельной малостью наночастицы в изготовленных транзисторах (~ 3 нм) и относительно большим расстоянием до затвора ($100\div 150$ нм) в них, что определяло в итоге чрезвычайно низкое значение взаимной ёмкости затвора и острова транзистора $\sim 3\div 10$ зФ ($1 \text{ зФ} = 10^{-21} \text{ Ф}$). Такая малая емкость не позволяет навести на острове/наночастице стандартными напряжениями ЦАП (менее 10 В) заряда $Q_{\text{ext}} > 1\div 2e$, который необходим для получения определенного, однозначного заключения об одноэлектронности транзистора.

Прежде всего, измерялись вольтамперные $I(V)$ и затворные характеристики $I(V_G)$ транзистора с целью обнаружения на них проявлений коррелированности транспорта электронов. Начальные измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились в

интервале напряжений «сток-исток» $|V| < 0.4$ В и управляющих напряжениях $|V_G| < 10$ В. При необходимости получения более подробной информации диапазон постепенно увеличивался до максимальной величины $|V| \sim 1$ В и $|V_G| < 50$ В.

Необходимость такого осторожного, постепенного увеличения диапазонов использованных напряжений, особенно для канала управления, диктовалась большой чувствительностью изготовленных систем к уровню электрических напряжений из-за предельно малой ($2 \div 4$ нм) ширины зазора. В таком зазоре наночастица, закрепленная лишь сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, при напряжении даже $100 \div 200$ мВ находится в очень сильном электрическом поле $E \sim 10^8$ В/м и действующие с его стороны на частицу силы способны изменить её расположение. При этом даже небольшие изменения положения частицы в зазоре из-за экспоненциальной зависимости тока от величины туннельного барьера приводят к существенному изменению характеристик электронного транспорта через транзистор.

Проведенные измерения характеристик показали, что транспорт электронов не через все изготовленные наноэлементы с частицей в нанозазоре имеет коррелированный/одноэлектронный характер.

Некоторые образцы, несмотря на зарегистрированное при встраивании наличие наночастицы в зазоре, демонстрировали вольтамперные характеристики, типичные для разрыва в цепи, с сопротивлением выше входного сопротивления использованной измерительной системы (выше $300 \div 400$ ГОм). Проведенное после измерений ВАХ изучение строения наносистем таких образцов в электронном микроскопе показало, что в нанозазоре либо отсутствует наночастица, либо из-за несоответствия размера зазора и частицы или

сильно несимметричного расположения наночастицы в зазоре туннельный переход между частицей и одним из электродов оказался слишком большим для прямого туннелирования электронов.

Другая часть, несмотря на четко выраженную кулоновскую блокаду больших размеров ($0.3 \div 1$ В) на вольтамперных характеристиках (рис. 4.31.),

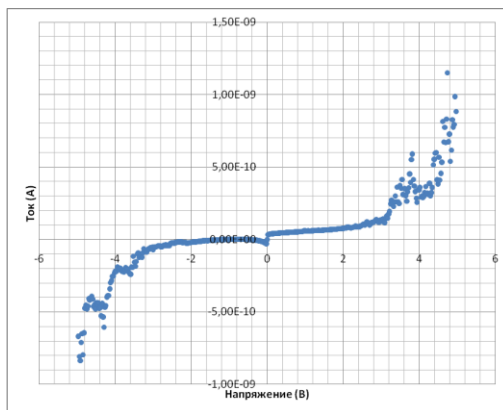


Рисунок 4.31. Типичная вольтамперная характеристика образца с большим количеством наночастиц в области зазора.

показывала крайне слабую зависимость туннельного тока от напряжения на затворе. Такое поведение объясняется большим количеством частиц в области зазора. Это подтверждается СЭМ снимками этих образцов.

Неэффективность управления электронным транспортом через такую структуру может быть обусловлена двумя основными причинами. Во-первых, транспорт электронов в такой структуре осуществляется через множество цепочек из наночастиц, а при этом, как показано в работе [1.2], управление таким транспортом существенно менее эффективно, а размер кулоновской блокады

пропорционален количеству последовательно включенных наночастиц в цепочке. Во-вторых, множество наночастиц вблизи зазора, не участвуя фактически в туннельном переносе электронов, могут при этом экранировать рабочую наночастицу, оказавшуюся непосредственно между электродами и определяющую ход и характеристики процесса туннелирования, от внешнего электрического поля, ослабляя, таким образом, эффективность действия управляющего напряжения (поляризацию острова) и проявление одноэлектронной специфики транспорта электронов в системе. Такие системы наиболее близки к описанным выше в §4.3 планарным нанoelementам на основе массивов молекулярных кластеров и гранулированным структурам, демонстрирующим похожее поведение (см., например, [4.65]).

Основная же часть изготовленных образцов с наночастицами в зазоре демонстрировала поведение, типичное для одноэлектронного транзистора.

При этом вольтамперные характеристики полученных систем, типичный вид которых показан на рис. 4.32, имели четко выраженную область подавления тока до нуля при низких напряжениях

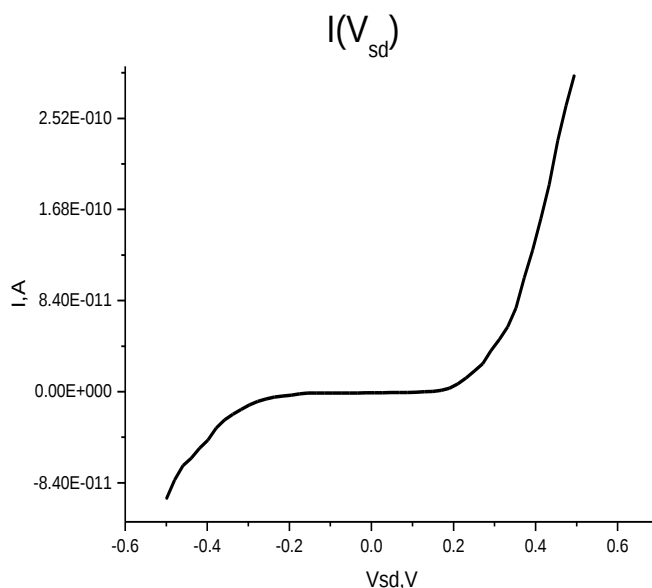


Рисунок 4. 32. Характерный вид вольтамперной характеристики изготовленного транзистора при $V_G=0$ и температуре 77 К.

(кулоновская блокада), размер которой, в полном согласии с теорией [1.2], периодически осциллировал при монотонном изменении напряжения на затворе (рис. 4.33а, б) , достигая максимального значения в 150–250 мВ, в зависимости от образца, что убедительно свидетельствует о коррелированном характере электронного транспорта в такой системе. На рисунке 4.33 представлен типичный пример характеристик электронного транспорта через изготовленные одноэлектронные транзисторы на основе одиночной наночастицы золота, встроенной в нанозазор методом высушивания капли раствора. Рисунок 4.33а иллюстрирует влияние управляющего напряжения затвора на вид ВАХ и величину кулоновской блокады:

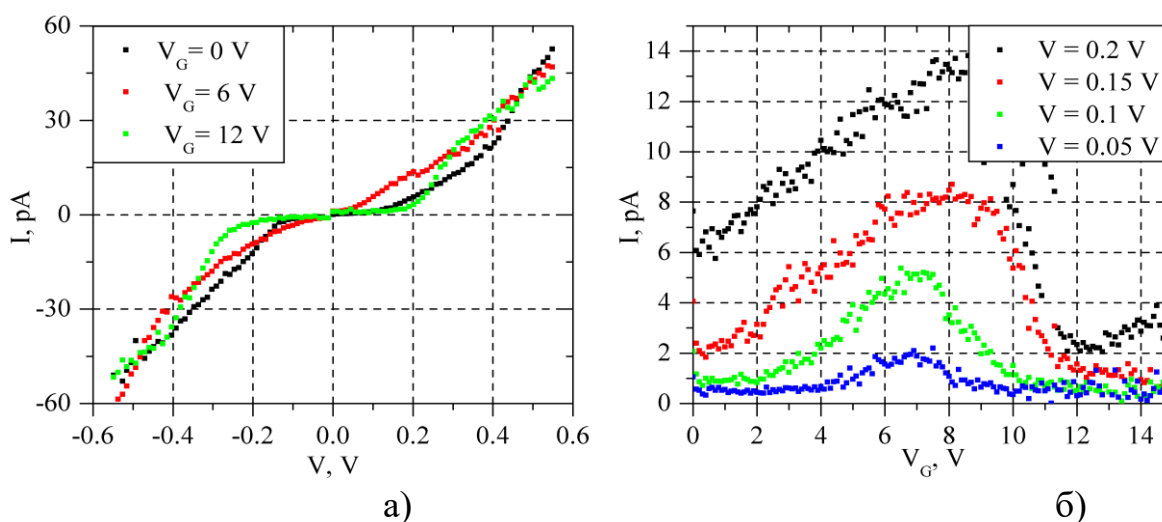


Рисунок 4.33. Типичные характеристики электронного транспорта при температуре 77 К для одноэлектронных транзисторов, изготовленных путем встраивания одиночной наночастицы золота методом высушивания капли раствора [Б11]: (а) - серия вольтамперных характеристик при разных управляющих напряжениях, (б)- серия характеристик управления в разных рабочих точках.

при $V_G=0$ блокада туннелирования снимается при напряжении ~ 150 мВ, при $V_G=6$ В – практически при $V=0$ (полное снятие блокады), а при

$V_G=12$ В напряжение блокады опять максимально (~ 200 мВ). Следствием таких осцилляций величины блокады является то, что ток через транзистор осциллирует в зависимости от напряжения на затворе также и при любом фиксированном туннельном напряжении «сток-исток» V вблизи начала координат (рис. 4.33b), достигая максимума, когда электронный транспорт полностью разблокируется (величина блокады минимальна, $V_C=0$). Такое поведение присуще лишь одноэлектронным транзисторам. Из значений максимальной крутизны измеренной характеристики управления в выбранной рабочей точке на ВАХ и величины флуктуаций тока в системе можно получить оценку электрометрической чувствительности транзистора в этой рабочей точке. Такая оценка дает типичную для одноэлектроники величину $\sim 5 \times 10^{-3} e/\text{Hz}^{1/2}$ (e – заряд электрона).

При этом наиболее убедительным доказательством того, что образец действительно представляет собой одноэлектронный транзистор на основе одиночного зарядового центра, является его диаграмма стабильности (ДС). Диаграмма стабильности, согласно теории одноэлектронного транзистора [1.2], на плоскости $[V_{\text{тун}} V_G]$ имеет вид периодически повторяющихся ромбов, внутри которых протекание тока невозможно: в них одноэлектронный транзистор находится в режиме кулоновской блокады с фиксированным значением целочисленного заряда острова (рис. 4.34).

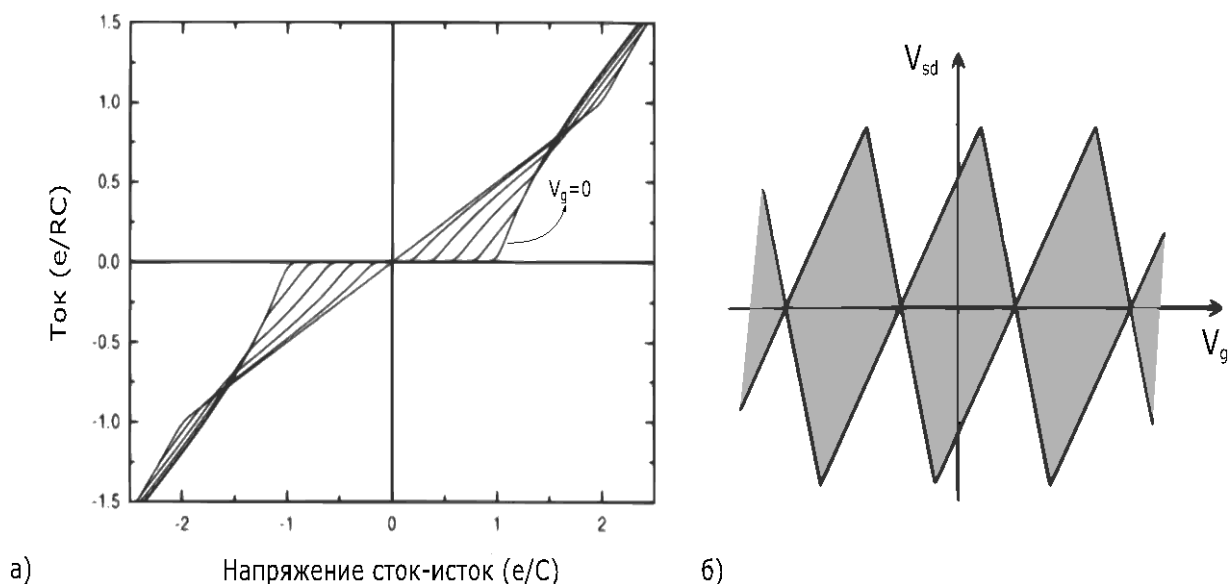


Рисунок 4.34. - а) - семейство вольтамперных характеристик одноэлектронного транзистора при различных напряжениях на затворе, б) - характерный вид диаграммы стабильности одноэлектронного транзистора [1.2].

Такой вид диаграммы стабильности характерен только для одноэлектронного транзистора и поэтому он является наиболее надежным “индикатором” того, что полученное устройство - одноэлектронный транзистор.

В ходе исследований в случае обнаружения стабильно воспроизводимых зависимостей тока от напряжений на электродах (как на транспортных, так и на управляющих) для получения более детальной, исчерпывающей информации о транзисторе, измерялась его диаграмма стабильности.

Она представляет собой (см. рис. 4.35, 4.36) зависимость значений тока через нанозлемент $I(V, V_G)$, отображаемых цветом, от задаваемых при измерениях значений напряжения сток-исток

транзистора V и напряжения на затворе V_G . Диаграмма стабильности является очень компактным источником наиболее полной и корректной информации об электрических параметрах системы, содержащим практически всю необходимую информацию о характерных параметрах одноэлектронного транзистора: величине кулоновской блокады, кулоновской энергии и взаимных емкостях всех его электродов.

Получить диаграмму стабильности можно двумя способами:

1. Путем измерения большого семейства вольтамперных характеристик для серии значений напряжения на управляющем электроде V_G .
2. Путем измерения семейства управляющих характеристик для большой серии значений напряжения сток-исток V .

При измерении диаграмм стабильности важную роль играет постоянство измеряемых характеристик во времени из-за чрезвычайно высокой чувствительности всех типов одноэлектронных устройств к суммарному электрическому полю, и, в том числе, к полю многочисленных зарядовых ловушек, окружающих остров транзистора. Это могут быть дефекты и примеси в диэлектрике, поверхностные зарядовые состояния, случайные объекты на поверхности (паразитные наночастицы, загрязнения). Перезарядки (как правило, хаотические) этих зарядовых центров приводят к случайным сдвигам измеряемых характеристик управления и, в итоге, наблюдаемой диаграммы стабильности вдоль оси V_G . При этом показателем устойчивости характеристик полученных нанoeлементов естественно считать повторяемость хода этих характеристик, как вольтамперных, так и

характеристик управления, в прямом и обратном направлении изменения задаваемого напряжения.

Перезарядки паразитных зарядовых центров чаще всего активируются термически, но при температуре 77 К такая активация существенно ослаблена и состояние транзистора может оставаться неизменным довольно долгое время (до суток), достаточное для проведения всех необходимых электрических измерений. Поэтому все измерения диаграмм стабильности проводились при температуре 77 К. Однако при получении диаграммы стабильности необходимо учитывать все особенности измерений характеристик транзистора, как вольтамперных, так и управляющих, включая диапазон измерительных напряжений. Это вызвано тем, что во время измерений наночастица, являющаяся островом транзистора, находится в сильном электрическом поле (до $E \sim 10^8$ В/м), способном вызвать изменение её расположения в зазоре транзистора.

В целом, изготовленные одноэлектронные транзисторы, не подвергавшиеся значительному внешнему воздействию (термоциклированию, то есть нагреву образца до комнатной температуры и его повторному охлаждению, или подаче слишком высокого напряжения на электроды), показывали при поддержании температуры 77 К воспроизводимые электрические характеристики на протяжении около суток¹⁶. При этом наиболее быстрым, удобным и устойчивым к воздействию наводок и внезапных изменений внешних условий, что особенно важно при длительных измерениях,

¹⁶ Более длительных непрерывных исследований поведения системы в данной работе не проводилось.

необходимых в данном случае, оказался способ получения ДС путем последовательного измерения серий вольт-амперных характеристик образца с фиксированным для каждой вольт-амперной характеристики управляющим напряжением во всем диапазоне напряжений на затворе, при котором повторяемость характеристик была существенно лучше.

Ниже представлены типичные примеры диаграмм стабильности полученных одноэлектронных транзисторов: рис. 4.35 – диаграмма стабильности транзистора, изготовленного путем встраивания одиночной наночастицы золота методом высушивания капли раствора (см. также его характеристики (рис. 4.33)),

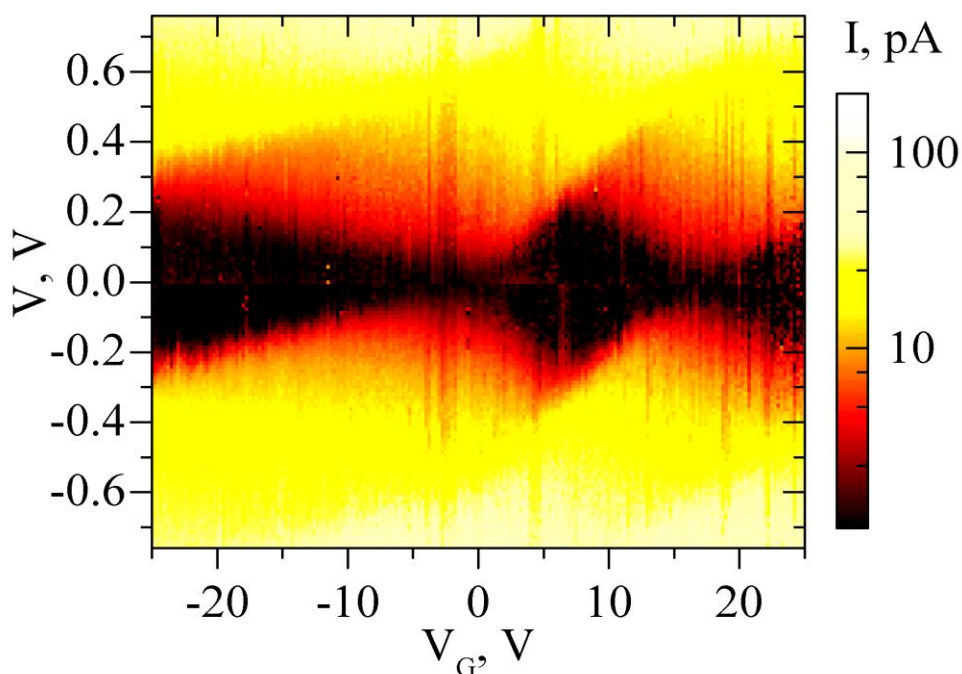


Рисунок 4.35. Диаграмма стабильности транзистора, изготовленного с помощью метода высушивания капли раствора наночастиц [Б11] (см. также рис. 4.33).

а на рис. 4.36 – диаграмма стабильности транзистора, изготовленного с помощью электротреппинга.

На них отчётливо видны «кулоновские ромбы» - двумерные области, в которых целочисленный заряд (число некомпенсированных

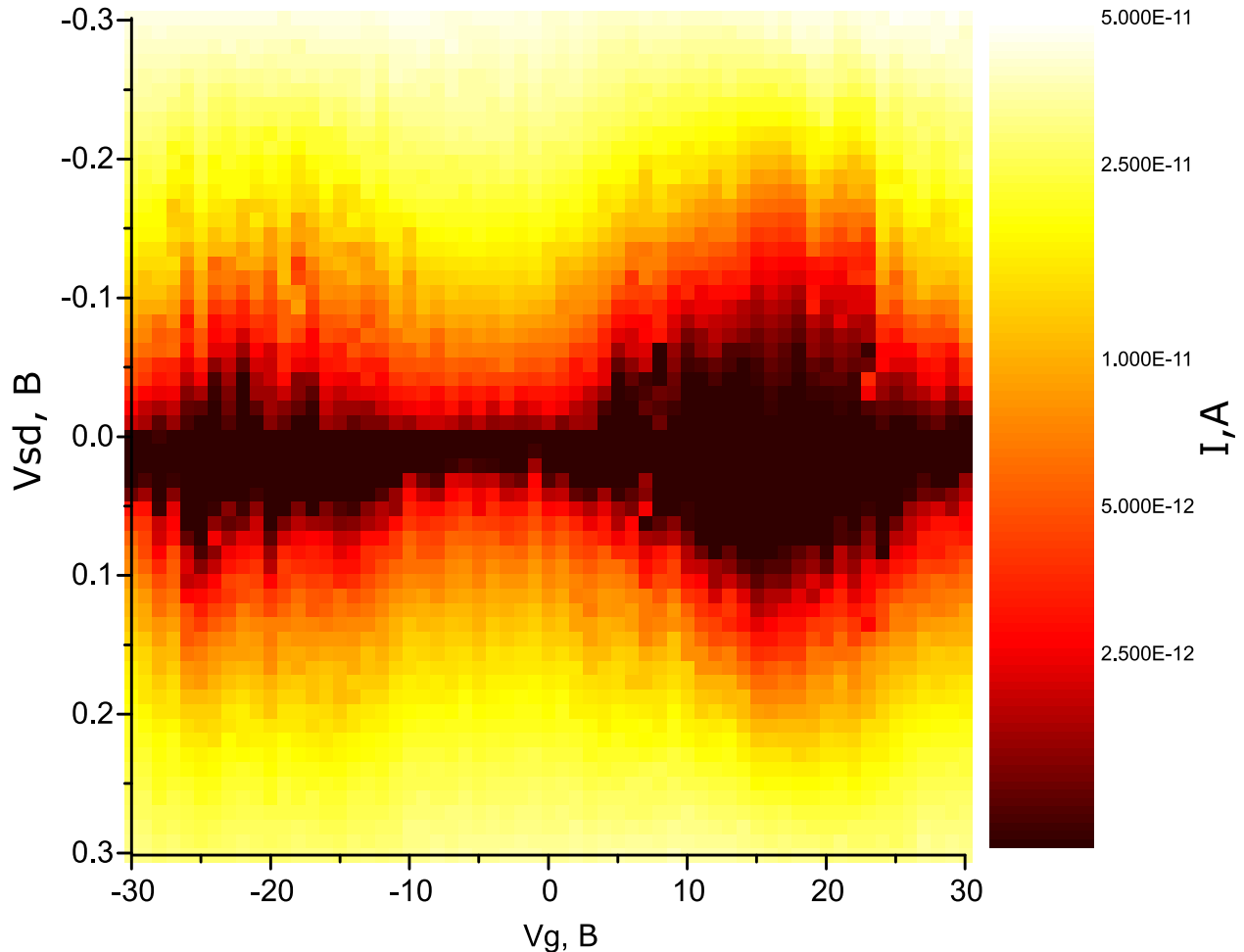


Рисунок 4.36. Диаграмма стабильности одноэлектронного транзистора, изготовленного с помощью электротреппинга, при температуре 77 К [B3].

электронов) на острове фиксирован и туннелирование через структуру заблокировано (черный цвет на диаграмме).

Такая ромбическая структура является доказательством одноэлектронного поведения изучаемой системы, являющейся

поэтому, несомненно, одноэлектронным транзистором на базе одиночной наночастицы золота. Размытие границ ромбовидных участков, точек вырождения между ними связано с тепловыми флуктуациями, приводящими к дополнительному термически активированному транспорту электронов. Это свидетельствует о сильном влиянии тепловых флуктуаций даже при такой, достаточно низкой, температуре, как $T=77$ К. При более высоких температурах ($T>77$ К) из-за большой длительности всего процесса измерений, сложности стабилизации при них рабочей температуры образца, и, соответственно, режима и характеристик туннельного транспорта в транзисторе, такое флуктуационное влияние усиливалось еще больше. Это обусловило при получении каждой диаграммы стабильности чрезмерно большое количество случайных скачков измеряемых характеристик из-за перезарядки паразитных зарядовых центров, вызывающих хаотические сдвиги наблюдаемой диаграммы стабильности вдоль оси V_G и, в итоге, невозможность получения в данной работе диаграмм стабильности при температурах выше 77 К.

Значения максимальной величины блокады V_{Cmax} , определенные из диаграммы стабильности (половина вертикальной диагонали ромба, $150\div 300$ мВ для разных образцов), позволяют определить кулоновскую энергию транзистора $E_C=eV_C/2$ ($75\div 150$ мэВ) и полную ёмкость острова транзистора, оказавшуюся для изготовленных транзисторов лежащей в интервале $C_\Sigma\sim 0.5\div 1$ аФ. Эта ёмкость является суммой собственной и всех взаимных ёмкостей острова с электродами транзистора. Взаимную ёмкость с затвором можно оценить на диаграмме по формуле $C_G = e/\Delta V_G$ [1.2] из периода осцилляций ΔV_G величины кулоновской блокады при изменении управляющего напряжения на затворе,

который равен расстоянию по оси V_G между точками вырождения, в которых электронный транспорт разблокируется и $V_C=0$. Такая оценка показывает, что взаимные ёмкости затвора с островом у изготовленных транзисторов имеют значения около $5 \div 10$ зФ ($1 \text{ зФ} = 10^{-21} \text{ Ф}$) и вносят малый вклад в полную ёмкость. Таким образом, ёмкость острова транзистора складывается, в основном, из его собственной ёмкости C_0 [A30] и ёмкостей туннельных переходов с транспортными электродами транзистора C_1 и C_2 [A32]. Для C_1 и C_2 , учитывая близость определяемых этими ёмкостями [1.2] наклонов разных сторон полученных кулоновских ромбов на ДС, можно приближённо считать, что $C_0 \sim C_1 \sim C_2$. Соответственно, полная ёмкость острова транзистора равна $C_\Sigma \sim 3C_0$. Это позволяет получить оценку диаметра острова изготовленного транзистора величиной $d \sim C_\Sigma / 6\pi\epsilon_0 \sim 3\text{-}5$ нм, что практически совпадает с размерами использованных наночастиц ($2 \div 4$ нм). Их некоторое отличие может быть обусловлено неучтенным при оценке влиянием тиольной ``шубы'', окружающей наночастицу и определяющей наличие у туннельных барьеров транзистора некоторой эффективной диэлектрической проницаемости [A32, 4.66].

Данные оценки, в совокупности с результатами анализа строения образцов в СЭМ, подтверждающими эти оценки, позволяют заключить, что наблюдаемый одноэлектронный характер транспорта электронов в изготовленных нанoelementах, их свойства и параметры обусловлены именно встроенными в транзистор одиночными наночастицами золота.

Полученные из анализа диаграмм стабильности значения зарядовой энергии изготовленных транзисторов (~ 125 мэВ) существенно превышают энергию тепловых флуктуаций даже при комнатной температуре (~ 25 мэВ), что дает основания для поиска

проявлений одноэлектронного характера туннельного транспорта электронов в изготовленных транзисторах при температурах выше 77 К вплоть до комнатной температуры 300 К. Для этого были проведены исследования электронного транспорта при температурах от 77 К до 300 К.

§4.10. Электрические характеристики одноэлектронных транзисторов в диапазоне температур от 77 до 300 К

В ходе этого исследования, прежде всего, было получено семейство вольтамперных характеристик при различных температурах (от 77 К и выше). Повышение температуры обеспечивалось с помощью изменения высоты поднятия образца, находящегося в сосуде Дьюара с жидким азотом, над поверхностью жидкого азота и ее фиксации, что приводило к его медленному нагреву в парах азота. Температура образца при этом измерялась с помощью терморезистивного тонкоплёночного платинового датчика. После установления новой равновесной температуры образца проводилось измерение вольтамперной характеристики при нулевом значении управляющего напряжения на затворе ($V_G=0$), а также измерение характеристики управления при фиксированном напряжении «сток-исток» ($V=200$ мВ). Такие измерения с каждым образцом проводились при 10 равномерно распределённых по интервалу 77÷250 К значениях температуры. Изменение температуры за время одного измерения не превышало 1÷2 К, что существенно меньше шага по температуре (15÷20 К) при изменении ее рабочего значения.

На рис. 4.37, 4.38, представлены результаты таких измерений для одного из одноэлектронных транзисторов, коррелированность электронного транспорта в котором подтверждается видом его ДС при температуре 77 К (см. рис. 4.36). Они типичны для всех исследованных транзисторов. На рисунке рис. 4.37 ясно видны изменения ВАХ транзистора по мере увеличения температуры вследствие роста тепловых флуктуаций и, соответственно, увеличения числа электронов, преодолевших по этой причине кулоновскую блокаду,

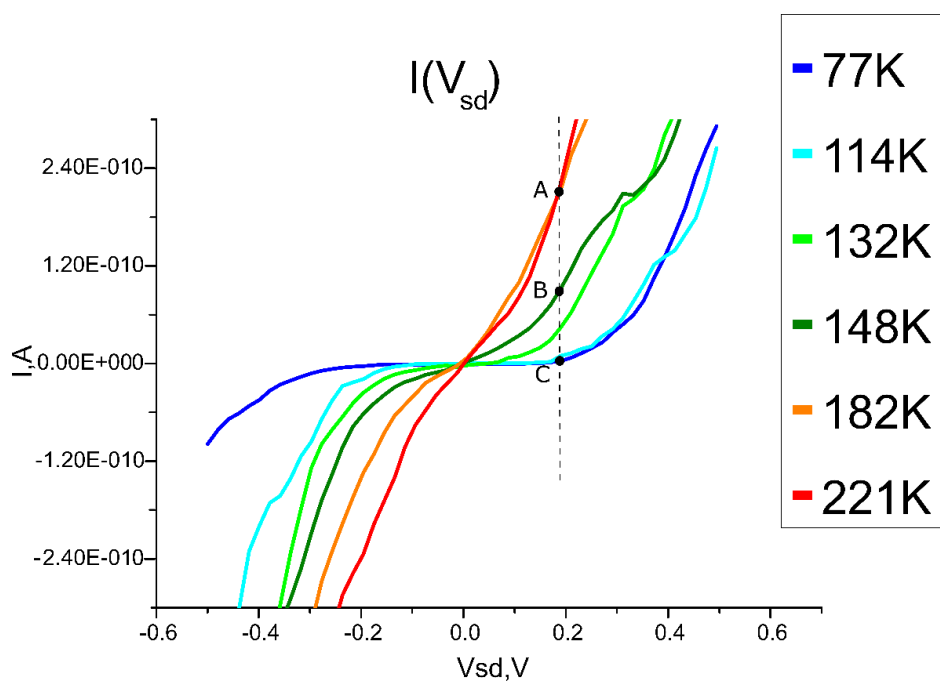


Рис. 4.37. Семейство вольтамперных характеристик одноэлектронного транзистора на основе золотой наночастицы при различных температурах ($V_g=0$).

в полном согласии с теорией одноэлектроники [1.2]. На вольтамперных характеристиках это, естественно, выражается в виде появления при

напряжениях вблизи краев участка блокады ненулевых значений тока и увеличения проводимости, т.е. уменьшения горизонтального участка полной блокады туннелирования электронов. При достаточно сильном нагреве (высоких температурах) горизонтальный участок нулевой проводимости вследствие кулоновской блокады полностью пропадает и появляется конечный (ненулевой) наклон ВАХ даже при $V=0$. Влияние коррелированности туннелирования электронов в системе в этих условиях, так же, как в пионерских работах по обнаружению влияния зарядовых эффектов на транспорт электронов [1.7-1.9], проявляется на ВАХ только в виде пониженного значения дифференциальной проводимости при малых V по сравнению с более высокими напряжениями.

Характеристики управления этого же транзистора, представленные на рис. 4.38 для трёх существенно различающихся температур из изучаемого диапазона (77, 130 и 220 К), представляют собой, в согласии с теорией одноэлектроники [1.2], осцилляторные зависимости туннельного тока через транзистор в фиксированной рабочей точке от напряжения на его затворе. С увеличением температуры амплитуда осцилляций тока, вызванных монотонным изменением затворного напряжения V_G , как и ожидалось из теории, падает. Но особенно сильно при этом, из-за роста вклада в полный ток электронов, туннелировавших вследствие флуктуаций, падает величина $\delta=(I_{\max}-I_{\min})/I_{\max}$ - глубина модуляции этого тока, характеризующая, по сути, вклад коррелированного переноса электронов в полный ток через транзистор. Этот вклад становится все менее заметным по мере роста (вместе с температурой) флуктуационной составляющей тока.

Температура около 220 К оказалась максимальной, при которой удалось уверенно наблюдать влияние коррелированности туннелирования электронов в изготовленных в данной работе одноэлектронных транзисторах в виде воспроизводимой регистрации осциллирующей характеристики управления. При температурах выше 220 К эти характеристики становятся настолько сильно ``зашумленными" и невоспроизводимыми, уровень шума (амплитуда «выбросов» тока и количество спонтанных сдвигов характеристик) становится настолько запредельно высоким, что достаточно корректная однозначная интерпретация таких характеристик управления

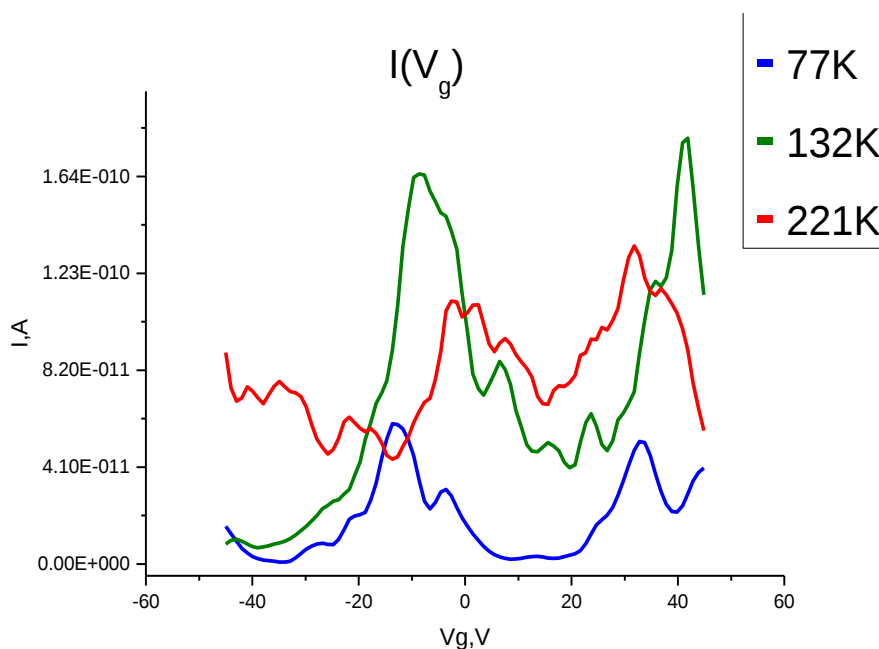


Рис. 4.38. Характеристики управления для трёх существенно различных температур при $V_{sd}=0,2$ В (точки А, В, С на рис. 4.37).

становится невозможной. Похожие результаты, но с более крупными (5.2 нм) частицами, вдвое меньшей зарядовой энергией (48 мэВ) и,

соответственно, с предельно возможной рабочей температурой лишь 160 К, были получены в работе [4.67]. В целом, все эти данные качественно подтверждает необходимость всемерного уменьшения размера острова для получения высоких значений зарядовой энергии и рабочей температуры.

При этом, однако, проявления коррелированности транспорта электронов через исследованные системы в виде области пониженной дифференциальной проводимости при малых V , так же, как в экспериментах с молекулярным транзистором на основе СТМ в данной работе (см. Гл. 3), наблюдались в изготовленных транзисторах и при температурах выше 220 К вплоть до 300 К. У таких транзисторов (рис. 4.39)



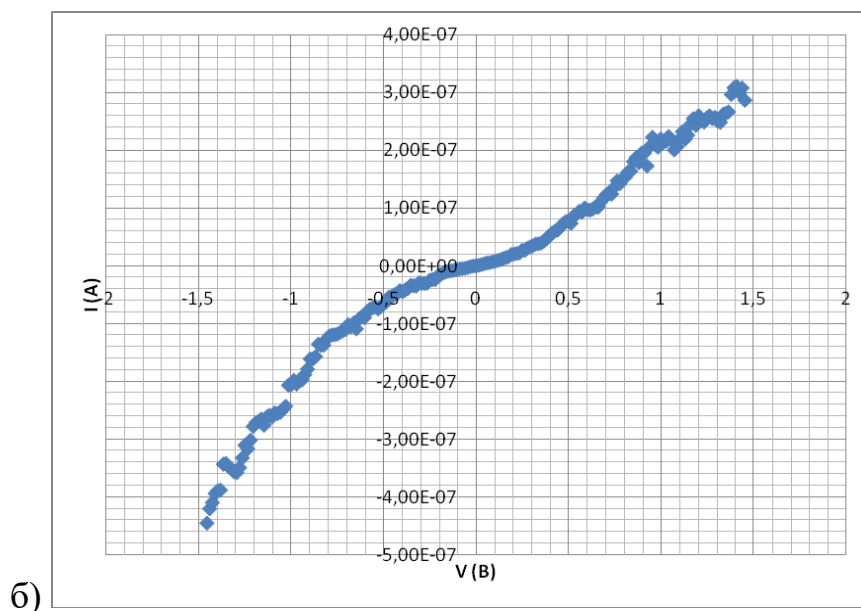


Рис. 4. 39. Вид одноэлектронного транзистора на основе одиночной наночастицы золота (а) и его ВАХ при $T=300$ К (б).

значительный (до $\sim 0,5$ В) участок вольтамперных характеристик с повышенным дифференциальным сопротивлением и характерным изгибом ВАХ при низких напряжениях, являющийся проявлением разрушаемой тепловыми флуктуациями кулоновской блокады туннелирования и определяемый по сдвигу асимптот ВАХ [1.2], сохраняется при повышении температуры и до 300 К. Это является свидетельством сохранения режима коррелированного туннелирования электронов через наночастицу даже при столь высокой температуре. На рис. 4. 40 приведены ВАХ одного из таких образцов, полученные в ходе изучения эволюции его ВАХ при постепенном повышении температуры [Б11].

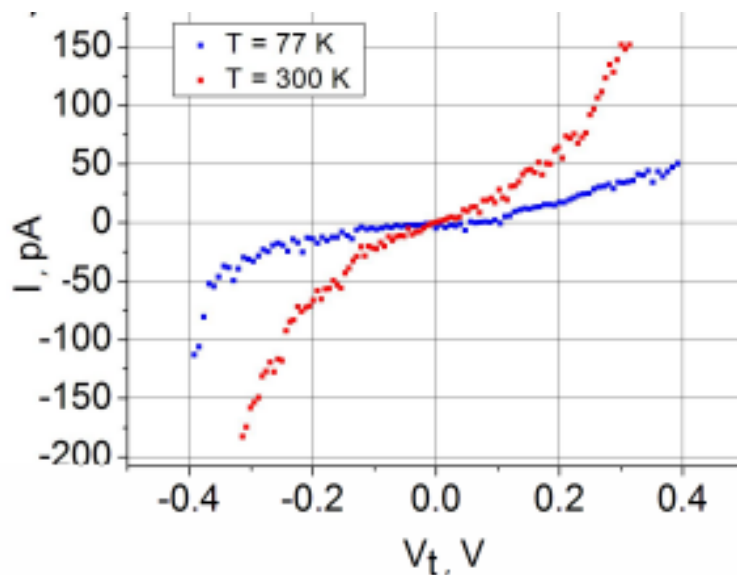


Рисунок 4. 40. Эволюция вольтамперных характеристик одного из одноэлектронных транзисторов на основе одиночной наночастицы золота при повышении температуры от 77 К до 300 К.

На этом рисунке видно полное подобие ВАХ при 77 К, при которой ее одноэлектронный характер доказывается видом диаграммы состояний (см. рис. 4.35), и при 300 К, когда получить диаграмму не позволяет предельная близость рабочей температуры к критической и, соответственно, предельно сильное влияние флуктуаций на ход процесса и вид характеристик. Такое подобие также свидетельствует о сохранении коррелированного характера электронного транспорта в изготовленной наносистеме при 300 К. Оценка размера острова таких транзисторов (см. предыдущий параграф) показывает, что островом в них являются, видимо, наименьшие из использованных в работе наночастиц с диаметром около 2 нм. При этом обращает на себя внимание также подобие вида ВАХ на рис. 4.40 для покрытой лигандами золотой наночастицы и вида ВАХ для молекулы

карборанового кластера для тех же температур (рис. 3.4 в Гл. 3). Такое подобие подтверждает ожидаемое из теории [1.5, А30, Б9] сходство зарядовых свойств и характеристик у нанообъектов с такими близкими размерами, как у изученных в [А1] молекулярных кластеров и использованных в изготовленных в [Б11, В3] транзисторах предельно малых тиолизированных наночастиц.

Таким образом, характеристики изготовленных планарных туннельных наноструктур на основе малых наночастиц золота свидетельствуют о том, что эти структуры являются одноэлектронными транзисторами, способными работать в одноэлектронном режиме при высокой, до 300 К включительно, температуре.

При этом для создания любых практических устройств важным параметром является стабильность характеристик используемых наноэлементов. Специального исследования этого вопроса/параметра в данной работе не проводилось, но изготовленные транзисторы в отсутствие экстремальных перегрузок, таких, как термоциклирование или предельно высокое напряжения на электродах и шокоевое воздействие электромагнитных наводок, сохраняли воспроизводимые электрические характеристики при температуре 77 К в течение примерно суток (более длительных исследований в таких условиях в данной работе не проводилось). Вольтамперные характеристики при $T=300$ К оставались неизменными более двух недель.

Термоциклирование, т.е. повторный цикл измерений образца с его отогревом до комнатной температуры и повторным охлаждением, наиболее сильно влияет на вид характеристик управления и диаграммы

стабильности. Оно приводит к случайному сдвигу наблюдаемой диаграммы стабильности вдоль оси V_G при сохранении, в целом, общей структуры диаграммы. Такое поведение является типичным и, видимо, неустранимым полностью для любых одноэлектронных наноэлементов. Объясняется оно перезарядкой множества зарядовых ловушек, окружающих остров транзистора и/или связанных с оставшимися от встраивания лишними наночастицами вблизи острова, дефектами и примесями в подложке, поверхностными зарядовыми состояниями. Такая перезарядка активируется либо термически, либо сильным электрическим полем. При фиксированной низкой температуре 77 К состояние ловушек может оставаться неизменным сравнительно долгое время, достаточное для измерений характеристик транзистора, что и обусловило их относительную стабильность при этой температуре, несмотря на сильное электрическое поле ($E \sim 10^8$ В/м) в нанозазоре даже во время измерений ВАХ (т.е. при $V < 1$ В). При значительных изменениях температуры в ходе термоциклирования перезарядка ловушек практически всегда активируется, что приводит к изменению локального электрического поля на острове, изменению условий электронного транспорта через него и, следовательно, его характеристик, особенно управляющих, как наиболее чувствительных к этому полю.

Кроме этого, дополнительным фактором, стимулирующим смену состояния зарядовых ловушек и приводящим к большим изменениям характеристик, являются большие значения (20-50 В) напряжения на затворе. Такие значения приходилось задавать в изготовленных образцах с расстоянием до затвора около 100 нм из-за предельной малости наночастицы (и, соответственно, взаимной емкости «затвор-

остров» (см. §4.9)) для наведения на остров заряда величиной хотя бы один заряд электрона. Это необходимо для бесспорного подтверждения/демонстрации одноэлектронного характера туннелирования в транзисторе. Изменение характеристик в этом случае объясняется тем, что высоком потенциале на затворе конфигурация поля вблизи зазора и заряд на наночастице изменяются и при недостаточно надёжном закреплении ее в зазоре, которое реализуется лишь силами Ван-дер-Ваальса, частица может необратимо переместиться в новое равновесное положение, определяемое измененной конфигурацией поля. Предельно высокие для реализованного строения транзистора напряжения ($V_G \sim 40-50$ В), как правило, приводили к скачкообразному падению проводимости до значений, типичных для нанозазоров без частиц. При этом случаи необратимых изменений характеристик под влиянием напряжения V между стоком и истоком в пределах $|V| \leq 1$ В при $V_G = 0$ практически отсутствовали.

Для повышения надёжности и устойчивости одноэлектронного транзистора к высоким напряжениям в будущем перспективным при их формировании для практических устройств может стать использование дитиолов для формирования органической «шубы» вокруг наночастиц, ведущее к более надёжному закреплению острова в области зазора [4.68].

В завершение можно подвести основные итоги описанных в главе 4 работ по изготовлению и исследованию планарных молекулярных одноэлектронных нанoeлементов.

Разработанная методика изготовления планарных одноэлектронных транзисторов методами прямой нанолитографии показала принципиальную возможность создания на основе малых молекулярных кластеров Pt_5 планарных одноэлектронных транзисторов с высокой (комнатной) рабочей температурой. В то же время, полученные результаты свидетельствуют о том, что предельные возможности прямой нанолитографии недостаточны для формирования таких транзисторов на основе одиночной молекулы, что необходимо для достижения предельных характеристик одноэлектронных наноэлементов и устройств на их основе.

Для создания таких мономолекулярных одноэлектронных транзисторов была разработана методика изготовления планарных электродов молекулярного транзистора, основанная на контролируемом сужении созданного электронно-лучевой литографией нанопровода с помощью эффекта электромиграции. Эта методика обеспечивает за счет использования созданного оригинального алгоритма проведения процесса электромиграции получение электродов с расстоянием между ними $1.5 \div 5$ нм с выходом годных более 90%. Регистрация на завершающей стадии образования нанозазора временной динамики остаточного нанопровода, представляющего собой контакт $30 \div 40$ атомов золота, показала квантовую природу такого провода, а также позволила определить диапазон характерных времен жизни полученных квантовых проводов - $10 \div 10^5$ с.

Экспериментальное исследование электрических характеристик полученных нанозазоров величиной $1.5 \div 5$ нм показало их высокое сопротивление ($R > 300$ ГОм), означающее их пригодность для создания

на их основе молекулярных транзисторов. При этом установлена недопустимость проведения анализа структуры зазоров в СЭМ до завершения формирования транзистора, которая вызвана образованием проводящих загрязнений на поверхности в ходе просмотра образцов в СЭМ.

Разработан метод контролируемого встраивания малых наночастиц золота ($2\div 4$ нм) в нанозазор между металлическими электродами с помощью эффекта диэлектрофореза, обеспечивающего в $3\div 4$ раза более высокий выход годных образцов, чем традиционный метод высушивания раствора с наночастицами, и успешно завершающего процедуру изготовления одноэлектронных транзисторов молекулярного масштаба.

Экспериментальное исследование электронного транспорта через изготовленные туннельные транзисторы на основе одиночных малых ($2\div 4$ нм) золотых наночастиц позволило зарегистрировать при $T=77$ К одноэлектронный вид их диаграмм стабильности и продемонстрировать высокие (более 150 мэВ) значения зарядовой энергии изготовленных одноэлектронных транзисторов. При этом осциллирующий (одноэлектронный) вид характеристик управления электронным транспортом через такие транзисторы зарегистрирован и при температурах $77\text{ К}\div 220\text{ К}$, а также показан коррелированный характер транспорта электронов в этих системах в более широком диапазоне температур $77\text{ К}\div 300\text{ К}$.

Таким образом, в данной части работы созданы планарные одноэлектронные транзисторы с высокой зарядовой энергией, позволяющей использовать такие элементы и устройства из них при высоких рабочих температурах, вплоть до комнатной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа была направлена на разработку и создание базовых наноэлементов инновационных наноэлектронных устройств нового поколения - одноэлектронных транзисторов с высокой зарядовой энергией и, соответственно, рабочей температурой, а также исследование основных характеристик электронного транспорта в таких транзисторах в рабочих условиях - при высоких (более 77 К) температурах.

Создание наноэлементов проводилось путем совмещения двух инновационных подходов к формированию наноэлектронных элементов: использования в качестве основы наноэлемента одиночных молекул (и/или малых наночастиц необходимого размера) и использования сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в качестве устройства как для формирования туннельных наносистем на основе предельно малых объектов с размерами от 5 до 50 ангстрем, так и для изучения строения и электрических характеристик этих систем. В итоге это создало основу для разработки и изготовления на заключительном этапе работ полностью планарных молекулярных одноэлектронных элементов с высокой (до 300 К) рабочей температурой.

В рамках реализации этих подходов и достижения поставленной цели были последовательно решены три ключевые проблемы, стоящие при создании применимых в широкой практике одноэлектронных элементов и определяющие содержание конкретных основных задач данной работы:

1. Исследование процессов формирования стабильных наноструктур на основе одиночных молекул/наночастиц и, как результат, формирование методико-технологической основы создания изучаемых наноэлементов.
2. Разработка и создание с помощью СТМ туннельных систем на основе одиночных молекул или наночастиц, а также экспериментальное и теоретическое исследование электронного транспорта через такие системы, доказавшее его коррелированный характер даже при комнатной температуре.
3. Разработка, изготовление и исследование планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов, работоспособных при высокой, вплоть до 300 К, температуре.

В ходе решения первой проблемы были разработаны методики как для формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из предельно малых молекул, так и для исследования строения и характеристик сформированных наноструктур с помощью СТМ. При этом были предложены, разработаны и реализованы два подхода к формированию таких, устойчивых к исследованиям в СТМ, наноструктур на основе создания смешанных ленгмюровских монослоев с перспективными для одноэлектроники объектами молекулярного масштаба ($1 \div 5$ нм), стабильных при их исследовании в СТМ.

В первом подходе уже готовые молекулы, в том числе - и неамфифильные, включаются в классические ленгмюровские монослои поверхностно-активных веществ. Его разработка и реализация показала возможность целенаправленно и воспроизводимо получать на подложке устойчивые к измерениям образцы необходимого качества с

молекулярными наноструктурами различной размерности: как 0D (одиночные молекулы), так и регулярные 1D (цепочки) и 2D ансамбли. Этот подход обеспечил также создание с помощью СТМ исследовательских прототипов наноэлектронных элементов, как на основе одиночных молекул, так и на основе мультимолекулярных 1- и 2-мерных систем молекул. При этом было обнаружено, что в 2-мерных системах молекул такого типа при определенных условиях происходит их самоорганизация с образованием квази-кристаллических планарных наноструктур с выделенными кристаллографическими осями.

Во втором подходе формирование на образце перспективных для одноэлектроники наноструктур проводится в ходе его изготовления путем синтеза наночастиц с необходимыми свойствами и характеристиками прямо в смешанных ленгмюровских монослоях на границе раздела фаз «вода-воздух» путем проведения в них химических реакций и/или физических воздействий во время приготовления монослоя. Это позволило контролируемо получать за счет обнаруженного эффекта анизотропного роста наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле как отдельные магнитные частицы с заданными размерами (от 3÷5 нм и выше) и формой, так и их цепочки. Построенная теоретическая модель этого процесса показала хорошее согласие рассчитанной формы, размеров наночастиц и скорости их роста с экспериментом, что свидетельствует о ключевой роли межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, лежащих в ее основе и определяющих обнаруженную сильную зависимость формы и размеров наночастиц от ориентации приложенного поля.

Кроме таких магнитных частиц, усовершенствованный вариант этого подхода позволил контролируемо получать также как монослои с отдельными наночастицами благородных металлов (золота и палладия) диаметром $1\div 2$ нм, так и организованные композитные полимерные пленки с 1D и 2D ансамблями таких синтезированных *in situ* наночастиц. Он также позволил получать полимерные пленки с 1D и 2D ансамблями готовых молекул кластеров, встроенных в планарную монослойную мономолекулярную диэлектрическую матрицу. Размеры полученных наночастиц удовлетворяют условиям реализации эффектов одноэлектронного туннелирования при комнатной температуре, что обеспечивает возможность создания надежных и устойчивых одноэлектронных наносистем.

Созданная технологическая база позволила при выполнении второй ключевой задачи работы реализовать способ создания с помощью СТМ одноэлектронных элементов на основе одиночных кластерных молекул и впервые экспериментально показать решающую роль лигандной оболочки молекулы/наночастицы в превращении системы «игла СТМ - кластер - подложка» из однопереходной в двухпереходную и, соответственно, в реализации одноэлектронного режима туннельного транспорта электронов. С помощью этой техники впервые был реализован работающий при комнатной температуре одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы. Экспериментально изученные основные характеристики сформированных транзисторов показали, несмотря на существенное различие строения и электронного спектра исследованных кластерных молекул, реализацию во всех таких наносистемах режима коррелированного туннелирования электронов с рекордно высокими

значениями кулоновской блокады туннелирования (более 500 мВ) и зарядовой энергии (~ 250 мэВ). В этих системах также была получена близкая к 100% модуляция туннельного тока управляющим напряжением и типичная для одноэлектронных систем зарядовая чувствительность не хуже $\sim 10^{-3} e/\Gamma_{\text{ц}}^{1/2}$.

В рамках теоретического исследования электронного транспорта через такие системы был предложен и разработан подход к определению и расчету основного для одноэлектроники параметра – электрической емкости предельно малых, вплоть до одиночных атомов, квантовых объектов и получена формула для расчёта собственной эффективной ёмкости одиночных изолированных нанообъектов атомарного масштаба по значениям их потенциалов ионизации и сродства к электрону. Анализ ее зависимости от размера, формы и топологии показал, что при достаточно большом количестве атомов эта зависимость качественно подобна классическому случаю - ёмкость пропорциональна размеру объекта, причем функциональная зависимость собственной ёмкости таких объектов от числа атомов в них определяется размерностью этих объектов.

С учетом этих результатов предложена и разработана теоретическая модель туннельного транспорта через молекулярные одноэлектронные наноэлементы, учитывающая квантовый дискретный характер энергетического спектра их основы – одиночной квантовой точки (молекулы, малой наночастицы). В ней также впервые были учтены эффекты релаксации электронов в молекуле/квантовой точке. На ее основе проведено компьютерное моделирование характеристик электронного транспорта таких молекулярных одноэлектронных наноэлементов для случаев предельно быстрой и предельно медленной

(по сравнению с темпом туннелирования электронов) энергетической релаксации электронов в молекуле. Предложенная и реализованная при этом эффективная схема расчета канонического распределения электронов в молекуле рекуррентным методом обеспечила его ускорение на несколько порядков по сравнению с прямым перебором комбинаций и позволила реализовать моделирование и исследование ВАХ молекулярных транзисторов с помощью обычных лабораторных вычислительных мощностей.

Сравнение теоретических и экспериментальных ВАХ молекулярных одноэлектронных транзисторов показало их наилучшее согласие именно при медленной релаксации электронов в молекуле. Это позволяет сделать вывод о том, что режим работы изготовленных и исследованных с помощью СТМ молекулярных одноэлектронных транзисторов – это коррелированное туннелирование электронов с их медленной энергетической релаксацией в молекуле. При этом малые кластерные молекулы могут служить надежной основой для создания одноэлектронных наносистем, способных работать при комнатной температуре в качестве элементов действующих принципиально новых устройств нанoeлектроники. Наибольшие прогресс при этом обеспечивает применение созданных молекулярных одноэлектронных транзисторов для построения на их основе сверхчувствительных сенсоров заряда/поля, элементов памяти ЭВМ, фундаментальных стандартов (например, стандарта тока), кубитов, ячеек квантового клеточного автомата.

В ходе работ по решению третьей ключевой проблемы данной работы для обеспечения широкой и эффективной практической

реализации этих перспектив, которая возможна лишь для планарных молекулярных устройств в интегральном исполнении, была разработана методика изготовления планарных электродов молекулярного транзистора на основе контролируемого сужения сформированного электроннолучевой литографией нанопровода с помощью эффекта электромиграции. Эта методика, за счет использования созданного оригинального алгоритма проведения процесса электромиграции, обеспечила получение электродов с необходимым для высокотемпературной одноэлектроники расстоянием между ними $1.5 \div 5$ нм с выходом годных более 90% при высоком сопротивлении утечки ($R > 300$ ГОм). Это означает пригодность таких электродов для создания на их основе молекулярных транзисторов.

Разработанный метод контролируемого встраивания малых ($2 \div 4$ нм) наночастиц золота в изготовленные нанозазоры между металлическими электродами с помощью эффекта диэлектрофореза позволил обеспечить адресность такого встраивания и получить в $3 \div 4$ раза более высокий выход годных образцов, чем традиционный метод высушивания раствора с наночастицами.

Измерения электронного транспорта через такие молекулярные транзисторы показали одноэлектронный вид их диаграмм стабильности при $T = 77$ К, продемонстрировали высокие (более 150 мэВ) значения зарядовой энергии изготовленных одноэлектронных транзисторов. Зарегистрирован осциллирующий (одноэлектронный) вид характеристик управления электронным транспортом через них при температурах $77 \text{ К} \div 220 \text{ К}$, а также показан коррелированный характер

транспорта электронов в этих нанозементах в более широком диапазоне температур 77 К÷300 К.

Проведенные исследования позволили получить следующие основные результаты:

1. Предложен, разработан и впервые реализован способ формирования на твердой подложке смешанных ленгмюровских мономолекулярных слоев с контролируемой поверхностной плотностью жестко фиксированных на подложке неамфифильных молекул, обеспечивающих возможность неразрушающего воспроизводимого исследования в СТМ структурных и электрических характеристик наносистем на основе таких одиночных молекул.
2. Предложен и впервые реализован метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из перспективных для высокотемпературной одноэлектроники одиночных наночастиц золота с диаметром 1÷3 нм путем проведения прямо в монослое химических реакций восстановления металла, обнаружена самоорганизация таких наночастиц в 1-мерные цепочки. Показан коррелированный характер электронного транспорта через двухпереходные туннельные системы на основе таких одиночных наночастиц при комнатной температуре.
3. Предложен и реализован оригинальный метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных 0-мерных, 1-мерных и 2-мерных наноструктур из малых (3÷5 нм) магнитных наночастиц путем проведения прямо в монослое разложения пентакарбонила железа и дикобальтоктакарбонила под действием

- ультрафиолетового излучения с последующей агрегацией продуктов.
4. Обнаружен и теоретически объяснен анизотропный рост формирующихся магнитных наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле, что позволяет контролируемо получать магнитные частицы нужных для формирования наноэлементов размеров и формы.
 5. Обнаружен эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных ленгмюровских пленках с образованием двумерных квазикристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.
 6. Впервые экспериментально продемонстрирована принципиальная для одноэлектроники важность наличия лигандной оболочки у наночастицы или молекулы для реализации одноэлектронного режима туннелирования и корреляция размера кулоновской блокады туннелирования электронов с размером молекулы/ наночастицы, а также возможность целенаправленного изменения структуры и характеристик уже готовой наносистемы непосредственно на подложке.
 7. Впервые создан и исследован прототип молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной (300 К) температуре, в котором с помощью СТМ создана наносистема с зарядовой энергией до 250 мэВ, обеспечившая управление туннельным током одноэлектронного транзистора на основе

- одионочной молекулы и в которой экспериментально продемонстрировано такое управление при комнатной температуре.
8. Предложенная теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных системах с учетом эффектов релаксации электронов в молекуле/квантовой точке позволила впервые доказать медленность релаксации электронов в таких системах по сравнению с темпом туннелирования, в отличие от традиционных одноэлектронных металлических систем, и обеспечить согласие экспериментальных и теоретических данных, полученных для молекулярных транзисторов.
 9. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно и тесно связана с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Получена формула для расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и атомов.
 10. Разработана оригинальная методика воспроизводимого формирования при комнатной температуре ключевого элемента молекулярных одноэлектронных транзисторов - нанозазоров между электродами транзистора с шириной менее 4 нм, сопротивлением утечки более 300 Гом при высоком (90÷95 %) выходе годных образцов. Это в итоге обеспечило достижение

высокой зарядовой энергии и рабочей температуры транзисторов, изготовленных с использованием этой методики.

11. Впервые обнаружена и изучена при комнатной температуре квантовая динамика изменений проводимости квантовых проводов из атомов золота в процессе релаксации механических напряжений в них и, в итоге, разрушения с образованием нанозазоров шириной менее 4 нм.
12. Разработана и реализована методика адресного встраивания одиночных малых ($2\div 4$ нм) наночастиц золота в сформированные нанозазоры между туннельными электродами транзистора, обеспечившая эффективное формирование высокотемпературных молекулярных одноэлектронных транзисторов.
13. Впервые изготовлены и исследованы при температурах $77\div 300$ К планарные одноэлектронные транзисторы с величиной зарядовой энергии до 150 мэВ, в которых коррелированный туннельный транспорт электронов реализуется при температурах до 300 К включительно.

Таким образом, основным итогом данной работы явилось создание молекулярных одноэлектронных транзисторов в планарном исполнении с высокой зарядовой энергией, что позволяет использовать такие элементы при высоких рабочих температурах, вплоть до комнатной, и, следовательно, создавать на их основе применимые в широкой практике принципиально новые нанoeлектронные устройства с уникальными характеристиками и возможностями.

Автор глубоко благодарен К.К. Лихареву и О.В. Снигиреву за внимание к работе и ее поддержку на всех этапах выполнения, полезные обсуждения хода исследований, ценные советы и рекомендации. Автор также сердечно благодарит всех коллег с физического и химического факультетов МГУ и из академических институтов РАН – ИОНХ, ИРЭ, ИПТМ, ИФТТ, ФТИ - и, прежде всего, С.П. Губина, Г.Б. Хомутова, А.С. Трифонова, С.А. Яковенко, В.В. Колесова, В.В. Ханина, А.А. Хорева, В.В. Шорохова, В.А. Крупенина, Д.Е. Преснова, способствовавших синергии при выполнении задач исследования, а также А.С. Степанова, С.А. Дагесяна, И. В. Сапкова, А.Ю. Обыденкова, А.Н. Сергеева-Черенкова, А.С. Зязина, А.Г. Галстяна, А.С. Лысикова, А.А. Зубилова, А.Н. Кутурова и всех студентов-дипломников, участвовавших в работе, за продуктивную совместную работу. Автор также благодарен всему коллективу Физического Факультета МГУ и, особенно, коллективам кафедр колебаний, атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники, физики полупроводников и криоэлектроники, в которых выполнялась эта работа, за поддержку и помощь на всех стадиях ее выполнения. Автор также чрезвычайно благодарен своей семье за понимание, непрерывную поддержку и помощь.

Список литературы

Список основных публикаций автора по теме диссертации

Статьи в WoS, Scopus, RSCI

А. Статьи в журналах WoS, Scopus, RSCI

1. А.А.Зубилов, С.П.Губин, Е.С.Солдатов и др., Одноэлектронное туннелирование через кластерную молекулу при комнатной температуре. // Письма в ЖТФ, т.20, №5, с.41-45, (1994).
A.A.Zubilov, S.P.Gubin, A.N.Korotkov, A.G.Nikolaev, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, G.B.Khomutov, S.A.Yakovenko. // Single-electron tunneling through cluster molecule at room temperature. // Rus. Tech. Phys. Lett. **20**, 195 (1994), ИФ: 0,942.
2. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, et al., Fabrication and properties of carboran clusters containing stearic acid LB films and possible applications for single electronics. // Thin Solid Films, v. 284-285, p. 873-877, (1996), IF: 2,03; SJR: 0,51.
3. Губин С.П., Солдатов Е.С., Трифонов А.С., Ханин В.В.,
Наноразмерные кластерные материалы I.Одиночные кластеры на поверхности графита. // Неорганические материалы, том 32, № 10, с. 1265-1271, (1996).
S.P.Gubin, E.S.Soldatov, A.S.Trifonov, V.V.Khanin, Nanocluster Materials: I. Isolated Clusters on Graphite Surface. // Inorganic materials, Vol. 47, No. 9, (2011), ИФ – 1,114, SJR: 0,33.
4. С.А.Яковенко, С.П.Губин, Е.С.Солдатов, и др., Наноразмерные кластерные материалы. II.Ленгмюровские пленки стеариновой кислоты с кластерами. // Неорганические материалы, т. 32, № 10, с 1272-1277, (1996).

- Yakovenko S.A., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Nanocluster materials: II. Clusters in a Langmuir monolayer on graphite surface. // *Inorganic Materials (Russian Federation)*, v. 32, № 10, p. 1118-1122, (1996), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
5. Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, А.С.Трифонов и др., Одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы при комнатной температуре. // *Письма в ЖЭТФ*, т. 64, в. 7, с. 510-514, (1996).
E.S.Soldatov, V.V.Khanin, A.S.Trifonov, S.P.Gubin, S.A.Yakovenko, G.B.Khomutov, D.E.Presnov, V.V.Kolesov, Single-electron transistor based on a single cluster molecule at room temperature. // *JETP Lett.* **64**, No. 7, 556-560 (1996), IF: 1,4.
 6. Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, С.П.Губин и др., «Кластерные туннельные структуры и коррелированное туннелирование электронов в них», *Успехи физических наук*, т.166, №8, 903, (1996).
Soldatov E.S., Khanin V.V., Gubin S.P. et al., Cluster tunnel structures and correlated electron tunneling in them. // *Physics Uspekhi, Russian Academy of Sciences (Russian Federation)*, v. 39, № 8, 844 (1996), IF: 1,182.
 7. S.P.Gubin, .S.Soldatov, A.S.Trifonov, V.V.Khanin, Change in the conductivity of single naked metallic clusters by ligation. // *Mendeleev Communications*, 1, p. 30-32, (1997), IF: 1,7, SJR: 0,4.
 8. Губин С.П., Солдатов Е.С., Колесов В.В., Трифонов А.С., Юдин С.Г., Наноразмерные кластерные материалы. III. Кластеры на поверхности ленгмюровского монослоя. // *Неорганические материалы*, т. 33, № 10, 1216-1224 (1997).

- S.P.Gubin, E.S.Soldatov, S.G.Yudin и др., Nanocluster Materials: III. Clusters on the Surface of a Langmuir Monolayer. // Inorg. Mat. **33**, № 10, 1029-35 (1997), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
9. Ю.В.Гуляев, С.П.Губин, Е.С.Солдатов и др., Туннельные наноструктуры на основе органометаллических кластерных молекул. // Радиотехника и электроника, т.42, № 11, с.1396-1402, (1997), ИФ – 1,003.
- Gulayev Yu.V., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Tunneling nanostructures based on organometallic cluster molecules. // Journal of Communication Technology and Electronics, Vol. 42, No. 11, 1303, (1997), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
- 10.Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, А.С.Трифонов и др., Молекулярный одноэлектронный транзистор, работающий при комнатной температуре. // Успехи физических наук, т.168, №2, 217, (1998).
- Soldatov E.S., Khanin V.V., Trifonov A.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., Presnov D.E., Iakovenko S.A., Khomutov G.B., Korotkov A.N., Room temperature molecular single-electron transistor. // Physics Uspekhi, Russian Academy of Sciences (Russian Federation), v. 41, № 2, 202-204 DOI, IF: 1,182.
- 11.Е.С.Солдатов, А.С.Трифонов, С.П.Губин, Г.Б.Хомутов, Исследование одноэлектронного туннелирования через одиночную молекулу с помощью СТМ. // Поверхность, № 2, 84-86, (1998).
- Soldatov E.S., Trifonov A.S., Gubin S.P., Khomutov G.B., Investigation of single-electron tunneling through separated molecules by STM. // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, v. 14, № 2, 253-256 (1998), SJR: 0,108.

12. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Langmuir-Blodgett films in the development of high temperature single-electron tunneling devices. // *Thin Solid Films*, 327-329, p. 550-553, (1998), IF: 2,03; SJR: 0,51.
13. Giersig, S.A. Yakovenko, E.S. Soldatov, et al., One- and Two-Dimensional Arrays of Magnetic Nanoparticles by Langmuir-Blodgett Technique. // *Adv. Mater.*, 11, No. 5, p. 388-392 (1999) DOI, IF: 27, 398.
14. S.A. Yakovenko, E.S. Soldatov, V.V. Khanin, et al., Synthesis of nanoparticles in Langmuir monolayer // *Material Science and Engineering*, C 8-9, p. 309-318 (1999) DOI, SJR: 1,15.
15. A.A. Zubilov, E.S. Soldatov, N.G. Mevkh, V.V. Khanin, Одноэлектронное туннелирование в двухпереходной туннельной системе на основе одиночной молекулы ферритина. // *Радиотехника и электроника*, т. 45, № 11, 1373-76, (2000).
A.A. Zubilov, E.S. Soldatov, N.G. Mevkh, V.V. Khanin, Single-electron tunneling in a double-tunnel-junction system based on a single ferritin molecule. // *Journal of Communication Technology and Electronics*, Vol. 45, № 11, 1241, (2000), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
16. С.П. Губин, Г.Б. Хомутов, Е.С. Солдатов, и др., Монослои и пленки Ленгмюра-Блоджет, содержащие кластерные молекулы. // *Биологические мембраны*, т. 18, 328-336 (2001).
Gubin S.P., Khomutov G.B., Soldatov E.S., et al., Langmuir-Blodgett films containing cluster molecules. // *Biologicheskie Membrany (Russian Federation)*, v.18, № 4, 328-336 (2001), IF: 0,134.

17. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, Gubin S.P., E.S. Soldatov, et al., STM study of morphology and electron transport features in cytochrome C and nanocluster molecule monolayers. // *Bioelectrochemistry*, v. 55, p. 177-181 (2002) DOI, IF: 4,722.
18. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields. // *Colloids and Surfaces* 198-200, p. 593-604 (2002), IF: 3,99.
19. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, V.V. Khanin, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov, STM investigation of electron transport features in cytochrome C Langmuir-Blodgett films. // *Colloids and Surfaces A* 198-200, 745-752 (2002), IF: 3,99.
20. Shorokhov V.V., Johansson P., Soldatov E.S., Simulation of characteristics of a molecular single-electron tunneling transistor with a discrete energy spectrum of the central electrode. // *J. Appl. Phys.* 91, 3049 (2002), IF: 2,286, SJR: 0,73.
21. Gubin S.P., Gulayev Yu.V., Soldatov E.S., et al., Molecular clusters as building blocks for nanoelectronics: the first demonstration of cluster SET transistor at room temperature. // *Nanotechnology*, V.13, pp. 185-194, 2002 DOI, IF: 3,551; SJR: 1,03.
22. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., The design, fabrication and characterization of controlled-morphology nanomaterials and functional planar molecular nanocluster-based nanostructures. // *Surface Science*, v. 532-535, p. 287 (2003), IF: 1,466, SJR: 0,61.
23. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Interfacial nanofabrication strategies in development of new functional

- nanomaterials and planar supramolecular nanostructures for nanoelectronics and nanotechnology. // *Microelectronic Engineering*, 69, p. 373 (2003) DOI, IF: 2,305, SJR: 0,59.
24. Soldatov E.S., Gubin S.P., Kolesov V.V, et al., Molecular cluster based nanoelectronics. // *Microelectronic Engineering* 69, 536 (2003), IF: 2,305, SJR: 0,59.
25. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Organized planar nanostructures from ligand-stabilized nanoclusters: a route to molecular nanoelectronic devices. // *Applied Surface Science*, V. 226, Iss. 1-3, 149-154, (2004), IF: 6,182, SJR: 1,23.
26. Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Snigirev O.V., Theoretical study of characteristics of a molecular single-electron transistor. // *Thin Solid Films*, v. 464-465, 445-451 (2004), IF: 2,03; SJR: 0,51.
27. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Trifonov A.S., et al., Monomolecular polymeric films with incorporated Au₁₀₁ clusters. // *Microelectronic Engineering*, v. 81, p. 400-404 (2005), IF: 2,305, SJR: 0,59.
28. Солдатов Е.С., Овченков Е.А., Получение нанозазоров в пленках электрохимически осажденных металлов методом релаксации напряжений. // *ЖТФ*, т. 7, в.12, с.74-78, (2008).
Soldatov E.S., Ovchenkov E.A., Formation of nanogaps in electrochemically deposited films of metals by the stress relaxation method. // *Technical Physics (Russian Federation)*, v.53, № 12, 1606-1608 (2008) ИФ: 1,018.
29. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Implementation of molecular transistor electrodes by electromigration. // *J. Supercond. and Nov. Magn.*, v. 24, 1087-1093, (2011) DOI, IF: 1,244, JCR: 0.930.

30. В.В.Шорохов, Е.С. Солдатов, С.П.Губин, Собственная емкость наноразмерных объектов. // Радиотехника и электроника, т. 56, № 3, с. 352–369 (2011).
Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Gubin S.P., Self-capacitance of nanosized objects. // Journal of Communication technology and Electronics, 56(3), 326-341 (2011), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
31. А.Н. Кутуров, Е.С. Солдатов, Л.А. Полякова и др., Наночастицы Au на атомарно-гладкой поверхности пленок золота. // Неорганические материалы, т. 47, № 9, 1047-1051 (2011), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
A. N. Kuturov, E. S. Soldatov, L. A. Polyakova, et al., Au Nanoparticles on Atomically Smooth Gold Film Surfaces. // Inorganic materials **32**, № 10, 1111-1117, (1996), ИФ – 1,114, SJR: 0,33.
32. Я.С. Герасимов, В.В.Шорохов, Е.С. Солдатов и др., Расчет взаимной емкости нанообъектов. // Радиотехника и электроника, т. 56, № 12, 1483–1489 (2011), ИФ: 1,003.
Y.S. Gerasimov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, et al., Calculation of the mutual capacity of nanoobjects. // Journal of Communication Technology and Electronics, Vol. 56, № 12, 1483, (2011), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
33. Герасимов Я.С., Шорохов В.В., Солдатов Е.С. и др., Исследование связи энергетических спектров молекул с транспортными характеристиками одноэлектронных транзисторов на их основе, // Журнал радиоэлектроники: электронный журнал, № 2, 2013, URL: <http://jre.cplire.ru/jre/feb13/3/text.pdf>, ИФ: 0,085.

34. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Snigirev O., Properties of Extremely Narrow Gaps Between Electrodes of a Molecular Transistor. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 28, p. 787—790, (2015), DOI, IF: 1,244. JCR: 0.930.
35. Khomutov G.B., Yakovenko S.A., Soldatov E.S., et al., Interaction of copper ions with stearic acid Langmuir monolayers and formation of cluster structures in monolayers and Langmuir-Blodgett films. // Membr. and Cell Biol., v. 10, p. 665, (1997), SJR: 0,2.
36. И.В. Сапков, В.В. Колесов, Е.С. Солдатов, Использование фокусированного ионного пучка при создании молекулярного одноэлектронного транзистора. // ВМУ, серия 3 “Физика, астрономия”, № 4, 26-29, 2009.
Sapkov I.V., Kolesov V.V., Soldatov E.S., Using a focused ion beam for the creation of a molecular single-electron transistor. // Moscow University Physics Bulletin, v. 64, № 4, 384-388 (2009) DOI, IF: 0,538.
37. Gubin S.P., Kislov V.V., Kolesov V.V., Soldatov E.S., Trifonov A.S., The molecular cluster-materials for nanoelectronics. // Nanostructured Materials, v. 12, № 5-8, 1131-1134 (1999) DOI, SJR: 1,012.

Б. Статьи в сборниках WoS, Scopus, RSCI

1. Suyatin D.B., Soldatov E.S., Maximov I.A., et al., Metal nanoelectrodes for molecular transistor and investigation of electron transport in molecular systems. // Proc. of SPIE., Vol. 5023, p. 327-329 (2002), SJR: 0,22.

2. Kuturov A.N., Stepanov A.S., Soldatov E.S., Creation of nanometer gaps between thin-film metal electrodes by the method of electromigration. // Proc. SPIE., V. 7025, P. 70250Q: 1-10, 2008, SJR: 0,22.
3. Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Elenskiy V.G., The method for the determination of electrical self-capacitance of atomic and molecular scale objects. // Proc. SPIE., V. 7025, P. 70250N: 1-8, 2008, SJR: 0,22.
4. A.N. Kuturov, E.S. Soldatov, L.A. Polyakova, S.P. Gubin, Formation of the atomically smooth surface of gold film and the binding of gold nanoparticles on it by the self-assembly method. // Proc. SPIE, Vol. 7521, p. 752113: 1–9, (2010), SJR: 0,22.
5. Y.S. Gerasimov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Calculation of the characteristics of electron transport through molecular clusters. // Proc. SPIE, Vol. 7521, p. 75210U:1–11, (2010), SJR: 0,22.
6. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Formation of molecular transistor electrodes by electromigration. // Proc. SPIE, Vol. 7521, p. 752112: 1-8, (2010); SJR: 0,22.
7. V.A. Malinin, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, Determination of electronic properties of molecular objects on the basis of nanodevices transport characteristics. // Proc. of SPIE, Vol. 7521, p. 75210V: 1 – 10, (2010), SJR: 0,22.
8. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Fabrication of integrated electrodes of molecular transistor by lithographic techniques and electromigration. // Proc. SPIE, Vol. 8700, 8700C: 1-5 (2013), DOI, SJR: 0,22.

9. Gerasimov Y.S., V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Gold nanoparticle single-electron transistor simulation. // Proc. SPIE, v. 8700, p. 870015: 1-13 (2013), doi: 10.1117/12.2017078, SJR: 0,22.
10. Sapkov I., Soldatov E., Narrowing of nanogap for purpose of molecular single-electronics. // Proc. of SPIE, Vol.8700, p. 87000O-1—87000O-6, 2013, SJR: 0,22.
11. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Zharik G., High temperature single-electron transistor based on a gold nanoparticle. // Proc. of SPIE, Vol. 9440, 94400P: 1-6. (2014), DOI, SJR: 0,22.
12. Khomutov G.B., Gainutdinov R.V., Soldatov E.S., et al., Planar synthesis of anisotropic nanoparticles. // Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 635, p. 4.20, (2001), SJR: 0,11.

В. Публикации в прочих журналах, трудах конференций и сборниках

1. Gubin S., Khomutov G., Soldatov E., et al., Correlated electron tunneling in the single-molecule nanosystems. // Phys. Low-Dim. Struct., т. 1/2, 113-118 (2002).
2. Губин С.П., Хомутов Г.Б., Солдатов Е.С., и др., Современные тенденции в развитии элементов вычислительных устройств post-CMOS эры. // Нанотехнологии: разработка, применение, т. 1, 43-55 (2009).
3. Galstyan A., Dagesyan S., Soldatov E., Creating the single-electron transistor by electromigration and electrotrapping. // Proc. of 26-th Int. Conf. “Microwave & Telecommunication Technology” (Crimico’2016), Sevastopol, Russia, 1520-1526, (2016).

4. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, G.B.Khomutov, Fabrication and properties of carboran clusters containing stearic LB films and possible applications for single electronics. // Abstr. book of 7 Int. Conf. on Organized Molecular Films (LB-7), Numana (Ancona), Italy, 138 (1995).
5. E.S.Soldatov, V.V.Khanin, A.S.Trifonov, et al., Room temperature molecular single-electron tunneling transistor. // Abstracts of 3 European Conf. on Molecular Electronics (ECME 96), Leuven (Belgium), p.98 (1996).
6. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, et al., Multicomponent Langmuir-Blodgett films in single electron electronics and nanotechnology. // Abstracts of 3 European Conf. on Molecular Electronics (ECME 96), Leuven (Belgium), p. 175 (1996).
7. E.S.Soldatov, G.B.Khomutov, A.S.Trifonov, Room temperature single-electron tunneling in multicomponent LB films. // Abstracts of 6 Europ. Conf. on Organized Films (ECOF 6), Sheffield (UK), p. 79. (1996).
8. Soldatov E.S., Trifonov A.S., Gubin S.P., et al., Single-electron molecular transistor on the base of various types of cluster molecules. // Abstracts of 7-th Int. Symp. "Nanostructures:physics and technology", St. Petersburg, Russia, p. 467 (1999).
9. Солдатов Е., Шорохов В., Обыденов А., Хомутов Г., Численный расчет анизотропного роста наночастиц при фоторазложении пентакарбонила железа. // Тезисы Всероссийского семинара «Наночастицы и нанохимия, Черногоровка, Россия, с. 73 (2000).
- 10.Хомутов Г.Б, Быков И.В., Солдатов Е.С., и др., Планарный синтез анизотропных наночастиц на поверхности жидкой фазы. // Труды

- 3-й Международной конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», Санкт-Петербург, Россия, 56-58 (2001).
11. Khomutov G.B., Gainutdinov R.V., Soldatov E.S., et al., Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields. // Abstracts of 9-th Int. Conf. on Organized Molecular Films, Potsdam, Germany, V. 1, p. 199 (2000).
12. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, E.S. Soldatov, et al., STM study of morphology and electron transport features in cytochrome C and nanocluster molecule monolayers. // Abstracts of XVI Int. Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, Bratislava, Slovakia, p. 18 (2001).
13. Soldatov E.S., Suyatin D.B., Gubin S.P., et al., Metal nanoelectrodes for molecular transistor and investigation of electron transport in molecular systems. // Abstracts of 10 Int. Symp. "Nanostructures: physics and technology", St. Petersburg, Russia, p. 368 (2002).
14. Soldatov E.S., Maximov I.A., Montelius L., et al., Investigation of electron transport in planar molecular systems. // Abstr. of 7-th Int. Conf. on nano-scale science and technology, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, p. 746 (2002).
15. Gubin S.P., Gulayev Yu.V., Soldatov E.S., et al., Molecular nanoclusters electronics: devices and technology. // Abstr. of 7-th Int. Conf. on nanometer-scale science and technology, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, p. 683 (2002).

16. Khomutov G.B., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Controlled transformations of morphology of interfacially grown magnetic nanoparticles. // Abstr. of 8-th European Conf. on Organized Films, Otranto (Lecce), Italy, p. O.29 (2001).
17. Soldatov E.S., Gubin S.P., Kolesov V.V, et al., Molecular cluster based nanoelectronics. // Abstr. of “Nano and Giga Challenges in Microelectronics” (NGCM), Moscow, Russia, p. 238 (2002).
18. Soldatov E.S., Shorokhov V.V., Calculation of characteristics of molecular single-electron transistor. // Proc. of 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan, B5-3 (2003).
19. Soldatov E.S., Gubin S.P., Khomutov G.B., et al., Single-Electron Tunneling in Planar Molecular Nanosystems. // Proc. of 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan, B5-1 (2003).
20. Stepanov A.S., Soldatov E.S., Snigirev O.V., Implementation of molecular transistor electrodes by electromigration. // Abstracts of Int. Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2010), Antalia, Turkey, 764 (2010).
21. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Snigirev O., Properties of extremely narrow gaps between electrodes of molecular transistor. // Abstr. of 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalia, Turkey, 908 (2014).
22. V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev., Theoretical study of the characteristics of molecular single-electron transistor. // Abstr. of 7th Int. Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures, Nara, Japan, p. 56 (2003).

- 23.E.S. Soldatov, V.V. Kislov, M. Artemyev, et al., Fabrication and characterization of planar molecular polymeric nanostructures containing nanoclusters Au₁₀₁. // Abstr. of 8 Int. Conf. on Nano-Scale Science and Technology (Nano-8), Venice, Italy, p. 82 (2004).
- 24.E.S. Soldatov, G.B. Khomutov, S.P. Gubin, Study of molecular polymeric nanostructures based on nanoclusters Au₁₀₁. // Abstr. of 2 Int. Conf. “Nano and Giga Challenges in Microelectronics”, Krakow (Poland), p. 74 (2004).
- 25.V.V. Kislov, Yu. V. Gulyaev, E.S. Soldatov, et al., Molecular nanocluster electronics: technology and devices. // Abstract book of 8-th Int. Conf. “Nano-8”, June 28- July 2, Venice (Italy), p.94 (2004).
- 26.Kolesov V.V., Krupenin S.V., Soldatov E.S., Reshetilov A.N., Biosensor on the Basis of Planar Nanostructure with Built-In Enzymatic Molecular Complexes. // International Journal of Materials, Mechanics, and Manufacturing, vol. 1, No. 2, 117-120, (2013).
- 27.Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С., и др., Нанофазные материалы в электронике – вещества, технология, устройства. // Нелинейный мир, Т. 3, 10-26, (2005), ИФ: 0,152.

II. Патенты

1. Gubin S.P., Kolesov V.V., Soldatov E.S., et al., “Tunneling device and method of producing a tunneling device”, US Patent 6,057,556, May 2, 2000.
2. Солдатов Е.С., Шорохов В.В., «Способ определения электрической емкости уединенной наночастицы», Патент РФ № 2321011, 27 марта 2008 г.

3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Крупенин В.А., Солдатов Е.С., Колесов В.В., Кашин В.В., «Туннельное устройство», Патент РФ № 2367059 от 10 сентября 2009.
4. Губин С.П., Кислов В.В., Солдатов Е.С. и др. «Способ получения тонкопленочного нанокompозитного покрытия на твердотельной подложке», Патент РФ № 232643 от 20 мая 2008 г.
5. Губин С.П., Обыденов А.Ю., Солдатов Е.С. и др., «Способ управления формой синтезируемых частиц и получения материалов и устройств, содержащих ориентированные анизотропные частицы и наноструктуры», Патент на изобретение RUS 2160697 от 11 сентября 1998 г.
6. Губин С.П., Обыденов А.Ю., Солдатов Е.С. и др., «Способ получения тонкопленочного материала», Патент на изобретение RUS 2160748 от 16 февраля 1998 г.
7. Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С. и др., «Туннельный прибор», Патент на изобретение RUS 2105386, 1998 г.
8. Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С. и др., «Способ изготовления туннельного прибора», Патент на изобретение RUS 2106041, 1998 г.

Список цитируемой литературы

Литература к Введению и Главе 1.

[1.1] International Roadmap for Devices and Systems, 2017 Edition, Beyond CMOS.

[1.2] D.V. Averin, K. K. Likharev, «Single electronics: a correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junctions», *Mesoscopic Phenomena in Solids*, vol. 30, p. 173-271, 1991.

- [1.3] K. K. Likharev, “Single-electron devices and their applications”, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 87, p. 606-632, 1999.
- [1.4] O. Turel, J. H. Lee, X. Ma, K. K. Likharev, “Neuromorphic architectures for nanoelectronic circuits”, *Int. J. of Circuit Theory and Appl*, vol. 32, p. 277, 2004.
- [1.5] Губин С.П., Химия кластеров. Москва: “Наука”, 1987. - 260 с.
- [1.6] C.J. Gorter, «A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperatures and small field strengths», *Physica*, v. 17, p. 777, 1951.
- [1.7] C.A. Neugebauer, M.B. Webb, «Electrical conduction mechanism in ultrathin evaporated metal films, *J. Appl. Phys.*, v. 33, 74, 1962.
- [1.8] J. Lambe, R.C. Jaklevich «Charge quantization studies using a tunnel capacitor», *Phys. Rev. Lett.*, v. 20, 1504, 1969.
- [1.9] I. Giaever, H.R. Zeller, «Tunneling zero-bias anomalies, and small superconductors», *Phys. Rev. Lett.*, v. 181, 789, 1969.
- [1.10] И.О. Кулик, Р.И. Шехтер, «Кинетические явления и эффекты дискретности заряда в гранулированных средах», *ЖЭТФ*, т. 41, с. 308, 1975.
- [1.11] K. K. Likharev, A. B. Zorin, “Theory of the Bloch-wave oscillations in small Josephson junctions,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 59, pp. 347–382, 1985.
- [1.12] D.V. Averin, K.K. Likharev ,«Coulomb Blockade of the Single-Electron Tunneling and Coherent Oscillations in Small Tunnel Junctions», *J. Low Temp. Phys.* v. 62, pp. 345-373, 1986.
- [1.13] Д.В. Аверин, К.К. Лихарев, «Когерентные колебания в туннельных переходах малых размеров», *ЖЭТФ*, т. 90, вып. 2, сс. 733-743, 1986.

- [1.14] Д.В. Аверин, “Влияние температуры на одноэлектронные и блоховские колебания в туннельных переходах”, *ФНТ*, т.13, № 4, сс. 364-373, 1987.
- [1.15] D.V. Averin, K.K. Likharev, “New Results in the Theory of SET and Bloch Oscillations in Small Tunnel Junctions”, *IEEE Trans. Magn.*, v. 23, pp. 1138-1341, 1987.
- [1.16] P. Delsing, “One-Dimensional Arrays of Small Tunnel Junctions”, in “*Single charge tunneling*” ed. By H. Grabert, M.H. Devoret, p. 249-274. New York: Plenum Press, 1992. 354 p.
- [1.17] P. Delsing, T. Claeson, K.K. Likharev, L.S. Kuzmin, “Effect of High-Frequency Electrodynamic Environment on the Single-Electron Tunneling in Ultrasmall Junctions”, *Phys. Rev. Lett.*, V. 63. P. 1180, 1989.
- [1.18] K.K. Likharev, “Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions”, *IBM J. Res. Dev.*, V. 32. P. 144, 1988.
- [1.19] T.A. Fulton, G.J. Dolan, «Observation of Single-Electron Charging Effects in Small Tunnel Junctions», *Phys. Rev. Lett.* Vol. 59, p. 109, 1987.
- [1.20] Л.С. Кузьмин, К.К. Лихарев, «Непосредственное экспериментальное наблюдение дискретного одноэлектронного туннелирования», *Письма в ЖЭТФ*, т. 45, № 8, с. 389, 1987.
- [1.21] Single charge tunneling. Coulomb blockage phenomena in nanostructures, ed. By H. Grabert, M.H. Devoret. New York: Plenum Press, 1992. 354 p.
- [1.22] J. Kauppinen, K. Loberg, A. Manninen, et al.,” Coulomb blockade thermometer: Tests and instrumentation”, *Review of scientific instruments*, vol. 69, no. 12, p. 4166-4175, 1998.

- [1.23] J. P. Pekola, O.-P. Saira, V. F. Maisi, et al., "Single-electron current sources: Toward a redefinition of the ampere", *Reviews of Modern Physics*, vol. 85, no. 4, p. 1421, 2013.
- [1.24] A. B. Zorin, F.-J. Ahlers J. Niemeyer, et al., "Background charge noise in metallic single-electron tunneling devices," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 13682–13687, May 1996.
- [1.25] A. N. Korotkov, "Intrinsic noise of the single-electron transistor," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 10381–10392, Apr. 1994.
- [1.26] V. Krupenin, D. Presnov, M. Savvateev, et al., Noise in Al single electron transistors of stacked design", *Journal of applied physics*, vol. 84, no. 6, p. 3212-3215, 1998.
- [1.27] Y. Wei, J. Weis, K. v. Klitzing, K. Eberl, "Edge strips in the quantum hall regime imaged by a single-electron transistor", *Physical review letters*, vol. 81, no. 8, p. 1674, 1998.
- [1.28] 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.
- [1.29] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, «Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy », *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, p. 57, 1982.
- [1.30] P.K. Hansma, J. Tersoff, Scanning Tunneling Microscopy, *J. Appl. Phys.*, v. 61, No. 2, 1987.
- [1.31] G. Binnig, H. Rohrer, «Scanning tunneling microscopy», *Surf. Sci.*, v. 126, p. 236-244, 1983.
- [1.32] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, «7 x 7 Reconstruction on Si (111) Resolved in Real Space », *Phys. Rev. Lett.*, v. 50, p. 120, 1983.

[1.33] R. Wiesendanger, D. Anselmetti, “STM on Layered Materials”, in “*Scanning Tunneling Microscopy I*”, ed. by H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, Springer-Verlag, 1991.

[1.34] В.С. Эдельман, «Сканирующая туннельная микроскопия», *ПТЭ*, т. 5, с. 25, 1989.

Цитированная литература к Главе 2

[2.1] V.C. Manning, W.C. Trogler, “Electronic Structure of Transition Metal Cluster Complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 38, № 2/3, p. 89 – 138, 1981.

[2.2] Trinh - Toan, W.P. Fenhammer, L.F. Dahl “Structure and Bonding of the Tetrameric Cyclopentadienyliron Carbonyl Monocathion $[\text{Fe}_4(\text{H}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_4]^+$ ”, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 94, № 10, p. 3389 – 3397, 1972.

[2.3] G. Pacchioni, N. Rösch, «Electronic structure of nickel carbonyl clusters: chemical bonding and spectroscopy of $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ and $[\text{Ni}_8\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$, studied by LCGTO-LDF», *Inorg. Chem.*, vol. 29, p. 2901, 1990.

[2.4] G.L. Gaines, Insoluble monolayers at liquid - gas interface. New-York: John Willey, 1966. – 400 p.

[2.5] Langmuir-Blodgett films, Ed. by G.G. Roberts, New-York: Plenum Press, 1990. – 425 p.

[2.6] Binks B.P., «Insoluble monolayers of weakly ionizing low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers», *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 34, p. 343-432, 1991.

[2.7] А.И. Яновский, М.Ю. Антипин, Ю.Т. Стручков и др., “Строение бис-(трифторацетато)-1,7-диметил-*m*-карбонил $(\alpha, \alpha'$ -бипиридил)-таллия”, *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, с. 293-298, 1982.

[2.8] D. Porath, O. Millo, "Single electron tunneling and level spectroscopy of isolated C60 molecules", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, pp. 2241-2244, 1997.

[2.9] W.W. Weare, S.M. Reed, M.G. Warner, J.E. Hutchison, «Improved Synthesis of Small ($d_{\text{CORE}} \approx 1.5 \text{ nm}$) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, 12890, 2000.

Цитированная литература к Главе 3

[3.1] С.М. Рытов, Введение в статистическую радиофизику. Москва: “Наука”, 1966. – 404 с.

[3.2] D.Esteve, “Transferring Electrons One by One”, in: “*Single electron tunneling*”, Ed. by H.Grabert and M.H.Devoret, p. 109-137, New York: Plenum Press, 1992.

[3.3] И.Е. Тамм, Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.– 616 с.

[3.4] И. Майер, «Избранные главы квантовой химии: Доказательства теорем и вывод формул», с. 48. М.: Бином, 2006. - 384 с.

[3.5] K. K. Likharev, «Sub-20-nm Electron Devices», in “*Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques, (Part I)*”, H. Morkos (Ed.), p. 239-302. New York: Elsevier, 2003. 1560 p.

[3.6] H. F. Beyer, V. P. Shevelko, «Introduction to physics of highly charged ions». Bristol: The Institute of Physics, 2002. - 362 p.

[3.7] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, «Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, p. 1691-1694, 1982.

[3.8] M. C. Manning, W. C. Trogler, «Electronic structures of transition metal cluster complexes», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 38, p. 89-138, 1981.

[3.9] W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, “Structure and bonding of the tetrameric cyclopentadienyliron carbonyl monocation, $[\text{Fe}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_4]^+$. Stereochemical effect due to oxidation of a completely

bonding tetrahedral metal cluster system”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, p. 3389-3397, 1972.

[3.10] Л. В. Гуревич, Г. В. Караченцев, В. Н. Кондратьев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. – 354 с.

[3.11] Физическая энциклопедия, под ред. А. М. Прохорова. М, Советская энциклопедия, 1988.

[3.12] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, “Electronegativity”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, p. 3547-3551, 1961.

[3.13] A. E. Hanna, M. Tinkham, “Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge”, *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 5919-5922, 1991.

[3.14] M. M. Morrell, R. G. Parr, M. Levy, “Calculation of ionization potentials from density mates and natural functions, and the long-range behavior of natural orbitals and electron density”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, p. 549-554, 1975.

[3.15] R. G. Parr, W. Yang, «Density functional theory of atoms and molecules», Oxford: Oxford university press, 1989. - 333 p.

[3.16] K. M. Kadish, R. S. Ruoff, «Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology». New York: Wiley-Interscience, 2000. – 984 p.

[3.17] Л. Н. Сидоров, «Бакминстерфуллерен, высшие фуллерены, их эндо- и фторпроизводные», *Физика твердого тела*, т. 44, № 3, с. 401-405, 2002.

[3.18] Д. И. Блохинцев, «Основы квантовой механики», М.: Наука, 1976. – 379 с.

- [3.19] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, & K. H. Johnson, «Photoionization spectra and electronic structure of small iron clusters», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, p. 3846-3851, 1984.
- [3.20] L.-S. Wang, X. Lib, H.-F. Zhang, “Probing the electronic structure of iron clusters using photoelectron spectroscopy”, *Chemical Physics*, Elsevier, vol. 262, p. 53-63, 2000.
- [3.21] A. Granovsky, «PC GAMESS version 7.0» — <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [3.22] В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин, Сборник задач по электродинамике, М., Наука, 1970, 500.
- [3.23] www.nanohub.org.
- [3.24] R. G. Pearson, Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids. Вайнхайм: Wiley - VCH Verlag GmbH, 1997. - 198 p.
- [3.25] D. Porath, Y. Levi, M. Tarabiah, & O. Millo, Tunneling spectroscopy of isolated C60 molecules in the presence of charging effects, *Phys. Rev. B*, v. 56, 9829-9833, 1997.
- [3.26] C. W. J. Beenakker, « Theory of coulomb-blocade oscillations in the conductance of a quantum dot», *Phys. Rev. B*, vol. 44, 1646-56, 1991.
- [3.27] D. V. Averin and A. N. Korotkov, « Correlated single-electron tunneling through mesoscopic metal particles: effects of energy quantization», *J. Low Temp. Phys.*, V. 80, №3-4, p. 173-185, 1990.
- [3.28] L. Y. Chen, C. S. Ting, «Coulomb Staircase in I - V Characteristics of the Ultra-Small Double-Barrier Resonant Tunneling Structure», *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 5916, 1991.
- [3.29] T. Tanamoto, M. Ueda, «Interplay between the Coulomb blockade and resonant tunneling studied by the Keldysh Green's-function method», *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 14638-14641, 1998.
- [3.30] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, «Теоретическая физика. Квантовая механика», «Наука», 1974. – 752 с.

[3.31] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2-nd ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1992. - 1235 p.

[3.32] И. А. Квасников, «Теоретическая и статистическая физика. Теория неравновесных систем», М.: Изд-во МГУ, 1987. – 559 с.

Цитированная в Главе 4 литература

[4.1] А.И. Гусев, Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

[4.2] J. He, O. Sankey, M. Lee, et al., «Measuring single molecule conductance with break junctions», *Faraday Discuss.*, V. 131, P. 145-154, 2006.

[4.3] S. J. van der Molen and P. Liljeroth, “Charge transport through molecular switches”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 13, p. 133 001, 2010.

[4.4] C. R. Arroyo, S. Tarkuc, R. Frisenda, “Signatures of quantum interference effects on charge transport through a single benzene ring”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 11, p. 3152-3155, 2013.

[4.5] M. A. Reed, C. Zhou, C. Muller, et al., “Conductance of a molecular junction”, *Science*, vol. 278, no. 5336, p. 252-254, 1997.

[4.6] M. Tsutsui, M. Taniguchi, “Single molecule electronics and devices”, *Sensors*, vol. 12, no. 6, p. 7259-7298, 2012.

[4.7] K R V Subramanian, M S M Saifullah, E. Tapley, et al., “Direct writing of ZrO₂ on a sub-10 nm scale using an electron beam” *Nanotechnology*, Vol. 15, 158–162, 2004.

- [4.8] K. Liu, Ph. Avouris, J. Bucchignano, et al., “Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, 865–867, 2002.
- [4.9] P. Steinmann, J. M. R. Weaver, “Nanometer-scale gaps between metallic electrodes fabricated using a statistical alignment technique” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 063104, 2005.
- [4.10] G. Dolan, “Offset masks for lift-off photoprocessing”, *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 5, p. 337-339, 1977.
- [4.11] Y.-K. Choi, T.-J. King, C. Hu, “A spacer patterning technology for nanoscale CMOS”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 49, no. 3, p. 436-441, 2002.
- [4.12] L. Sun, S. Chin, E. Marx, et al., “Shadow-evaporated nanometre-sized gaps and their use in electrical studies of nanocrystals”, *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, p. 631, 2005.
- [4.13] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, D B Robinson, “Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, p. 2084–6, 1999.
- [4.14] Y.V.Kervennic, et al, “Planar nanocontacts with atomically controlled separation”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 18, p. 3782-3784, 2003.
- [4.15] J. Van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineyro, et al., «Adjustable nanofabricated atomic size contacts», *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, no. 1, p. 108-111, 1996.
- [4.16] C. Muller, J. Van Ruitenbeek, L. De Jongh, “Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction”, *Physica C: Superconductivity*, vol. 191, no. 3-4, p. 485-504, 1992.

- [4.17] H. Park, A. K. Lim, A. P. Alivisatos et al., “Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration”, *Applied Physics Letters*, v. 75, № 2, p.301—303, 1999; <http://dx.doi.org/10.1063/1.124354>.
- [4.18] D.R.Strachan et al, “Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 043109, 2005.
- [4.19] K. O’Neill, E. A. Osorio, H. S. J. van der Zant, “Self Breaking in Planar Few-atom Au Constrictions for nm-Spaced Electrodes” *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 133109, 2007.
- [4.20] M. D. Fischbein, M. Drandic, “Sub-10 nm Device Fabrication in a Transmission Electron Microscope”, *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 5, p. 1329-1337, 2007.
- [4.21] T Blom, K Welch, M Strømme, E Coronel, K Leifer, “Fabrication and characterization of highly reproducible, high resistance nanogaps made by focused ion beam milling”, *Nanotechnology*, v. 18, p. 285301, 2007.
- [4.22]. S. Boussaad, N. Tao, “Atom-size gaps and contacts between electrodes fabricated with a self-terminated electrochemical method”, *Applied physics letters*, v. 80, No. 13, p. 2398—2400, 2002.
- [4.23] A. Umeno, K. Hirakawa, “Fabrication of atomic-scale gold junctions by electrochemical plating using a common medical liquid”, *Applied Physics Letters*, v. 86, No. 14, 143 103, 2005.
- [4.24] Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, et al, “Simultaneous fabrication of nanogap gold electrodes by electroless gold plating using a common medical liquid”, *Applied Physics Letters*, v. 91, No. 20, p. 203 107, 2007.
- [4.25]. J. Xiang, B. Liu, S.-T.Wu, et al., “A Controllable Electrochemical Fabrication of Metallic Electrodes with a Nanometer/Angstrom-Sized Gap

Using an Electric Double Layer as Feedback”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, No. 8, p. 1265—1268, 2005.

[4.26] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина, *Электрохимия*, Москва, «Химия», 2001, 623 с.

[4.27] P. Steinmann, J. Weaver, “Fabrication of sub-5 nm gaps between metallic electrodes using conventional lithographic techniques”, *J. of Vac. Sci. & Technol. B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 22, No. 6, p. 3178—3181, 2004.

[4.28] C.J. Muller, B.J. Vleemingyk, M.A. Reedy, et al. " Atomic probes: a search for conduction through a single molecule", *Nanotechnology*, vol. 7, p. 409, 1996.

[4.29] A. A. Tseng, “Recent developments in micromilling using focused ion beam technology”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 14, № 4, P. 15, 2004.

[4.30] S. Boden, Z. Moktadir, D. Bagnall, et al., “Focused helium ion beam milling and deposition”, *Microelectronic Engineering*, v. 88, No. 8, p. 2452—2455, 2011.

[4.31] I. A. Blech, H. Sello, “The failure of thin aluminum current-carrying strips on oxidized silicon”, *Physics of Failure in Electronics. Fifth Annual Symposium on the IEEE*, p. 496—505, 1966.

[4.32] F. M. d’Heurle, “Electromigration and failure in electronics: An introduction”, *Proceedings of the IEEE*, v. 59, No. 10, p. 1409—1418, 1971.

[4.33] P. S. Ho, "Analysis of grain-boundary electromigration", *J. Appl. Phys.*, vol.49, p. 2735, 1978.

[4.34] R. E. Hummel, H. B Huntington, "Electro- and Thermo-transport in Metals & Alloys: Symposium ", Niagara Falls, N.Y., 1976.

[4.35] P.S. Ho., T. Kwok, "Electromigration in metals", *Rep. Prog. Phys.*, vol.52, p. 301, 1989.

[4.36] I. Blech, "Electromigration in Thin Aluminum Films on Titanium Nitride", *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, pp. 1203-1208, 1976.

[4.37] T. Kwok, P.S. Ho, S. Yipet, et al., "Evidence for Vacancy Mechanism in Grain Boundary Diffusion in bcc Iron: A Molecular-Dynamics Study", *Phys. Rev. Lett.*, vol.47, p.1148, 1981.

[4.38] T. Kwok, P.S. Ho, " Computer simulation of vacancy migration in a fcc tilt boundary", *Surface Science*, vol.144, iss.1, p.44, 1984.

[4.39] H. B. Huntington, A. Kalukin, P. P. Meng, et al., "A computer simulation of stripe deterioration through electromigration", *J. Appl. Phys.*, vol.70, p.1359, 1991.

[4.40]. У. Моро, "Микролитография: Принципы, методы, материалы" в 2 ч. М.: Мир, 1990. 1240 с.

[4.41] A. N. Boto et al., «Quantum interferometric optical lithography: exploiting entanglement to beat the diffraction limit», *Physical Review Letters*, v. 85, № 13, p. 2733, 2000.

[4.42] M. Trouwborst, S. Van Der Molen, B. Van Wees, "The role of Joule heating in the formation of nanogaps by electromigration", *Journal of Applied Physics*, v. 99, No. 11, p. 114 316, 2006.

[4.43] G. Esen, M. Fuhrer, "Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions", *Applied Physics Letters*, v. 87, No. 26, p. 263 101, 2005.

- [4.44] H. B. Heersche, G. Lientschnig, K. O'Neill et. al, "In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 91, № 7, p. 072107, 2007.
- [4.45] R. Landauer, "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction", *IBM Journal of Research and Development*, v. 1, № 3, p. 223—231, 1957.
- [4.46] R. C. Munoz, C. Arenas, G. Kremer, L. Moraga, "Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of the theoretical modelling of electron-surface scattering", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, No. 24, p. L379, 2000.
- [4.47] J. G. Simmons, "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", *Journal of Applied Physics*, v. 34, No. 6, p. 1793—1803, 1963.
- [4.48] J. G. Simmons, "Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film", *Journal of Applied Physics*, v. 34, No. 9, p. 2581—2590, 1963.
- [4.49] Mangin A., Anthore A., Della Rocca M. L., et al. "Reduced work functions in gold electromigrated nanogaps", *Phys. Rev. B*, vol. 80, p.235432, 2009.
- [4.50] R. H. Fowler, L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields", *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society*, v. 119, p. 173—181, 1928.
- [4.51] A. Ennos, "The origin of specimen contamination in the electron microscope", *British Journal of Applied Physics*, v. 4, No. 4, p. 101, 1953.

- [4.52] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap”, *Applied Physics Letters*, v. 40, No. 2, p. 178-180, 1982.
- [4.53] S. Meepagala, F. Real, “Detailed experimental investigation of the barrier height lowering and the tip-sample force gradient during STM operation in air”, *Physical Review B*, v. 49, No. 15, p. 10 761, 1994.
- [4.54] L. Olesen, M. Brandbyge, M. R. Sorensen et. al, “Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy revisited”, *Physical review letters*, v. 76, No. 9, p. 1485, 1996.
- [4.55] O. Y. Kolesnychenko, O. Shklyarevskii, H. Van Kempen, “Giant influence of adsorbed helium on field emission resonance measurements”, *Physical review letters*, v. 83, No. 11, p. 2242, 1999.
- [4.56] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate et. al, «Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity», *Science*, V. 294, P. 571-574, 2001.
- [4.57] F. Chen, X. Li, J. Hihath et. al, «Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules», *J. Am. Chem. Soc*, V. 128, P. 15874-15881, 2006.
- [4.58] W. Sheng, Z. Y. Li, Z. Y. Ning, et. al, «Quantum transport in alkane molecular wires: Effects of binding modes and anchoring groups», *J. Chem. Phys*, V. 131, P. 244712, 2009.
- [4.59] J. Wardell, “Preparation of thiols”, p. 163—269, in “The chemistry of the thiol Group”, S. Patai (Ed.). London: Wiley, 1974. – 1133 p.
- [4.60] H. B. Akkerman, P. W. Blom, D. M. De Leeuw, B. De Boer, “Towards molecular electronics with large-area molecular junctions”, *Nature*, v. 441, No. 7089, p. 69—72, 2006.

- [4.61] Bezryadin A., Dekker C., Schmid G. “Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes”, *Applied Physics Letters*, v. 71, №. 9, p. 1273-1275, 1997.
- [4.62] A. Kuzyk, “Dielectrophoresis at the nanoscale”, *Electrophoresis*, v. 32, No. 17, p. 2307—2313, 2011.
- [4.63] T. Jones, “Electromechanics of particles”, Cambridge: Cambridge Univ Press, 1995. – 265 с.
- [4.64] Базаров И.П. и др., Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989. — 240 с.
- [4.65] V. Krupenin, V. Zalunin, A. Zorin, “The peculiarities of single-electron transport in granular Cr films”, *Microelectronic engineering*, v. 81, No. 2, p. 217—221, 2005.
- [4.66] Y. Gerasimov, V. Shorokhov, O. Snigirev, “Electron Transport Through Thiolized Gold Nanoparticles in Single-Electron Transistor”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, No 3, p. 781—786, 2015.
- [4.67] N. Okabayashi, K. Maeda, T. Muraki et al., “Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles”, *Applied Physics Letters*, v. 100, No. 3, p. 033 101, 2012.
- [4.68] D. L. Klein, R. Roth, A. K. Lim et al., “A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal”, *Nature*, v. 389, No. 6652, p. 699—701, 1997.