

## Молекулярный одноэлектронный транзистор, работающий при комнатной температуре

Е.С. Солдатов, В.В. Ханин, А.С. Трифионов,  
С.П. Губин, В.В. Колесов, Д.Е. Преснов,  
С.А. Яковенко, Г.Б. Хомутов, А.Н. Коротков

В последнее десятилетие эффекты коррелированного одноэлектронного туннелирования [1] вызывают большой интерес. Большая часть экспериментов по изучению структур, полученных с помощью литографии, выполнялась при температуре ниже 1 К. Для повышения рабочей температуры необходимо уменьшить характерный размер структуры  $d$ , чтобы понизить типичное значение емкости  $C$  (для работы при  $T = 300$  К требуется  $C \lesssim 10^{-18}$  Ф, соответствующее  $d \lesssim 3$  нм), и это довольно серьезная проблема. Для того, чтобы получить одноэлектронные эффекты при относительно высоких температурах, было испробовано несколько различных технологий (см., например, недавний обзор [2]). Можно упомянуть, например, эффекты памяти при комнатной температуре [3], одноэлектронный транзистор на основе кремниевых структур, функционирование которого наблюдалось вплоть до 300 К [4], управляемую систему металлических гранул [5], работающую при 77 К, и одноэлектронный транзистор, полученный с помощью процесса наноксидирования и работающий при комнатной температуре [6].

Другая технология, позволяющая легко получать низкие значения емкости, которая фактически и была первой методикой, примененной для исследования одноэлектронного туннелирования при высоких температурах, основана на использовании сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Игла СТМ, малая проводящая частица и подложка представляют собой простейшую одноэлектронную цепь из двух последовательных туннельных переходов. Для достаточно малых металлических частиц одноэлектронное зарядение сохраняется вплоть до комнатной температуры [7, 8], а при туннелировании через единичные молекулы оно может быть выражено еще сильнее [9–12].

Недостатком этой технологии было отсутствие управляющего электрода, с помощью которого можно было бы воздействовать на электронный транспорт. В настоящей работе впервые получен работающий при комнатной температуре молекулярный одноэлектронный транзистор с металлическим затвором, который управляет туннелированием единичных электронов с иглы СТМ на подложку через карборановую кластерную молекулу (см. [13]).

Ленгмюр–Блуджетовские (ЛБ) монослои стеариновой кислоты с внедренными в них металлоорганическими кластерами осаждались на подложку из пиролитического графита (НОРГ) с заранее сформированным управляющим электродом. Этот электрод был изготовлен с помощью стандартной техники электронной литографии и представлял собой систему тонких (50 нм) и узких (400 нм) золотых полосок, отстоящих друг от друга на 400 нм (рис. 1). Все полоски соединены последовательно и отделены от подложки изолирующей прослойкой ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) толщиной 50 нм (рис. 2).

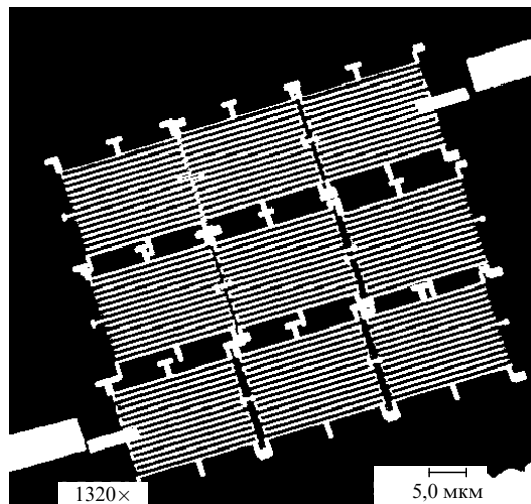


Рис. 1. РЭМ-изображение золотого электрода затвора, сформированного перед осаждением монослоя.

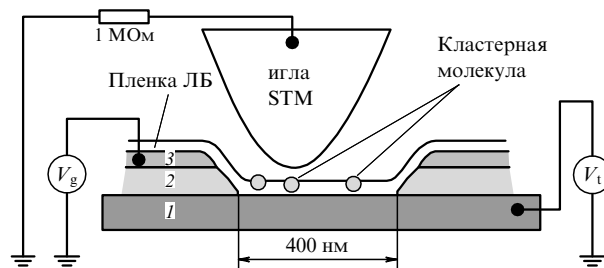


Рис. 2. Схема одноэлектронного транзистора на основе единичной кластерной молекулы. 1 — подложка НОРГ, 2 — изолирующая прослойка ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 3 — золотой электрод затвора.

Осаждение ЛБ слоев проводилось с помощью обычной компьютеризированной тefлоновой кюветы; подробное описание методики содержится в работах [11, 14–16]. Небольшое количество смеси карборановых кластеров  $1,7-(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Tl}(\text{OCOCF}_3)_2$  и стеариновой кислоты, растворенное в тетрагидрофуране (полная молекулярная концентрация — 0,001 М), помещалось на поверхность воды высокой очистки. После полного испарения раствора монослой сжимался со скоростью около  $5 \text{ \AA}^2/\text{мл}/\text{мин}$ . ЛБ монослой перемещался из кюветы на подложку с управляющим электродом методом Шефера [17].

Электронный транспорт через пленку исследовался при комнатной температуре с помощью СТМ "NanoScope" с атомным разрешением. Сначала формировалось изображение пленок при типичных значениях напряжения смещения на игле 0,5 В и туннельном токе 0,5 нА. Изображения были устойчивыми и воспроизводимыми.

Карборановые кластеры были видны как приподнятые объекты овальной формы с продольным размером около 20 Å и поперечным размером примерно в два раза меньше. Среднее расстояние между кластерами составляло около 20 нм. Размер и форма не были абсолютно воспроизводимыми, что может объясняться, например, различной ориентацией кластерных молекул в монослое.

После того, как найдена кластерная молекула, игла СТМ помещалась над кластером и проводилась серия

транспортных измерений с разомкнутым контуром обратной связи СТМ (контур обратной связи использовался между измерениями для восстановления вертикального положения иглы). Фактически измерения проводились в 49-ти близко расположенных точках плоскости, так что исследовались как точки непосредственно над кластером, так и точки в стороне от кластера. Типичная ВАХ постоянного тока для случая туннелирования через кластерную молекулу показана на рис. 3. Она имеет четко выраженную лестничную форму, которая отсутствует в случае, когда игла СТМ находится далеко от кластера. На рисунке 3 видны шесть ступенек, которые с хорошей точностью являются эквидистантными с периодом по напряжению около 130 мВ. На рисунке 3 также показан результат измерений дифференциального кондуктанта с помощью метода синхронного детектирования.

Кривая 1 на рис. 4 изображает зависимость туннельного тока  $I$  от напряжения на затворе  $V_g$  в случае, когда игла СТМ расположена над кластером, находящимся на расстоянии около 100 нм от управляющего электрода. Эта зависимость имеет явно периодический вид с перио-

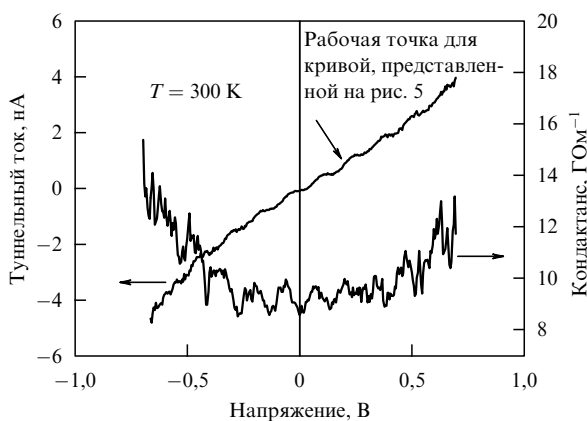


Рис. 3. Типичная ВАХ и дифференциальный кондуктанс (как функция напряжения смещения  $V$ ) молекулярного одноэлектронного транзистора.

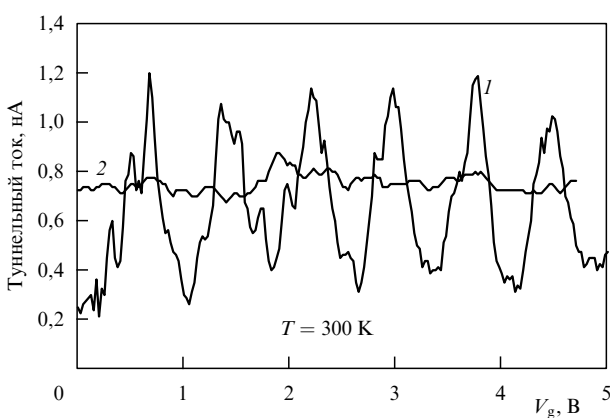


Рис. 4. Кривая 1 — зависимость тока через молекулярный одноэлектронный транзистор от напряжения на затворе (точка смещения при постоянном токе показана стрелкой на рис. 3). Кривая 2 — аналогичная зависимость в случае, когда игла СТМ расположена над стеариновой кислотой (без кластера).

дом около 0,8 В. В противоположность этому, когда игла СТМ расположена над плоским участком поверхности без кластеров, этот эффект на кривых ВАХ не наблюдается (рис. 5, кривая 2). Исходя из предположения, что каждый период осцилляций кривой 1 соответствует одному дополнительному электрону, можно оценить зарядовую чувствительность нашего молекулярного одноэлектронного транзистора как  $10^{-3}e/\sqrt{\text{Гц}}$  (ширина частотной полосы измерительной системы составляет 16 кГц). Авторы предполагают, что основной вклад в полный шум в системе дают механические колебания ( $\sim 150$  пА от максимума до минимума на рис. 4). Амплитуда модуляции контрольной кривой зависит от напряжения смещения при постоянном токе  $V$ . Качественно можно сказать, что амплитуда максимальна для  $V$ , соответствующего точкам между ступеньками ВАХ, в то время как для  $V$  в пределах плато управляющим напряжением затвора практически можно пренебречь.

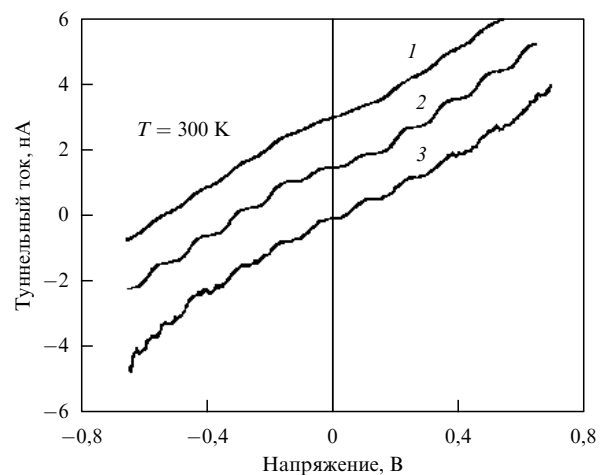


Рис. 5. Кривые ВАХ, вычисленные с помощью "ортодоксальной" теории (кривые 1 и 2) для описания экспериментальных результатов (кривая 3). Для ясности кривые сдвинуты по вертикали.

Экспериментальные результаты качественно согласуются с теорией одноэлектронного транзистора [1], однако некоторые вопросы до сих пор не ясны. На поведении единичного электрона, туннелирующего через молекулярную систему, неизбежно должна сказываться дискретность энергетического спектра [2]. В этом случае электрическая емкость не является хорошо определенной величиной, и кулоновская энергия превращается в энергию ионизации и средства к электрону. Однако в настоящее время в литературе не имеется независимой информации об электронном спектре исследуемой системы. С другой стороны, оказывается, что простая "ортодоксальная" теория [1], в которой энергетический спектр электродов считается непрерывным, достаточно хорошо работает даже для наносистем.

Итак, в первом приближении естественно попытаться объяснить экспериментально наблюдаемую форму ВАХ с помощью "ортодоксальной" теории. В этом случае, считая, что период лестницы  $\Delta V \simeq 130$  мВ (см. рис. 3), можно вычислить емкость перехода с большим сопротивлением  $C = e/\Delta V \simeq 1,2 \times 10^{-18}$  Ф. Это число слишком

велико, чтобы его можно было объяснить как емкость остова карборанового кластера, который имеет диаметр 7 Å. СТМ-изображение кластерной молекулы также существенно больше (около 20 Å). Разумно предположить, что эффективный размер (в смысле электростатической энергии) больше, чем размер остова<sup>1</sup>. Сфера диаметром  $d = 20 \text{ \AA}$  имеет емкость  $C \approx \varepsilon \times 1,1 \times 10^{-19} \text{ Ф}$ . Следовательно, экспериментальную емкость  $1,2 \times 10^{-18} \text{ Ф}$  можно достаточно разумно объяснить, если принять во внимание эффективную диэлектрическую постоянную  $\varepsilon$  (связанную с подложкой, стеариновой кислотой и адсорбатом), а также увеличение емкости при приближении геометрии системы к плоскому конденсатору.

На рисунке 5 показаны кривые ВАХ, вычисленные с помощью "ортодоксальной" теории (кривые 1 и 2) для описания экспериментальных результатов (кривая 3). Видно, что между теорией и экспериментом имеется неплохое качественное согласие, но нет хорошего количественного. Расчеты показывают, что для получения такой четкой кулоновской лестницы температура должна быть по меньшей мере в 1,5 раза ниже, чем она была в экспериментах. Наблюдение в эксперименте почти горизонтальных ступенек можно объяснить только в предположении, что туннельный переход с существенно большим сопротивлением имеет также значительно большую емкость. Хотя такое допущение кажется не совсем естественным, оно обычно привлекается для объяснения почти плоских ступенек в одноэлектронных экспериментах с использованием СТМ.

Горизонтальные ступеньки можно хорошо описать, если предположить существование дискретного энергетического спектра центрального электрода транзистора [18], что вполне естественно для молекулярной системы. Однако в настоящее время необходимая информация об энергетическом спектре нашей системы отсутствует.

Емкость затвора  $C_g$ , вычисленная из периода контрольной кривой (кривая 1 на рис. 5), составляет около  $2 \times 10^{-19} \text{ Ф}$ . Отношение  $C_g/C \approx 0,15$  оказывается неожиданно большим, несмотря на то, что расстояние между кластером и электродом затвора ( $\approx 60 \text{ нм}$ ) много больше, чем типичное расстояние между иглой СТМ и кластерной молекулой. Возможное объяснение этого обстоятельства может быть основано на том, что графитовая подложка — далеко не идеальный проводник, и это существенно уменьшает экранирование напряжения на затворе электродами смещения. Теоретическое описание для амплитуды модуляции контрольной кривой (с использованием значения емкости, вычисленного из рис. 4) дает расхождение по температуре в 1,5 раза, аналогичное расхождению, полученному при теоретическом описании ВАХ. Однако на рис. 5 показан наибольший размах колебаний тока, и типичные контрольные кривые не выходят за пределы, объяснимые в рамках "ортодоксальной" теории.

В заключение следует отметить, что в работе получена управляемая одноэлектронная система на основе

единичной кластерной молекулы. При комнатной температуре получена четкая кулоновская лестница и наблюдается функционирование транзистора. Экспериментальные результаты находятся в хорошем качественном согласии с "ортодоксальной" теорией одноэлектронного транзистора, однако, имеются некоторые количественные расхождения. Очевидно, необходимо дальнейшее изучение этого объекта.

Работа выполнена при частичной поддержке Российской программы перспективных технологий в нанoeлектронике (грант No. 233/78/1-3), Российской программы по физике наноструктур (грант No. 96-1031) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты No. 96-03-33766а, 97-03-32199а).

## Список литературы

1. Averin D V, Likharev K K, in *Mesoscopic Phenomena in Solids* (Eds B L Altshuler, P A Lee, R A Webb) (Amsterdam: Elsevier, 1991) p. 173
2. Korotkov A N, in *Molecular Electronics* (Eds J Jortner, M A Ratner) (Oxford: Blackwell) (to be published)
3. Yano K et al. *IEEE Trans. on Electron. Dev.* **41** 1628 (1994)
4. Takahashi Y et al. *Electron. Lett.* **31** (2) 136 (1995)
5. Chen W, Ahmed H J. *Vac. Sci. Technol. B* **13** 2883 (1995)
6. Matsumoto K et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 34 (1996)
7. Schönberger C, van Houten H, Donkersloot H C *Europhys. Lett.* **20** 249 (1992)
8. Dorogi M et al. *Phys. Rev. B* **52** 9071 (1995)
9. Nejh H *Nature* (London) **353** 640 (1991)
10. Fischer C M et al. *Europhys. Lett.* **28** 129 (1994)
11. Зубилов А А и др. *Письма в ЖТФ* **20** (5) 41 (1994) [*Tech. Phys. Lett.* **20** 195 (1994)]
12. Dubois J G A et al. "Coulomb staircase and quantum size effects in tunneling spectroscopy on ligand stabilized metal clusters", preprint (Изд-во МГУ, 1995)
13. Солдатов Е С и др. *Письма в ЖЭТФ* **64** 510 (1996) [*JETP Lett.* **64** 556 (1996)]
14. Iakovenko S A et al. *Thin Solid Films* **284–285** 873 (1996)
15. Губин С П и др. *Неорганические материалы* **32** (10) 1265 (1996) [*Inorg. Mat.* **32** 1111 (1996)]
16. Яковенко С Д и др. *Неорганические материалы* **32** (10) 1272 (1996) [*Inorg. Mat.* **32** 1118 (1996)]
17. Gaines G L *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces* (New York: Interscience Publ., 1966)
18. Аверин А Д, Коротков А Н *ЖЭТФ* **94** 1661 (1990) [*Sov. Phys. JETP* **70** 937 (1990)]

## Зондирование динамических зарядовых состояний с помощью одноэлектронных туннельных транзисторов

В.А. Крупенин, С.В. Лотхов, Х. Шерер,  
Т. Вайманн, А.Б. Зорин, Ф.-Й. Алерс,  
Й. Нимайер, Х. Вольф

### 1. Введение

В настоящей работе в основном рассматриваются свойства одноэлектронного туннельного транзистора (ОЭТ), используемого в качестве электрометра в сложных ОЭТ-структурах.

ОЭТ-транзистор представляет собой систему из двух сверхмалых туннельных переходов, присоединенных к малому проводящему острову, и снабженную управляющим электродом, который связан с этим островом емкостной связью. При достаточно малой энергии теп-

<sup>1</sup> Следует отметить, что в нашем более раннем исследовании подобных систем [11] (без электрода затвора) не наблюдалась отчетливая кулоновская лестница, однако наблюдалась значительно большая кулоновская блокада ( $\sim 500 \text{ мВ}$ ). Не исключено, что дополнительная технологическая операция изменила химическое окружение кластерных молекул.