

На правах рукописи

Шорохов Владислав Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В
НАНОСТРУКТУРАХ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАСШТАБА

Специальность 01.04.04 - Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2007

Работа выполнена на кафедре атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Солдатов Евгений Сергеевич.

Официальные оппоненты:

- доктор физико-математических наук, профессор Лукичев Владимир Федорович;
- доктор физико-математических наук, доцент Маслова Наталья Сергеевна.

Ведущая организация: Институт радиотехники и электроники РАН.

Защита диссертации состоится "31" мая 2007г. в 14.30 часов на заседании Диссертационного Совета Д.501.001.66 в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, физический факультет МГУ, аудитория 5-19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физфака МГУ.

Автореферат разослан " " апреля 2007 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д.501.001.66

Ершов А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Хорошо известно, что в последнее время наиболее обсуждаемой темой в области электроники (см., например, ITRS [1]) является возможность продвижения технологии создания электронных схем высокой степени интеграции КМОП/CMOS в область суб-20 нм размеров [2]. Анализ показывает, что дальнейшее уменьшение размеров электронных элементов, из которых эти схемы состоят, неизбежно наталкивается на ряд фундаментальных ограничений принципиального характера. Такое положение дел свидетельствует о необходимости разработки альтернативных подходов к формированию электронных устройств с такой плотностью интеграции. Становится ясно, что будущее электроники - использование квантовых эффектов, таких как туннелирование электронов и квантование их энергетического спектра, которые возникают при использовании наноструктур молекулярного масштаба [2]. Использование таких эффектов позволит решить наиболее острые проблемы современной электроники, связанные с приближением размеров элементов электронных схем к фундаментальному пределу, определяемому атомарным строением вещества. Это позволит развивать быстродействие и информационную емкость электронных схем в будущем. В сложившейся ситуации для дальнейшего развития электроники весьма перспективным представляется переход к схемам, построенным на базе одноэлектронных [4] наноструктур молекулярного масштаба [5, А5, А6]. Такие схемы обеспечивают, как признанные преимущества одноэлектронных систем наноэлектроники (возможность построения цифровых систем с принципом кодирования информации одиночными электронами, предельно малое энерговыделение в таких структурах), так и достижение высокой (до 300 К) рабочей температуры, представляющее основную трудность использования одноэлектронных систем в настоящее время.

Настоящая работа посвящена исследованию одноэлектронного транспорта в наноструктурах молекулярного масштаба. Некоторые такие практически интересные устройства и элементы (например, одноэлектронный молекулярный транзистор) возможно создать уже сейчас, используя самые современные технологии и методы. Некоторые структуры находятся в стадии предварительного изучения (например, молекулярная одноэлектронная ячейка памяти). Данная работа направлена на изучение и решение актуальных теоретических задач молекулярной электроники [2], возникающих при создании новых элементов и устройств, на основе которых можно было бы обеспечить построение молекулярных устройств сверх-

высокой степени плотности и быстродействия при низком энергопотреблении, а также на теоретическое изучение и анализ свойств таких элементов.

Несмотря на всю привлекательность идеи использования наноструктур молекулярного масштаба в качестве элементов электронных схем, на этом пути имеется ряд сложностей как практического, так и теоретического характера. Наноструктуры молекулярного масштаба представляют собой одни из самых сложных объектов для теоретического изучения [3], т.к. эта область исследования находится на стыке различных наук, таких как химия, электродинамика, квантовая теория поля, физика поверхности и т.д. Поэтому актуальной задачей является разработка таких методов описания этих объектов, которые, с одной стороны, учитывали бы квантовые свойства объектов, но, с другой стороны, позволяли бы эти объекты описывать, как составные элементы электронных схем. При решении так поставленной задачи важным моментом является возможность использования для наноструктур молекулярного масштаба таких понятий классической электроники, как сопротивление, емкость и индуктивность для использования всей мощи уже разработанной схемотехники. Необходимо знать, какие возможны ограничения на использование таких классических параметров для наноструктур молекулярного масштаба.

Весьма актуальным для практического применения наноструктур молекулярного масштаба в качестве элементов электронных схем является вопрос о том, какое влияние на транспортные характеристики (вольтамперные и характеристики управления) оказывает дискретный энергетический спектр таких элементов. Ответ на такой вопрос позволит более четко определить круг объектов, наиболее подходящих для построения электронных наноустройств, например, с более высокой рабочей температурой. Другим, не менее актуальным вопросом для практического использования, является возможность получения информации об электронном энергетическом спектре молекулярных объектов путем измерения транспортных характеристик электронных устройств, что открывает заманчивые возможности для спектроскопии одной молекулы. Рассмотрение и решение перечисленных вопросов и проблем проведено в настоящей работе.

Объектом исследования является молекулярный одноэлектронный транзистор, в котором между молекулой, играющей роль центрального электрода, и металлическими электродами образованы туннельные переходы рис.1.

Предметом исследования является одноэлектронный туннельный транспорт в мо-

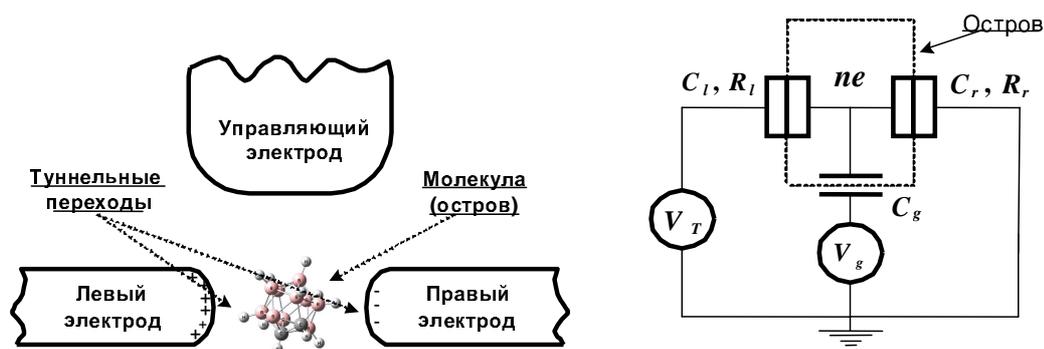


Рис. 1. Схематичное изображение молекулярного одноэлектронного транзистора и его принципиальная электрическая схема.

лекулярном одноэлектронном транзисторе — наноструктурном объекте, который является базовым элементом для создания устройств молекулярной электроники. При этом исследуются предельные случаи энергетической релаксации электронов в молекуле и связанные с этим процессы упругого и неупругого туннелирования электронов.

Цель работы. В связи с вышеизложенным, основной целью диссертационной работы является комплексное исследование транспортных характеристик наноструктур молекулярного масштаба с дискретным энергетическим спектром путем их численного моделирования, а также сравнение расчетных и экспериментальных данных с целью определения конкретных условий транспорта электронов в реальных наноструктурах молекулярного масштаба. В соответствии с основной целью исследования решались следующие задачи:

1. Разработать модель одноэлектронного туннелирования в наноструктурах молекулярного масштаба. Получить основные уравнения, которые позволяли бы описывать туннелирование с учетом релаксационных процессов в молекулярных объектах.
2. Разработать программное обеспечение для проведения как имитационного моделирования методом Монте-Карло, так и численного расчета транспортных характеристик на основе решения основных уравнений.
3. Исследовать особенности электронного транспорта в молекулярном одноэлектронном транзисторе, как при комнатной температуре $T \sim 300\text{K}$, так и при низкой температуре $T \rightarrow 0\text{K}$. Определить значения основных параметров, соответствующих экспериментальной ситуации. Изучить влияние дискретности энергетического спектра

молекул на вид электрических характеристик рассматриваемой системы и значения параметров, характеризующих транспорт электронов.

Научная новизна работы определяется следующими, наиболее важными полученными результатами:

1. Для изучаемой системы впервые получено рекурсивное решение системы кинетических уравнений, которое позволяет вычислять как зарядовую функцию распределения, так и одночастичные функции распределения электронов по энергетическим уровням в молекулярных объектах при условии сильной неравновесности рассматриваемой системы;
2. Впервые реализован метод быстрого рекурсивного расчета канонического распределения Гиббса со специальным правилом суммирования, который позволяет радикально упростить расчет канонического распределения Гиббса для молекулярных объектов в рассматриваемой системе;
3. Впервые проведен расчет вольтамперных характеристик и характеристик управления молекулярного одноэлектронного транзистора методом имитационного моделирования параллельно в режиме медленной и быстрой энергетической релаксации электронов в молекуле; путем сравнения этих характеристик с экспериментом показана сильная неравновесность процесса электронного транспорта в таких системах;
4. Получена формула определения значений собственной эффективной емкости для молекулярных объектов сверхмалого размера вплоть до атомных путем использования значений потенциалов ионизации таких объектов и их сродства к электрону. Показано, что собственная электрическая емкость таких объектов, как и в классическом случае, определяется топологией молекулы, а не ее химическим составом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Предложенная методика рекурсивного решения системы кинетических уравнений для молекулярного одноэлектронного транзистора позволяет более просто, полно и точно, чем ранее используемые методы, описать одноэлектронный транспорт в наноструктурах с дискретным спектром энергий в пределе медленной и быстрой энергетической релаксации электронов.

2. Метод определения собственной эффективной емкости объектов атомно-молекулярного масштаба позволяет рассчитать этот параметр исходя из экспериментально измеряемых характеристик таких объектов и установить его связь с химическими характеристиками таких объектов.
3. В процессе туннельного транспорта электронов в молекулярных наноструктурах дискретность электронного энергетического спектра играет ведущую роль наравне с кулоновским отталкиванием и оказывает сравнимое с ним действие по величине вызываемых скачков (ступенек) туннельного тока на вольтамперных характеристиках.
4. Туннельный транспорт электронов в наноструктурах молекулярного масштаба в реальном эксперименте осуществляется в пределе медленной релаксации электронов в молекуле, т.е. процесс переноса электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе сильно неравновесный.

Достоверность полученных результатов, исследований и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций работы подтверждается согласием полученных расчетных данных с результатами экспериментов и в предельном переходе — с хорошо проверенной теорией ортодоксальной одноэлектроники.

Практическая значимость работы. Предложенная методика описания туннельного транспорта в наноструктурах молекулярного масштаба позволяет численно исследовать одновременно кулоновские эффекты и эффекты, связанные с дискретным энергетическим спектром, что обеспечивает комплексность анализа и закладывает основу для проектирования практических устройств на базе таких структур. Предложенная модель системы при наличии данных об электронном энергетическом спектре молекулы позволяет быстро рассчитывать транспортные характеристики наносистемы, построенной на основе этой молекулы, что обеспечивает правильный прогноз и интерпретацию экспериментов в случаях, когда другие пути невозможны из-за малых размеров и квантовых свойств системы. Низкая требовательность предложенного метода расчета к вычислительным мощностям позволяет существенно расширить доступность расчетов таких молекулярных структур и изучать туннелирование электронов в системах, состоящих из множества молекулярных объектов с дискретным энергетическим спектром, с помощью обычных персональных компьютеров.

Предложенный метод определения значений эффективной собственной емкости молекулярных объектов позволяет определить пригодность таких объектов и важные эксплуатационные характеристики элементов на их основе при создании устройств молекулярной одноэлектроники.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих научных конференциях и школах:

- Ломоносов-98, «Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам», Москва, Россия, 1998;
- Всероссийский Семинар «Наночастицы и нанохимия», Черноголовка, Россия, 2000;
- LB-9, 9-th International Conference on Organised Molecular Films, Потсдам, Германия, 2000;
- 3-я Международная Конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», Санкт-Петербург, Россия, 2001;
- 3rd International Conference on Physics of Low-Dimensional Structures, Черноголовка, Россия, 2001;
- ECOF8, 8-th European Conference on Organized Films, Отранто, Италия, 2001;
- NANO-7/ECOSS-21, Мальмо, Швеция, 2002;
- IPMM'03, The 4th International Conference «Intelligent Processing and Manufacturing of Materials», Сендай, Япония, 2003;
- ACSIN-7, 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Нара, Япония, 2003.

Публикации. Основные результаты проведенных исследований опубликованы в 6-ти печатных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем работы составляет 164 страницы. Она содержит 40 рисунков и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, обсуждаются цель и задачи диссертационной работы. На основании литературных данных приводится краткий обзор работ по созданию нанoeлектронных устройств молекулярного масштаба [2], в которых проявляются эффекты, связанные с дискретными особенностями энергетического спектра молекул и с эффектами кулоновского отталкивания. Описана структура диссертации и приведен список печатных работ, в которых отражено её основное содержание.

Первая глава носит обзорный характер. В этой главе кратко рассмотрено современное состояние исследований в электронике, актуальность и обоснованность перехода в молекулярную электронику. Представлен также обзор экспериментальных работ по созданию нанoeлектронных элементов молекулярного масштаба.

Показано, что при переходе в суб-20 нм диапазон размеров элементов при построении наноустройств неизбежно придется учитывать размерные квантовые и кулоновские эффекты. В обычных электронных устройствах, размеры которых много больше 20 нм, при комнатной температуре можно пренебречь кулоновским отталкиванием электронов и квантованием их энергетического спектра по сравнению с тепловыми флуктуациями и энергетической шириной туннелирования. В устройствах, размеры которых меньше 20 нм пренебрегать этими эффектами уже нельзя. Значение характерной кулоновской энергии для элементов электронных устройств с характерным размером a оценивается по формуле:

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a},$$

где e — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная. Оценку среднего расстояния между энергетическими уровнями элементов электронных устройств можно сделать на основе выражения:

$$\Delta\epsilon = \frac{2\epsilon_F}{3a^3\nu},$$

где ϵ_F — энергия Ферми, ν — концентрация электронов проводимости (например, для золота эта величина составляет $\nu \approx 1.1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^{-3}$). Таким образом, для золотого электрода с характерными размерами $a \approx 10 \text{ нм}$ кулоновская энергия составляет $E_C = 0.14 \text{ эВ}$, среднее расстояние между электронными энергетическими уровнями $\Delta\epsilon \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$, для золотой гранулы размером $a \approx 1 \text{ нм}$ — $E_C = 1.4 \text{ эВ}$, $\Delta\epsilon \approx 0.06 \text{ эВ}$. Величина тепловых флуктуаций при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) составляет $k_B T \approx 0.026 \text{ эВ}$, где k_B

— постоянная Больцмана, T — температура термостата. Очевидно, кулоновские эффекты и эффекты, вызванные квантованием энергии электронов, будут играть определяющую роль при построении наноэлектронных устройств молекулярного масштаба ($a \sim 1 \div 5$ нм).

Далее в этой главе приведены основные сведения об эффекте коррелированного туннелирования электронов в устройствах сверхмалых размеров в приближении непрерывности энергетического спектра контактов (так называемая "ортодоксальная" теория одноэлектронного туннелирования [4]). Рассмотрены условия появления одноэлектронных эффектов:

$$\begin{aligned} e^2/2C &\gg k_B T, \\ R_T &\gg R_Q, \\ R_Q &= h/e^2 \approx 25 \text{ кОм}, \end{aligned}$$

где C — емкость туннельных переходов, R_T — сопротивление туннельных переходов, R_Q — квантовая единица сопротивления, h — постоянная Планка. Из оценки этих условий становится понятно, что при комнатной температуре одноэлектронные эффекты играют определяющую роль в устройствах с туннельными контактами с предельно малой емкостью $C \sim 10^{-19}$ Ф.

Все процессы, протекающие в туннельных контактах сверхмалых размеров, определяются тремя временными масштабами. Самый грубый масштаб времени τ_R определяется характеристиками электрической цепи. Меньший временной масштаб τ_C определяется квантовыми флуктуациями электрического заряда. Для элементов электронных устройств с характерными размерами $a \sim 10$ нм $\tau_C \sim 10^{-13}$ с. Самый маленький временной масштаб τ_T определяется временем нахождения электрона под туннельным барьером, $\tau_T \sim 10^{-15}$.

Для практического применения необходимо использовать многoperеходные туннельные структуры [8], т.к. в случае одиночных туннельных переходов паразитная емкость внешней цепи должна учитываться в характерной кулоновской энергии, что существенно уменьшает её значение на фоне тепловых флуктуаций. Поэтому основным простейшим одноэлектронным устройством, представляющим наибольший для изучения интерес, является одноэлектронный транзистор, основу которого составляют два последовательно включенных туннельных перехода. Далее в этой главе рассмотрены основные свойства вольтамперных характеристик и характеристик управления одноэлектронного транзистора.

Перспективными объектами для создания острова одноэлектронного транзистора

являются кластерные молекулы [3], поскольку они обладают воспроизводимой структурой и устойчивостью к процессам электронной зарядки-разрядки. В конце главы представлен краткий обзор свойств кластерных молекул и методов практического создания молекулярных одноэлектронных транзисторов. Использование кластерных молекул позволяет достичь значений емкостей туннельных контактов и собственных емкостей островов порядка 10^{-19} Ф.

При изучении туннельного транспорта электронов в одноэлектронном транзисторе, собственная емкость центрального острова которого по порядку величины равна 10^{-19} Ф, необходимо учитывать дискретный энергетический спектр электронов его острова. Приведен краткий обзор работ, в которых в тех или иных приближениях произведен учет дискретного энергетического спектра острова одноэлектронного транзистора [6,7].

Таким образом, в первой главе показана необходимость изучения туннельного транспорта электронов в наноструктурах молекулярного масштаба с учетом одноэлектронных эффектов и эффектов квантования энергетического спектра электронов.

Во второй главе рассматриваются и анализируются процессы и параметры реальной системы, изучавшейся в эксперименте. Кратко описаны два типа молекулярных одноэлектронных транзисторов. Первый тип основан на использовании сканирующего туннельного микроскопа и проводящей подложки, на которую напыляется управляющий электрод, а затем наносится монослой кластерных молекул [5]. Второй тип основан на использовании диэлектрической подложки, на которую наносятся туннельные и управляющий электроды, а после осаждается монослой кластерных молекул [Аб]. Анализ показал, что свойства туннельных переходов у созданных такими способами транзисторов могут быть, как симметричными, так и несимметричными. Далее в этой главе произведена оценка основных параметров молекулярных одноэлектронных транзисторов обоих типов. Обсуждено соотношение размеров электродов и размеров используемых молекул, расстояние от молекулы до электродов. Определены характерные значения коэффициентов деления напряжения на туннельных переходах транзистора. Путем оценки параметров в реальной экспериментальной ситуации показано, что молекулу можно рассматривать как точечный объект и рассматривать ее связь с электродами, как слабую. Приведены общие оценки энергетических характеристик рассматриваемой системы.

Представлен расчет распределения электрическим полем в межэлектродном про-

странстве молекулярного транзистора с помощью метода конформных отображений. Показано, что если кластерная молекула располагается на расстояниях от электродов порядка их толщины, то потенциал в точке ее нахождения составляет не менее 50% потенциала электрода. Кроме того, в работе показано, что значение потенциала спадает достаточно медленно с расстоянием от электрода, что позволяет считать потенциал в области расположения молекулы величиной постоянной.

На примере молекулы карборана $C_{10}B_2H_{12}$, проанализирована устойчивость молекулы под действием внешнего электрического поля. Представлен расчет влияния внешнего электрического поля на структуру энергетических уровней молекулы, произведенный методом Хартри-Фока [9]. На основе этого расчета показано, что для межэлектродного зазора шириной 10 нм структура молекулы остается неизменной (не разрываются химические связи) при включении туннельного напряжения на электродах вплоть до 100 В. При туннельных напряжениях свыше 100 В начинается разрыв химических связей в молекуле и при напряжениях свыше 400 В происходит разрушение молекулы за счет отрыва отдельных атомов. Поскольку в реальных экспериментах туннельное напряжение не превышало 2 вольт, то в рассматриваемой модели взаимное положение энергетических уровней молекулы остается неизменным при изменении туннельного напряжения. Это позволяет говорить об гарантированной устойчивости молекулы под действием поля, созданного туннельным напряжением на электродах, в интересующем диапазоне туннельных напряжений. Анализ экспериментальных данных и данных численного расчета позволяет утверждать, что под действием туннельного напряжения положения электронных уровней в молекуле сдвигается на одну и ту же величину ηeV_T , где η — коэффициент деления туннельного напряжения на переходах транзистора.

Для изучения влияния одноэлектронных эффектов на туннельный транспорт электронов в молекулярном транзисторе необходимо использование понятия зарядового состояния и понятия эффективной емкости молекулярных объектов. Номер зарядового состояния молекулы определен как:

$$n = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} - \nu,$$

где Z_{α} — номер атома с индексом α в периодической таблице, ν — число электронов в молекуле. Под зарядом молекулярного объекта подразумевается разность суммарного

заряда ядер и суммарного заряда электронов. Эффективная собственная емкость объектов молекулярного масштаба определяется как:

$$C_{eff} = \frac{e^2}{a_{42}} = \frac{2e^2}{I_1 - A_1},$$

где I_1 — первый потенциал ионизации молекулярного объекта, A_1 — первое сродство к электрону. Формула для эффективной собственной емкости позволяет определять как емкость молекул, так и отдельных атомов. Такая возможность обусловлена квадратичной зависимостью полной энергии атомов и молекул от их заряда. Рассчитана собственная эффективная емкость большого круга молекул. Анализ зависимости эффективной собственной емкости молекул от числа атомов в них показал, что собственная эффективная емкость линейных молекулярных объектов $\sim N$, где N — число атомов в молекуле, для двухмерных молекулярных объектов $\sim \sqrt{N}$, для трехмерных молекулярных объектов $\sim \sqrt[3]{N}$.

В конце этой главы представлен расчет положений энергетических уровней молекулы $C_{10}B_2H_{12}$ в зависимости от ее заряда, проведенный методом Хартри-Фока. Показано, что положение энергетического уровня в молекуле, на который приходит или с которого уходит электрон, описывается классической формулой одноэлектроники

$$\Delta\varepsilon(n) = \frac{e^2 n}{C_{eff}},$$

где n — номер зарядового состояния молекулы.

Для молекулы, лежащей на проводящей подложке, произведена оценка времени энергетической релаксации электронов в молекуле посредством её диполь-дипольного взаимодействия с подложкой. Показано, что значение времени релаксации составляет $\tau_{rel} = 10^{-10}$.

В третьей главе представлены основные уравнения, описывающие туннельный транспорт электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе в приближении слабой связи [11]. В начале главы определен модельный гамильтониан рассматриваемой системы. Поскольку молекула в молекулярном одноэлектронном транзисторе слабо связана с туннельными электродами, путем использования теории возмущений во втором порядке, марковского приближения, секулярного приближения для матрицы плотности и модели Бардина для расчета темпов туннелирования, получена система кинетических уравнений для диагональных элементов матрицы плотности молекулы [4]. На основе системы уравнений для диагональных элементов матрицы плотности получена система кинетических уравнений для функции распределения вероятностей по электронным конфигурациям молекулы,

которая описывает транспорт электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе с дискретным энергетическим спектром острова.

Впервые одновременно рассмотрено влияние двух предельных случаев энергетической релаксации электронов в молекуле за счет взаимодействия молекулы с подложкой на вольтамперные характеристики и характеристики управления транзистора. Первый случай — бесконечно медленная энергетическая релаксация электронов в молекуле $\tau_{rel} = \infty$. Второй случай — бесконечно быстрая энергетическая релаксация электронов в молекуле $\tau_{rel} = 0$. Для указанных предельных случаев энергетической релаксации электронов в молекуле, рассмотрен переход от системы кинетических уравнений для функции распределения по электронным конфигурациям молекулы к одночастичным функциям распределения вероятности и к функции распределения вероятностей по зарядовым состояниям. Представлено выражение для расчета туннельного тока, протекающего через молекулу под действием приложенного туннельного напряжения, на основе одночастичной и зарядовой функции распределения вероятности молекулы.

Наиболее удобно анализировать свойства вольтамперных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора при температуре термостата, близкой к абсолютному нулю. В пределе нулевой температуры термостата в этой главе представлены выражения для расчета одночастичных функций распределения вероятностей и функций распределения вероятностей по зарядовым состояниям.

В случае расчета транспортных характеристик молекулярного транзистора, работающего в режиме быстрой энергетической релаксации электронов, необходимо вычислять равновесное каноническое распределение Гиббса по одночастичным состояниям в молекуле. Впервые представлено рекуррентное соотношение для сверхбыстрого точного расчета канонического распределения Гиббса и специальный алгоритм суммирования экспонент для вычисления равновесного распределения Гиббса на компьютере. Количество шагов вычисления при использовании рекуррентного соотношения удается сократить до N^2 , где N — количество рассматриваемых электронных уровней в молекуле.

Для случая бесконечно медленной релаксации получена система рекуррентных уравнений для вычисления одночастичных и зарядовых функций распределения вероятности.

Далее в этой главе представлен метод имитационного моделирования процессов в одноэлектронном молекулярном транзисторе методом Монте-Карло [8]. В работе рассмот-

рен метод Монте-Карло имитационного моделирования туннельного транспорта в транзисторе с медленной энергетической релаксацией электронов и впервые предложена схема имитационного моделирования вольтамперных характеристик и характеристик управления характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего в режиме бесконечно быстрой энергетической релаксации электронов по энергии.

Таким образом, в этой главе получены все необходимые уравнения для проведения численных расчетов вольтамперных характеристик и характеристик управления молекулярного одноэлектронного транзистора.

В четвертой главе проведено вспомогательное рассмотрение туннельного транспорта электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе с сильно упрощенным дискретным энергетическим спектром центрального электрода. Такое рассмотрение крайне необходимо для создания методической основы для последующего анализа более сложных случаев, когда энергетический спектр центрального электрод транзистора имеет сложную структуру. Вольтамперные характеристики и характеристики управления более сложного случая являются сложной суперпозицией простых случаев, рассмотренных в этой главе.

Рассмотрены два случая, когда энергетический спектр молекулы состоит всего из одного вырожденного по спину электронного энергетического уровня и двух невырожденных электронных энергетических уровней. Исследование транспортных характеристик произведено для трех электронных конфигураций нейтрального состояния молекулы. Получены аналитические выражения для туннельного тока.

Для трех возможных электронных конфигураций нейтрального состояния молекулы рассчитаны вольтамперные характеристики для различных значений модельной температуры термостата. Показано, что значение туннельного тока возрастает скачками при росте туннельного напряжения. В области $V_T = 0$ туннельный ток отсутствует. Ширина блокады определяется изменением кулоновской энергии $\Delta\varepsilon(n)$ и средним расстоянием между энергетическими уровнями молекулы. Ширина следующих за блокадой токовых ступенек также определяется изменением кулоновской энергии молекул. Количество токовых ступенек и их ширина зависят от электронной конфигурации нейтральной молекулы. Значение тока насыщения транзистора определено как $2e\Gamma_l\Gamma_r/(\Gamma_l + \Gamma_r)$, Γ_l и Γ_r — темпы туннелирования электронов через левый и правый электрод соответственно.

Рассчитана серия вольтамперных характеристик для молекулярного одноэлектронно-

го транзистора с вырожденным уровнем для различных значений коэффициента деления туннельного напряжения η . Показано, что ширина токовых ступенек (размер вдоль оси напряжений) на вольтамперной характеристике обратно пропорциональна коэффициенту деления напряжения. При анализе рассчитанных вольтамперных характеристик выяснено, что в случае молекулярного одноэлектронного транзистора вольтамперные характеристики могут быть несимметричными относительно операции инверсии в точке $V_T = 0$ и $I_T = 0$. Эффект несимметричности ВАХ полностью отсутствует в "классических" одноэлектронных транзисторах. В случае молекулярного одноэлектронного транзистора этот эффект вызван несовпадением уровня энергии в молекуле с уровнем Ферми в электродах.

Кроме того, рассчитана серия характеристик управления для модельного одноэлектронного транзистора с вырожденным энергетическим уровнем. Анализ особенностей характеристики управления в случае транзистора, в котором центральный остров имеет единственный энергетический уровень, позволяет понять особенности влияния отдельных энергетических уровней на формирование характеристики управления транзистора. Показано, что положение скачков туннельного тока на характеристике управления определяется значениями кулоновской энергии для различных зарядовых состояний. Показано, что ширина ступенек возрастает линейно с увеличением туннельного напряжения. Такая линейная зависимость определяется линейным увеличением диапазона возможных положений энергетического уровня молекулы между уровнями Ферми электродов, при которых для электрона энергетически выгодно туннелировать через энергетический уровень.

Далее представлена серия вольтамперных характеристик, на которой видно, что при изменении отношения проводимостей переходов изменяется количество токовых ступенек на ВАХ. Изменение количества ступенек на вольтамперной характеристике непосредственно связано с изменением значения вероятности найти молекулу в определенном зарядовом состоянии, поскольку скорость перехода и ухода в эти состояния определяется темпами туннелирования через правый и левый туннельные переходы. Для случая, когда функция, определяющая зависимость зарядовой энергии молекулы от номера зарядового состояния четная, зависимость количества ступенек на ВАХ от отношения проводимостей туннельных переходов пропадает, что связано с вырождением соответствующих зарядовых состояний.

Таким образом, в первой части этой главы определены особенности влияния отдельных энергетических уровней на форму транспортных характеристик молекулярного одно-

электронного транзистора.

Во второй части этой главы представлены вольтамперные характеристики, рассчитанные для молекулярного одноэлектронного транзистора, электронный энергетический спектр которого состоит из двух невырожденных по спину электрона энергетических уровней. Показано, что ширина по туннельному напряжению токовых ступенек на вольтамперной характеристике линейно зависит от расстояния между энергетическими уровнями, причем количество ступенек зависит от положения энергетических уровней молекулы относительно положения уровня Ферми в электродах. Таким образом среднее расстояние между энергетическими уровнями в молекуле обратно пропорционально проводимости транзистора и прямо пропорционально ширине ступенек туннельного тока.

Путем построения контурной диаграммы стабильности показано, что область стабильности (кулоновский ромб) смещается по туннельному напряжению при смещении энергетических уровней молекулы относительно уровня Ферми электродов. Это позволяет говорить о том, что ступеньки туннельного тока, которые присутствуют на характеристике управления наиболее точно отражают структуру дискретного энергетического спектра молекулы.

Исследование свойств вольтамперных характеристик и характеристик управления молекулярного одноэлектронного транзистора в случае с сильно упрощенным энергетическим спектром позволило определить, как влияет дискретный энергетический спектр молекулы на них. Показано, что даже в таких простейших случаях получается огромное разнообразие различных особенностей на транспортных характеристиках, которые сильно зависят от модельных параметров и структуры дискретного энергетического спектра.

В пятой главе представлены результаты расчетов вольтамперных характеристик и характеристик управления молекулярного одноэлектронного транзистора с дискретным энергетическим спектром острова. В этой главе проведен анализ влияния основных параметров модели на форму вольтамперных характеристик и характеристик управления, таких как коэффициент деления туннельного напряжения η , коэффициент деления полного сопротивления транзистора γ , уровень тепловых флуктуаций $k_B T$, отношение среднего расстояния между энергетическими уровнями в молекуле к величине характерной кулоновской энергии молекулы.

В начале главы показано, что в предельном случае почти непрерывного энергетического спектра

ческого спектра вольтамперных характеристики молекулярного транзистора совпадают с вольтамперными характеристиками, которые описаны в ортодоксальной теории одноэлектроники [4] при тех же параметрах отношения емкостей и проводимостей переходов. Для получения такого совпадения необходимо, чтобы отношение среднего расстояния между энергетическими уровнями в молекуле к ее характерной кулоновской энергии было много меньше единицы и молекулярный транзистор должен "работать" в режиме быстрой энергетической релаксации электронов. На рис.2 представлена вольтамперная характеристика, рассчитанная в таком предельном случае. На этом рисунке видно, что на фоне больших

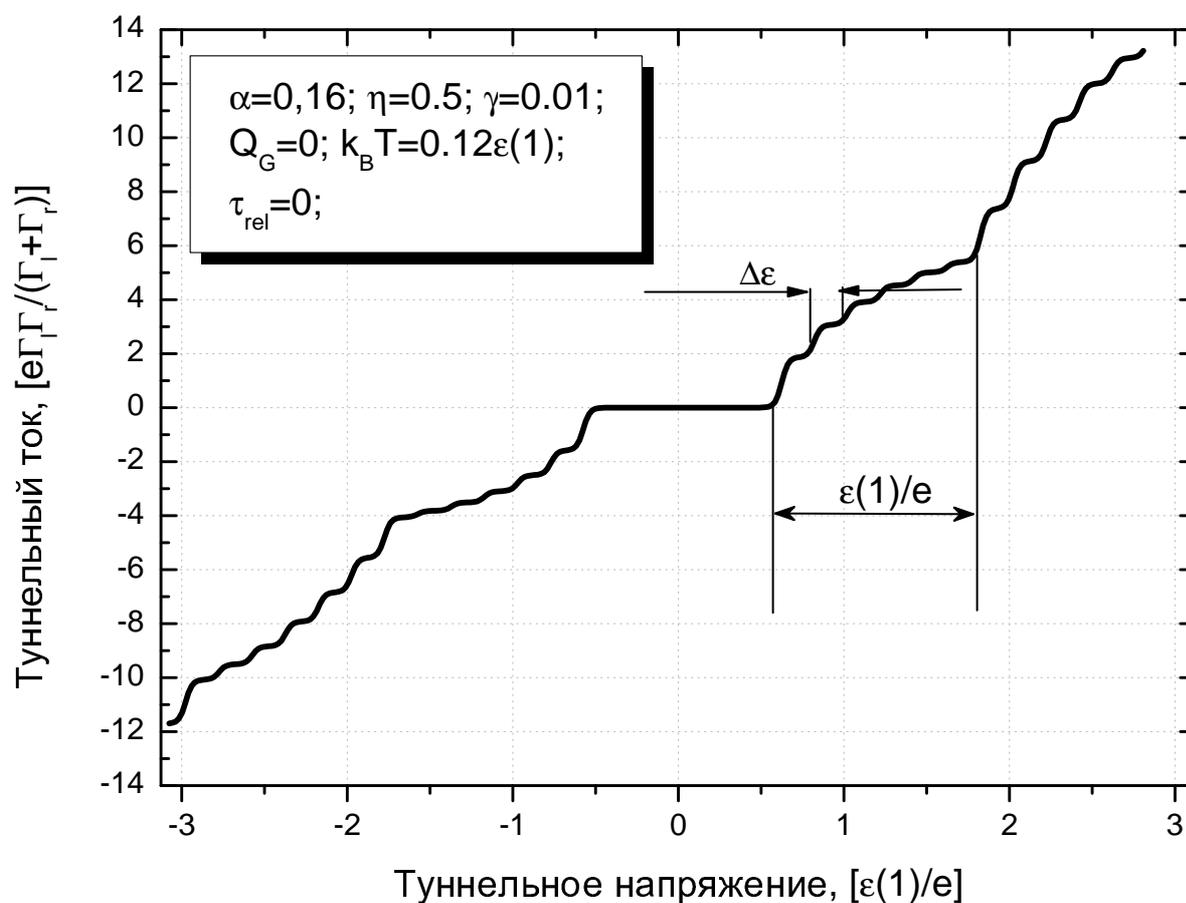


Рис. 2. Вольтамперная характеристика молекулярного одноэлектронного транзистора, рассчитанная в пределе классической одноэлектроники. Стрелками отмечены скачки туннельного тока на ВАХ, вызванные кулоновскими эффектами и особенностями дискретного энергетического спектра. Скачки, связанные с кулоновскими эффектами, имеют больший период.

кулоновских токовых ступенек, период которых определяется емкостью переходов, присутствуют маленькие скачки туннельного тока, связанные с дискретностью энергетического

спектра молекулы. Вычисление вольтамперной характеристики произведено посредством рекуррентной формулы для одночастичной функции распределения вероятностей.

Далее в этой главе представлено сравнение вольтамперной характеристики, рассчитанной для молекулы с эквидистантным энергетическим спектром и спектром со случайным расположением энергетических уровней, задаваемым с помощью генератора случайных чисел. Показано, что в случае, когда взаимное положение энергетических уровней в молекуле упорядочено (например, эквидистантный спектр), ступеньки туннельного тока имеют упорядоченную структуру, в случае, когда энергетические уровни в молекуле взаимно неупорядочены, ступеньки туннельного тока имеют разную ширину по напряжению, что говорит о том, что симметрия или асимметрия взаимного расположения энергетических уровней в молекуле является определяющей для положения скачков туннельного тока на вольтамперной характеристике и характеристике управления.

В остальной части этой главы приведены результаты подробного изучения влияния различных параметров построенной модели на транспортные характеристики молекулярного одноэлектронного транзистора. Изучено влияние коэффициента деления туннельного напряжения η , отношения проводимостей туннельных переходов транзистора γ , отношения среднего расстояния между энергетическими уровнями молекулы к характерной кулоновской энергии α , температуры термостата. Эти результаты позволили понять, что в реальном случае $\alpha \sim 1$ практически невозможно разделить особенности формы транспортных характеристик молекулярного транзистора на особенности, связанные с дискретным энергетическим спектром молекулы и с кулоновскими эффектами. Среднее расстояние между энергетическими уровнями в молекуле обратно пропорционально полной проводимости транзистора и количество ступенек на вольтамперной характеристике прямо пропорционально отношению $eV_T/\Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon$ — среднее расстояние между энергетическими уровнями в молекуле.

В этой главе также путем моделирования показано, что измерение характеристики управления при туннельном напряжении меньше значения кулоновской блокады позволяет получить реальную плотность электронных энергетических состояний в молекуле. При этом такой способ позволяет измерять истинную плотность энергетических состояний, а не перемешанную от разных участков энергетического спектра, как это ранее делалось рядом автором в экспериментальных работах при измерении вольтамперных характеристик [10].

Далее представлено сравнение вольтамперных характеристик, вычисленных для слу-

чая быстрой и медленной релаксации с имеющимися экспериментальными данными [5,А6]. Подбор модельных параметров наилучшего совмещения теоретической кривой с экспериментальной был осуществлена перенормировкой модельных параметров. Модельные параметры, которые соответствуют наилучшему совмещению кривых представлены ниже:

$$\alpha = 1, \quad \eta = 0.54, \quad \gamma = 1 \quad k_B T = 0.012, \quad Q_b = 1.5e.$$

На рис. 3 представлены экспериментальная вольтамперная характеристика и теоретические кривые, соответствующие разным типам релаксации, смоделированные для параметров наилучшего совпадения. Проведенное сравнение показало, что процессы туннелирования

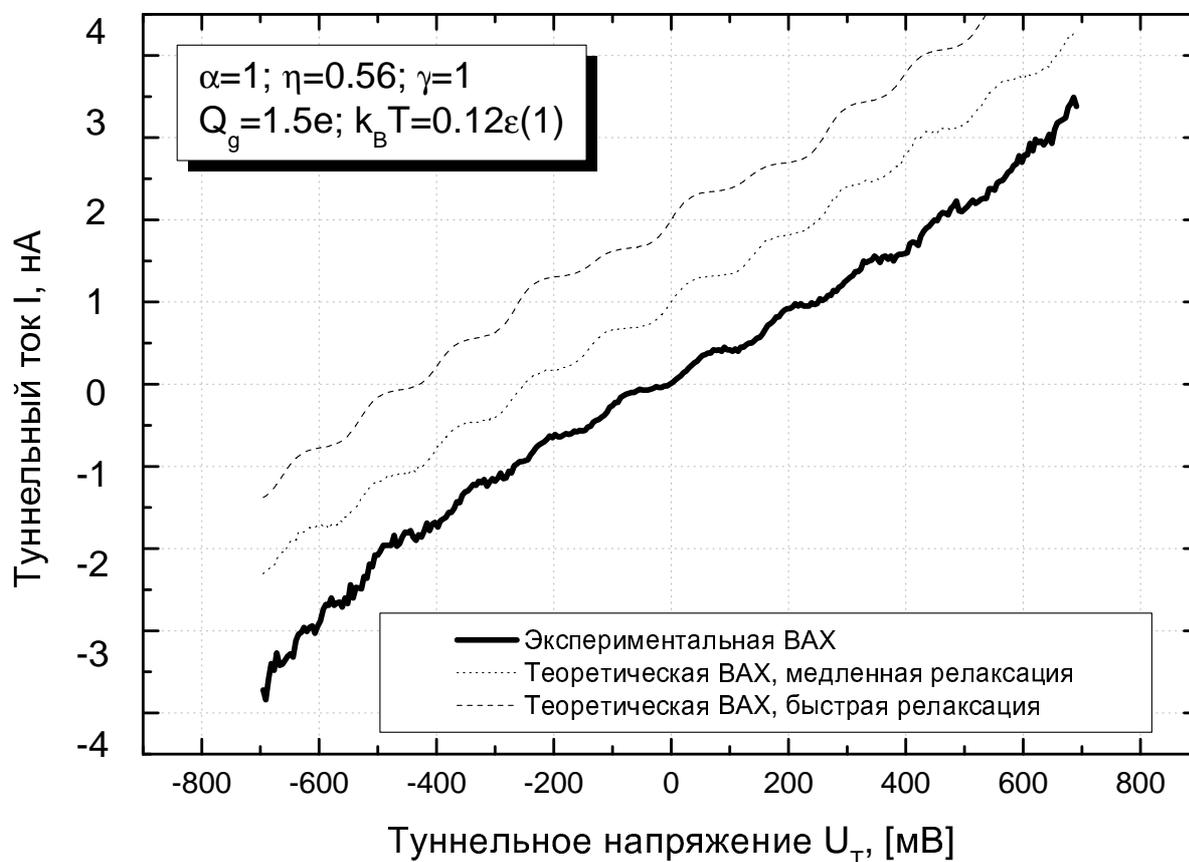


Рис. 3. Сравнение вольтамперных кривых рассчитанных в пределе медленной и быстрой релаксации электронов с кривой, полученной в эксперименте. Представленные на рисунке теоретические кривые, рассчитаны для параметров, обеспечивающих их наилучшее совмещение с экспериментальной кривой.

электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе протекают сильно неравновесным образом.

Таким образом, в этой главе в комплексе рассмотрены все основные свойства транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора и заложена основа для исследования характеристик в одноэлектронных молекулярных устройствах с большим количеством молекулярных элементов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана методика рекурсивного решения системы кинетических уравнений, описывающих одноэлектронный транспорт в наноструктурах молекулярного масштаба с дискретным спектром энергии в предельном случае медленной релаксации электронов в молекуле ($\tau_{rel} \gg 10^{-11}$ с) при ненулевой температуре, что позволило рассматривать особенности вольтамперных характеристик молекулярного транзистора в широком диапазоне основных параметров: например, коэффициента деления напряжения $0 < \eta < 1$; отношения проводимостей туннельных переходов $0 < \gamma < 1$, отношения среднего расстояния между энергетическими уровнями молекулы к характерной кулоновской энергии молекулы $0 < \delta\epsilon/\Delta\epsilon < 2$, что отражает все возможные случаи соотношения параметров в молекулярном одноэлектронном транзисторе.
2. Предложен метод быстрого расчета равновесных одночастичных функций распределения вероятности заполнения одноэлектронных уровней энергии в молекуле для систем с количеством уровней, превышающим 10^4 , что позволило впервые явным образом показать при предельном переходе к непрерывному энергетическому спектру молекулы соответствие предложенной теории электронного транспорта в мономолекулярном одноэлектронном транзисторе ортодоксальной теории одноэлектроники.
3. Впервые рассмотрен вопрос о влиянии энергетической релаксации на процесс туннельного транспорта электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе путем параллельного анализа предельных случаев быстрой ($\tau_{rel} \sim 10^{-11}$ с) и медленной ($\tau_{rel} \gg 10^{-11}$ с) релаксации электронов в молекуле или наночастице с дискретным электронным спектром в рамках единого численного эксперимента. Это дало возможность определить степень их влияния на вид транспортных характеристик транзистора и однозначно связать вид ВАХ с режимом протекания туннельного тока.

4. На основе полученного рекурсивного решения системы кинетических уравнений впервые предложен и разработан численный алгоритм расчета вольтамперных характеристик и характеристик управления одноэлектронных наноструктур молекулярного масштаба с любой заданной точностью, позволивший рассчитать простыми средствами такие сложные случаи туннельного транспорта электронов в молекулярных транзисторах, как, например, случай малой дискретности энергетического спектра, которые любыми другими известными способами требуют существенно большего времени для расчета при гораздо меньшей точности.
5. Предложен метод определения собственной электрической емкости объектов атомарно-молекулярного масштаба (с размерами меньше $15 \div 20$ нм). На основе этого метода показано, что электрические свойства молекулярных объектов непосредственно связаны с их химическими свойствами. Проведенный на основе этого метода расчет собственной емкости ряда разнотипных молекул, использованных ранее в экспериментах, показал, что основным фактором, определяющим собственную емкость таких объектов, является топология молекулы, а не её химический состав.
6. Проведен численный расчет характеристик молекулярных одноэлектронных транзисторов в диапазоне напряжений $V_T \in [-1, 1]$ В, как методом имитационного моделирования, так разработанным в диссертации более точным и универсальным методом, основанным на рекурсивном решении системы кинетических уравнений. Путем анализа этих характеристик показано, что особенности строения дискретного энергетического спектра молекулы в области $\epsilon \in [-8, -3]$ эВ играют сравнимую с кулоновскими эффектами роль, а в некоторых случаях являются определяющим фактором для свойств транспорта электронов в системе. На основе проведенного анализа предложен метод измерения плотности электронных состояний в молекуле при туннельных напряжениях, не превышающих 300 мВ.
7. В результате сравнения экспериментальных ВАХ с рассчитанными показано, что в эксперименте в процессе туннельного транспорта электронов через молекулу $1,7-(\text{CH}_3)_2 1,2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ реализуется, в отличие от всех традиционных одноэлектронных систем, режим их медленной релаксации, т.е. процесс одноэлектронного

транспорта в молекулярных наноструктурах имеет, в отличие от анализировавшихся ранее систем, сильно выраженный неравновесный характер.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. *V.V. Shorokhov, P. Johansson, E.S. Soldatov*, "Simulation of characteristics of molecular set transistor with discrete energy spectrum of the central electrode", *J. Appl. Phys.*, 2002, т. 91, с. 3049–3053.
- A2. *G.B. Khomutov, S.P. Gubin, V.V. Khanin, A.Yu. Koksharov, A.Yu. Obydenov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov*, "Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields", *Colloids and Surfaces A*, 2002, т. 593, с.198–200.
- A3. *E.S. Soldatov, S.P. Gubin, I.A. Maximov, G.B. Khomutov, V.V. Kolesov, A.N. Sergeev-Cherenkov, V.V. Shorokhov, K.S. Sulaimankulov, D.B. Suyatin*, "Molecular based nanoelectronics", *Microelectronic engineering*, 2003, т. 69, с.536–548.
- A4. *V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev*, "Theoretical study of characteristic of a molecule single-electron transistor", *Thin solid films*, 2004, т. 464–465, с.445–451.
- A5. *E.S. Soldatov, S.P. Gubin, P. Johansson, V.V. Kolesov, A.N. Sergeev-Cherenkov, V.V. Shorokhov, K.S. Sulaimankulov*, "Correlated electron tunneling in the single-molecule nanosystems", *Phys. Low-Dim. Struct.*, 2002, т. 1–2, с.113–134.
- A6. *С.П. Губин, Н.А. Катаева, В.В. Колесов, Е.С. Солдатов, А.С. Трифонов, Г.Б. Хомутов, В.В. Шорохов*, "Нанофазные материалы в электронике - вещества, технология, устройства", *Нелинейный мир*, 2005, № 1–2, с.10–26.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.itrs.net/Links/2006Update/2006UpdateFinal.htm>.
2. *К.К. Likharev*, "Sub-20-nm Electron Devices". In: "Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques", Part 1, ed. by *Н. Morkoc*, Acad. Press, 2003, New York, pp. 239-302.
3. *С.П. Губин*, "Химия кластеров, основы классификации и строение", *М.Наука*, 1987.

4. Д.В.Аверин, К.К.Лихарев, ЖЭТФ, "Кулоновская блокада туннелирования и когерентные осцилляции в малых туннельных контактах", 1986, т.90 №2, с.733.
5. Е.С. Солдатов, В.В. Ханин, А.С. Трифонов, С.П. Губин, В.В. Колесов, Д.Е. Преснов, Г.Б. Хомутов, С.А. Яковенко, "Одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы при комнатной температуре", Письма в ЖЭТФ, 1996, т.64, №7, с.510-514.
6. Д.В. Аверин, А.Н. Коротков, "Влияние дискретности энергетического спектра на коррелированное одноэлектронное туннелирование через мезоскопически малую металлическую гранулу", ЖЭТФ, 97(5) (1990), 16612.
7. C.W.J.Beenakker, "Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot", 1991. Phys. Rev. B, 44, 1646.
8. A.N.Korotkov, «Coulumb blockade and digital single-electron devices», in «Mol. electronics», ed. by J. Jortner and M. A. Ratner, Blackwell, Oxford, (1997), 157.
9. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев, «Теория строения молекул», М.: Высшая школа, 1979.
10. D.C.Ralph, C.T. Black and M.Tinkham, «Spectroscopic Measurements of Discrete Electronic States in Single Metal Particles», Phys. Rev. Lett. 74(1995), 3241.
11. Бурштейн Э. Бурштейн, С. Лундквист, «Туннельные явления в твердых телах», Мир, Москва (1973).