

ТУННЕЛЬНЫЙ ПРИБОР И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТУННЕЛЬНОГО ПРИБОРА

Область техники

Изобретение относится к способам изготовления функциональных элементов нанoeлектроники и вычислительной техники, а именно к туннельным приборам, и может быть
5 использовано для изготовления одноэлектронных логических схем, схем одноэлектронной памяти и сенсоров, работающих при комнатной температуре.

10 Предшествующий уровень техники

Основы современной теории коррелированного электронного туннелирования были разработаны уже несколько лет назад. Интерес в мире к этой новой области физики и техники связан с широкими перспективами, которые открываются при дальнейшем исследовании
15 одноэлектронных явлений и создании на их основе новых перспективных технологий.

С физической точки зрения смысл явления состоит в электронных корреляциях, вызванных кулоновским взаимодействием электронов в различных структурах микро - и наномасштабов. С
20 другой стороны одноэлектроника - это путь к реализации электронных устройств, принцип действия которых основан на кодировании информации одиночными электронами.

Известно трехвыводное (трехэлектродное) полупроводниковое устройство -(US, № 4 286 275, 357/12, 1981г.) состоящим из
25 комбинации области базы с физическим размером порядка длины свободного пробега основного носителя, области эмиттера, образующей первый барьер относительно области базы и имеющим ширину барьера, позволяющую квантово-механическое туннелирование; область коллектора, образующая барьер

относительно области базы, более низкий, чем первый барьер и имеющий ширину барьера, достаточную, чтобы подавлять квантово-механическое туннелирование и омический контакт с каждой из областей эмиттера, базы и коллектора.

- 5 Трехвыводное (трехэлектродное) полупроводниковое устройство, характеризующееся временем переключения $\sim 10^{-12}$ сек и проявляющее динамическое негативное сопротивление, создано из тонкой барьерной области в эмиттерной секции, имеющей барьерную высоту, которая выше, чем у более широкой барьерной области в коллекторной секции, отделенной областью базы, имеющей ширину, сравнимую с длиной свободного пробега основного носителя. В основе работы устройства лежит квантово-механическое туннелирование, как основной механизм проводимости от эмиттерной области к области базы и перенос горячих основных носителей как основной механизм проводимости
- 10 через область базы к области коллектора.

Область применения: для усиления, переключения, создания динамического сопротивления.

- Особенности: ширина коллекторного барьера такова, что туннельный ток через него незначителен. Переход эмиттер - база: основная проводимость - квантово-механическое туннелирование.

Размеры : база 100 Å;

 ширина барьера эмиттера 80 Å;

 ширина барьера коллектора 120- 150 Å;

- 25 Это устройство, основанное на квантово-механическом туннелировании как основном механизме проводимости от эмиттерной области к области базы и переносе горячих основных носителей через область базы к области коллектора.

- Известно трехвыводное (трехэлектродное) устройство на основе квантовых ям (US, № 4 912 531, 357/12, 1990г.) функционирует подобно МОП - транзистору. Это означает, что 3 вывода прибора могут в общем смысле рассматриваться как источник, проход и сток. Выходной контакт сообщается путем

туннелирования с рядом параллельных цепей квантовых ям, каждая яма достаточно мала для того, чтобы энергетические уровни в яме квантовались дискретно. В каждой из таких цепочек ям вторая яма сопряжена с общим вторым проводником, а первая яма электронно
5 сопряжена с общим первым проводником.

Способ создания электрических элементов наноэлектроники и вычислительной техники на основе Арсенида-Галлия (GaAs) с изолирующим молекулярным слоем Ленгмюра-Блоджетт (US № 5
10 079 179, 37-141, 1992г.), заключающийся в формировании между подложкой, выполненной из GaAs, и проводящим контактом изолирующего слоя в виде пленки Ленгмюра-Блоджетт /ЛБ/.

Толщина слоя регулируется, чтобы задавать функциональные характеристики прибора. Головная полярная группа молекулы ЛБ
15 пленки выбрана так, что она пассивирует поверхностные состояния используемого в качестве подложки именно GaAs. Обнаружены определенные предпочтительные кислотные и аминогруппы для полярной головы молекул. Было установлено, что ЛБ слой увеличивает высоту управляющего барьера для полевого транзистора
20 и пассивирует разорванные связи и поверхностные дефекты в подложке из GaAs, что дает возможность работать в инверсной моде (inversion mode operation). Этот способ может быть использован только при изготовлении макроскопических приборов - полевых транзисторов и диодов.

Из всех способов изготовления функциональных элементов наноэлектроники одним из наиболее перспективных является способ
25 изготовления электронного прибора с органическими материалами (ЕП № 0 469 243 H01L^{29/28}, 1992г.), который обеспечивает формирование электронных приборов, в которых электронный ток
30 протекает через электропроводящую мономолекулярную или мульти-мономолекулярную пленку.

Этот способ изготовления электронного прибора с органическими материалами заключается в формировании на

- подложке, имеющей на своей поверхности изолирующую пленку, первого и второго электродов; вытравливания изолирующей пленки с использованием первого и второго электродов в качестве маски; формирования мономолекулярной или мульти-мономолекулярной
- 5 пленки, содержащей электролитически полимеризуемые группы прямо или не прямо на поверхности подложки, которая функционирует как третий электрод; приложения напряжения между первым и вторым электродами для полимеризации электролитически полимеризуемых групп, и отведения третьего электрода от подложки.
- 10 В этом способе изготовления органического электронного прибора можно осуществлять формирование мономолекулярной или мульти-мономолекулярной пленки, содержащей электролитически полимеризуемые группы, методом Ленгмюра-Блоджетт. Кроме того, имеется возможность создания электронного прибора с
- 15 органическим материалом, когда формирование мономолекулярной или мульти-мономолекулярной пленки, содержащей полимеризуемые группы, включает процедуру формирования по крайней мере одного слоя мономолекулярной пленки путем химической адсорбции поверхностно-активного вещества на основе
- 20 силана, содержащего полимеризуемые ненасыщенные группы, из неводного органического растворителя на поверхность подложки, и последующую полимеризацию пленки.
- При этом этот способ создания электронного прибора включает в себя также после формирования на поверхности
- 25 подложки по крайней мере одного слоя мономолекулярной пленки, содержащей электролитически полимеризуемые ненасыщенные группы, электролитическую полимеризацию этих ненасыщенных групп путем приложения электрического напряжения между первым электродом и вторым электродом для осуществления соединения
- 30 первого и второго электродов через электропроводящие сопряженные группы, причем поверхностно-активное вещество на основе силана является химическим материалом, содержащим хлоросилильную (chlorosilyl) группу на конце.

При этом в способе обязательным условием его осуществления является требование, чтобы мономолекулярные или мульти-мономолекулярные пленки содержали электропроводящие сопряженные группы, такие как политиениленовая (polythienylene) группа - чтобы связь (соединение) между первым и вторым электродами осуществлялась политиениленовыми группами.

Известный способ изготовления органического прибора характеризуется формированием на твердотельной подложке первого и второго электродов, электролитически полимеризованным мономолекулярным или мульти-мономолекулярным слоем между вышеупомянутыми электродами; а также формированием третьего управляющего электрода, соединенного прямо или косвенно с мономолекулярным или мульти-мономолекулярным слоем так же как с первым и вторым электродами. Приложение напряжения между третьим электродом и вторым электродом обеспечивает управление электрическим током, протекающим между первым электродом и вторым электродом, зависящим от изменения приложенного напряжения.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что известным способом можно создавать электронные приборы с органическими материалами, использующие ток электронов, протекающий через электропроводящую мономолекулярную или мульти-мономолекулярную органическую пленку.

Область, через которую течет электрический ток, сформирована сопряженными связями в органическом материале, конкретно в органической мономолекулярной или мульти-мономолекулярной пленке, образованными в ней электролитической полимеризацией пленки, посредством этого достигается высокая функциональность и уменьшение размеров прибора.

Используя способ химической адсорбции или ЛБ-способ вместе с электролитической полимеризацией, могут быть высокоэффективно созданы на принципах самоорганизации полимеры, имеющие электропроводящие сопряженные связи, для

электрического соединения двух электродов, так что в результате могут быть реализованы высокосоввершенные органические устройства.

5

Раскрытие изобретения

Задача изобретения: создать электронный прибор, в котором реализован режим одноэлектронного туннелирования при достаточно высокой (комнатной) температуре.

Известно, что в туннельном переходе взаимная емкость электродов мала (много меньше, чем емкость туннельного перехода). После туннелирования одного электрона разность потенциалов изменится на величину e / C ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Ф, C - емкость перехода). Соответственно, характерный масштаб изменения электростатической энергии системы после туннелирования одного
10 электрона $e^2 / 2C$.

Электростатическая энергия такой системы :

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

где Q_0 - константа, зависящая от разности работ выхода электродов φ_1 ,

$$Q_0 = C(\varphi_1 - \varphi_2) / e, \quad (1.2)$$

20 n - число электронов, прошедших через переход.

Для наблюдения эффекта туннелирования отдельных электронов необходимо выполнение двух основных условий :

1. Условие малости тепловых флуктуаций по отношению к электростатической энергии перехода :

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

25 k - постоянная Больцмана, T - температура.

2. Условие почти полной изолированности объекта от внешнего мира. Слабый обмен электронами в этом случае возможен через туннельный барьер. Условие изолированности имеет простой количественный смысл : туннельное сопротивление

получающихся переходов должно быть много больше так называемого квантового сопротивления:

$$R_Q = h / 4e^2 \approx 6,5 \text{ кОм}, \quad (1.4)$$

h - постоянная Планка.

Выполнение условия (1.4) обеспечивает слабое влияние (подавление) квантового шума, проявляющегося в хаотическом движении электронов через переход даже при нулевой температуре, когда полностью подавлен тепловой шум. При этом электроны будут локализованы на объекте и, соответственно, его заряд будет однозначно определен.

Таким образом наблюдение эффекта туннелирования одиночного электрона возможно, если тепловые (1.3) и квантовые (1.4). флуктуации заряда малы по сравнению с энергией перезарядки системы при туннелировании.

Можно показать, что если электрический заряд перехода Q находится в диапазоне $-e / 2 < Q < e / 2$, то туннелирование невыгодно для системы, так как при этом увеличивается ее свободная энергия. Таким образом, если к переходу не приложена разность потенциалов или она мала, акта туннелирования не происходит. Этот эффект носит название кулоновской блокады.

Пусть теперь Q меняется, например под действием какого-либо источника тока, подсоединенного к переходу: $Q = I(t)$. Пусть Q выходит за один из краев диапазона блокады, например становится чуть больше $e / 2$. Тогда оказывается энергетически выгодным акт туннелирования электрона, в результате которого заряд на переходе меняется и становится чуть больше $-e / 2$, т. е. снова попадает в диапазон блокады. Поэтому туннелирование следующего электрона оказывается невыгодным до тех пор, пока внешняя перезарядка перехода не создаст вновь условия энергетической выгоды для нового акта туннелирования, т. е. до момента увеличения полного заряда перехода на e . Таким образом будут происходить одноэлектронные колебания заряда Q на переходе

и напряжения на нем $V = Q / C$ с частотой $f = \bar{I} / e$, где $\bar{I}$ - средний ток через переход. При этом туннелирование электронов в одиночном туннельном переходе коррелировано во времени.

В более сложных системах, содержащих несколько переходов, возможна строгая пространственная корреляция актов туннелирования в различных переходах. Если мы имеем два последовательно соединенных перехода, туннелирование электрона через один из них увеличивает напряжение, а следовательно и вероятность туннелирования через другой. Такая пространственная корреляция наиболее сильно выражена, если велико различие сопротивлений двух переходов, и, соответственно, времена туннелирования в них [1]. Средний туннельный ток через систему будет определяться переходом с меньшим сопротивлением. Изменяя извне, например индуцированием (или "впрыскиванием" через большое (больше квантового) сопротивление), заряд на центральном электроде, можно менять условия для туннелирования электронов в обоих переходах, т. е. мы получаем одноэлектронный транзистор. Зависимость тока I_t от управляющего напряжения V_g при фиксированном значении V называется сигнальной характеристикой системы. Эта зависимость оказывается периодической, с периодом, равным элементарному заряду: $I(Q+e) = I(Q)$.

Теория коррелированного одноэлектронного туннелирования справедлива для переходов с электродами не слишком малых размеров, энергетический спектр которых, в частности, можно считать непрерывным. Весьма интересен вопрос о том, как изменяются характеристики туннельных переходов при уменьшении их размеров до величин, при которых становится существенным пространственное квантование энергетического спектра. Строгой теории, описывающей влияние дискретности энергетического спектра на процесс коррелированного одноэлектронного туннелирования через очень малый металлический объект (например, через металлическую гранулу) или через молекулу (кластер) пока нет. Однако, сделанные оценки [4] показывают, что в

случае достаточно большого количества электронов на объекте влияние дискретности энергетического спектра сводится лишь к тому, что на ВАХ, помимо одноэлектронных особенностей, при определённых условиях возможно наличие микроструктуры, обусловленное размерным эффектом при пространственном квантовании энергии электрона.

В основе заявляемого изобретения лежит использование явления коррелированного туннелирования электронов.

Благодаря разработанному способу может быть создан уникальный электронный прибор, реализующий одноэлектронный режим туннелирования при комнатной температуре в искусственно созданной стабильной молекулярной структуре.

Краткое описание фигур чертежей

На фиг. 1 схематически изображена структурная схема туннельного прибора, (фиг. 1А - вид сверху, фиг. 1Б - вид сбоку) изготовленного заявляемым способом, где

1 - подложка

2 - встроенные в моно- или мульти-мономолекулярную матрицу кластеры и молекулы

3 - входной электрод

4 - выходной электрод

5 - N управляющих электродов

Фиг. 2 - ВАХ туннельного прибора;

Фиг. 3 - Сигнальная (управляющая) характеристика туннельного прибора с одним управляющим электродом (молекулярный одноэлектронный транзистор) при температуре 300 К. Кластер находится вблизи управляющего электрода.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

В заявляемом способе создания туннельного прибора в системе планарных металлических (или полупроводниковых) электродов на подложке формируется упорядоченная молекулярная

структура путем фиксации специальных молекул и кластеров, обеспечивающих формирование туннельных переходов и одноэлектронное коррелированное туннелирование электронов в приборе, а не просто монослой инертных молекул, формирующий

5 диэлектрическую прослойку - туннельный барьер.

Соответственно, в случае фиксации таких молекул и кластеров с помощью известной ленгмюровской технологии, на поверхности воды создают мультикомпонентный смешанный мономолекулярный слой, образованный инертными амфифильными молекулами или

10 кластерами, образующими одноэлектронные туннельные переходы, после чего переносят сформированный мультикомпонентный мономолекулярный слой с поверхности воды на поверхность подложки.

Способ создания молекулярной упорядоченной структуры, удовлетворяющей условиям одноэлектронного коррелированного туннелирования заключается в следующем : на подложку 1 с

15 подготовленными металлическими электродами 3,4,5 наносится методом химической адсорбции или методом Ленгмюра-Блоджетт смешанный слой молекул и кластеров 2.

Металлоорганические кластеры обладают набором свойств, уникальных для создания молекулярных одноэлектронных цепей коррелированного туннельного транспорта : ядро кластера, состоящее всего из нескольких атомов металла, обладает

20 электронной структурой, допускающей наличие переменного числа дополнительных электронов, при этом не искажающих атомную структуру кластера. Для ядра кластера характерно наличие

25 близлежащих свободных электронных уровней, что позволяет туннельному электрону при относительно высокой температуре быстро переходить с уровня на уровень (за время, меньшее среднего времени туннелирования электрона на ядро кластера). В результате

30 отсутствуют квантовые ограничения на размещение следующего туннельного электрона. Это принципиально отличает данную ситуацию от резонансного туннелирования и свойственно именно

системам, рассматриваемым в теории одноэлектронного туннелирования. Необходимо подчеркнуть, что в кластерах уже с несколькими атомами металла в ядре температура, при которой становятся существенны эффекты квантования электронов по уровням электронной структуры ядра, существенно ниже рабочей температуры одноэлектронного устройства.

Органическая оболочка кластера представляет собой фиксированный туннельный барьер, свойства которого не зависят от присутствия туннельного электрона. Характерный размер оболочки кластера обеспечивает высокую туннельную проницаемость и, соответственно, малые времена туннелирования. При этом туннельное сопротивление барьера существенно больше квантового (~ 6.5 кОм), что является принципиальным требованием теории одноэлектронного коррелированного туннелирования.

Существует большой выбор видов металлоорганических кластеров с различными комбинациями типов оболочки и ядра. Это позволяет варьировать как параметры туннельной структуры (эффективная емкость и проводимость), так и чисто химические свойства оболочки кластера, важные для его физико-химического закрепления в конкретной системе-устройстве. При этом реализация режима одноэлектронного коррелированного туннелирования возможна также в системе других активных молекул и кластеров (не только металлоорганических), обладающих соответствующими физико-химическими свойствами (например карборан, фуллерен и т.д.), которые также могут использоваться для создания прибора.

При создании прибора с одноэлектронным туннелированием необходимо решить две основные задачи :

- Выбрать достаточно устойчивые активные молекулы или кластеры, обладающие свойствами, обеспечивающими одноэлектронный транспорт электронов.

- Сформировать на подложке упорядоченную структуру из таких молекул и кластеров.

Из всего многообразия известных в настоящее время кластеров нами был выбран карборановый кластер в основном из - за его стабильности. Карборановый кластер имеет характерный размер около 15 Å, следовательно подложка, на которой он будет находиться
5 должна иметь характерную неровность поверхности много меньше 15 Å. Необходимо, чтобы кластер устойчиво держался на подложке. Кроме этого, подложка должна быть проводящей. Этим требованиям удовлетворяют подложки из высокоориентированного
10 пиролитического графита. Они имеют достаточно большую проводимость и имеют характерную неровность поверхности ≈ 1 Å (период графитовой решетки - 2.46 Å).

Для надежного закрепления молекул на подложке использовалась технология Ленгмюра - Блоджетт. Пленки Ленгмюра - Блоджетт - это одно - или многослойные покрытия из
15 амфифильных молекул на твердой подложке, получающиеся путем переноса одного строго мономолекулярного слоя молекул за другим при прохождении подложки сквозь покрытую монослоем поверхность водной фазы.

Строение молекулярного компонента прибора было
20 следующим : на атомарно гладкую поверхность пиролитического графита методом ЛБ была нанесена смешанная пленка стеариновой кислоты с включенными в нее карборановыми кластерами, в которой матрица стеариновой кислоты фиксировала молекулы кластеров на подложке.

25 С точки зрения использования эффекта коррелированного туннелирования электронов для построения схем наноэлектроники очень важен вопрос о возможности управления туннельным током в такой двухпереходной структуре с помощью независимого сигнала.

Для реализации одноэлектронного транзистора была выбрана
30 следующая схема : кластер на подложке располагается вблизи от изолированного от подложки управляющего электрода, который полевым образом создает на кластере заряд. Численные оценки взаимной емкости такого электрода и кластера показывают, что

необходимое для реализации "одноэлектронного транзистора" значение может быть достигнуто, если расстояние между электродом и кластером будет не более 100 нм. При этом на электрод должно подаваться напряжение порядка нескольких вольт.

- 5 Реально такая структура представляет собой двухслойную (диэлектрик - проводник) систему тонких полосок, напыляемую на подложку. В качестве подложки использовались подложки из высокоориентированного пиролитического графита, гладкость поверхности у которого на масштабах порядка сотни нм равна
10 размеру одной ячейки кристалла графита (2.46 Å). В качестве диэлектрика выбран Al_2O_3 , проводника - Au.

- Система таких электродов изготавливалась с использованием методов современной нанолитографии. Конфигурация электродов выбрана в форме "гребенки" из нескольких (порядка сотни)
15 длинных, узких полосок. Расстояние между полосками должно быть достаточно малым, чтобы вероятность кластера оказаться вблизи полоски была велика. С другой стороны, расстояние между полосками должно быть достаточно велико (порядка нескольких сотен нм), чтобы игла СТМ могла сканировать поверхность. В
20 результате компромисса между этими и рядом технологических условий удалось реализовать расстояние между соседними электродами ≈ 400 нм при такой же ширине электрода.

- В предлагаемом способе создания одноэлектронного туннельного прибора используется разработанная технология
25 надежной фиксации кластеров и молекул на поверхности твердотельной подложки. Суть технологии состоит во включении туннельно-активных кластеров и молекул в матрицу ленгмюровской пленки на основе амфифильных веществ (например, стеариновой кислоты). Предлагаемая технология обеспечивает получение
30 монослойной структуры кластерных молекул. Технология основана на проведенных исследованиях физико-химических свойств многокомпонентных ленгмюровских пленок, содержащих наночастицы. Матрица ленгмюровского монослоя из

полимеризованного амфифильного вещества надежно фиксирует активные кластеры и молекулы, что исключает их движение под действием электрического поля электродов. Для надежной фиксации активных кластеров и молекул необходимо их смешивать с амфифильными веществами, например, стеариновой кислотой в такой пропорции, чтобы каждый кластер и молекула были полностью окружены молекулами стеариновой кислоты.

В настоящее время практически единственным методом регистрации электрических характеристик одиночных структур столь малых размеров является использование метода сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, который позволяет вести наблюдение и исследование объектов с атомарным разрешением.

Для демонстрации возможностей функционирования заявляемого туннельного прибора использовался метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТС). Использование техники сканирующего туннельного микроскопа позволяет измерять характеристики одноэлектронных систем с произвольно малыми (вплоть до атомных) размерами.

Устройство сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) позволяет получать трехмерную картину, отражающую рельеф поверхности, а также включать в цепь игла - подложка интересные объекты.

Для измерений использовался режим постоянного тока. В этом режиме поддерживается постоянный туннельный ток, а соответствующее ему положение иглы над поверхностью поддерживается и фиксируется с помощью контура обратной связи.

Для реализации туннельного прибора были выбраны металлосодержащие карборановые кластеры, размером порядка 20 Å. Использование кластеров в качестве активного элемента позволяет наблюдать в такой системе одноэлектронные явления при азотной (≈ 77 K) и комнатной температуре $T \approx 300$ K (фиг. 2.).

Туннельными переходами в реализованном одноэлектронном транзисторе на основе СТМ являются переходы "игла - ядро

кластера", и "ядро кластера - подложка". Заряд Q_0 , наведенный на кластер полевым образом при подаче напряжения на управляющий электрод 3 (фиг. 1.), меняет условия протекания тока по системе и играет роль управления.

- 5 Кластеры и кластерные молекулы отличаются от других органических и неорганических молекул тем, что они состоят из компактного тяжелого ядра с, как правило, близкой к сферической симметрией, окруженного лигандной оболочкой из легких атомов или простейших молекул. Особенности электронного строения
- 10 кластерных молекул - наличие густой сети близко расположенных верхних заполненных молекулярных орбиталей и соответствующих им нижних вакантных молекулярных орбиталей (и те и другие как правило слабо связывающие) обуславливает с одной стороны появление в кластерах множественных одноэлектронных обратимых
- 15 переходов и, с другой стороны, обеспечивает достаточную устойчивость остова кластерных молекул после добавления или удаления электрона.

- Настоящее изобретение предлагает использование в качестве активных элементов туннельного прибора, формирующих в нем
- 20 туннельные барьеры и межбарьерное пространство (области, где локализуются туннелирующие электроны), соответствующих молекул и кластеров (в частности, молекулярных металлосодержащих кластеров), имеющих требуемые характерные размеры (менее 100 Å) и обеспечивающих проявление эффекта кулоновской блокады
- 25 туннелирования электронов в упорядоченной структуре из таких молекул и кластеров (при этом не накладываются какие - либо определенные ограничения на структуру энергетического спектра электронов на таких молекулах и кластерах. Эти активные молекулы и кластеры (в частном случае, и одна молекула), на которых
- 30 локализуются туннелирующие электроны, расположены соответствующим упорядоченным образом в пространстве между металлическими (или полупроводниковыми) входными, выходными и управляющими электродами (фиг. 1.). При этом туннельный ток

протекает по входному 1 и выходному 2 электродам, а управляющие электроды 3 обеспечивают эффективное управление туннельным током электронов (фиг. 3.) : при монотонном изменении напряжения на управляющем электроде 3 регистрируется
5 немонотонное, периодическое изменение туннельного тока. При использовании данного прибора для создания различных сенсоров туннельный ток изменяется под действием внешних воздействий (электромагнитные поля, взаимодействие компонентов внешней среды с активной областью прибора (одноэлектронными
10 туннельными переходами). Пространственная упорядоченная стабилизация активных молекул, на которых локализуются туннелирующие электроны, обеспечивается их упорядоченным расположением в матрице инертного вещества или химическими связями с компонентами прибора.

15 Заявляемый способ реализовался следующим образом :

Для получения мономолекулярного слоя одиночных кластеров, фиксированных в инертной молекулярной матрице, была использована технология Ленгмюра-Блоджетт. Технология Ленгмюра-Блоджетт позволяет создавать на поверхности жидкой
20 фазы мономолекулярные пленки определенного класса веществ и затем переносить их на твердую подложку.

Для получения смешанных ленгмюровских монослоев, содержащих карборановые кластеры и стеариновую кислоту, были приготовлены растворы кластера и стеариновой кислоты
25 концентрации 10^{-3} М в тетрагидрофуране. Из этих двух растворов готовились растворы, содержащие стеариновую кислоту и карборановые кластеры в следующих пропорциях : 1 : 32, 1 : 20, 1 : 16, 1 : 12, 1 : 8, 1 : 4, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1, 12 : 1, 16 : 1, 20 : 1, 32 : 1 (соответственно). Для формирования монослоя на поверхность
30 водной субфазы (рН = 5.6) наносился раствор стеариновой кислоты и/или карборанового кластера в тетрагидрофуране концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М (из расчета на суммарное количество молекул стеариновой кислоты и кластеров). Через 5 минут, необходимых для испарения

растворителя, для получения Р-А-изотерм монослой поджимался со скоростью $3 \text{ \AA}^2 / \text{молекулу}$ в минуту. Перед перенесением монослоя с поверхности воды на графитовую подложку монослой поджимался подвижным барьером до давления $25 \text{ мН} / \text{см}$ и переносился на
5 поверхность свежеприготовленного скола графита со скоростью $0.5 \text{ мм} / \text{минуту}$ методом Шеффера. Поверхностное давление 25 мН/м поддерживалось постоянным при перенесении монослоя на подложку. Для получения монослоя, ориентированного гидрофобными хвостами наружу, подложка погружалась в воду до
10 нанесения на поверхность воды монослоя. Процесс нанесения монослоя, ориентированного гидрофильными фрагментами наружу, проходил по другой схеме. После полного погружения подложки в воду монослой максимально поджимался до коллапса с последующим отсасыванием монослоя водяным насосом и
15 увеличением площади ванны до максимальной, после чего подложка извлекалась из воды.

Для выяснения возможностей и особенностей встраивания карборановых кластеров в ленгмюровский монослой стеариновой кислоты нами исследовались изотермы сжатия смешанных
20 монослоев стеариновая кислота + карборановые кластеры на поверхности деионизированной воды (рН 5,6).

Карборановые кластеры без добавления к ним молекул стеариновой кислоты не образуют стабильных ленгмюровских монослоев на поверхности воды : поверхностное давление не
25 поднимается выше 3 мН/м при поджатии карборанового "монослоя". При добавлении же к карборановым кластерам молекул стеариновой кислоты (соотношение $k = \text{стеариновая кислота} / \text{кластер}$ в пределах $0,6 < k < 12$) получают стабильные амфифильные монослои с
30 ярковыраженными кооперативными свойствами : значение поверхностного давления P_{max} в коллапсе 70 мН/м , в то время как P_{max} для стеариновой кислоты и карборановых кластеров по отдельности равно $55 \text{ мН} / \text{м}$ и 3 мН/м , соответственно.

Итак, были получены стабильные смешанные ленгмюровские монослои ярко выраженного кооперативного характера путем включения неамфифильных молекул - карборановых кластеров - в классические ленгмюровские монослои стеариновой кислоты.

5 При этом сами активные молекулы и кластеры могут и не образовывать ЛБ пленки. Поэтому использовались смешанные ЛБ пленки хорошо изученных и удобных для нанесения жирных кислот с встроенными в них кластерными молекулами. Это позволило разделить и решить проблему выбора вида кластеров для
10 целей одноэлектроники и проблему закрепления выбранных кластеров на подложке. В данном случае новым является приготовление смешанной пленки жирной кислоты и кластеров на поверхности воды с последующим переносом на подложку. При определенной концентрации кластерных молекул в ЛБ пленке они
15 образуют собственную упорядоченную структуру.

При измерении ВАХ и спектра (аналоговая производная ВАХ по напряжению) мономолекулярного слоя стеариновой кислоты с включенными в него кластерами с помощью СТМ при температуре 300 К обнаружены особенности на ВАХ, которые согласуются с
20 выводами существующей теории одноэлектронного туннелирования. Тем самым получено экспериментальное свидетельство устойчивой, воспроизводимой реализации одноэлектронного режима туннелирования при комнатной температуре в искусственно созданной стабильной молекулярной структуре.

25 Измерения, проведенные при комнатной температуре показали, что ток через изучаемую транзисторную молекулярную туннельную структуру "игла СТМ - кластер - подложка" в фиксированной рабочей точке немонотонно, более того - периодически, зависит от монотонного изменения напряжения на
30 управляющем электроде. Таким образом, зарегистрировано соответствие экспериментальной зависимости туннельного тока от напряжения управления, т.е. сигнальной характеристики молекулярного одноэлектронного транзистора теоретической

зависимости, полученной на базе теории одноэлектроники. Каждый период на сигнальной характеристике объясняется в соответствии с "ортодоксальной" теорией одноэлектроники изменением заряда кластера на один электрон.

- 5 Симметричность сигнальной характеристики с одной стороны, и наличие ступенек на ВАХ с другой объясняется тем, что в двухпереходной системе "игла СТМ - кластер - подложка" переходы "игла СТМ - кластер" и "кластер - подложка" имеют приблизительно одинаковые емкости, но существенно разные
10 сопротивления.

- В способе создания туннельного прибора в системе планарных металлических (или полупроводниковых) электродов на подложке формируется упорядоченная молекулярная структура путем фиксации активных молекул и кластеров, обеспечивающих
15 формирование туннельных переходов и одноэлектронное коррелированное туннелирование электронов в приборе, а не просто монослой инертных молекул, формирующий диэлектрическую прослойку - туннельный барьер.

- Соответственно, в случае фиксации таких молекул и кластеров с помощью известной ленгмюровской технологии на поверхности
20 воды создают мультикомпонентный смешанный мономолекулярный слой, образованный инертными амфифильными молекулами и активными молекулами и кластерами, образующими одноэлектронные туннельные переходы, после чего переносят
25 сформированный мультикомпонентный мономолекулярный слой с поверхности воды на поверхность сформированной подложки.

- В случае использования для формирования системы одноэлектронных туннельных переходов метода химической адсорбции молекул на поверхность подложки, активные молекулы и
30 кластеры должны содержать соответствующие химические группы, обеспечивающие их связывание с поверхностью подложки. Далее проводится химическая реакция связывания соответствующих молекул и кластеров с подложкой. Возможно также встраивание

активных молекул и кластеров в уже сформированный молекулярный слой инертных молекул.

После формирования моно- или мультислойных молекулярных структур с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт или метода химической адсорбции проводят полимеризацию полученных
5 молекулярных структур с целью существенного повышения их стабильности и устойчивости к внешним воздействиям.

Использование в качестве молекул, образующих упорядоченную молекулярную структуру на поверхности твердотельной подложки в системе планарных электродов, активных
10 молекул и кластеров, формирующих одноэлектронные туннельные переходы, позволяет обеспечить новое полезное свойство изготавливаемого прибора - его функционирование на основе одноэлектронного коррелированного туннелирования электронов.

Преимуществами предлагаемого туннельного прибора является следующее : активные элементы предлагаемого нами прибора (молекулы и кластеры) имеют строго фиксированные и одинаковые строение (атомарный состав), структуру и, соответственно, размеры. Этим обеспечивается одинаковость активных элементов приборов и,
15 соответственно, воспроизводимость их функциональных параметров и одинаковость отклика на определенное воздействие.

Промышленная применимость

Предлагаемый туннельный прибор обеспечивает создание цифровых и аналоговых устройств, основанных как на традиционных
25 принципах построения схем, так и на совершенно новых принципах кодирования информации, где носителем информации являются отдельные электроны.

Активные элементы прибора (активные молекулы и кластеры) характеризуются чрезвычайно малыми размерами (например, $\approx 20 \text{ \AA}$ для молекулы карборанового кластера), что обеспечивает возможности существенной миниатюризации создаваемых с их использованием одноэлектронных устройств.
30

Благодаря использованию в качестве активных элементов прибора молекул и кластеров, обладающих нанометровыми размерами, характерные размеры активных областей прибора (одноэлектронных туннельных переходов) становятся достаточно
5 малы для того, чтобы обеспечить управляемое одноэлектронное коррелированное туннелирование при относительно высоких (комнатных) температурах а также позволяют реализовать при этих температурах чрезвычайно высокую чувствительность к изменениям заряда на активных элементах прибора ($\sim 10^{-5} \text{ e/Гц}^{1/2}$).

10 В отличие от известного туннельного прибора, функционирующего на основе резонансного туннелирования, в основе функционирования предлагаемого туннельного прибора лежит не резонансное туннелирование между квантово-механическими ямами с дискретными энергетическими уровнями, а
15 управляемое одноэлектронное коррелированное туннелирование электронов в системе молекул или кластеров с произвольным энергетическим спектром электронов. Поэтому, в предлагаемом нами приборе не накладываются какие - либо определенные ограничения на структуру энергетического спектра электронов в
20 молекулах и кластерах, формирующих в нем одноэлектронные туннельные переходы. Быстродействие предлагаемого прибора не хуже, чем у прототипа - прибора на эффекте резонансного туннелирования. Энерговыведение в процессе электронного туннелирования в приборе ниже, чем в известных туннельных
25 приборах. В предлагаемом нами приборе регистрируется непосредственно туннельный ток (в отличие от прототипа, где нет прямой связи туннельных процессов и измеряемого тока в выходном электроде).

В качестве активных элементов предлагаемого нами прибора
30 используются молекулы или кластеры (в том числе металлосодержащие), а не островки полупроводника, как в прототипе.

Туннельный прибор функционирует на основе управляемого одноэлектронного коррелированного туннелирования электронов. Явление одноэлектронного коррелированного туннелирования электронов было теоретически предсказано и описано, а затем и экспериментально продемонстрировано. Возможность реализации управления таким туннельным током открывает возможности построения различных электронных схем на основе одноэлектронных туннельных переходов и, таким образом, создания одноэлектронных аналоговых и цифровых устройств. Создание таких устройств является весьма перспективным и важным для развития микроэлектронной техники, поскольку в таких устройствах реализуется новый принцип кодирования информации - носителем информации являются отдельные электроны. Такие устройства характеризуются довольно большим быстродействием. Теоретические оценки, соответствующие размерным параметрам предлагаемого прибора, дают величину $\sim 3 \cdot 10^{-14}$ сек, а также величину энерговыделения в процессе одноэлектронного переноса $\sim 10^{-24}$ Дж. Основные принципы построения схем аналоговых и цифровых устройств на основе управляемого одноэлектронного туннелирования в настоящее время разработаны теоретически, однако практически создаваемые в рамках традиционной твердотельной планарной технологии одноэлектронные устройства реализованы лишь при сверхнизких температурах < 1 К. Из теории следует, что для того, чтобы одноэлектронное устройство функционировало при комнатных температурах, необходимо уменьшить характерные размеры его активных областей (одноэлектронного туннельного перехода) ниже 100 Å. Известные твердотельные микроэлектронные технологии в настоящее время (и, возможно, в обозримом будущем) не в состоянии воспроизводимо реализовать такие устройства.

Способ изготовления туннельных приборов, имеющих размер активной области менее 100 нм, положил начало созданию приборов нового класса - класса наноэлектроники.

Реализуемый в туннельном приборе эффект дискретного туннелирования одиночных носителей тока сквозь туннельные барьеры при комнатной температуре может быть использован как в одноэлектронном транзисторе, так и использован для построения
5 одноэлектронных логических схем, в которых логические "1" и "0" отождествляются с отсутствием или присутствием одного электрона.

Эффект дискретного одноэлектронного туннелирования, реализуемый в туннельных приборах, изготавливаемых заявляемым способом позволяет создать целый ряд аналоговых и цифровых
10 устройств разной степени интеграции с очень высокими характеристиками.

Особенно большие перспективы открываются в области создания сверх-БИС, где эти устройства могут обеспечивать сочетание исключительно малого рассеяния энергии и очень малого
15 размера самих элементов при высоком быстродействии, а также в области создания новых высокочувствительных сенсоров.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

п. 1. Туннельный прибор, содержащий входной, выходной и управляющий электроды, разделенные туннельными барьерами, отличающийся тем, что в него введены N управляющих электродов, туннельные барьеры и межбарьерное пространство в нем выполнены
5 в виде упорядоченной структуры из молекул и кластеров, формирующих туннельные переходы, обеспечивающие одноэлектронное коррелированное туннелирование электронов в приборе, причем каждый управляющий электрод расположен в области упорядоченной структуры из молекул и кластеров.

10 п. 2. Туннельный прибор по п.1, отличающийся тем, что входной, выходной и управляющий электроды расположены на поверхности твердотельной подложки.

п. 3. Туннельный прибор по п.1, отличающийся тем, что входной и K управляющих электродов, где $K < N$, расположены на
15 поверхности твердотельной подложки, а $N - K$ управляющих электродов и выходной электрод расположены в области упорядоченной структуры из молекул и кластеров вне поверхности твердотельной подложки.

п. 4. Туннельный прибор по п. 1,2 отличающийся тем, что
20 подложка выполнена из графита.

п. 5. Туннельный прибор по пункту 1,2, отличающийся тем, что входной, выходной и управляющий электроды изготавливают из золота

п. 6. Способ изготовления туннельного прибора,
25 заключающийся в формировании на поверхности атомарно гладкой твердотельной подложки входного, выходного и управляющего электродов с последующим формированием мономолекулярной или мульти-мономолекулярной пленки, отличающийся тем, что мономолекулярную или мульти-мономолекулярную пленку
30 изготавливают в виде инертной диэлектрической молекулярной матрицы с фиксировано встроенными в нее активными молекулами



и кластерами, являющимися центрами локализации туннелирующих электронов и формирующих одноэлектронные туннельные переходы, при этом на поверхности атомарно гладкой твердотельной подложки дополнительно формируют N-1 управляющих электродов.

5 п. 7. Способ изготовления туннельного прибора по п. 6, отличающийся тем, что инертную диэлектрическую молекулярную матрицу с встроенными в нее активными молекулами и кластерами формируют способом Ленгмюра-Блоджетт.

10 п. 8. Способ изготовления туннельного прибора по п.п. 6, 7, отличающийся тем, что для формирования инертной диэлектрической молекулярной матрицы используют молекулы, содержащие полимеризуемые химические группы.

15 п. 9. Способ изготовления туннельного прибора по п.п. 6, 7, 8, отличающийся тем, что после формирования инертной диэлектрической молекулярной матрицы с фиксировано
20 встроенными в нее активными молекулами и кластерами, являющимися центрами локализации туннелирующих электронов и формирующих одноэлектронные туннельные переходы, дополнительно осуществляют полимеризацию молекулярной структуры.

п. 10. Способ изготовления туннельного прибора по п. 6, отличающийся тем, что инертную диэлектрическую молекулярную матрицу с встроенными в нее активными молекулами и кластерами формируют способом химической адсорбции.

25 п. 11. Способ изготовления туннельного прибора по п.п. 6, 10, отличающийся тем, что для формирования инертной диэлектрической молекулярной матрицы используют молекулы, содержащие полимеризуемые химические группы.

30 п. 12. Способ изготовления туннельного прибора по п.п. 6, 10, 11, отличающийся тем, что после формирования инертной диэлектрической молекулярной матрицы с фиксировано встроенными в нее активными молекулами и кластерами, являющимися центрами локализации туннелирующих электронов и



формирующих одноэлектронные туннельные переходы,
дополнительно осуществляют полимеризацию молекулярной
структуры.



* C L M S *