

УДК 621.382

Изготовление и исследование молекулярного одноэлектронного транзистора¹

^{1,2} Морозова Е. К., ^{1,2} Лялина А. М., ^{1,2} Сапков И. В.,
¹ Белоглазкина Е. К., ^{1,2} Солдатов Е. С.

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
г. Москва, 119991, Российская Федерация

² Центр квантовых технологий МГУ имени М.В. Ломоносова
esold@phys.msu.ru

Получено: 8 сентября 2019 г.

Отрецензировано: 13 сентября 2019 г.

Принято к публикации: 16 сентября 2019 г.

Аннотация: Изготовлен тонкопленочный молекулярный одноэлектронный транзистор с молекулой ауروفильного производного терпиридина на основе атома Rh. Разработана методика изоляции боковых затворов транзистора, показано, что сопротивление изоляции затвора превышает ИТОм, что надежно обеспечивает полевой характер воздействия управляющего электрода на остров транзистора. Измерения вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов при $T=77,4$ К показали, что они обладают блокадными участками 500—800 мВ, что указывает на коррелированный (одноэлектронный) характер транспорта электронов в полученном транзисторе и формирование, учитывая строение используемой молекулы, атомно-го одноэлектронного транзистора на основе одиночного атома родия.

Ключевые слова: одноэлектронное туннелирование, молекулы, нанолитография, наноструктуры, нанотранзистор, наноэлектроника, молекулярная электроника.

Для цитирования (ГОСТ 7.0.5—2008): Морозова Е. К., Лялина А. М., Сапков И. В., Белоглазкина Е. К., Солдатов Е. С. Изготовление и исследование молекулярного одноэлектронного транзистора // Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии. 2019. Т. 2, № 2. С. 204—215.

Для цитирования (ГОСТ 7.0.11—2011): Морозова, Е. К. Изготовление и исследование молекулярного одноэлектронного транзистора / Морозова Е. К., Лялина А. М., Сапков И. В., Белоглазкина Е. К., Солдатов Е. С. // Инфокоммуникационные и радиоэлектронные технологии. — 2019. — Т. 2, № 2. — С. 204—215.

¹ Статья является расширенной версией доклада, представленного на 29-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» — КрыМиКо'2019 (Севастополь, РФ, 8—14 сентября 2019 г.).

Production and research of a molecular single-electron transistor

E. K. Morozova^{1,2}, A. M. Lyalina^{1,2}, I. V. Sapkov^{1,2},
E. K. Beloglazkina¹, and E. S. Soldatov^{1,2}

¹Moscow State University n. a. M. V. Lomonosov, Moscow, 119991, Russia

²The Center for Quantum Technologies of M. V. Lomonosov Moscow State University
esold@phys.msu.ru

Received: September 8, 2019

Peer-reviewed: September 13, 2019

Accepted: September 16, 2019

Abstract: A thin-film single-electron molecular transistor with a molecule an aurophilic derivative of terpyridine based on the Rh atom was manufactured. A technique has been developed for isolating the side gates of the transistor, it is shown that the insulation resistance of the gate exceeds $1T$, which reliably provides the field effect of the control electrode on the island of the transistor. Measurements of the current-voltage characteristics of the fabricated transistors at $T=77.4$ K showed that they have Coulomb blockade sections of 500–800 mV, which indicates a correlated (single-electron) nature of the electron transport in the resulting transistor and the formation, taking into account the structure of the molecule used, of a single-electron atomic transistor based on single atom of rhodium.

Keywords: single-electron tunneling, molecules, nanolithography, nanostructures, nanotransistor, nanoelectronics, molecular electronics.

For citation (IEEE): E. K. Morozova et al. “Production and research of a molecular single-electron transistor,” *Infocommunications and Radio Technologies*, 2019, vol. 2, no. 2, pp. 204–215. (In Russ.). doi: 10.15826/icrt.2019.02.2.19

1. Введение

Одним из перспективных устройств нового поколения наноэлектроники является одноэлектронный транзистор, который представляет собой систему из зарядового центра, сопряженного с электродами истока и стока туннельными переходами предельно малой емкости. Туннелирование электронов через такую систему происходит коррелировано и принцип работы такого нанозлемента основан на явлениях коррелированного туннелирования электронов и кулоновской блокады [1]. Такие элементы обладают целым рядом уникальных свойств, область возможных примене-

ний таких транзисторов чрезвычайно широка: от точнейших измерительных приборов до квантового компьютера и квантового клеточного автомата. Они могут обеспечить создание принципиально новых вариантов различных устройств от уникальных сенсоров до ЭВМ нового типа [2]. Однако их широкое использование сталкивается с проблемой чрезвычайно низкой рабочей температуры таких транзисторов с центральным электродом/зарядовым центром (часто называемым «островом»), изготовленным традиционными методами нанолитографии [2]. Высокотемпературные ($T > 77$ К) одноэлектронные транзисторы должны иметь характерный размер «острова» около 3—5 нм [1], что практически невозможно обеспечить с помощью даже самой современной нанолитографии. Выходом в этой ситуации может быть вариант транзистора, когда в качестве его «острова» используются молекула или малая наночастица. Молекулярный одноэлектронный транзистор является весьма перспективным направлением развития современной электроники [2]. При этом, если для формирования «острова» транзистора выбрать молекулы, обладающие единственным атомарным зарядовым центром, такие, как молекулы ауروفильного производного терпиридина на основе родия $\text{Rh}(\text{tpy}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2)_2$ [3] с зарядовым центром в виде одиночного атома родия, то, по сути, это приведет к формированию на базе такой молекулы атомного одноэлектронного транзистора.

Цель настоящей работы — разработать методику создания молекулярных одноэлектронных транзисторов, изготовить образцы таких нанозаготовок и провести тестирование их основных характеристик. Для осуществления поставленной цели необходимо изготовить на кремниевой подложке методами оптической и электронно-лучевой литографии систему нанозатворов транзистора, измерить характеристики полученных электродов молекулярных транзисторов, сформировать молекулярные одноэлектронные транзисторы путем встраивания «острова»-молекулы между электродами и измерить характеристики транзисторов.

2. Изготовление электродной системы

Для изготовления транзистора использовались стандартные кремниевые пластины диаметром 75 мм. Для исключения влияния электрической проводимости полупроводниковой пластины на их поверхность наносился слой изолятора (оксид кремния (SiO_2) толщиной 400 нм) путем магнетронного напыления в установке Leybold Z-400 в смеси газов кислорода и аргона при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ мбар кислорода и аргона соответ-

ственно. После этого подложка с нанесенным изолятором разрезалась на квадратные чипы со стороной 10 мм.

Затем методами оптической литографии на чипе формировалась макроскопическая система подводящих проводов. Для этого на него методом центрифугирования наносился слой чувствительного к излучению полимерного резиста. В данной работе использован позитивный резист РММА А4 (4 % раствор в анизоле), чувствительный как к ультрафиолетовому, так и электронно-лучевому облучению. Он наносился на подложку в виде капли резиста и последующей раскрутке чипа на центрифуге. Варьируя время и скорости вращения центрифуги можно получать слой резиста различной толщины. При скорости 4000 об/мин и времени вращения 60 секунд получается слой толщиной 200 нм. Затем для полимеризации образец высушивался при температуре 180° С на протяжении 10 минут. После этого с помощью кварцевой ультрафиолетовой лампы ДРК-120 область подводящих проводов на чипе облучается через фотошаблон излучением с длиной волны 254 нм при интенсивности 26—27 мВ/см² в течение 2 минут. После проявления при комнатной температуре в течение 50 секунд в смеси изопропилового спирта и воды с отношением 7 % и 93 % соответственно образец, с которого при проявлении удаляется резист из тех мест, где он был облучен при формировании «окон» для будущих подводящих проводов (черный цвет на рис. 1), чистится на центрифуге с помощью изопропилового спирта и сушится.

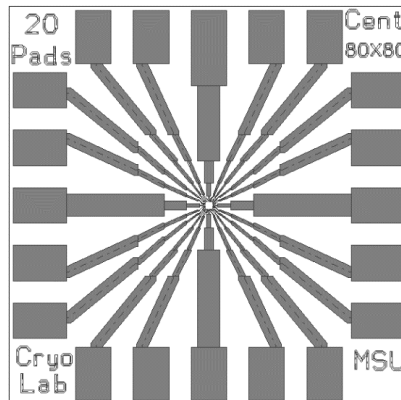


Рис. 1. Общий вид системы электродов на чипе.

Fig. 1. General view of the system of electrodes on a chip

Таким образом, формируется маска для формирования подводящих электродов к центральной части образца, размер которой 80×80 мкм. По-

сле этого необходимо проэкспонировать центральную часть образца (белая область в центре чипа на рис. 1), где и будет сформирована система нанoeлектронов транзистора (рис. 2).

С помощью оптической литографии невозможно обеспечить формирование нанопровода с размером в самом узком месте около 40 нм [11], который необходим для получения молекулярного транзистора на основе именно одиночной молекулы. Поэтому экспонирование центральной части образца происходит с помощью электронно-лучевой литографии, которая сейчас имеет самую высокую разрешающую способность: с ее помощью можно получать структуры нанометровых масштабов. Этот процесс реализовывался в данной работе с помощью электронного микроскопа ZEISS Supra 40 с дополнительным модулем Raith для проведения процесса литографии. Засвечивание проводилось с шагом 2 нм при апертуре 7.5 мкм, ускоряющем электроны напряжении 20 кВ.

После экспонирования в электронном микроскопе проводился процесс проявления при тех же параметрах, что и после оптической литографии. В образовавшиеся «окна» теперь необходимо нанести материал электродов, в качестве которого для изготовления молекулярных электронных элементов чаще всего используется золото из-за отсутствия у него естественных окислов. Нанесение золота проводилось методом термического напыления в установке Leybold L-560 при давлении не выше, чем 10^{-6} мбар. В качестве буферного слоя для адгезии золота были использован титан. В результате на подложку наносились 1 нм буферного слоя и 18 нм золота. Заключительным шагом в формировании наноструктуры является удаление маски из необлученного резиста вместе с напыленным материалом, лежащим на ней. Эта процедура называется «взрыв» или «lift-off», в ходе которой образец помещается в бюкс с ацетоном, а сам бюкс — в ультразвуковую ванну. После удаления маски на образце остается только то золото, которое легло в свободные от резиста области, формируя наноструктуру. Таким образом удастся создать систему подводящих проводов, управляющих электродов и нанопроводов (рис. 2а, б).

Чтобы обеспечить эффективное управление туннельным током одноэлектронных транзисторов, необходимо разработать технологию изготовления транзисторов с максимально приближенными к острову транзистора электродами затвора для увеличения их взаимной емкости, что позволит обеспечить такую их эффективность, которая необходима для регистрации осциллирующего вида характеристик управления в такой уникальной системе. Для этого в данной работе была разработана новая топология электродов транзистора с увеличенным вдвое количеством электро-

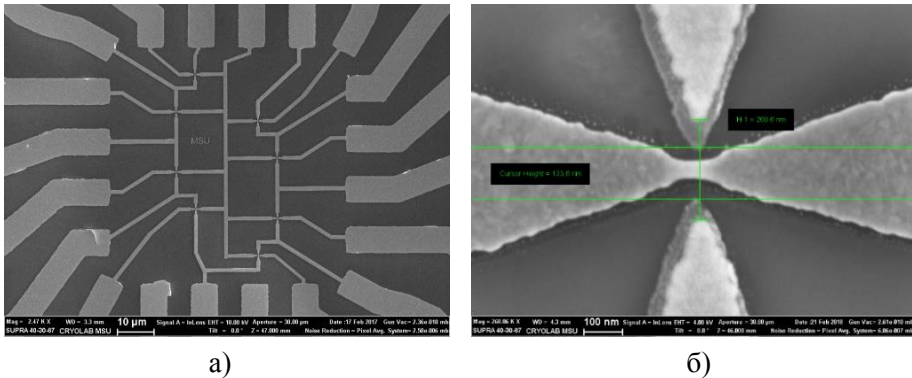


Рис. 2. Система нанозлектродов транзистора: а — общий вид системы нанозлектродов транзисторов в центре образца (белое пятно в центре на рис 1); б — вид нанопровода перед операцией разрыва (наверху — затвор).

Fig. 2. Nanoelectrode system of the transistor: a – general view of the system of nanoelectrodes of transistors in the center of the sample (white spot in the center in Fig. 1); b – the shape of the nanowire before the rupture operation (at the top – the gate)

дов затвора и с уменьшенным до 100 нм расстоянием между двумя затворами, расположенными по разные стороны от нанопровода (рис. 2б). Ее реализация потребовала разработки методики увеличения разрешающей способности рабочего резиста РММА А2 с помощью техники «холодного» проявления [4]. Это позволило за счет уменьшения размеров нанопроводов увеличить их количество на ограниченной области электронного экспонирования, что повышает, однако, требования к изоляции затвора от проводящего острова. Для их выполнения и предотвращения утечки заряда между затвором и электродами была разработана методика изоляции электродов управления путем запыления электрода затвора толстым слоем диэлектрика через «окно», созданное прямой литографией в слое позитивного резиста. Главной проблемой реализации данного метода в системе с максимально приближенными к «острову» затворами являются повышенные требования к точности совмещения масок и разрешению электронно-лучевой литографии. После формирования на подложке полной системы электродов молекулярного одноэлектронного транзистора по описанной выше методике проводилась еще одна электронно-лучевая литография в позитивном резисте РММА А2 с «окнами» над электродами затвора, которые надо было предельно аккуратно совместить с уже сформированными электродами затвора. Для достижения максимальной точности совмещения маска включала специальные маркеры и точность процесса совмещения была улучшена до 15-20 нм (рис.2б). После этого на всю наноструктуру

ру напылялся слой оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 30 нм и удалялись все неэкспонированные участки резиста (производился «lift-off»). В результате получалась наноструктура, в которой пленка оксида алюминия полностью изолирует затвор, не затрагивая нанопровода (рис. 2б), для чего и требовалась высокая точность совмещения маски затвора с самим затвором, учитывая необходимость максимальной близости боковых затворов к нанопроводу. Полученный результат показывает достижение весьма высокой точности совмещения — около 20 нм.

Для проверки качества полученной изоляции электродов управления между электродом затвора и транспортным электродом измерялся ток утечки при подаче напряжения до 50 В. Измерения утечки между затвором и проводящим электродом показали, что сопротивление утечки превышает 1 ТОм (рис.3).

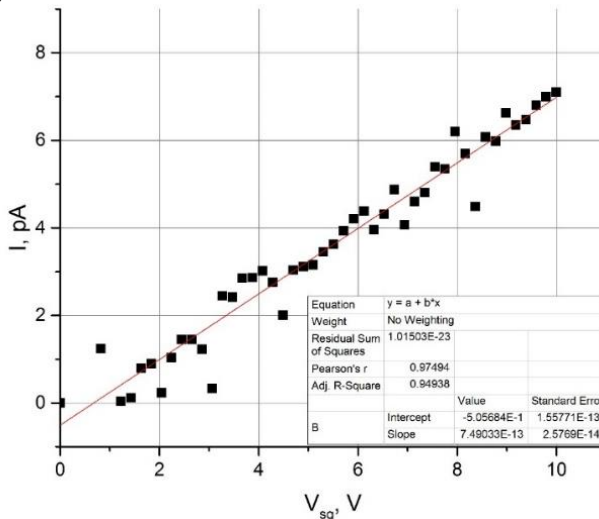


Рис. 3. Вольтамперная характеристика тока утечки.

Fig. 3. I-V curve of leakage current

Такое сопротивление было зарегистрировано для всех образцов, что показывает пригодность изготовленных наноструктур электродов для корректного измерения всех характеристик молекулярных одноэлектронных транзисторов.

4. Формирование транзисторов и их характеристики

Заключительным шагом на пути к созданию одноэлектронного транзистора является формирования изолированного «острова» между элект-

электродами транзистора. В данной работе для формирования «острова» транзистора были использованы молекулы ауروفильного производного терпиридина на основе родия $\text{Rh}(\text{tpy}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2)_2$ [3], имеющие длину 4,7 нм.

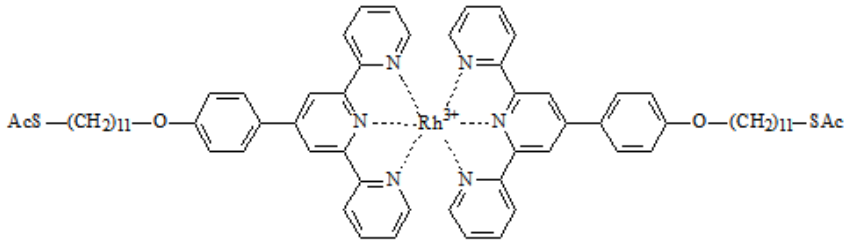


Рис. 4. Структурная формула молекулы ауروفильного производного терпиридина на основе родия [3].

Fig. 4. The structural formula of the molecule of the aurophilic derivative of terpyridine based on rhodium [3]

Эти молекулы обладают единственным зарядовым центром в виде одиночного атома родия, что создает возможность сформировать на базе такой молекулы атомный одноэлектронный транзистор. Привлекательность таких молекул с технологической точки зрения связана с наличием на обоих концах молекулы ауروفильной тиольной группы, обеспечивающей прочную молекулярную (ковалентную) связь между молекулой и нанoeлектродом транзистора, сделанного из золота, что обеспечивает высокую непосредственную проводимость контакта молекулы с электродами и большую механическую прочность и стабильность изготовленной системы.

В данной работе встраивание молекул в транзистор проводилось путем помещения образца на 12 часов в раствор молекул в диметилформамиде (ДМФА) с концентрацией 10^{-3} моль/л для осаждения их на изготовленный нанопровод, в котором после этого с помощью эффекта электромиграции [5] формировался нанозазор между электродами истока и стока транзистора. Для того, чтобы одноэлектронный транзистор работал при высокой, вплоть до комнатной, температуре, необходима предельно малая емкость и, следовательно, размеры его «острова» (не более 3—4 нм для достижения комнатной температуры). Для формирования молекулярного одноэлектронного транзистора необходимо в предельно узкий зазор между электродами истока и стока поместить такой «остров»-молекулу. Зазор столь малой ширины чрезвычайно трудно получить методами стандартной

нанолитографии, даже электронно-лучевой, однако такая задача может быть решена путем использования эффекта электромиграции.

Электромиграция — это явление увеличения подвижности атомов кристаллической решетки под влиянием протекания по проводнику электрического тока, приводящего в пределе большой плотности тока к перемещению атомов. Это при продолжающемся разогреве током вызывает образование сужения нанопровода, из-за чего плотность тока на этом участке возрастает и т. д., что в итоге приводит к разрыву нанопровода. Процесс имеет лавинообразный характер и для контролируемого формирования нанозазоров требует своевременной остановки. В работе [6] была разработана автоматизированная программа для контролируемого проведения процесса электромиграции с помощью системы сбора экспериментальных данных ADwin Gold, которая была использована в данной работе и использование которой позволило обеспечить стабильное получение зазоров размером 2-4 нм в более чем 90 % случаев.

Идея встраивания молекулы состоит в том, что при разрыве нанопровода с осажденным на нем плотным монослоем молекул ближайшая к краю образовавшегося зазора молекула замкнет этот зазор при его ширине менее ~4 нм (длина молекулы 4,7 нм [3]). Таким образом, молекула изначально, с момента образования зазора, будет замыкать золотые транспортные электроды транзистора. Эксперименты показали, что замыкание нанозазора, которое диагностировалось по появлению отличной от нуля проводимости в начале координат на его вольтамперной характеристике, наблюдалось примерно у 30 % образовавшихся в результате электромиграции нанозазоров. Этот достаточно высокий выход годных образцов показывает, что такой способ встраивания молекул между электродами вполне пригоден для дальнейшего использования в технике изготовления молекулярных одноэлектронных транзисторов.

Измерения вольтамперных характеристик изготовленных по описанной выше методике молекулярных одноэлектронных транзисторов осуществлялись с помощью измерительного стенда на основе прецизионного пикоамперметра Keithley 6487 при температуре, соответствующей кипению жидкого азота, а именно 77,4 К. Такие условия были выбраны для подавления тепловых флуктуаций, к которым чрезвычайно чувствительны одноэлектронные системы [Лих] и четкой регистрации режима кулоновской блокады туннелирования электронов и их коррелированного транспорта в транзисторе. При этом на характеристиках транзисторов наблюдался четко выраженный участок кулоновской блокады с нулевой проводимостью размером 500÷800 мВ (рис. 5), что соответству-

ет ожидаемым значениям этого параметра для зарядового центра атомного размера [7].

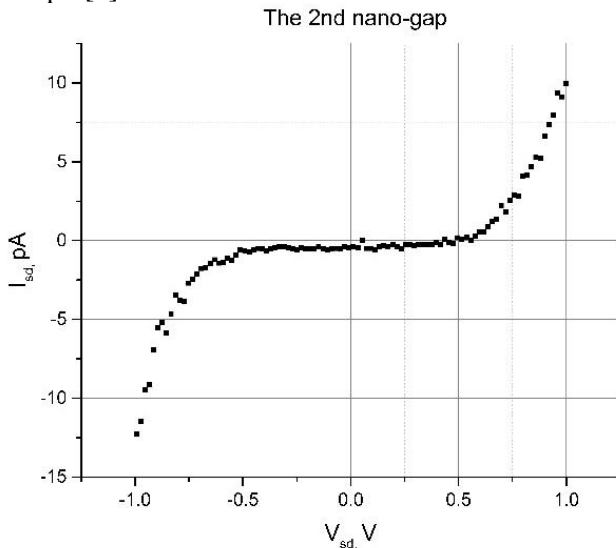


Рис. 5. Типичная вольтамперная характеристика изготовленных молекулярных транзисторов при $T=77$ К.

Fig. 5. A typical current-voltage characteristic of fabricated molecular transistors at $T=77$ K

Такие значения характерного напряжения блокады соответствуют значениям зарядовой энергии более 250 мэВ, которые гораздо выше энергии тепловых флуктуаций при комнатной температуре (~ 26 мэВ), что обеспечивает возможность наблюдать и использовать одноэлектронное туннелирование в таких нанозементах также и при комнатной температуре.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе разработана методика формирования тонкопленочной системы электродов, специализированной для изготовления молекулярных нанотранзисторов и изготовлены молекулярные одноэлектронные транзисторы на основе одиночных молекул ауофильного производного терпиридина на основе родия. Разработана и реализована методика приближения боковых электродов затвора к нанопроводу и их надежной изоляции с сопротивлением утечки более 1 Том, что обеспечивает повышение эффективности влияния поля затвора на туннельный ток через транзистор. Использование для формирования транзистора молекул ауофильного производного терпиридина на основе родия обеспечило

формирование, по сути, атомных одноэлектронных транзисторов, т.к. транспорт электронов через созданные молекулярные транзисторы, имеющий, как показывают измеренные ВАХ, одноэлектронный характер, определяется одноатомным зарядовым центром. Полученные значения напряжения блокады и, соответственно, зарядовой энергии транзисторов согласуются с ожидаемыми для одноатомных транзисторов и обеспечивают возможность изготовления одноатомных транзисторов и устройств на их основе, работоспособных при комнатной температуре.

Источники финансирования и выражение признательности

Работа была выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 19-07-01091).

Список литературы

1. Averin D. V. and Likharev K. K. Single-electronics : Correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in small tunnel junctions // *Mesoscopic Phenomena in Solids*, 1991. Т. 30. С. 173.
2. Likharev K. K. Single-electron devices and their applications // *Proceedings of the IEEE*. 1999. Т. 87, № 4. С. 606.
3. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Manzheliy E. A. et al. Mononuclear ruthenium(II) and rhodium(III) complexes with S-[4-(2,2:6',2''-terpyridin-4'-yl)phenoxy]butyl ethanethioate and 4'-[4-(1,2-dithiolane-3-yl)butylcarboxy]phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine : Synthesis, electrochemistry, antibacterial activity and catalytical application // *Polyhedron*, 2015. Т. 85. С. 800—808.
4. Hu W. et al. Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly (methylmethacrylate) // *J. Vac. Sci. & Tech. B*. 2004. V. 22. № 4. P. 1711.
5. Park H. et al. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration // *Applied Physics Letters*. 1999. Т. 75. № 2. С. 301—303.
6. Dagesyan S. A., Stepanov A. S., Soldatov E. S. et al. Properties of Extremely Narrow Gaps Between Electrodes of a Molecular Transistor // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2015. Т. 28. С. 787—790.
7. Parshintsev A. A., Shorokhov V. V., Soldatov E. S. Study possibility of building a single-electron transistor based on a molecule with single atom charge center // *Bull. Russ. Acad. Sci. Physics*. 2017. Т. 81, № 1. С. 38.

Информация об авторах

Морозова Елизавета Константиновна, студентка Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация.

Лялина Анна Максимовна, студентка Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация.

Белоглазкина Елена Кимовна, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация.

Сапков Иван Владимирович, младший научный сотрудник Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация.

Солдатов Евгений Сергеевич, старший научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация.

Information about the authors

Elizaveta K. Morozova, student of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

Anna M. Lyalina, student of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

Elena K. Beloglazkina, professor of the Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

Ivan V. Sapkov, junior scientific researcher of the Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

Eugene S. Soldatov, senior scientific researcher of the Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.