

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Солдатов Евгений Сергеевич

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

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной
физики

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2021

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников и криоэлектроники физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

Лукичёв Владимир Фёдорович,

профессор, член-корреспондент РАН, директор Физико-технологического института РАН;

доктор физико-математических наук

Кошелец Валерий Павлович,

профессор, главный научный сотрудник Института радиотехники и электроники РАН;

доктор физико-математических наук

Арутюнов Константин Юрьевич,

профессор Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики».

Защита диссертации состоится «17» июня 2021 г. в 15-30 на заседании диссертационного совета МГУ.01.12 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, Физический факультет МГУ.

E-mail: igorkartashov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/328268754/>

Автореферат разослан « » апреля 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета МГУ.01.12, к.ф.-м.н.



И.Н. Карташов

Актуальность темы исследования.

Прогресс в области высоких технологий в сильной степени определяется широким использованием электронных устройств. Эти устройства выполняют ключевые функции в сборе и обработке информации, связи, управлении сложными процессами в производстве, на транспорте, медицине и в других областях. При этом непрерывный рост требований к быстродействию, плотности записи информации и оперативности ее обработки, объему памяти устройств, их компактности, энергоэффективности обусловил устойчивую тенденцию к миниатюризации устройств и их элементов [1]. При уменьшении размеров элементов в них неизбежно начинают проявляться квантовые эффекты, связанные с квантово-волновой природой электронов, дискретностью электрического заряда. Некоторые из них, например, коррелированное (одноэлектронное) туннелирование электронов в системах с предельно малой емкостью и, соответственно, размерами, создают основу для создания принципиально новых элементов и устройств с чрезвычайно высокими характеристиками, способных коренным образом ускорить прогресс во многих областях деятельности человека [2]. Исследование таких квантовых эффектов и разработка на их основе новых приборов и устройств является одной из наиболее актуальных и приоритетных задач современной физики. При этом ключевой составляющей любого, и особенно – квантового, устройства является нанoeлемент, реализующий его полезные свойства.

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

Процесс коррелированного туннелирования электронов в одноэлектронных транзисторах, представляющих собой два последовательно соединенных туннельных перехода с предельно малой емкостью, расположенных вблизи от изолированного электрода управления, весьма чувствителен к окружающему электрическому полю [2]. Это обеспечивает возможность создания на основе таких нанoeлементов чрезвычайно чувствительных нанoeлектронных детекторов электрического заряда и поля, а также регистрации динамики изменения заряда в исследуемых наносистемах на уровне одиночных электронов. При этом особенностью одноэлектронных систем является монотонное улучшение их качественных параметров при уменьшении размеров вплоть до молекулярного и даже атомного уровня [3]. Поэтому задача разработки и создания на твердой подложке стабильных наноструктур из одиночных малых молекул или наночастиц для формирования на их основе молекулярных одноэлектронных транзисторов является чрезвычайно актуальной, особенно учитывая малую изученность молекулярных электронных нанoeлементов на основе именно одиночных молекул, необходимых для создания транзистора.

Использование одноэлектронных транзисторов в электронных устройствах позволяет создавать электрометры с чувствительностью сразу на несколько порядков выше, чем у лучших традиционных электрометров, реализовать новый принцип кодирования информации одиночными электронами в устройствах вычислительной техники и создавать устройства квантовой информатики с ничтожно малым энергопотреблением [3]. Это, в совокупности с миниатюрностью элементов вплоть до атомного уровня, создает предпосылки для чрезвычайно высокой степени интеграции элементов в одноэлектронных схемах и создания устройств, сопоставимых по возможностям с человеческим головным мозгом [4]. При этом реализация в полной мере всех этих уникальных возможностей в широкой практике возможна лишь при молекулярных

размерах транзистора (менее 3 нм), когда он способен работать при комнатной температуре. Разработка и создание таких одноэлектронных транзисторов были и остаются одними из самых актуальных задач в этой области с самого ее зарождения в конце 80-х годов. Но тогда практически все усилия, сконцентрированные на совершенствовании нанолитографических операций, оказались безуспешными, и лишь использование в данной работе малых молекул для формирования транзисторов позволило создать прототип молекулярного одноэлектронного транзистора и впервые продемонстрировать его работу при комнатной температуре. Это дало мощный толчок разработкам в области атомно-молекулярной одноэлектроники и происходящей в настоящее время существенной активизации исследований в этой области в крупнейших исследовательских центрах.

Ярко выраженный квантовый характер одноэлектронных элементов атомарно-молекулярного масштаба диктует необходимость адекватного, учитывающего квантовую специфику таких наноэлементов, теоретического описания процессов в них, режимов работы, параметров и характеристик таких элементов. Это необходимо как для их создания, так и для корректного анализа работы. Для молекулярных одноэлектронных элементов, в отличие от обычных тонкопленочных одноэлектронных элементов, эта проблема пока далека от полного решения. Разработанная в данной работе теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных элементах с учетом дискретности их энергетического спектра и, впервые, скорости энергетической релаксации электронов показала медленность релаксации и неравновесный характер туннельного транспорта электронов в молекулярных одноэлектронных транзисторах в отличие от традиционных металлических с предельно быстрой релаксацией электронов. Кроме этого, специфика молекулярных и атомных одноэлектронных элементов потребовала уточнения определения ключевого для одноэлектроники параметра – электрической емкости молекул и атомов. Это устранило противоречивость традиционного подхода к его использованию для описания столь малых квантовых объектов и показало непосредственную связь собственной емкости таких объектов с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Полученная формула для расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и атомов существенно упрощает и ускоряет процессы реализации в широкой практике уникальных свойств одноэлектронных систем. Она позволяет использовать при практическом проектировании и разработке одноэлектронных молекулярно-атомных элементов и систем весь богатый инструментарий традиционной схемотехники без привлечения громоздких квантовых расчетов,

Наиболее ценными для практики являются планарные наноэлементы электроники, обеспечивающие широкое поле применений в решении актуальных проблем, как в экспериментальной физике, так и в технике, в смежных областях науки – химии, биологии, медицине. Разработка оригинальных методик изготовления планарных одноэлектронных транзисторов в данной работе позволила добиться изготовления таких транзисторов с высокой зарядовой энергией (до 250 мэВ) и, соответственно, рабочей температурой до 300 К включительно при высоком выходе годных образцов. Такие параметры, являющиеся лучшими из достигнутых к настоящему времени для планарных одноэлектронных элементов, открыли широкое окно новых возможностей для реального проектирования и изготовления устройств, необходимых для решения актуальнейших проблем в различных областях: простого/доступного и быстрого секвенирования ДНК - в биологии и медицине, создания квантовых клеточных

автоматов и квантовых компьютеров – в квантовой информатике, создания квантового эталона единицы электрического тока – в квантовой метрологии.

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

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

Целью данной диссертационной работы является исследование процессов формирования стабильных наноструктур на основе одиночных молекул и малых наночастиц, разработка и создание на их основе одноэлектронных транзисторов с высокой зарядовой энергией и, соответственно, рабочей температурой, а также исследование электронного транспорта в таких транзисторах при высоких (более 77 К) температурах.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие **основные задачи**:

- Создать инструментарий и разработать методики изготовления на твердой подложке стабильных и устойчивых наноструктур из одиночных малых (1-3 нм) молекул или наночастиц;
- Изучить условия, механизмы и закономерности формирования таких наносистем, а также их строение, структурные характеристики и зависимость этих характеристик от условий формирования.
- Разработать теоретические модели формирования таких наносистем и провести сравнение их результатов с экспериментальными данными.
- Разработать методики экспериментального исследования электронного транспорта через одиночные молекулы или наночастицы, исследовать характеристики электронного транспорта через такие системы и влияние на них специфики молекулярного строения систем.
- Разработать методы создания с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) прототипов одноэлектронных транзисторов на основе одиночных квантовых точек (молекулы, наночастицы) малого (1-3 нм) размера и способы исследования характеристик электронного транспорта через такие системы при температурах 4,2 К, 77 К и 300 К.
- Исследовать при температуре в диапазоне 4,2÷300 К характеристики коррелированного туннелирования электронов в созданных прототипах одноэлектронных молекулярных транзисторов и зависимость этих характеристик от параметров транзисторов, строения и состава молекул.
- Разработать методики определения и расчета электрической ёмкости объектов атомарно-молекулярного масштаба с учетом квантовых особенностей таких объектов и определить значения этого параметра для исследованных объектов.
- Разработать теоретическую модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных нанoeлектронных системах, методов компьютерного моделирования электронного транспорта в них, провести теоретический анализ процессов одноэлектронного туннелирования в таких системах и сравнение его результатов с полученными экспериментальными данными.
- Разработать технологию изготовления планарных тонкопленочных нанoeлектродов с необходимыми для формирования молекулярных

одноэлектронных транзисторов характерными размерами, исследовать параметры таких систем электродов и определить пригодность таких систем для изготовления одноэлектронных транзисторов.

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

Научная новизна и достоверность

Изученные молекулярные одноэлектронные элементы реализованы и исследованы при комнатной температуре впервые. Научные выводы обоснованы согласием экспериментальных результатов с теоретическими моделями, а также с результатами экспериментов, опубликованными другими авторами.

1. Предложен, разработан и впервые реализован способ формирования на твердой подложке смешанных ленгмюровских мономолекулярных слоев с контролируемой поверхностной плотностью жестко фиксированных на подложке неамфифильных молекул, обеспечивающих возможность неразрушающего воспроизводимого исследования в СТМ структурных и электрических характеристик наносистем на основе таких одиночных молекул.
2. Предложен и впервые реализован метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из перспективных для высокотемпературной одноэлектроники одиночных наночастиц золота с диаметром 1÷3 нм путем проведения прямо в монослое химических реакций восстановления металла, обнаружена самоорганизация таких наночастиц в 1-мерные цепочки. Показан коррелированный характер электронного транспорта через двухпереходные туннельные системы на основе таких одиночных наночастиц при комнатной температуре.
3. Предложен и реализован оригинальный метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных 0-мерных, 1-мерных и 2-мерных наноструктур из малых (3÷5 нм) магнитных наночастиц путем проведения прямо в монослое разложения пентакарбонила железа и дикобальтоктакарбонила под действием ультрафиолетового излучения с последующей агрегацией продуктов.
4. Обнаружен и теоретически объяснен анизотропный рост формирующихся магнитных наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле, что позволяет контролируемо получать магнитные частицы нужных для формирования наноэлементов размеров и формы.
5. Обнаружен эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных ленгмюровских пленках с образованием двумерных квази-кристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.
6. Впервые экспериментально продемонстрирована принципиальная для одноэлектроники важность наличия лигандной оболочки у наночастицы или молекулы для реализации одноэлектронного режима туннелирования и

корреляция размера кулоновской блокады туннелирования электронов с размером молекулы/ наночастицы, а также возможность целенаправленного изменения структуры и характеристик уже готовой наносистемы непосредственно на подложке.

7. Впервые создан и исследован прототип молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной (300 К) температуре, в котором создана наносистема с зарядовой энергией до 250 мэВ, обеспечившая управление туннельным током одноэлектронного транзистора на основе одиночной молекулы и в которой экспериментально продемонстрировано такое управление при комнатной температуре.
8. Предложенная теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных системах с учетом эффектов релаксации электронов в молекуле/квантовой точке позволила впервые доказать медленность релаксации электронов в таких системах по сравнению с темпом туннелирования, в отличие от традиционных одноэлектронных металлических систем, и обеспечить согласие экспериментальных и теоретических данных, полученных для молекулярных транзисторов.
9. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно и тесно связана с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Получена формула для расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и атомов.
10. Разработана оригинальная методика воспроизводимого формирования при комнатной температуре ключевого элемента молекулярных одноэлектронных транзисторов - нанозазоров между электродами транзистора с шириной менее 4 нм, сопротивлением утечки более 300 Гом при высоком (90÷95 %) выходе годных образцов. Это в итоге обеспечило достижение высокой зарядовой энергии и рабочей температуры транзисторов.
11. Впервые обнаружена и изучена при комнатной температуре квантовая динамика изменений проводимости квантовых проводов из атомов золота в процессе релаксации механических напряжений в них и, в итоге, разрушения с образованием нанозазоров шириной менее 4 нм.
12. Разработана и реализована методика адресного встраивания одиночных малых (2÷4 нм) наночастиц золота в сформированные нанозазоры между туннельными электродами транзистора, обеспечившая формирование высокотемпературных молекулярных одноэлектронных транзисторов.
13. Впервые изготовлены и исследованы при температурах 77÷300 К планарные одноэлектронные транзисторы с величиной зарядовой энергии до 150 мэВ, в которых коррелированный туннельный транспорт электронов реализуется при температурах до 300 К включительно.

Практическая и научная ценность

1. Демонстрация прототипа первого молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной температуре, доказала реальность создания таких элементов нанoeлектроники с параметрами, на порядок превосходящими параметры традиционных одноэлектронных систем. Это

позволяет достичь при создании на их основе устройств сенсорики и квантовой информатики практически предельных характеристик таких устройств, а также реализовать все уникальные преимущества одноэлектронных систем в устройствах, работающих в приемлемых для широкого применения условиях при комнатной температуре.

2. В активно ведущихся сейчас работах по созданию устройств сверхчувствительной электрометрии, квантовой метрологии, ячеек памяти ЭВМ на основе тонкопленочных одноэлектронных транзисторов использование полученных результатов позволит значительно улучшить предельно достижимые параметры таких одноэлектронных устройств. Это существенно расширит круг их возможных применений и, за счет высоких значений зарядовой энергии и комнатной рабочей температуры, продемонстрированных в изготовленных планарных молекулярных одноэлектронных транзисторах, откроет возможности их использования в широкой практике для построения и исследования новых чувствительных сенсоров, приборов квантовой метрологии. В частности, такие молекулярные наноэлементы могут стать сенсорной основой секвенаторов ДНК нового поколения, отличающихся от действующих сейчас существенно большей оперативностью и меньшей сложностью/громоздкостью процесса.
3. Использование разработанных планарных молекулярных одноэлектронных транзисторов с высокими значениями зарядовой энергии для создания на их основе одноэлектронных квантовых клеточных автоматов и нейронных сетей нового поколения с высокими значениями разветвленности, быстродействия и энергоэффективности будет способствовать значительному прогрессу в этих перспективных направлениях развития квантовой информатики. Это необходимо для построения систем искусственного интеллекта, приближающихся по своим параметрам (совокупности плотности, связанности элементов, их быстродействия и энергопотребления) к человеческому мозгу, будет способствовать значительному прогрессу в этих перспективных направлениях развития квантовой информатики. Полученные результаты существенно облегчают условия практической реализации этих устройств и открывают возможность их конкретного проектирования и изготовления.
4. Разработанные методики изготовления систем электродов планарных одноэлектронных транзисторов являются надежной основой для создания одноэлектронных транзисторов с фундаментально предельными параметрами и характеристиками – атомных одноэлектронных транзисторов на базе одноатомных зарядовых центров внутри молекулы. Такие работы уже начаты в настоящее время.
5. Использование разработанных методик для создания на их основе гибридного одноэлектронного транзистора, являющегося, по сути, разновидностью созданных в данной работе одноэлектронных транзисторов, позволит создать наноэлемент с параметрами, необходимыми для изготовления действующего квантового стандарта единицы тока. Это даст возможность создать квантовый эталон единицы тока и замкнуть, наконец, квантовый метрологический треугольник: напряжение (эффект Джозефсона) – ток (одноэлектроника) – сопротивление (квантовый эффект Холла).
6. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарного масштаба и полученная формула для ее расчета позволяет при проектировании и анализе работы практических одноэлектронных устройств такого масштаба использовать хорошо разработанный аппарат классической электронной схемотехники без

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

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

Личный вклад автора

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

Защищаемые положения

1. Включение неамфифильных молекул, молекулярных кластеров и наночастиц в классические лэнгмюровские монослои поверхностно-активных веществ позволяет формировать на твердой подложке смешанные мономолекулярные слои, обеспечивающие возможность воспроизводимого исследования в СТМ характеристик наноструктур на основе одиночных неамфифильных молекул.
2. Обнаруженный эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных лэнгмюровских пленках приводит к образованию двумерных квази-кристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.
3. Использование одиночных квантовых точек различной природы (молекулы, молекулярные комплексы и кластеры, наночастицы) с размером менее 2-3 нм обеспечивает создание с помощью СТМ высокотемпературных одноэлектронных транзисторов и реализации в них коррелированного туннелирования электронов даже при комнатной температуре. При этом такие транзисторы имеют зарядовую энергию до 250 мэВ, рабочую температуру более 300 К и зарядовую чувствительность при комнатной температуре $\sim 10^{-3} \text{ e}/\sqrt{\text{Hz}}$.
4. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно связана с их химическими свойствами и определяется значениями их потенциала ионизации и сродства к электрону. При этом:
 - собственная ёмкость атомов тесно связана со строением их электронных оболочек, а ее величину определяют, прежде всего, валентные электроны;
 - зависимость собственной ёмкости нанообъектов от числа атомов имеет степенной характер с показателем степени, определяемым размерностью нанообъектов, а основным фактором, определяющим собственную ёмкость таких объектов, является их топология;
 - зависимость эффективной собственной электрической ёмкости молекул от их формы и размера при достаточно большом количестве атомов качественно подобна классическому случаю.

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

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на международных и российских конференциях, симпозиумах и совещаниях, в том числе на: 1-й Российской конференции по кластерной химии, С.-Петербург, 1994; International Symp. "Nanostructures: physics and technology" 1996-1999, 2002, 2003, гг. (С.-Петербург, Россия), European Conf. on Molecular Electronics (ECME) 1996 г., 1997 г.; European Conference Thin Organised Films (ECOF) 1996, 1998, 2002 гг.; международной конференции MESO 1997 г. (Черноголовка, Россия); Int. Conf. on Organized Molecular Films, 1995, 1998, 2000 гг.; 190th Electrochemical Society, San Antonio, Texas, 1995; 3 Int. Conf. on the Appl-sof Diamond Films and Related Mat-s. (ADC-95), Gaithersburg, USA; Всероссийском Совещании "Зондовая микроскопия", Нижний Новгород, 1997, 2003; 3-rd International workshop "Fullerenes and atomic clusters" 1997 St. Petersburg; Eleventh Annual Vacuum Microelectronics Conference (IVMC'98); 9-th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitride and Silicon Carbide, 1998, Crete, Greece; международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", 1998 г., С.Петербург; Research Society Symposium "Advanced Hard and Soft Magnetic materials", 2000 г.; 9-th Int. Conf. on Organized Molecular Films, 2000, Potsdam, Germany, Всероссийском семинаре "Наночастицы и нанохимия", 2000 г., Черноголовка; XVI Int. Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 2001 г., Bratislava, Slovakia; 3-й Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии", 2001, С-Петербург, Россия; Int. Conf. "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology", St. Petersburg, Russia, 2002; 7-th Int. Conference on nanometer-scale science and technology; 21st European Conference on surface science, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, June 24-28, 2002; 3rd Int. Conf. on Physics of Low-Dimensional Structures, Chernogolovka, Russia,

2001; Materials Research Society Symposium, 2001, USA, Nano and Giga Challenges in Microelectronics (NGCM), 2002, 2004; 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan; Int. Conf. on Atomically Contr. Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN), 2003, 2005; Int. Conf. “Nano-8”, 2004, Venice (Italy); International Conference “Micro- and nanoelectronics” (ICMNE), 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, Moscow-Zvenigorod, Russia; Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism (ICSM), 2010, 2014, Antalya (Turkey), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), 2014 Moscow, Russia, Int. Conf. “Microwave & Telecommunication Technology” (Crimico’), Sevastopol, Russia, 2014-2018, 5 Int. Scientific Conf. STRANN, St. Petersburg, Russia, 2016, а также на ряде других конференций, симпозиумов, школ и на семинарах в МГУ.

Публикации

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

Структура и объем работы

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и аргументирована научная новизна проведенных исследований, приводятся основные результаты и показана их практическая значимость, перечислены защищаемые положения, указан личный вклад автора в описанные в диссертации исследования, приводится список печатных работ, в которых отражено основное содержание диссертации.

Глава 1 посвящена краткому описанию эффекта коррелированного туннелирования электронов и перспектив его применений. Приводится краткий обзор результатов исследований этого эффекта в традиционных тонкопленочных одноэлектронных наноструктурах и проблем, связанных с его эффективным использованием, а также путей решения этих проблем.

В §1.1 кратко описана суть эффекта кулоновской блокады туннелирования электронов через туннельные переходы с предельно малой емкостью и, как следствие, установления корреляций между отдельными актами туннелирования носителей заряда, а также описаны возможности и трудности экспериментальной регистрации этих явлений. В §1.2 описан основной способ, позволяющий это сделать – формирование одноэлектронного транзистора, ставшего ключевым для всех применений одноэлектроники элементом [2,3]. Он представляет собой (рис. 1.1) два туннельных перехода с малой емкостью, последовательно соединенных между собой проводником малых размеров («остров»), который, кроме туннельной связи с электродами истока и стока, имеет емкостную связь с электродом управления (затвором).

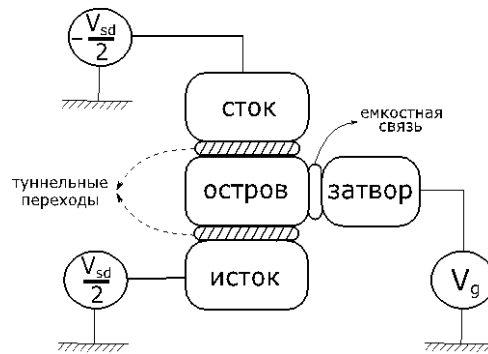


Рис. 1.1. Схема расположения элементов одноэлектронного транзистора.

Анализ электронного транспорта через такую систему показал [2] сильную зависимость кулоновской блокады в ней от полного заряда острова, что является основой всех применений одноэлектронного туннелирования. При этом для регистрации всех этих явлений необходимо выполнение условий малости флуктуаций:

$$R_T \gg R_q = h/e^2 \approx 25,8 \text{ кОм} \quad (1.1)$$

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (1.2)$$

где R_T – туннельное сопротивление перехода, C – сумма собственной и всех взаимных емкостей острова с окружающим его пространством.

Исследования этого эффекта в традиционных тонкопленочных одноэлектронных наноструктурах показали его уникальные возможности в регистрации предельно малых вариаций электрического поля и создания сверхчувствительных сенсоров, исследовании зарядовой динамики в системе на уровне одиночных электронов и реализации информационных устройств с отдельными электронами в качестве носителей информации [3]. Однако трудности выполнения условия (1.2) приводили к необходимости использования чрезвычайно низких (~ 100 мК) рабочих температур. Для их повышения даже до 77 К необходимо использование в качестве острова квантовых точек диаметром ~ 4 нм, т.е. формирование одноэлектронного транзистора молекулярного масштаба.

В **Главе 2** диссертации описаны методики формирования необходимых для этого молекулярных наносистем и исследования их структуры и характеристик с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), представлены результаты исследования различных способов изготовления молекулярных наноструктур для формирования нанoeлектронных молекулярных элементов, описаны структурные исследования изготовленных наносистем молекулярного масштаба.

В §2.1 описывается и обосновывается выбор объектов, обладающих необходимыми для выполнения поставленных задач свойствами, и дан обзор их известных к началу работы свойств. Объектами, перспективными для использования в качестве основы высокотемпературных молекулярных одноэлектронных устройств, являются молекулярные кластеры (кластерные молекулы) – такие соединения металлов или переходных элементов, молекулы которых содержат остов/ядро из атомов данного металла или переходного элемента, окруженный лигандной оболочкой из легких атомов и/или простейших молекул [5]. Именно они были использованы в данной работе. В §2.2 описаны методики и аппаратура, использованные для создания, структурной характеристики и изучения с помощью СТМ двумерных молекулярных наноструктур на основе этих молекул и малых наночастиц.

Для изготовления изучаемых образцов использовались подложки из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), сочетающие в себе проводящие свойства с атомарной гладкостью поверхности и обеспечивающие тем самым возможность проведения исследований предельно малых объектов в СТМ. Для формирования на них молекулярных наноструктур использовались как традиционные методики, такие, как нанесение молекул белков (ферритин, цитохром), кластерных молекул путем высушивания капли раствора на подложке [A3, A15, A17, A19], так и новые методики, предложенные и разработанные в диссертации [A1, A2, A4, A6]. Исследования строения молекулярных наноструктур на поверхности изготовленных образцов проводились на воздухе, при комнатной температуре с помощью СТМ Nanoscope I в режиме заданного тока, АСМ и СЭМ [A4-A6, A11, A12].

Анализ свойств и характеристик таких объектов показал, что для таких молекул хорошо выполняются условия, необходимые для реализации центрального электрода в молекулярной одноэлектронной туннельной системе с высокой рабочей температурой [A1-A3]. Кроме таких молекул, для реализации одноэлектронных наноэлементов молекулярного масштаба в данной работе использовались также малые (2-10 нм) наночастицы и молекулы белков.

Однако, данные, получаемые при изготовлении образцов по традиционной методике нанесения молекул, были плохо воспроизводимы: из-за слабой адгезии молекул игла СТМ перемещала их по поверхности при сканировании [A3].

Для устранения этого недостатка, был использован и исследован способ нанесения и закрепления молекулярных объектов на подложке методом Ленгмюра-Блоджетт. При этом было впервые показано, что, вопреки общепринятому мнению, кластерные молекулы даже с ярко выраженным неамфифильным характером способны образовать стабильные монослои на границе раздела вода – воздух, которые могут быть успешно перенесены на твердую подложку с образованием плотно упакованного упорядоченного монослоя из использованных кластерных молекул [A8]. Однако, качественно (с образованием регулярных структур и без разрывов) переносить их удастся лишь на специально подготовленную поверхность [A9].

Преодолеть это ограничение позволил предложенный и разработанный новый способ формирования молекулярных наноструктур на подложке путем включения неамфифильных молекул в классические ленгмюровские монослои поверхностно активных веществ (ПАВ) (стеариновой кислоты, арахидоновой кислоты и др.) [A4], а также в высокоупорядоченные полимерные ленгмюровские монослои амфифильных поликатионов, которые служили в качестве организующей стабильной мономолекулярной матрицы [A22-A25]. Проведенные с помощью СТМ исследования закономерностей встраивания неамфифильных молекул в классические ленгмюровские монослои и структурной организации молекул разных кластеров с размерами в диапазоне от 6 до 30 Å в стабильных смешанных мономолекулярных планарных слоях на подложке [A4, A11, A12, A16] обеспечили наилучшие и воспроизводимые результаты по формированию стабильных, устойчивых к многократным измерениям в СТМ и АСМ мономолекулярных слоев из исследуемых молекул, что необходимо для формирования молекулярного наноустройства с помощью СТМ и корректного исследования его характеристик.

В результате было обнаружено, что монослои, состоящие из кластеров и стеариновой кислоты, при определенных соотношениях этих составляющих образуют стабильные смешанные монослои с отчетливо выраженным кооперативным взаимодействием, причем у многих кластеров такое поведение выражено очень ярко. Так, для таллиевого производного карборанового кластера $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Ti(OCOCF_3)_2$ при оптимальном соотношении молекул [стеариновая кислота/кластеры] 18:1 каждый

кластер полностью окружен молекулами стеариновой кислоты и кластеры в монослое образуют упорядоченную периодическую двумерную структуру типа моноклинной решетки с параметрами $a=(28,0 \pm 4,0) \text{ \AA}$, $b=(20,0 \pm 4,0) \text{ \AA}$, $\alpha=70^\circ$ (рис. 2.1) [A4, A21], согласующимися с данными рентгеноструктурного анализа кристалла этого вещества [6]. Подобными свойствами обладают также кластеры Pt_5 , Pd_3 , Pd_{10} и другие (Табл. 1). При меньших концентрациях все кластеры также успешно встраиваются в монослой стеариновой кислоты, однако расположены они в монослое неупорядоченно. Путем подбора условий нанесения монослоев были определены условия для создания наноструктур как с двумерными массивами молекул (2-D системы), так и с цепочками молекул (1-D) и отдельно лежащими на подложке молекулами (0-D) (рис. 2.2), что создает возможности для формирования широкого круга нанoeлектронных элементов различного типа.

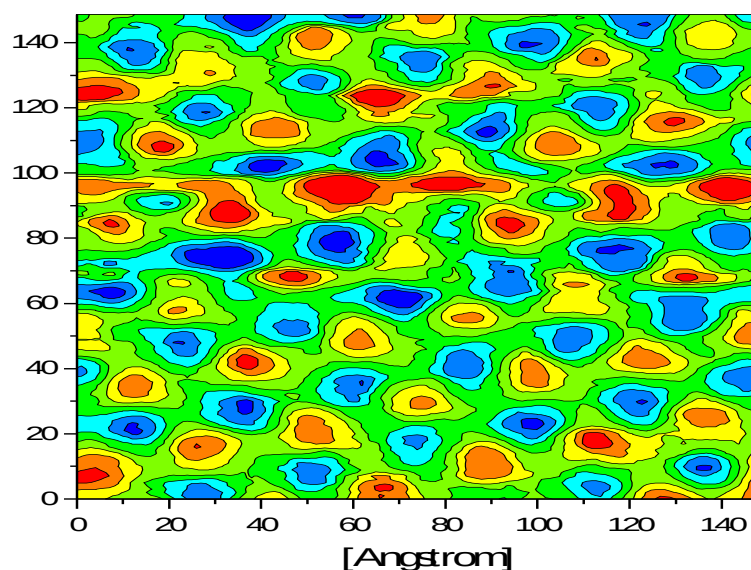


Рис. 2.1. СТМ-изображение монослоя кластеров $1.7-(\text{CH}_3)_2-1.2-\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$, нанесенного на ВОПГ-подложку технологией Ленгмюра-Блоджетт.

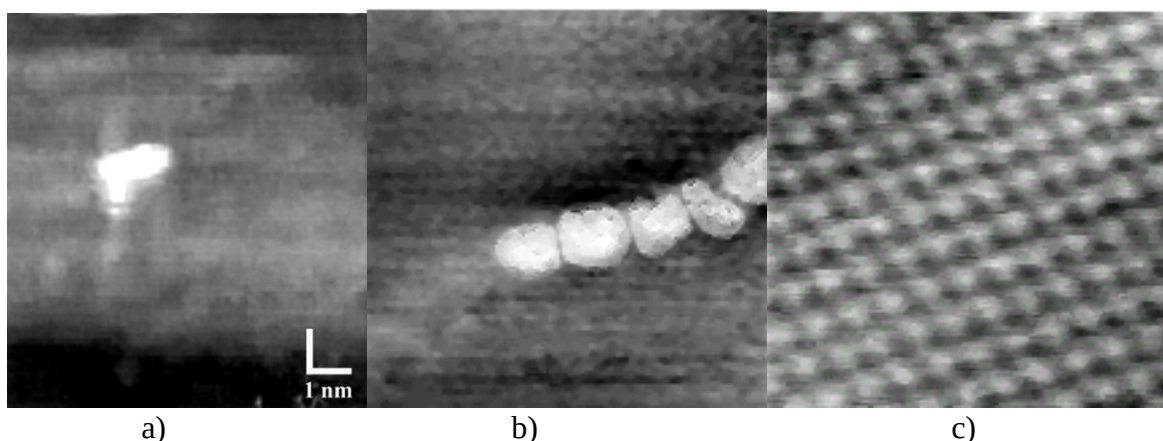


Рис.2.2. Примеры полученных 0-D (a), 1-D (b), 2-D (c) молекулярных наноструктур. Предложенный в работе способ нанесения исследуемых молекулярных объектов (молекулярных кластеров, наночастиц) позволил добиться их надежного закрепления на подложке, обеспечил проведение многократных измерений свойств одного и того же одиночного молекулярного объекта с помощью СТМ и получение, тем самым, статистически достоверных данных о нем.

Кроме этого способа, в работе был предложен, разработан и исследован также и другой путь создания на основе смешанных лентгмюровских монослоев перспективных для нанoeлектроники наноструктур с надежно закрепленными на подложке малыми металлическими наночастицами (§ 2.4). Этот подход, в отличие от описанного выше, основан на синтезе наночастиц прямо в монослое на границе раздела фаз «вода-воздух» вследствие проведения в нем специфических химических реакций или физических воздействий в ходе или сразу после процесса приготовления монослоя. Монослой, таким образом, использовался в качестве своеобразного физико-химического нанореактора.

В рамках этого подхода был разработан метод двумерного синтеза магнитных наночастиц, в котором ультраплоские наночастицы формируются в результате разложения под действием ультрафиолетового излучения нерастворимых металлоорганических соединений-прекурсоров в их смешанном с ПАВ монослое на поверхности жидкой фазы с последующей агрегацией интермедиатов [A14, A18, B12, B9-B11, B16, П5, П6]. В качестве исходных металлосодержащих соединений использовались пентакарбонил железа, дикобальтоктакарбонил, металлосодержащие кластерные молекулы, в качестве ПАВ – стеариновая и арахидоновая кислоты, в качестве жидкой фазы – вода. Методами сканирующей зондовой микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что получаемые наночастицы имеют отчетливо выраженную плоскую форму.

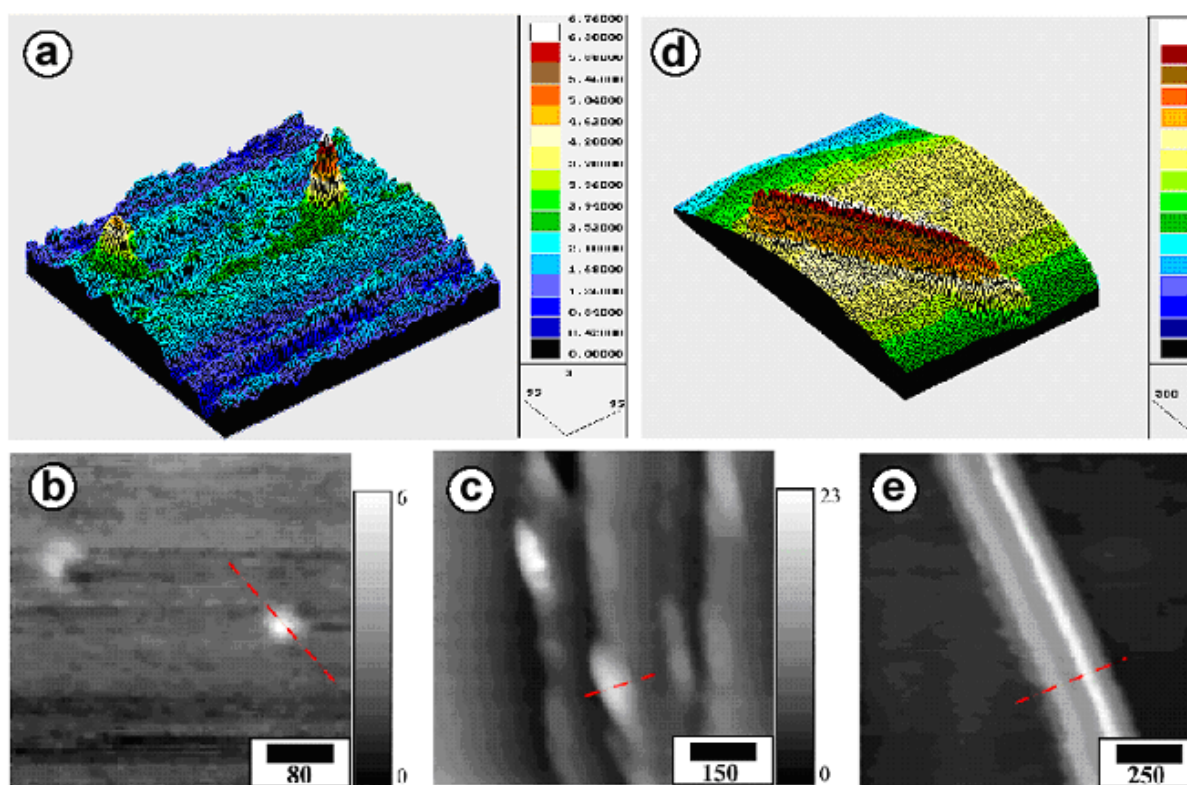


Рис. 2.3. Топографические СТМ-изображения индивидуальных наночастиц и протяженных наноструктур, синтезированных в смешанном монослое на поверхности подложки из графита без внешнего поля (изображения **a** и **b**), под действием внешнего магнитного (**c**) и комбинации магнитного и электрических полей (изображения **d** и **e**). Длина меток указана в ангстремах.

На рис. 2.3а и 2.3б представлено СТМ - изображение железных наночастиц, синтезированных таким методом путем разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$

под действием ультрафиолетового излучения без приложения магнитного поля [A14, A18, A22-A23]. Видно, что в этом случае наночастицы представляют собой сверхтонкие диски диаметром ~ 5 нм.

При проведении синтеза в постоянных внешних полях (магнитном или электрическом) был обнаружен эффект анизотропного роста наночастиц, причем форма и размеры частиц зависят от величины напряженности и ориентации внешних полей, прикладываемых к монослою. На рис. 2.3с представлена микротопография образца, полученного при тех же параметрах, что и на рис. 2.3b, однако с приложением к монослою во время синтеза магнитного поля (2×10^3 Ое), параллельного плоскости монослоя. В результате, форма наночастиц изменилась на овальную с длинными осями, ориентированными строго по направлению линий магнитного поля. Подобный эффект наблюдался и при приложении во время синтеза к монослою электрического поля с напряженностью около 10^3 В/см. При приложении в процессе изготовления полей (магнитного или электрического), перпендикулярных к монослою, анизотропия роста наночастиц не наблюдалась.

Для объяснения полученных эффектов была построена модель формирования таких наночастиц, основанная на теории Дебая бимолекулярных реакций с учетом прямых диполь-дипольных межчастичных взаимодействий [A18, B10]. Компьютерное моделирование процесса роста наночастиц на основе этой модели показало [A18], что характер процессов роста частиц не зависит от природы поля, а процессы диффузии частиц в плоскости монослоя, сильно зависящие от внешнего поля, играют существенную роль в процессе роста наночастиц. Поле, приложенное вдоль плоскости монослоя, ускоряет процесс роста частиц вдоль поля, что обуславливает их вытянутую анизотропную форму. Частицы, формируемые в монослое с приложением перпендикулярного к нему поля, имеют изотропную форму и существенно меньшие размеры. Такая зависимость размеров и формы наночастиц от ориентации поля обусловлена несферическим характером диполь-дипольных взаимодействий.

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

Кроме описанного выше метода синтеза магнитных наночастиц, был также разработан метод синтеза непосредственно в ленточном монослое наночастиц золота с диаметром $1 \div 2$ нм (§2.5), весьма перспективных для реализации на их основе одноэлектронных систем при комнатной температуре. Синтез в этом случае, в отличие от магнитных наночастиц, осуществлялся в результате проведения химической реакции восстановления металла прямо в монослое, используя монослой, как нанореактор для формирования наночастиц [A23, A27]. На Рис. 2.4 представлен полученный в СТМ вид поверхности такого монослоя, показывающий образование в нем массивов наночастиц с размерами 1-2 нм.

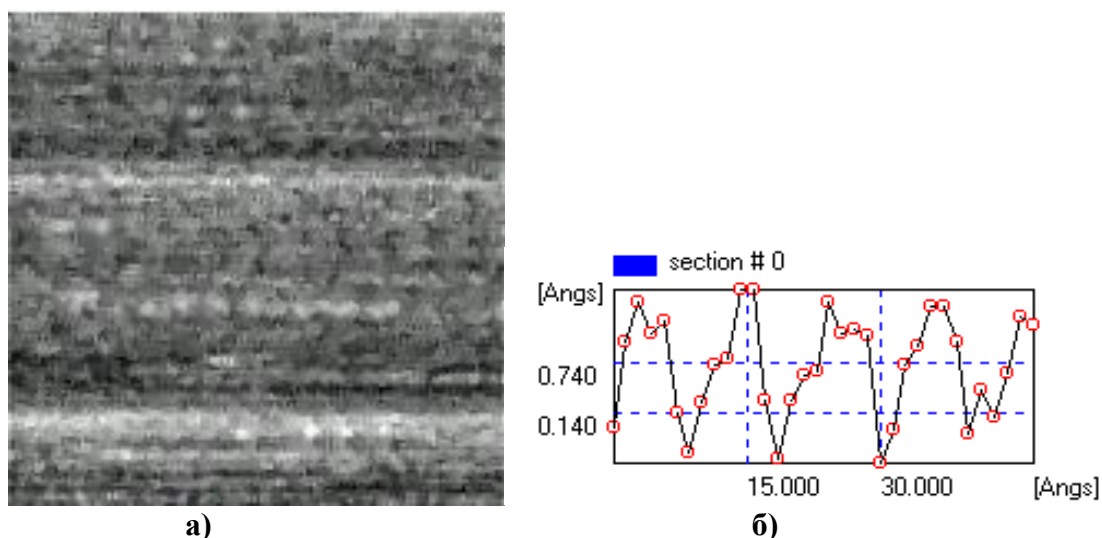


Рис. 2.4. Топография образцов: а) - вид поверхности ЛБ пленки с наночастицами (размер кадра по горизонтали $150\text{\AA}$, градация цветов от черного к белому – $0 \dots 9\text{\AA}$), б) - сечение поверхности образца вдоль цепочки на рис. 2.4а.

При этом наблюдались упорядоченные одномерные цепочки наночастиц, образование которых не связано с наличием и влиянием террас на поверхности графита, т.к. цепочки наблюдались на атомарно гладких участках подложки. Обнаруженная самоорганизация наночастиц в монослой может быть весьма полезна при создании устройств на основе систем одноэлектронных нанозадающих элементов.

В Таблице 1 приведен полный список молекул и малых наночастиц, использованных в данной работе как для изготовления на их основе разнообразных молекулярных наносистем, так и для исследований одноэлектронного транспорта в них.

Таблица 1.

НАЗВАНИЕ	РАЗМЕР МОЛЕКУЛЫ
Фуллерены, C_{60}	шар, $7.1\text{\AA}$
Таллиевое производное карборана, $1.7-(CH_3)_2-1.2-C_2B_{10}H_9Tl(OCOCF_3)_2$	$10 \times 14\text{\AA}$
Карборан, $C_2B_{10}H_{12}$	$7 \times 7\text{\AA}$
$Pt_3(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_4$	тор, $15 \times 6\text{\AA}$
$Pt_4(CO)_5[P(C_2H_5)_3]_4$	$13 \times 11\text{\AA}$
$Pt_5(CO)_5[P(C_2H_5)_3]_4$	$13 \times 11\text{\AA}$
$Pt_5(CO)_6[P(C_2H_5)_3]_4$	эллипсоид, $13 \times 11\text{\AA}$
$Pt_5(CO)_7[P(C_2H_5)_3]_4$	$13 \times 11\text{\AA}$
$Pt_{17}(CO)_{12}[P(C_2H_5)_3]_8$	$20 \times 8\text{\AA}$
$Pd_3(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_4$	тор, $15 \times 6\text{\AA}$
$Pd_{10}(CO)_{12}[P(C_4H_7)_3]_6$	шар, $18\text{\AA}$
$(C_5H_5)_4Fe_4S_4$	шар, $7 \times 7\text{\AA}$
$(B-C_5H_5FeS)_4$	$8 \times 7\text{\AA}$
$Pd_{23}(CO)_{20}[P(C_2H_5)_3]_8$	$25 \times 25\text{\AA}$
$[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-} + 2*[(C_2H_5)_4N]^{+1}$	$9 \times 9\text{\AA}$
Ферритин	$80 \div 100\text{\AA}$
Цитохром c	$35\text{\AA}$

ЧАСТИЦЫ	
Серебряные частицы, Ag_n , Ag_n^+ <i>трифенилфосфин</i>	30-100 Å
Железные частицы, Fe_n , Fe_2O_3	45-1000 Å
TiO_2 - частицы	300-600 Å
Магнитные жидкости	300-1000 Å
Нанокластеры золота Au_{101}	10-50 Å

Таблица 1. Экспериментально изучавшиеся в данной диссертации молекулярные кластеры и ультрадисперсные частицы.

В **Главе 3** представлены результаты исследования электронного транспорта через одиночные молекулы и малые частицы с размером от 6 до 100 Å методами сканирующей туннельной микроскопии, которые наиболее хорошо удовлетворяют требованиям и условиям проведения фундаментальных исследований как структурных, так и транспортных свойств объектов именно в этом диапазоне размеров.

На базе таких объектов молекулярного масштаба, закрепленных по описанным в Главе 2 методикам на атомарно гладких подложках ВОПГ, формировались двухпереходные туннельные системы (ДТС) «игла СТМ – молекула/наночастица – проводящая подложка». На их основе были сформированы одноэлектронные молекулярные транзисторы, в которых впервые был реализован и изучен режим коррелированного туннелирования электронов при комнатной (300 K) температуре.

Для проведения исследований электронного транспорта в таких наноструктурах использовался сканирующий туннельный микроскоп фирмы Digital Instruments Nanoscope I с изготовленными в ходе данной работы управляющей электроникой и программным обеспечением (§2.2.1). Управление микроскопом осуществлялось полностью с персонального компьютера. Разработанное специальное программное обеспечение позволяло, кроме измерения стандартных для СТМ процедур (сканирование и снятие вольтамперных характеристик), измерять практически любые локальные электронные характеристики образца: зависимости туннельного тока, туннельного сопротивления, изменения туннельного промежутка от туннельного напряжения, времени. Для визуализации и обработки данных предусмотрен широкий набор математических процедур и фильтров.

Описанные в §3.2 измерения различных локальных электронных характеристик (BAH , $(dI/dV)(V)$, $d^2I/dV^2(V)$ и др.), необходимых для понимания протекающих в изучаемых наноструктурах процессов, производились по специально разработанной методике непосредственно во время съема топографии поверхности. Эти измерения выполнялись как над молекулой/наночастицей, так и, для калибровки, рядом, над поверхностью чистой подложки, что позволяло однозначно и точно привязать измеренные локальные электронные характеристики к топографии поверхности. Практически все эксперименты, за исключением исследования систем на основе молекул ферритина, проводившихся при $T=4,2\text{ K}$ ¹, проводились при комнатной температуре ($T=300\text{ K}$).

Для реализации и регистрации режима коррелированного туннелирования электронов в туннельной системе необходимо устранить влияние емкости подводящих к ней электродов на процесс транспорта [2]. Поэтому на практике при исследованиях коррелированного туннелирования электронов используются системы на основе именно ДТС, в которых емкости обоих подводящих к нанообъекту электродов

¹ В связи с относительно большим размером молекул ферритина (~10 нм) для исследования коррелированного туннелирования электронов через них был спроектирован и изготовлен (совместно с ИСП РАН) специальный (с возможностью работать прямо в транспортном сосуде Дьюара) низкотемпературный СТМ для работы при температурах $4,2\div 300\text{ K}$.

«отсекаются» туннельными переходами с ничтожно малой емкостью и достаточно малой прозрачностью (туннельной проводимостью). В случае систем на основе кластерных молекул или малых наночастиц такие переходы формируются лигандной оболочкой молекул/наночастиц. Это было показано в экспериментах [A7], в которых подложка с уже нанесенными «голыми» (без лигандов) наночастицами (кластерами) серебра обрабатывалась органическим раствором трифенилфосфина PPh_3 , содержащим потенциальные лиганды. При этом топография образца не менялась, а на ВАХ системы «игла СТМ-кластер» (рис. 3.1), имевшей до обработки линейный вид в начале координат (Рис. 3.1а),

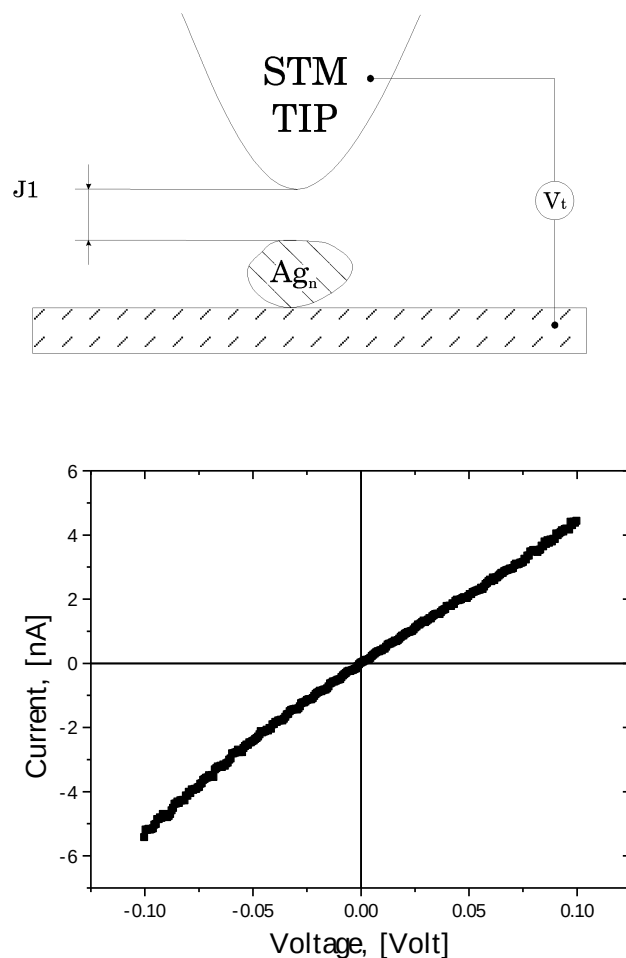


Рис. 3.1а. Вид туннельной системы «игла СТМ - наночастица из серебра (Ag_n)-графитовая подложка» (вверху) и ее вольтамперной характеристики (внизу), до обработки («голая» наночастица [Ag_n]).

появлялся участок с ярко выраженной подавленной проводимостью («кулоновская блокада») (Рис 3.1б), причем размер этого участка хорошо соответствовал значению, ожидаемому для данного размера кластера из «ортодоксальной» теории одноэлектроники [2].

Таким образом, была впервые показана принципиальная важность наличия лигандной оболочки у наночастицы малого (менее 3 нм) размера (или кластерной молекулы) для реализации одноэлектронного (коррелированного) режима туннелирования в ДТС при комнатной температуре. Одновременно была продемонстрирована возможность целенаправленного изменения непосредственно на подложке структуры уже готовой

наносистемы и ее характеристик, что важно для технологии изготовления одноэлектронных нанозадач.

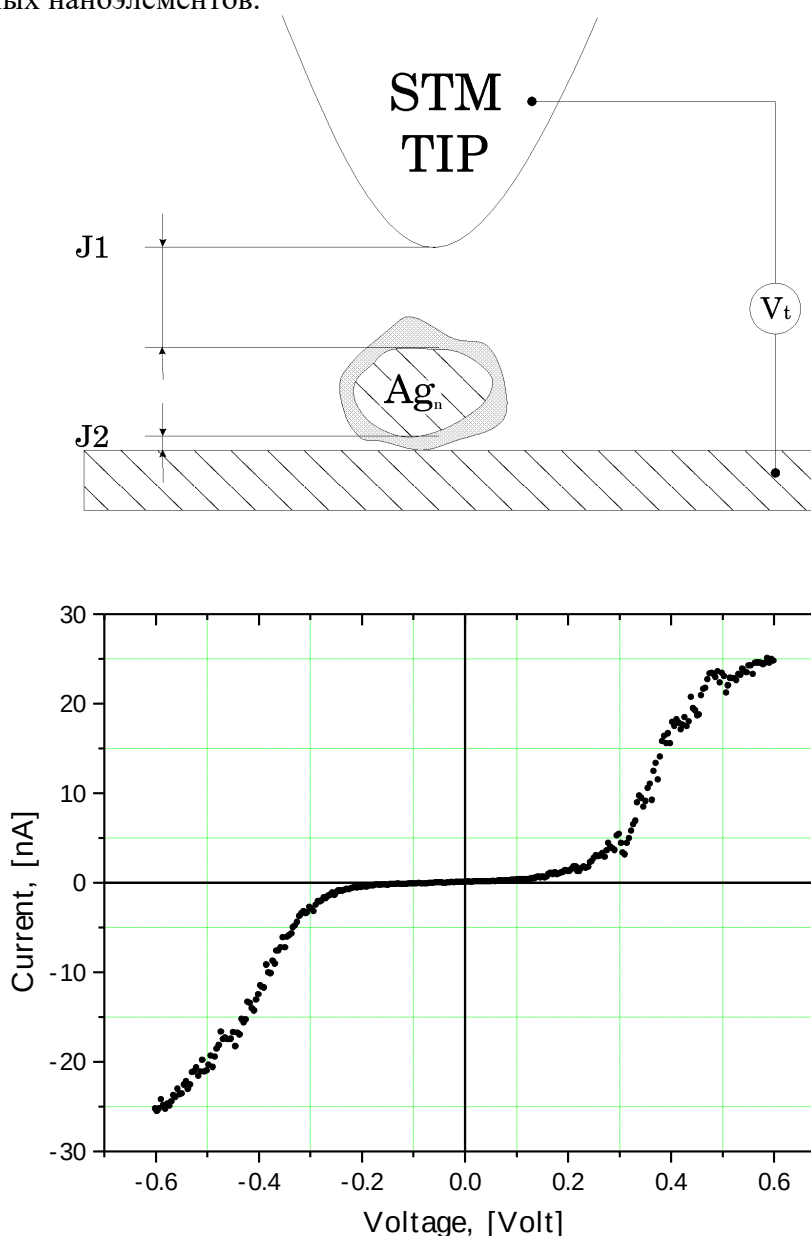


Рис.3.1. б) Вид туннельной системы «игла СТМ - наночастица из серебра (Ag_n)-графитовая подложка» (вверху) и ее вольтамперной характеристики (внизу), после обработки трифенилфосфином и образования лигандной оболочки [Ag_n(PPh₃)].

В процессе измерения транспорта электронов через такие системы, при расположении иглы СТМ над кластерной молекулой или наночастицей были зарегистрированы вольтамперные характеристики, имеющие особенности, характерные для коррелированного (одноэлектронного) транспорта электронов в системе, тогда, как над чистой подложкой рядом с кластером такие особенности отсутствовали [A1, A2, A4-A6]. Это доказывает принадлежность измеренных характеристик коррелированного транспорта электронов именно молекулярным ДТС. При этом в качестве их основы были использованы совершенно разные как с химической, так и с физической точки зрения нано-объекты (молекулы, молекулярные кластеры, наночастицы), что впервые экспериментально показало независимость реализации режима коррелированного

туннелирования от природы и характеристик материала основы туннельной системы – островка между туннельными переходами. В зависимости от условий эксперимента (типа нано-объекта, условий его нанесения на подложку) были реализованы все основные типы одноэлектронных ДТС: как симметричные (ВАХ с особенностью в виде лишь участка с “кулоновской блокадой”, Рис. 3.2а), так и асимметричные, со “ступенчатой” ВАХ (“кулоновская лестница”) (Рис. 3.2б).

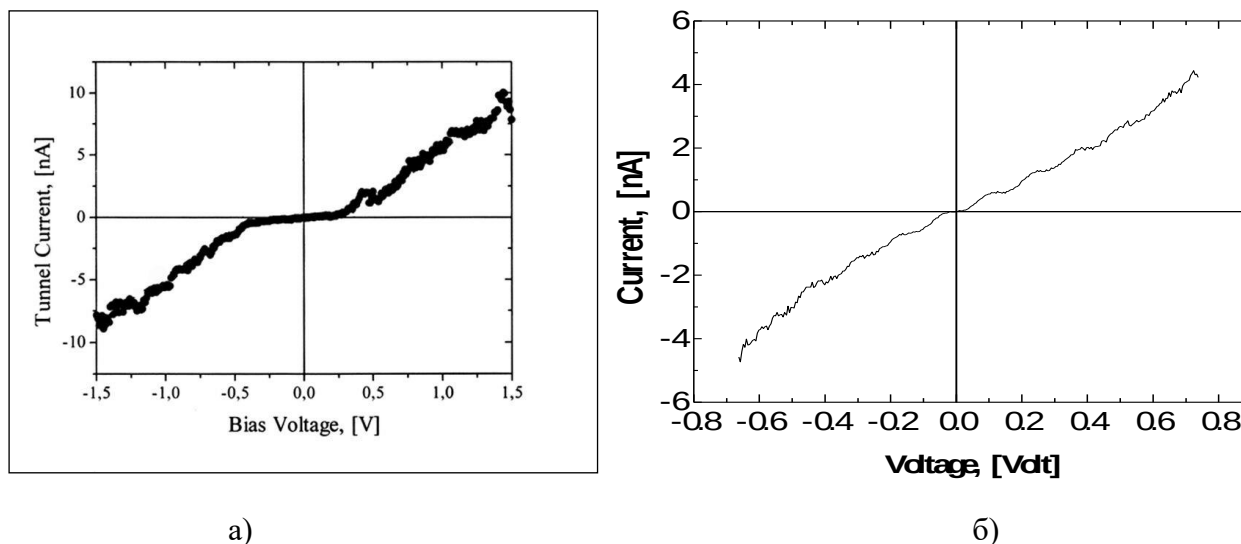


Рис. 3.2. Измеренные при $T = 300$ К ВАХ симметричной (а) и асимметричной (б) мономолекулярной ДТС.

Эти особенности обусловлены явлением коррелированного туннелирования электронов, а разные типы ВАХ обусловлены симметричностью (одинаковые туннельные переходы, рис. 3.2а) или резкой асимметрией (сильно разная прозрачность переходов, рис. 3.2б) системы туннельных переходов. Существенной чертой этих систем и их характеристик являются аномально большие значения «кулоновской блокады» (~ 500 мВ, рис. 3.2а) и, соответственно, зарядовой энергии (на порядок выше, чем у традиционных (немолекулярных) одноэлектронных систем), что и обусловило, как и ожидалось из теории [2], возможность регистрации одноэлектронного транспорта при комнатной температуре.

Анализ экспериментов показал, что симметричность туннельной системы тесно связана с формой молекулы. Так, резко асимметричные системы туннельных переходов чаще реализуются при использовании в качестве их основы молекул со сложной формой. Например, у таллиевого производного карборанового кластера $1.7-(\text{CH}_3)_2-1.2-\text{C}_{2}\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$, с несимметричной молекулой, похожей на пропеллер [A2-A4], вольт-амперные характеристики имели вид, показанный на рис. 3.2б, с эквидистантными по току и по напряжению ступеньками на ветвях ВАХ [A5]. Это совпадает с предсказаниями теории (так называемая “кулоновская лестница”) [2] и является характерной деталью ВАХ резко несимметричной одноэлектронной туннельной системы. Симметричные системы с отсутствием кулоновской лестницы на ВАХ наиболее часто образовывались при использовании молекул типа платиновых кластеров $\text{Pt}_5(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$, молекулы которых имеют простую форму эллипсоида [5].

В экспериментах с молекулами молекулярных кластеров одного и того же металла с последовательно увеличивающейся нуклеарностью (числом атомов металла в ядре

кластера) [A8, A9] была показана корреляция размера блокады с размером молекулы/лигандной оболочки, что хорошо согласуется с проведенными теоретическими расчетами увеличения емкости кластеров при росте числа атомов [A30]

В работе также впервые был исследован транспорт электронов через одиночные молекулы белков ферритина [A15] и цитохрома С [A16, A17, A19], играющих важные роли в биологических системах, в диапазоне температур 4.2-77-300 К, показана его коррелированность.

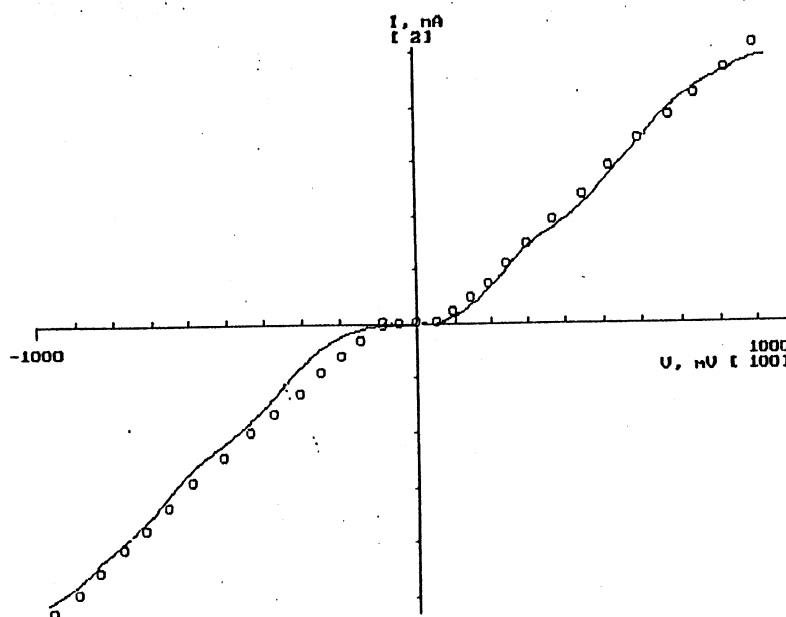


Рис.3.3. ВАХ ДТС на основе одиночной молекулы ферритина на графитовой подложке: сплошная линия – эксперимент при $T=4,2$ К, точки – компьютерное моделирование на основе «ортодоксальной» теории одноэлектроники.

Кулоновскую блокаду туннелирования через одиночные молекулы ферритина из-за их относительно большого размера (~ 10 нм) и, соответственно, собственной емкости, оказалось возможным наблюдать/зарегистрировать лишь при температуре $T=4,2$ К (даже при $T=77$ К блокадный участок ВАХ был сильно «размыт» тепловыми флуктуациями). При этом одноэлектронные ВАХ в ДТС на основе молекул цитохрома С, имеющих размер ~ 3 нм [A19], были зарегистрированы уже при комнатной (300 К) температуре.

Сравнением этих данных экспериментально была подтверждена, впервые для молекулярных систем, зависимость рабочей температуры одноэлектронной ДТС от емкости (и, соответственно, от размера) ее центрального электрода

$$CT_{\text{раб}} = \text{const.} \quad (3.1)$$

Очень важен тот факт, что режим коррелированного туннелирования электронов был независимо реализован на базе совершенно разных по природе и химическому составу молекул. Этим было экспериментально показано, что при выборе подходящей для реализации одноэлектронного транзистора молекулы ее химический состав не играет решающей роли. Такой вывод хорошо согласуется с проведенным теоретическим анализом отличий зарядовой энергии систем на основе различных молекул и наночастиц [A30].

Наиболее убедительное доказательство коррелированного характера туннелирования электронов – это периодичность характеристик управления. Этот вопрос рассмотрен для двухпереходных структур на основе СТМ в § 3.3. Для обеспечения измерений таких характеристик были изготовлены образцы, в которых обеспечивалась возможность независимо от туннельного напряжения менять потенциал молекулы/кластера. За такой системой закрепилось название “одноэлектронный транзистор” [2]. В качестве основы ДТС использовались молекулы разных кластеров (см. Таб. 1). Строение образцов схематически показано на рис. 3.4.

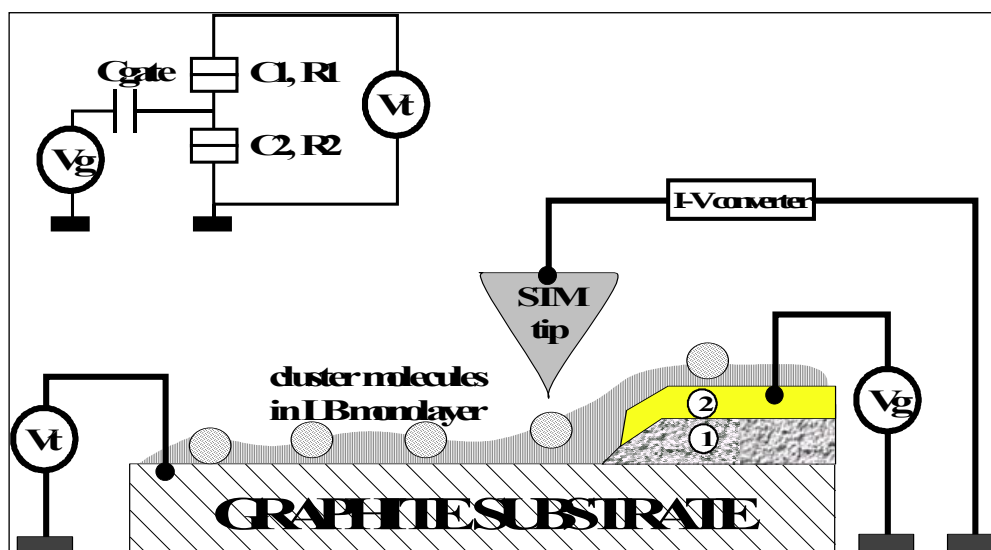


Рис.3.4. СТМ-вариант мономолекулярного одноэлектронного транзистора (1 - слой изолятора Al_2O_3 , 2 – управляющий электрод (Au)).

Такая структура представляет собой многослойную (1 - слой изолятора (Al_2O_3), 2 – слой проводника (Au) (управляющий электрод)) систему электродов, формируемую на проводящей подложке (рис.3.4). Если расположить в такой системе иглу СТМ над нанообъектом (молекулой, кластером, наночастицей), то при этом образуется трехэлектродная (транзисторная) система, в которой электрическое поле управляющего электрода может влиять на ток через туннельную систему “игла СТМ - молекула /наночастица - подложка” [2]. При этом кластер на подложке располагался вблизи (40-60 нм) от изолированного от подложки электрода, поле которого индуцирует на наночастице/кластере заряд (рис. 3.4).

Электрод управления имел форму “змейки” из нескольких (около сотни) длинных (~ 20 мкм), соединенных друг с другом полосок шириной ~ 400 нм с таким же расстоянием между полосками, изготовленных с помощью электронной нанолитографии. Напряжение в диапазоне от -10 В до 10 В подавалось на электрод с независимого источника напряжения.

Измерения характеристик управления (т. е. зависимостей туннельного тока ДТС от напряжения на управляющем электроде при фиксированном туннельном напряжении) систем на основе молекулярных кластеров (Таблица 1) показали [A5-A6, A21], что при монотонном изменении управляющего напряжения туннельный ток через изучаемую молекулярную транзисторную структуру изменяется периодически. Период этой характеристики ΔV_g , согласно «ортодоксальной» теории одноэлектроники [2], соответствует изменению эффективного заряда кластера за счет поляризации острова электрическим полем затвора на один заряд электрона. На рис. 3.5 показана

характеристика управления молекулярного транзистора на основе кластера таллиевого производного карборана 1.7-(CH₃)₂-1.2-C₂B₁₀H₉Tl(OCOCF₃)₂. [A5]. Оценка взаимной емкости кластера и затвора дает величину $C_g = e/\Delta V_g \sim 2 \cdot 10^{-19}$ Ф.

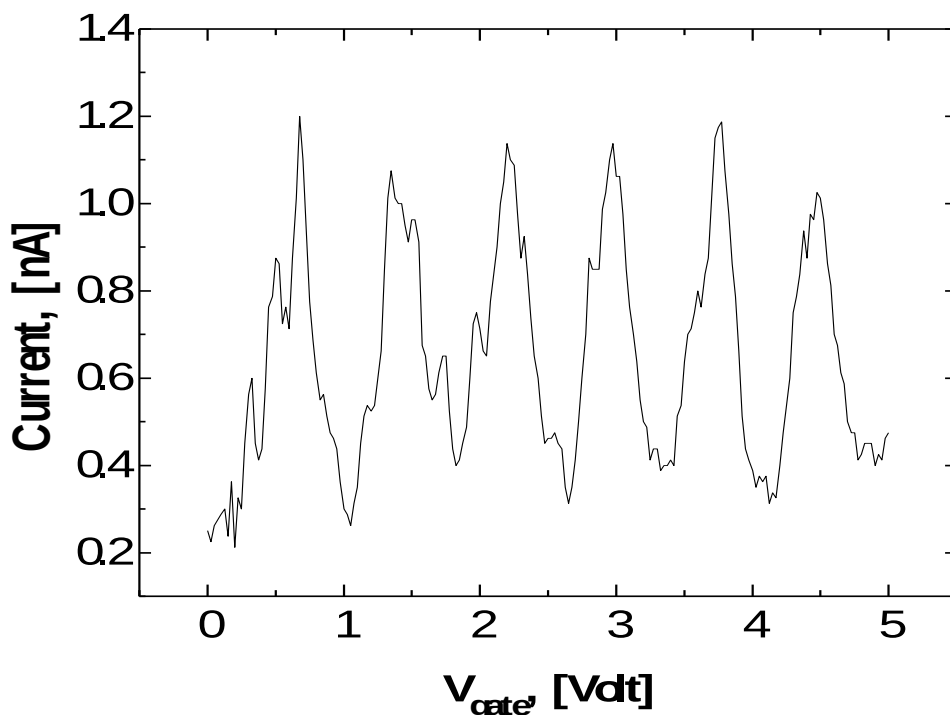


Рис.3.5. Измеренная при комнатной температуре характеристика управления молекулярного одноэлектронного транзистора на основе молекулы 1.7-(CH₃)₂-1.2-C₂B₁₀H₉Tl(OCOCF₃)₂.

Такое поведение, согласно теории, характерно только для одноэлектронного транзистора. Характеристики управления, снятые для контроля рядом (~5 нм), на участках без молекул, показывали отсутствие какого-либо влияния управляющего напряжения на туннельный ток [A5, A6].

Управляющая характеристика имеет регулярный квазисинусоидальный вид² без перекашивания вправо или влево, что, согласно теории, свидетельствует о примерном равенстве емкостей туннельных переходов, т.е. симметричности системы по емкости [2]. Оценка емкости одного туннельного перехода дает значение $C \approx 3 \cdot 10^{-19}$ Ф, то есть одного порядка с емкостью затвора C_g , что согласуется с оценкой емкости, как из геометрических соображений, так и со значением емкости, вычисленной из измеренного значения кулоновской блокады на ВАХ, а также с квантовохимическими расчетами [A30] и компьютерным моделированием [A26].

Оценка зарядовой (электрометрической) чувствительности системы при комнатной температуре из крутизны характеристики управления и реально наблюдаемого шума, дает величину $\sim 7 \cdot 10^{-4} e / \sqrt{\text{Hz}}$, (e – заряд электрона). Это, как и ожидалось, близко к типичным значениям (при $T \sim 100$ мК) для традиционных (немолекулярных) одноэлектронных систем и на несколько порядков лучше, чем у электрометров, работающих на других принципах [3]. Подобные результаты были получены также в

² Квазисинусоидальность (а не ромбичность), наблюдаемая в этих экспериментах, проводившихся, как и остальные измерения, при комнатной температуре, является следствием воздействия тепловых флуктуаций, которые сгладили углы ромбов, предсказываемых теорией [2] при $T=0$, в результате чего и получилась плавная кривая.

экспериментах с образцами на основе других молекул и наночастиц (см. Таблица 1) [A21].

Таким образом, в этих экспериментах был доказан коррелированный (одноэлектронный) характер транспорта заряда в молекулярных туннельных транзисторах на основе одиночных молекул и показано качественное согласие вида характеристик этого транспорта с «ортодоксальной теорией» одноэлектроники в металлических структурах.

Однако, более адекватное описание процессов переноса заряда в нанoeлектронных системах на основе объектов именно атомарно-молекулярного масштаба, изучаемых в данной работе, требует уточнения этой теории. В частности, необходимо уточнить понятие и способы определения важнейшего для одноэлектроники параметра – электрической емкости (как собственной, так и взаимной) для таких объектов. В § 3.4 описан разработанный способ такого уточнения. Анализ экспериментальных и расчетных данных для большого массива объектов атомарного и молекулярного масштаба [7] показал, что зависимость полной энергии таких объектов от заряда на них - квадратичная. Это дало возможность определить эффективную собственную емкость таких объектов через коэффициент при квадратичном члене в указанной зависимости и получить формулу для расчета собственной эффективной емкости одиночных изолированных нанообъектов атомарного масштаба [A30]:

$$C = \frac{2e^2}{I - A} \quad (3.2)$$

Здесь C - собственная емкость объектов атомарного масштаба, e - заряд электрона, I – потенциал ионизации объекта, A – его сродство к электрону.

На основе предложенного подхода определена эффективная собственная емкость одиночных изолированных атомов [A30], величину которой определяют, прежде всего, валентные электроны. Результаты, полученные для атомов, дали основу для анализа зависимости собственной емкости гораздо более сложных объектов (молекул, наночастиц, квантовых точек и т.д.) от размера, формы и топологии. Такой анализ показал, что связь собственной электрической емкости молекул с их топологией качественно подобна классическому случаю: в пределах одной группы (по форме и топологии) при достаточно большом количестве атомов емкость пропорциональна размеру микроскопического объекта. При этом зависимость собственной емкости от числа атомов нанообъекта определяется размерностью расположения составляющих его атомов:

$$C \sim N^{1/d}, \quad (3.3)$$

где N - число атомов в нанообъекте, d - размерность их расположения в нанообъекте.

Для одномерных (цепочечных) объектов рост емкости с числом атомов линейен, для двумерных или квазидвумерных (т.е. с расположением составляющих объект атомов только на какой-либо гладкой поверхности) - пропорционален корню второй степени из числа атомов в молекуле, для трехмерных - пропорционален корню третьей степени из числа атомов [A30].

В целом, предложенный подход позволяет проводить проектирование и анализ работы нанoeлектронных устройств, основанных на молекулярных объектах, прогнозировать и изучать их характеристики методами, хорошо разработанными в традиционной радиофизике/микроэлектронике, без специального рассмотрения и учета квантовых свойств таких объектов.

В §3.5 описана модифицированная для случая молекулярных одноэлектронных систем теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в них, которая отличается от «ортодоксальной теории» одноэлектроники учетом дискретности энергетического спектра электронов в молекуле/квантовой точке [A20].

В рамках этой модели впервые проведен учет эффектов релаксации электронов в молекуле в ходе туннельного транспорта, рассчитаны ВАХ одноэлектронных молекулярных транзисторов для широкого круга параметров системы и процесса в предельных случаях быстрой ($\tau_{\text{рел}} \rightarrow 0$) и медленной ($\tau_{\text{рел}} \rightarrow \infty$) энергетической релаксации электронов в молекуле (или наночастице с дискретным электронным спектром). Это позволило рассмотреть процесс туннельного транспорта в таких системах с точки зрения его равновесности, определить степень ее влияния на вид транспортных характеристик транзистора и явным образом показать соответствие предложенной теории электронного транспорта в мономолекулярном одноэлектронном транзисторе ортодоксальной теории одноэлектроники при предельном переходе от дискретного к непрерывному энергетическому спектру молекулы [A20].

Сравнение полученных при этом результатов с экспериментом показало, что именно учет релаксационных эффектов позволяет получить удовлетворительное согласие теоретических/расчетных характеристик с экспериментальными (рис. 3.6.), чего не удавалось добиться в рамках ортодоксальной теории одноэлектроники, в которой неявно заложена быстрая релаксация электронов в острове.

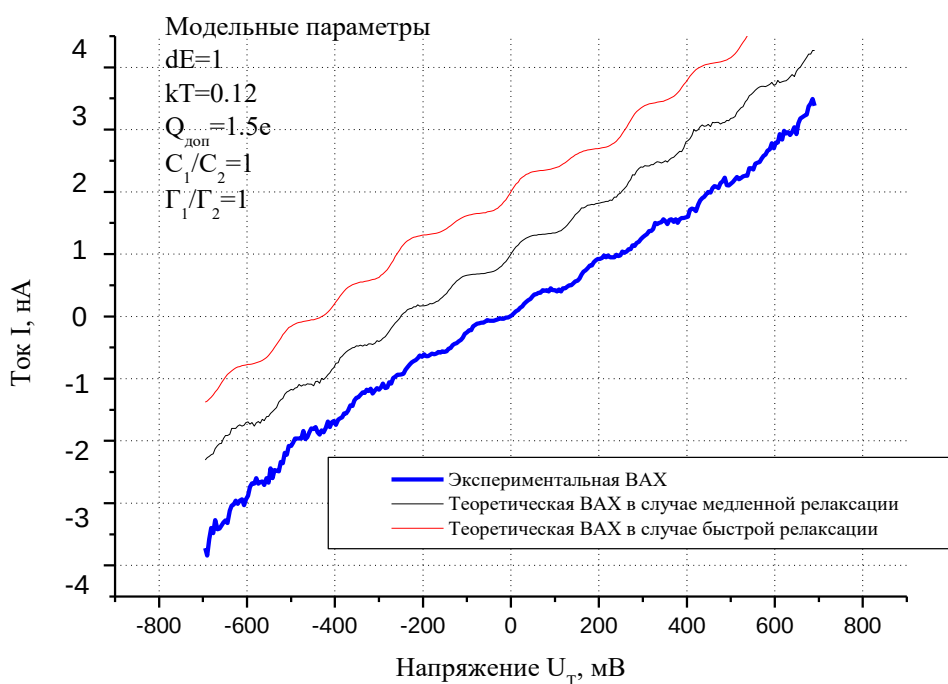


Рис. 3.6. Сравнение ВАХ транзистора на базе молекулярного кластера 1.7-(CH₃)₂-1.2-C₂B₁₀H₉Tl(OCOCF₃)₂ с теорией (синий цвет - эксперимент, черный - медленная релаксация, красный - быстрая релаксация).

Проведенное сравнение впервые позволило установить то важное обстоятельство, что в эксперименте с молекулами реализуется неравновесный режим туннелирования с медленной релаксацией электронов. При этом в анализе и интерпретациях всех известных к настоящему времени схожих экспериментов с системами на основе как традиционных металлических структур, так и на основе различных наночастиц/молекул явно или неявно предполагалась быстрая релаксация электронов в системе (т.е. равновесный режим туннелирования).

На пути к созданию применимых в реальной практике одноэлектронных устройств нанoeлектроники и молекулярной электроники, имеющих высокие рабочие температуры, чрезвычайно актуальной является задача изготовления и исследования **планарных** молекулярных одноэлектронных наноструктур для построения на их основе нанoeлектронных устройств в интегральном исполнении, т.к. перспективы широкого практического применения имеют только такие устройства. В **Главе 4** описано изготовление и исследование необходимых для этого планарных молекулярных одноэлектронных элементов.

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

1. Создание заготовки системы электродов транзистора в виде пленочной системы тонких (менее 30÷40 нм) планарных нанопроводов с последовательно уменьшающейся до 40÷50 нм шириной.
2. Создание в самом узком (40-50 нм) из них нанозазора, который для получения высоких значений зарядовой энергии и рабочей температуры должен иметь величину не более 3-4 нм.
3. Встраивание молекулярного объекта, служащего островом формируемого транзистора, в созданный нанозазор с обеспечением формирования двухпереходной туннельной системы.

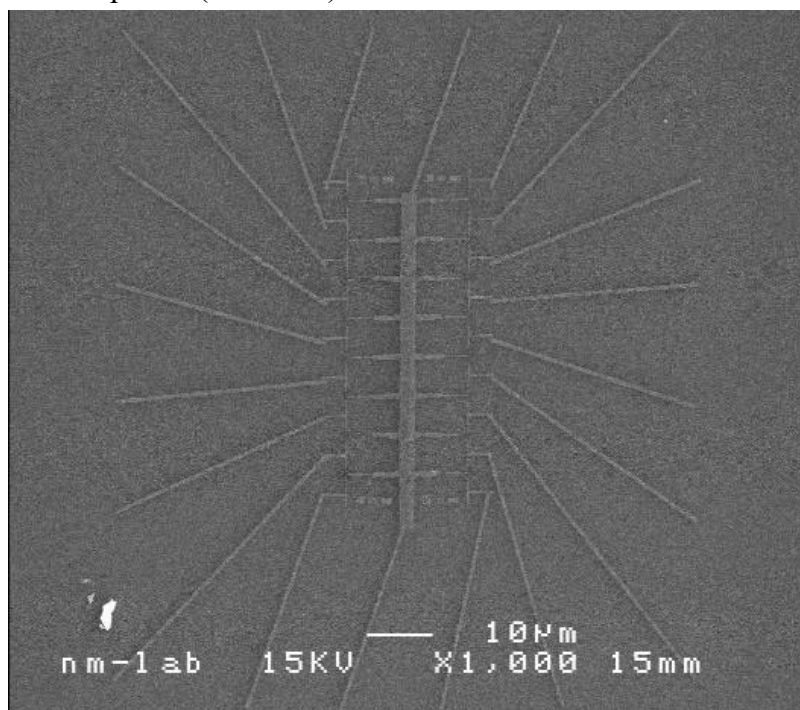
Первая из этих задач решалась методами термического и магнетронного напыления тонких пленок, фото- и электронной литографии. В §4.1 дано краткое описание формирования планарных тонкопленочных наноструктур металлических (золото) нанопроводов на стандартных подложках с размерами 10x10 мм или 3x3 мм из кремния, покрытого толстым (300-400 нм) слоем SiO_2 или Al_2O_3 , как основы системы планарных электродов молекулярного одноэлектронного транзистора, и оборудования, использованного для этого в данной работе. При этом напыление диэлектрических пленок производилось, в основном, путем магнетронного распыления мишени соответствующего диэлектрика в смеси газов Ar и O_2 с использованием установки “Z-400”.

Напыление металлов осуществлялось в установке “Leibold-560” термическим распылением с нагревом электронным лучом. Контроль поверхности пленок и геометрии создаваемых наноструктур проводился с помощью оптического микроскопа, атомно-силового микроскопа Solver P47 (NT MDT), сканирующих электронных микроскопов Stereoscan 240, Jeol и Carl Zeiss SUPRA 40.

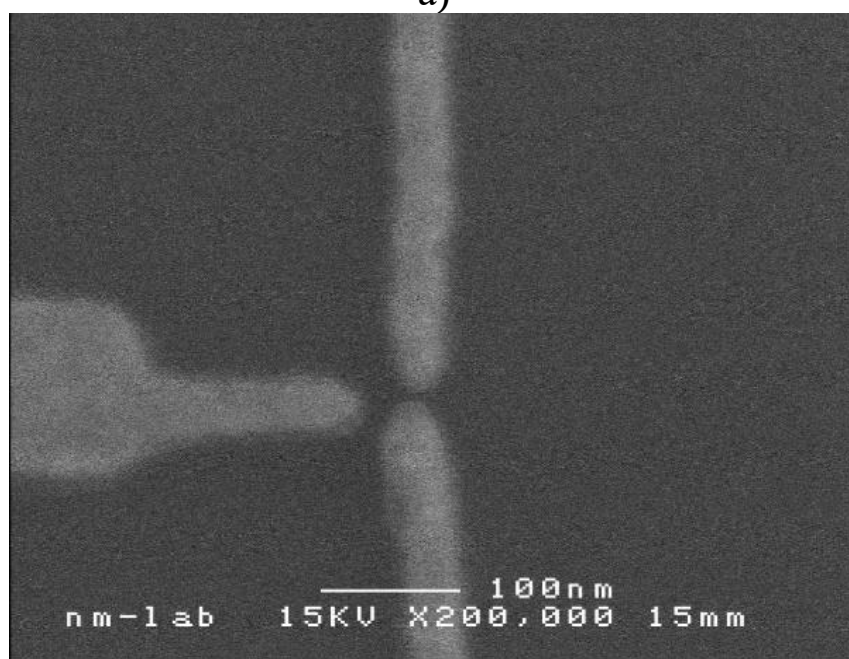
Основой для формирования планарных электродов исследуемых молекулярных наноэлементов с необходимой конфигурацией и размерами являлась пленочная нанолитографическая технология. При этом использовалась как фотолитография для формирования «макроструктуры» электродов с характерными размерами 5÷1000 мкм, так и электронная литография с помощью модифицированных для проведения литографии сканирующих электронных микроскопов Stereoscan 240 и Jeol, а также микроскопа SUPRA 40 с литографической приставкой Raith Elthy Quantum для формирования наноразмерной части системы электродов с характерными размерами менее 500 нм.

Для формирования полной системы электродов методами традиционной прямой литографии на стандартной кремниевой подложке с размерами 10×10 мм², покрытой слоем Al_2O_3 толщиной 300 нм, из двухслойной пленки (слой золота толщиной 20 нм на буферном подслое титана толщиной 5-10 нм) с помощью фотолитографии формировалась макроскопическая структура контактных площадок и подводящих

электродов. В оставленном в центре чипа окне с размерами $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ методами электронной нанолитографии с использованием электронного резиста РММА 950А4 формировалась структура нанoeлектродов, соединенных на периферии окна с макроструктурой электродов (Рис. 4.1а).



а)



б)

Рис. 4.1. Структура нанoeлектродов на чипе: а) – вид системы нанoeлектродов в центральном “окне” чипа; б) - вид электродов каждого транзистора: пара нанoeлектродов для туннельной системы и управляющий электрод (слева).

На Рис. 4.1б показан вид нанoeлектродов молекулярного транзистора. В непосредственной близости (30-40 нм) от зазора формировался управляющий электрод

(на фотографии – слева). Измерения электрофизических характеристик полученных систем электродов показали, что токи утечки между электродами меньше 20 фА при напряжении до 5 В [B1]. Это позволяет с их помощью изучать туннельные системы с сопротивлением до $50 \div 100$ Том.

Ширина зазоров для основной части образцов составляла величину 5-8 нм, однако для $5 \div 10\%$ зазоров их ширина была на уровне разрешающей способности микроскопа ($2 \div 3$ нм), что не позволяло ее уверенно измерить, но именно такие зазоры удовлетворяли требованиям к электродам высокотемпературного молекулярного транзистора. Для его формирования на такие образцы наносилась молекулярная система в виде монослоя кластеров Pt_5 с полимером поливинилпиридин (PVP 20) в качестве матрицы [B14]. Молекулы этих кластеров, попавшие в нанозазор, обеспечивали туннельный транспорт электронов через него.

Строение молекулярной системы между электродами имеет, по всей видимости, многоконтактный (несколько молекул) характер, на что указывает большое асимптотическое сопротивление образцов ($10^{10} \div 10^{11}$ Ом), а также соотношение ширины зазора ($3 \div 5$ нм) и размера молекул кластеров Pt_5 (1 нм).

В таких системах проводились измерения и анализ как автономных (без сигнала управления) ВАХ образцов, так и ВАХ при различных управляющих напряжениях. Измерения проводились при температуре 300 К и 77 К. Типичная ВАХ обладала участком с подавленной проводимостью в окрестности нуля, что указывает на проявление кулоновской блокады туннелирования электронов в этой системе. Его размер, составлявший для разных образцов от 0,2 В до 0,5 В, зависел от управляющего напряжения. При этом характеристика управления имела немонотонный периодичный характер (Рис. 4.2) [B14, B15, B19, B27], что также является несомненным признаком коррелированного туннелирования электронов в изучаемой молекулярной системе [2]. Оценка зарядовой чувствительности такого транзистора дает типичную для одноэлектронных систем величину порядка $10^{-3} \text{ e/Hz}^{1/2}$ (e – заряд электрона).

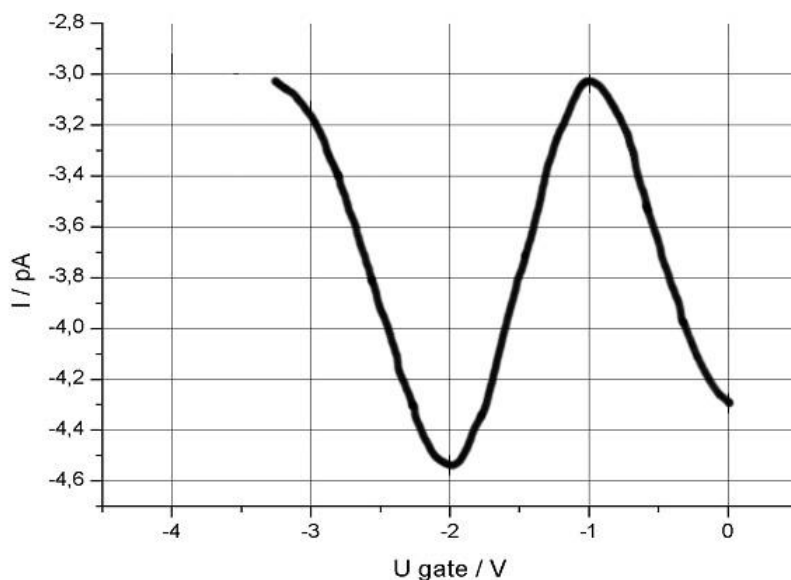


Рис.4.2. Зависимость туннельного тока молекулярного транзистора от напряжения затвора при комнатной (300 К) температуре.

Полученные результаты показали принципиальную возможность создания на основе малых молекулярных кластеров планарных одноэлектронных транзисторов с высокой (комнатной) рабочей температурой. В то же время, они свидетельствуют о том, что многоконтактная структура молекулярной системы в таких элементах приводит к их чрезвычайно высокому сопротивлению, малому уровню рабочих токов и малой модуляции кулоновской блокады внешним полем, сильно затрудняющим использование таких систем в практических устройствах.

Эти недостатки можно устранить путем изготовления подобной планарной системы, но с одиночной молекулой в зазоре. Однако, для этого необходимо надежное изготовление зазоров с шириной не более 2-3 нм, что, как показали проведенные исследования, практически невозможно делать путем прямой литографии.

Для решения этой проблемы в данной работе использовано и модернизировано для получения минимальной ширины нанозазоров в металлическом нанопроводе несколько способов. В частности, использовались методы теневого напыления, фокусированного ионного пучка, сочетания электронной литографии высокого разрешения с методами электромиграции и электрохимического осаждения металла. Исследование их возможностей показало, что наиболее подходящим для надежного создания нанозлектродов одноэлектронного мономолекулярного транзистора является использование контролируемого разрыва узкого и тонкого металлического нанопровода с помощью явления электромиграции [8].

Для его реализации на стандартной кремниевой подложке/чипе с размерами $10 \times 10 \text{ мм}^2$ (или $3 \times 3 \text{ мм}^2$), покрытой слоем SiO_2 толщиной 400 нм, из двухслойной металлической пленки (слой золота толщиной $15 \div 20 \text{ нм}$ на буферном подслое титана) с помощью фотолитографии формировалась макроскопическая структура контактных площадок и подводящих электродов чипа. В оставленном в его центре окне с размерами $94 \times 94 \text{ мкм}^2$ на подслое Al_2O_3 методами электронной нанолитографии с использованием электронного резиста PMMA 950A2 формировалась структура золотых нанопроводов с толщиной 16 нм и шириной $40 \div 60 \text{ нм}$, соединенных на периферии окна с макроструктурой электродов. Типичный вид полученных в результате структур представлен на рис. 4.3.

Ключевым элементом системы электродов планарного молекулярного одноэлектронного транзистора, особенно для реализации высокотемпературного режима его работы, является нанозазор между электродами, который в этом случае

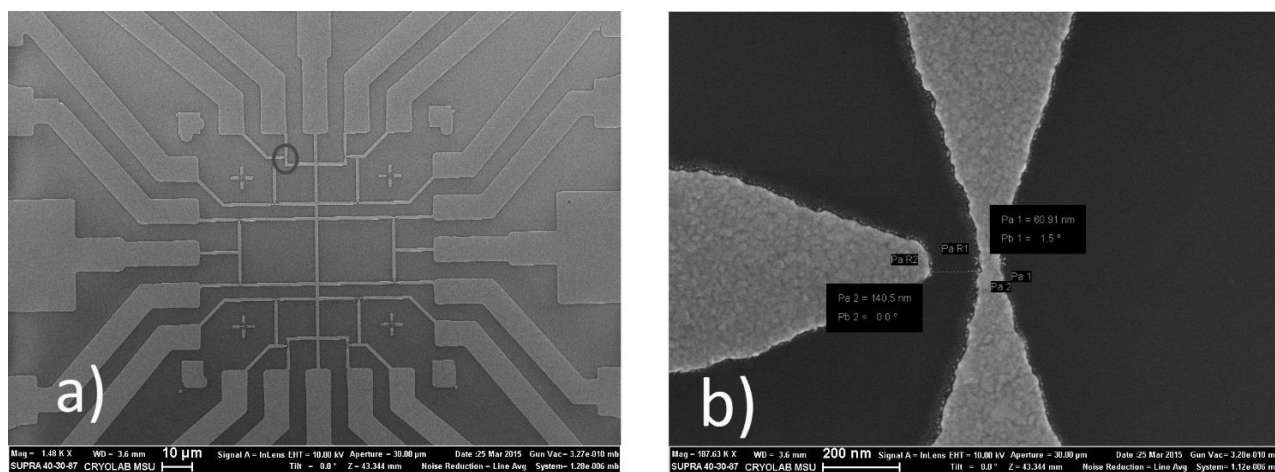


Рисунок 4.3. а) - общий вид наноразмерной части системы электродов; б) - нанопровод шириной 60 нм и управляющий электрод (слева).

должен иметь ширину около 2-3 нм. Для получения таких размеров, практически недоступных для современной нанолитографии, проводилось контролируемое сужение золотого нанопровода путем использования эффекта электромиграции атомов в тонких плёнках [8] при пропускании через них тока большой плотности. В §4.6.2 описан разработанный алгоритм проведения этого процесса [A29, A34, Б8, Б11], который заключается в пропускании через нанопровод пилообразных импульсов тока большой плотности с автоматически регулируемой амплитудой. Для реализации этого алгоритма на основе плат АЦП Advantech PCI-1713 и ЦАП Advantech PCI-1720 была изготовлена установка, позволяющая контролируемо (с помощью программы в среде LabView 8.2) сужать тонкую (~15 нм) и узкую (≤ 100 нм) перемычку/нанопровод, замыкающую электроды заготовки транзистора. При этом все изменения сопротивления нанопровода, происходящие из-за уменьшения его поперечного сечения в наиболее «слабых» (с большим количеством дефектов) областях, отслеживались автоматизированной системой слежения и использовались ей для регулирования амплитуды тока по разработанному алгоритму до того момента, пока сопротивление нанопровода не достигнет заданного в программе конечного значения $R_{\text{кон}}$, после чего пропускание тока через образец прекращалось. После этого в образовавшемся квантовом проводе идет процесс релаксации накопившихся в пленке механических напряжений, в результате которого через некоторое время (от 10 с до суток для разных образцов) происходил его саморазрыв с образованием нанозазора с характерным размером $2\div 4$ нм [A34].

При этом выяснилось [A34], что при задании в программе $R_{\text{кон}} \sim 2$ кОм, соответствующего сопротивлению квантового провода с включенными параллельно $10\div 15$ фундаментальными каналами проводимости [9], процесс электромиграции практически всегда останавливается по команде программы и после его остановки сформированными оказываются такие квантовые провода, которые в ходе своей релаксации практически всегда разрываются, формируя нанозазор шириной $2\div 4$ нм. При задании в программе значения $R_{\text{кон}}$ заметно меньше 2 кОм нанопровод часто оставался неразорванным, а при задании $R_{\text{кон}}$, заметно большего 2 кОм, более половины квантовых проводов преждевременно (до выработки программой команды остановки процесса) разрывались с образованием большого (более 5 нм) зазора. Это определило критерий прекращения процесса в алгоритме проведения процесса электромиграции.

Изучение динамики изменений проводимости квантовых проводов в промежуточном состоянии релаксации механических напряжений [A34], проведенное для выяснения условий получения минимальной ширины зазора, показало, что на протяжении практически всего времени своего существования полученный квантовый провод находится в квазиравновесном состоянии, проводимость системы скачкообразно осциллирует около среднего значения с амплитудой скачков, равной фундаментальному кванту проводимости $G_0 = e^2/h \approx 3.874 \times 10^{-5}$ См: ковалентные связи атомов золота много раз разрушаются и вновь образуются. На завершающем этапе формирования зазора осцилляции прекращаются, проводимость ступенчато падает до нуля, проходя через значения, кратные G_0 . Это соответствует разрушению связей атомов золота в проводе (одной или нескольких сразу), приводящему за время, лежащее для разных образцов в широком интервале $t \sim 10\div 10^5$ с, к его полному разрыву с образованием для оптимального $R_{\text{кон}}$ в 90-95% образцов нанозазора шириной $2\div 4$ нм [A34].

Пример полученного зазора представлен на рис. 4.4. Определение параметров нанозазоров такого размера проводилось как прямым наблюдением в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SUPRA с разрешением ~ 1 нм, так и путем анализа

ВАХ зазоров. Сопротивление утечки нанозазоров, измеренное сразу после формирования зазора, превышает сопротивление утечки использованной измерительной аппаратуры, которое имеет величину более 300 Гом, что свидетельствует об их полной пригодности для формирования электродной системы мономолекулярных структур, сопротивление которых лежит, как правило, в области $R \sim 10^8 \div 10^9$ Ом [10].

При исследовании характеристик зазоров было обнаружено негативное влияние просмотра зазора в СЭМ на проводимость нанозазоров, проявлявшееся в виде существенного уменьшения их туннельного сопротивления до значений $R \sim 10^6 \div 10^9$ Ом, связанного, по-видимому, с загрязнением/контаминацией поверхности, происходящей под электронным пучком. Это указывает на недопустимость использования этого вида диагностики до завершения процесса изготовления транзистора и проведения всех необходимых электрических измерений. Поэтому исследования изготовленных наноструктур в сканирующем электронном микроскопе проводились лишь после этого.

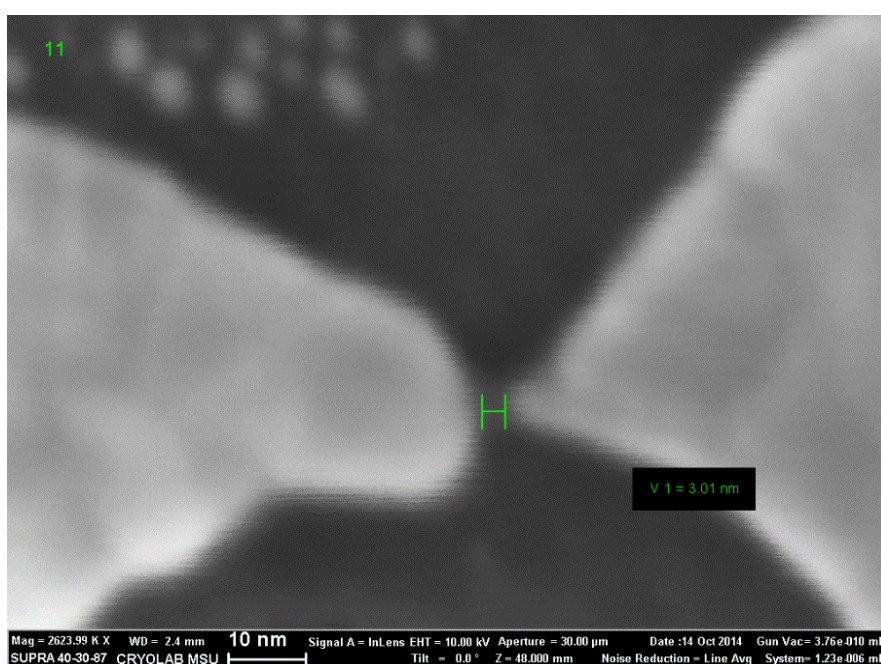


Рис. 4.4. Типичный вид нанозазора, полученного методом электромиграции. Размер нанозазора 3 нм.

§4.8 посвящен описанию заключительного этапа изготовления планарного одноэлектронного транзистора, имеющего ключевое значение - встраивания туннельного острова в изготовленные нанометровые зазоры. В качестве молекулярного объекта для этого были использованы коммерчески доступные малые золотые наночастицы размером $2 \div 4$ нм, функционализированные молекулами октантиола. Тиолы в эксперименте обеспечивали формирование туннельных переходов одноэлектронного транзистора. Для встраивания таких наночастиц в зазоры были разработаны и использованы две методики. Одна использовала традиционный подход высушивания на подложке раствора/взвеси частиц, другая была основана на использовании диэлектрофореза. В случае традиционного подхода образец на некоторое время погружался в раствор с наночастицами, а затем высушивался [Б11]. При использовании данного подхода наночастица попадает в зазор лишь случайным образом с вероятностью, зависящей от концентрации раствора и времени осаждения

наночастиц. Был подобран режим, обеспечивающий их осаждение на поверхности в виде одиночных наночастиц. Выход годных транзисторов (т.е. тех, которые демонстрировали ВАХ, типичные для одноэлектронного транзистора) после одиночной процедуры подобного встраивания наночастиц составил около 3%.

Для увеличения эффективности процесса встраивания наночастиц был использован эффект диэлектрофореза [11, 12], на основе которого был разработан модифицированный метод электротреппинга [В3]. На образец, подключённый к измерительной аппаратуре, помещалась капля раствора с наночастицами, и на нанозазор подавалось медленно возрастающее напряжение. Параллельно, с помощью специально созданной следящей системы на основе пикоамперметра, отслеживалось сопротивление системы. При резком изменении его величины, сопровождающем попадание частицы в зазор, напряжение снималось. Характерная зависимость сопротивления от времени представлена на рис. 4.5а. СЭМ-снимок типичной полученной структуры представлен на рис. 4.5б. Полученный в результате выход годных транзисторов составил около 15÷20%.

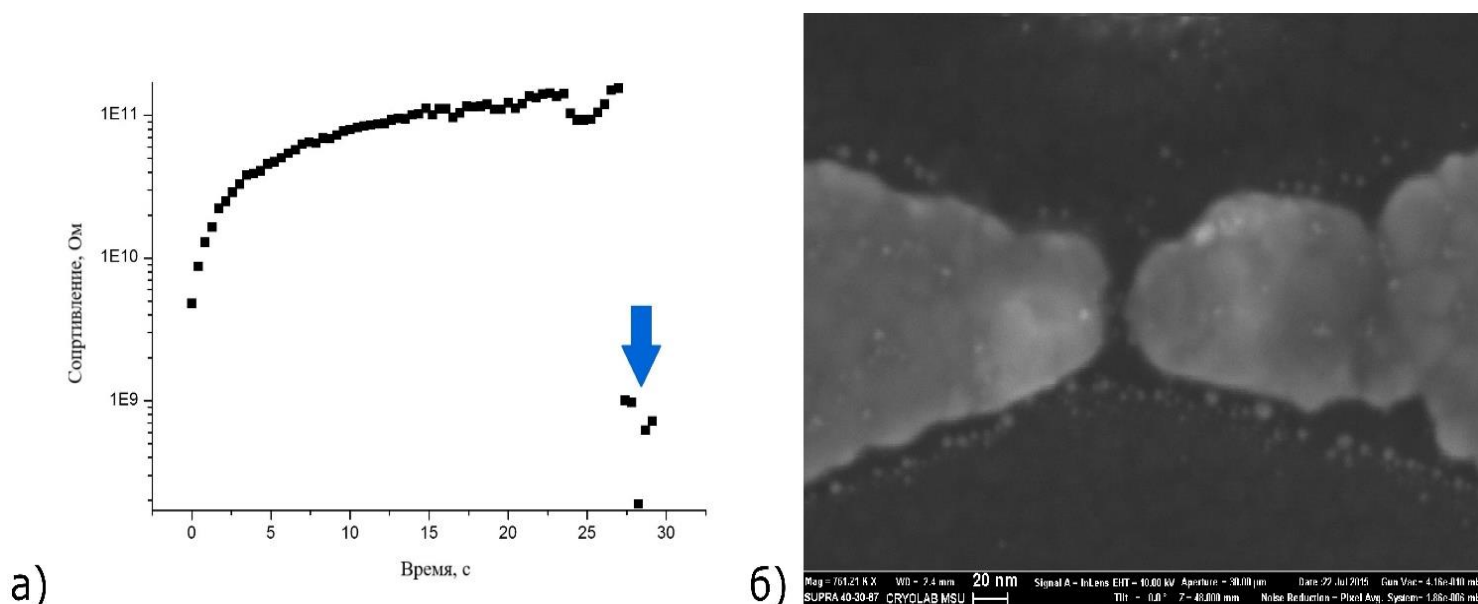


Рис. 4.5. а) - Характерный вид зависимости сопротивления от времени при проведении процесса электротреппинга. Стрелкой обозначен момент, когда наночастица попала в зазор; б) - СЭМ снимок нанозазора после окончания процесса.

Таким образом, разработанный метод позволил существенно (в 5-6 раз) увеличить эффективность встраивания наночастиц в зазор, а также обеспечил, что очень важно, адресность этого процесса.

В §4.9 описано исследование электронного транспорта через полученные наносистемы при температуре 77 К. Наиболее полную информацию об этом дают диаграммы стабильности (ДС), представляющие собой зависимости тока через структуру от двух переменных: напряжения между стоком и истоком транзистора и от напряжения на его затворе (рис. 4.6). Данная диаграмма имеет характерный для одноэлектронных

транзисторов вид периодически повторяющихся ромбовидных участков [2], внутри которых протекание тока подавлено, то есть транзистор находится в состоянии кулоновской блокады (черный цвет). Размытие границ ромбовидных участков связано с тепловыми флуктуациями, которые приводят к дополнительному термически активированному транспорту электронов. Наблюдаемая на ДС ромбическая структура является неоспоримым доказательством одноэлектронного поведения этой системы, являющейся, поэтому, одноэлектронным транзистором.

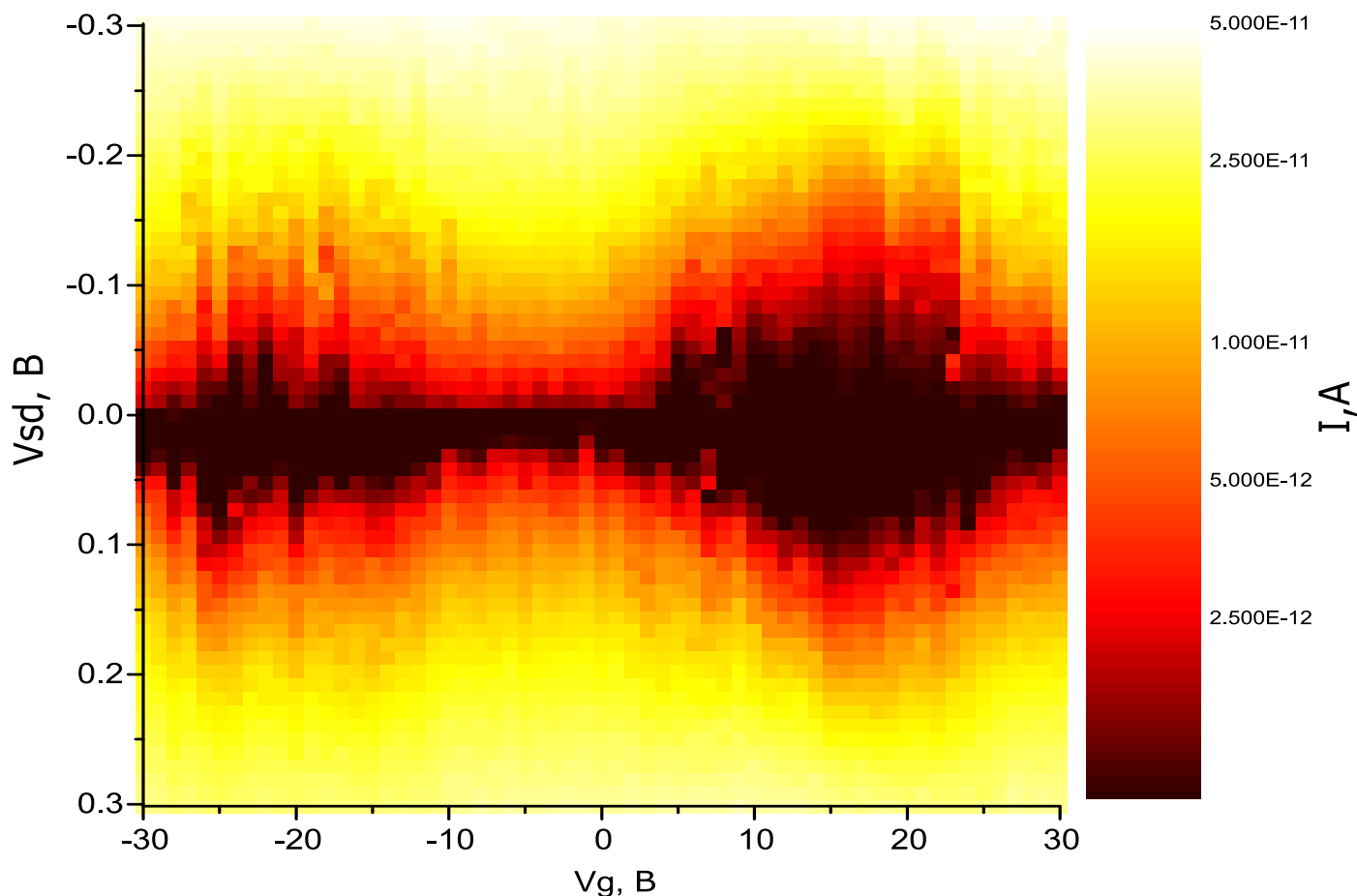


Рис. 4.6. Диаграмма стабильности полученного одноэлектронного транзистора на основе одиночной наночастицы золота при $T = 77$ К.

При этом вольтамперные характеристики полученных систем имеют четко выраженную область подавления тока до нуля при низких напряжениях (кулоновская блокада), размер которой периодически меняется при монотонном изменении напряжения на затворе, достигая максимального значения в 150–250 мВ в зависимости от образца, что также свидетельствует о коррелированном характере электронного транспорта в такой системе. Исходя из величины кулоновской блокады, были оценены эффективные размеры острова транзисторов и все полученные значения попадают в интервал размеров использованных наночастиц: $2 \div 4$ нм. В совокупности с результатами исследований образцов в СЭМ, проводившимися на заключительном этапе и подтверждающими эти оценки, можно заключить, что наблюдаемый

электронный транспорт обусловлен встроенными в транзистор одиночными наночастицами золота.

В §4.10 приведены результаты измерений электрических характеристик таких одноэлектронных транзисторов в диапазоне температур от 77 до 300 К. На рис. 4.7 представлены электрические характеристики транзистора для нескольких значений температуры из исследуемого интервала.

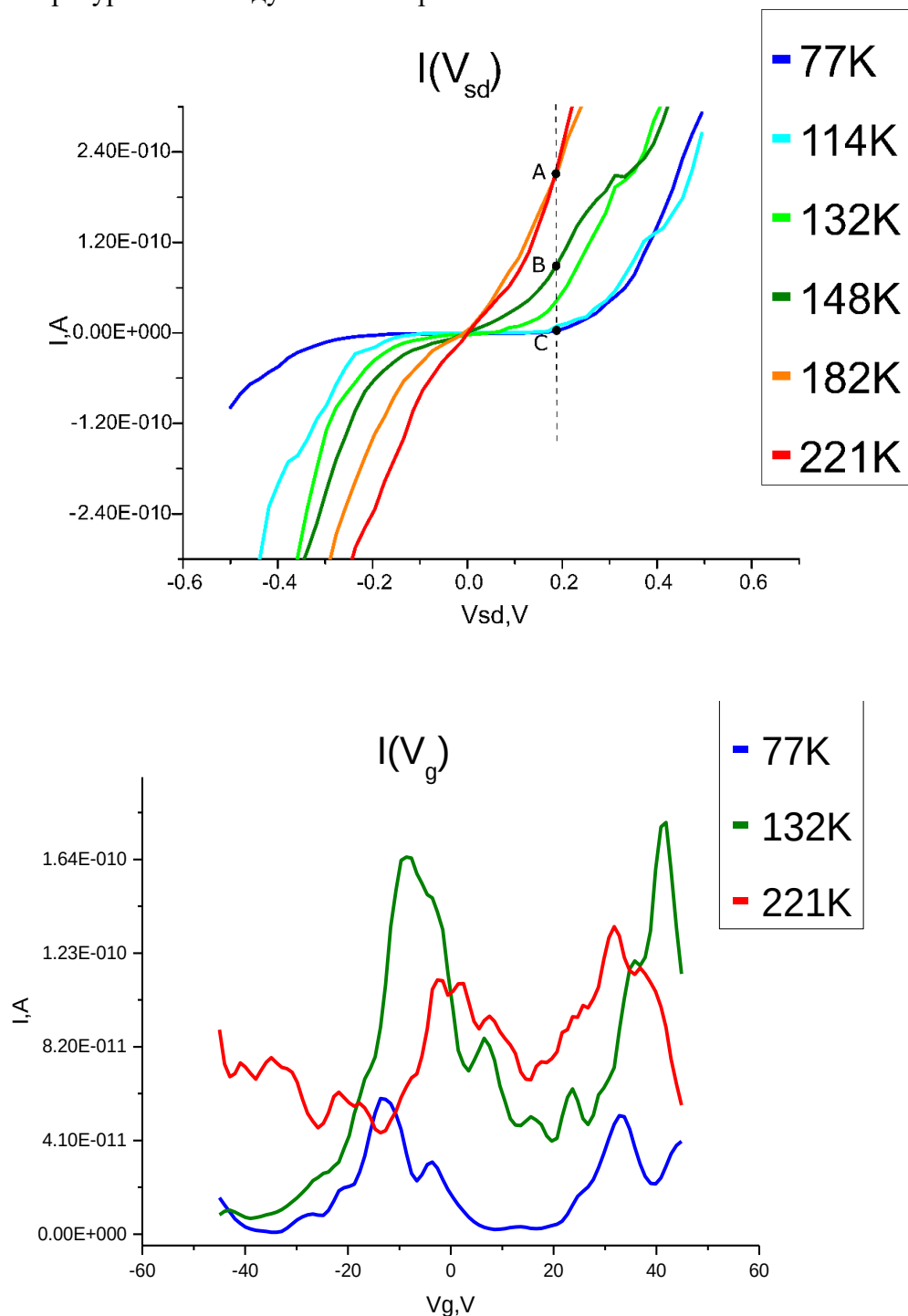


Рис. 4.7. Семейства вольтамперных (а) и управляющих (б) характеристик одноэлектронного транзистора на основе золотой наночастицы при различных температурах: вольтамперные характеристики - при $V_g=0$; характеристики управления - при $V_{sd}=0,2$ В.

На них отчетливо видно монотонное уменьшение участка кулоновской блокады на ВАХ при росте температуры. Данный факт обусловлен тем, что при повышении температуры увеличиваются тепловые флуктуации, которые активизируют надбарьерный транспорт электронов в системе, что и приводит к постепенному размытию состояния кулоновской блокады.

На характеристиках управления (рис. 4.7(б)), представляющих собой зависимости туннельного тока через транзистор в фиксированной рабочей точке от напряжения на его затворе, видно, в согласии с теорией одноэлектроники [2], периодическое изменение этого тока при монотонном изменении управляющего напряжения. Это является бесспорным доказательством коррелированного характера туннелирования электронов в изготовленных транзисторах, который сохранялся вплоть до температуры $T=220$ К, оказавшейся максимальной, при которой удалось уверенно наблюдать коррелированность туннелирования электронов в изготовленных одноэлектронных транзисторах в виде воспроизводимой осциллирующей характеристики управления. При температурах выше 220 К эти характеристики, сохраняя тенденцию к периодичности, становятся настолько сильно "зашумленными" и невоспроизводимыми, что достаточно корректная однозначная интерпретации таких характеристик управления становится невозможной.

При этом у части транзисторов значительный (до $\sim 0,5$ В) участок вольтамперных характеристик с пониженным сопротивлением при низких напряжениях, определяемый по характерному изгибу ВАХ и являющийся проявлением кулоновской блокады, сохраняется при повышении температуры и до 300 К (рис. 4.8). Это является свидетельством сохранения режима коррелированного туннелирования электронов через наночастицу даже при столь высокой температуре. Такое поведение характерно, видимо, для частиц с наименьшим размером из диапазона размеров использованных наночастиц - $2 \div 4$ нм.



a)

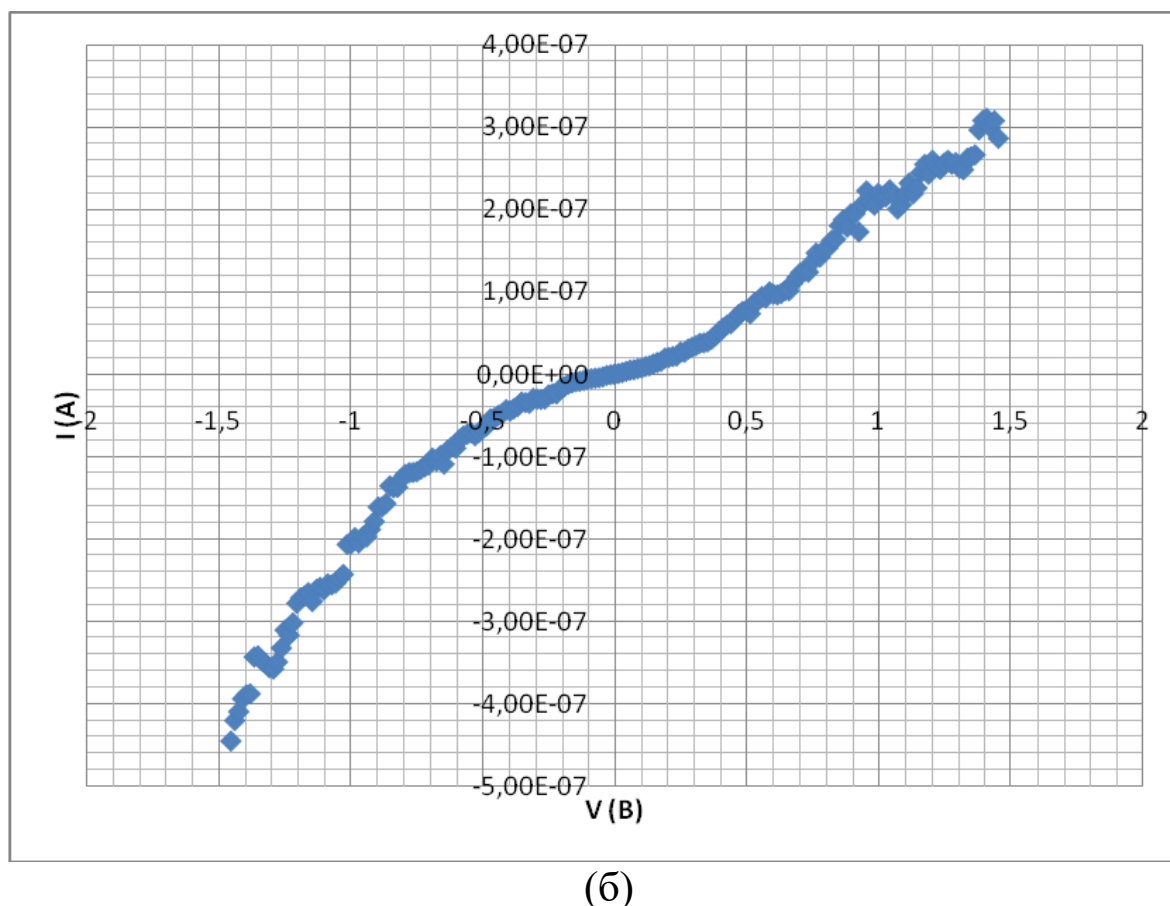


Рис. 4.8. Вид одноэлектронного транзистора на основе одиночной наночастицы золота (а) и его ВАХ при $T=300$ К (б).

Таким образом, характеристики изготовленных планарных туннельных наноструктур на основе малых наночастиц золота свидетельствуют о том, что эти структуры являются одноэлектронными транзисторами, способными работать при высокой, до 300 К включительно, температуре.

В Заключение приведены основные результаты и выводы:

1. Предложен, разработан и впервые реализован способ формирования на твердой подложке смешанных ленгмюровских мономолекулярных слоев с контролируемой поверхностной плотностью жестко фиксированных на подложке неамфифильных молекул, обеспечивающих возможность неразрушающего воспроизводимого исследования в СТМ структурных и электрических характеристик наносистем на основе таких одиночных молекул.
2. Предложен и впервые реализован метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных наноструктур из перспективных для высокотемпературной одноэлектроники одиночных наночастиц золота с диаметром $1\div 3$ нм путем проведения прямо в монослой химических реакций восстановления металла, обнаружена самоорганизация таких наночастиц в 1-мерные цепочки. Показан коррелированный характер электронного транспорта через двухпереходные туннельные системы на основе таких одиночных наночастиц при комнатной температуре.
3. Предложен и реализован оригинальный метод контролируемого формирования на твердой подложке стабильных 0-мерных, 1-мерных и 2-мерных наноструктур

из малых ($3\div 5$ нм) магнитных наночастиц путем проведения прямо в монослое разложения пентакарбонила железа и дикобальтокарбонила под действием ультрафиолетового излучения с последующей агрегацией продуктов.

4. Обнаружен и теоретически объяснен анизотропный рост формирующихся магнитных наночастиц в продольном магнитном или электрическом поле, что позволяет контролируемо получать магнитные частицы нужных для формирования наноэлементов размеров и формы.
5. Обнаружен эффект самоорганизации молекул таллиевого производного карборана в смешанных мономолекулярных ленгмюровских пленках с образованием двумерных квази-кристаллических наноструктур с параметрами решетки, близкими к соответствующим параметрам трехмерного молекулярного кристалла этого вещества.
6. Впервые экспериментально продемонстрирована принципиальная для одноэлектроники важность наличия лигандной оболочки у наночастицы или молекулы для реализации одноэлектронного режима туннелирования и корреляция размера кулоновской блокады туннелирования электронов с размером молекулы/ наночастицы, а также возможность целенаправленного изменения структуры и характеристик уже готовой наносистемы непосредственно на подложке.
7. Впервые создан и исследован прототип молекулярного одноэлектронного транзистора, работающего при комнатной (300 K) температуре, в котором с помощью СТМ создана наносистема с зарядовой энергией до 250 мэВ, обеспечившая управление туннельным током одноэлектронного транзистора на основе одиночной молекулы и в которой экспериментально продемонстрировано такое управление при комнатной температуре.
8. Предложенная теоретическая модель коррелированного туннелирования электронов в молекулярных системах с учетом эффектов релаксации электронов в молекуле/квантовой точке позволила впервые доказать медленность релаксации электронов в таких системах по сравнению с темпом туннелирования, в отличие от традиционных одноэлектронных металлических систем, и обеспечить согласие экспериментальных и теоретических данных, полученных для молекулярных транзисторов.
9. Предложенный и разработанный метод определения электрической ёмкости квантовых объектов атомарно-молекулярного масштаба показал, что величина собственной ёмкости объектов молекулярного и атомарного масштаба непосредственно и тесно связана с их химическими и спектральными свойствами, со строением электронных оболочек атомов и топологией молекул. Получена формула для расчета ее величины по значениям потенциала ионизации и средства к электрону молекул и атомов.
10. Разработана оригинальная методика воспроизводимого формирования при комнатной температуре ключевого элемента молекулярных одноэлектронных транзисторов - нанозазоров между электродами транзистора с шириной менее 4 нм, сопротивлением утечки более 300 Гом при высоком ($90\div 95$ %) выходе годных образцов. Это в итоге обеспечило достижение высокой зарядовой энергии и рабочей температуры транзисторов, изготовленных с использованием этой методики.
11. Впервые обнаружена и изучена при комнатной температуре квантовая динамика изменений проводимости квантовых проводов из атомов золота в процессе релаксации механических напряжений в них и, в итоге, разрушения с образованием нанозазоров шириной менее 4 нм.

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

Список основных публикаций автора по теме диссертации

Статьи в WoS, Scopus, RSCI

А. Статьи в журналах WoS, Scopus, RSCI

1. А.А.Зубилов, С.П.Губин, Е.С.Солдатов и др., Одноэлектронное туннелирование через кластерную молекулу при комнатной температуре. // Письма в ЖТФ, т.20, №5, с.41-45, (1994).
A.A.Zubilov, S.P.Gubin, A.N.Korotkov, A.G.Nikolaev, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, G.B.Khomutov, S.A.Yakovenko. // Single-electron tunneling through cluster molecule at room temperature. // Rus. Tech. Phys. Lett. **20**, 195 (1994), ИФ: 0,942.
2. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, et al., Fabrication and properties of carboran clusters containing stearic acid LB films and possible applications for single electronics. // Thin Solid Films, v. 284-285, p. 873-877, (1996), IF: 2,03; SJR: 0,51.
3. Губин С.П., Солдатов Е.С., Трифонов А.С., Ханин В.В., Наноразмерные кластерные материалы I.Одиночные кластеры на поверхности графита. // Неорганические материалы, том 32, № 10, с. 1265-1271, (1996).
S.P.Gubin, E.S.Soldatov, A.S.Trifonov, V.V.Khanin, Nanocluster Materials: I. Isolated Clusters on Graphite Surface. // Inorganic materials, Vol. 32, № 10, с. 1111-1117, No. 10, (1996), ИФ – 1,114, SJR: 0,33.
4. С.А.Яковенко, С.П.Губин, Е.С.Солдатов, и др., Наноразмерные кластерные материалы. II.Ленгмюровские пленки стеариновой кислоты с кластерами. // Неорганические материалы, т. 32, № 10, с 1272-1277, (1996).
Yakovenko S.A., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Nanocluster materials: II. Clusters in a Langmuir monolayer on graphite surface. // Inorganic Materials (Russian Federation), v. 32, № 10, p. 1118-1122, (1996), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
5. Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, А.С.Трифонов и др., Одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы при комнатной температуре. // Письма в ЖЭТФ, т. 64, в. 7, с. 510-514, (1996).
E.S.Soldatov, V.V.Khanin, A.S.Trifonov, S.P.Gubin, S.A.Yakovenko, G.B.Khomutov, D.E.Presnov, V.V.Kolesov, Single-electron transistor based on a single cluster molecule at room temperature. // JETP Lett. **64**, No. 7, 556-560 (1996), IF: 1,4.
6. Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, С.П.Губин и др., «Кластерные туннельные структуры и коррелированное туннелирование электронов в них», Успехи физических наук, т.166, №8, 903, (1996).
Soldatov E.S., Khanin V.V., Gubin S.P. et al., Cluster tunnel structures and correlated electron tunneling in them. // Physics Uspekhi, Russian Academy of Sciences (Russian Federation),v. 39, № 8, 844 (1996), IF:1,182.

7. S.P.Gubin, .S.Soldatov, A.S.Trifonov, V.V.Khanin, Change in the conductivity of single naked metallic clusters by ligation. // *Mendeleev Communications*, 1, p. 30-32, (1997), IF: 1,7, SJR: 0,4.
8. Губин С.П., Солдатов Е.С., Колесов В.В., Трифонов А.С., Юдин С.Г., Наноразмерные кластерные материалы. III. Кластеры на поверхности ленгмюровского монослоя. // *Неорганические материалы*, т. 33, № 10, 1216-1224 (1997).
S.P.Gubin, E.S.Soldatov, S.G.Yudin и др., Nanocluster Materials: III. Clusters on the Surface of a Langmuir Monolayer. // *Inorg. Mat.* **33**, № 10, 1029-35 (1997), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
9. Ю.В.Гуляев, С.П.Губин, Е.С.Солдатов и др., Туннельные наноструктуры на основе органометаллических кластерных молекул. // *Радиотехника и электроника*, т.42, № 11, с.1396-1402, (1997), ИФ – 1,003.
Gulayev Yu.V., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Tunneling nanostructures based on organometallic cluster molecules. // *Journal of Communication Technology and Electronics*, Vol. 42, No. 11, 1303, (1997), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
10. Е.С.Солдатов, В.В.Ханин, А.С.Трифонов и др., Молекулярный одноэлектронный транзистор, работающий при комнатной температуре. // *Успехи физических наук*, т.168, №2, 217, (1998).
Soldatov E.S., Khanin V.V., Trifonov A.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., Presnov D.E., Iakovenko S.A., Khomutov G.B., Korotkov A.N., Room temperature molecular single-electron transistor. // *Physics Uspekhi*, Russian Academy of Sciences (Russian Federation), v. 41, № 2, 202-204 DOI, IF: 1,182.
11. Е.С.Солдатов, А.С.Трифонов, С.П.Губин, Г.Б.Хомутов, Исследование одноэлектронного туннелирования через одиночную молекулу с помощью СТМ. // *Поверхность*, № 2, 84-86, (1998).
Soldatov E.S., Trifonov A.S., Gubin S.P., Khomutov G.B., Investigation of single-electron tunneling through separated molecules by STM. // *Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, v. 14, № 2, 253-256 (1998), SJR: 0,108.
12. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Langmuir-Blodgett films in the development of high temperature single-electron tunneling devices. // *Thin Solid Films*, 327-329, p. 550-553, (1998), IF: 2,03; SJR: 0,51.
13. Giersig, S.A. Yakovenko, E.S. Soldatov, et al., One- and Two-Dimensional Arrays of Magnetic Nanoparticles by Langmuir-Blodgett Technique. // *Adv. Mater.*, 11, No. 5, p. 388-392 (1999) DOI, IF: 27,398.
14. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, et al., Synthesis of nanoparticles in Langmuir monolayer // *Material Science and Engineering*, C 8-9, p. 309-318 (1999) DOI, SJR: 1,15.
15. А.А.Зубилов, Е.С. Солдатов, Н.Г. Мевх, В.В.Ханин, Одноэлектронное туннелирование в двухпереходной туннельной системе на основе одиночной молекулы ферритина. // *Радиотехника и электроника*, т. 45, № 11, 1373-76, (2000).
A.A. Zubilov, E.S. Soldatov, N.G. Mevkh, V.V. Khanin, Single-electron tunneling in a double-tunnel-junction system based on a single ferritin molecule. // *Journal of Communication Technology and Electronics*, Vol. 45, № 11, 1241, (2000), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
16. С.П. Губин, Г.Б. Хомутов, Е.С. Солдатов, и др., Монослои и пленки Ленгмюра-Блоджет, содержащие кластерные молекулы. // *Биологические мембраны*, т. 18, 328-336 (2001), IF: 0134.

- Gubin S.P., Khomutov G.B., Soldatov E.S., et al., Langmuir-Blodgett films containing cluster molecules. // *Biologicheskie Membrany* (Russian Federation), v.18, № 4, 328-336 (2001), IF: 0,134.
17. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, Gubin S.P., E.S. Soldatov, et al., STM study of morphology and electron transport features in cytochrome C and nanocluster molecule monolayers. // *Bioelectrochemistry*, v. 55, p. 177-181 (2002) DOI, IF: 4,722.
 18. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic films. // *Colloids and Surfaces* 198-200, p. 593-604 (2002), IF: 3,99.
 19. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, V.V. Khanin, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov, STM investigation of electron transport features in cytochrome C Langmuir-Blodgett films. // *Colloids and Surfaces A* 198-200, 745-752 (2002), IF:3,99.
 20. Shorokhov V.V., Johansson P., Soldatov E.S., Simulation of characteristics of a molecular single-electron tunneling transistor with a discrete energy spectrum of the central electrode. // *J. Appl. Phys.* 91, 3049 (2002), IF: 2,286, SJR: 0,73.
 21. Gubin S.P., Gulayev Yu.V., Soldatov E.S., et al., Molecular clusters as building blocks for nanoelectronics: the first demonstration of cluster SET transistor at room temperature. // *Nanotechnology*, V.13, pp. 185-194, 2002 DOI, IF: 3,551; SJR: 1,03.
 22. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., The design, fabrication and characterization of controlled-morphology nanomaterials and functional planar molecular nanocluster-based nanostructures. // *Surface Science*, v. 532-535, p. 287 (2003), IF: 1,466, SJR: 0,61.
 23. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Interfacial nanofabrication strategies in development of new functional nanomaterials and planar supramolecular nanostructures for nanoelectronics and nanotechnology. // *Microelectronic Engineering*, 69, p. 373 (2003) DOI, IF: 2,305, SJR: 0,59.
 24. Soldatov E.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., et al., Molecular cluster based nanoelectronics. // *Microelectronic Engineering* 69, 536 (2003), IF: 2,305, SJR: 0,59.
 25. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Gubin S.P., et al., Organized planar nanostructures from ligand-stabilized nanoclusters: a route to molecular nanoelectronic devices. // *Applied Surface Science*, V. 226, Iss. 1-3, 149-154, (2004), IF: 6,182, SJR: 1,23.
 26. Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Snigirev O.V., Theoretical study of characteristics of a molecular single-electron transistor. // *Thin Solid Films*, v. 464-465, 445-451 (2004), IF: 2,03; SJR: 0,51.
 27. Khomutov G.B., Soldatov E.S., Trifonov A.S., et al., Monomolecular polymeric films with incorporated Au₁₀₁ clusters. // *Microelectronic Engineering*, v. 81, p. 400-404 (2005), IF: 2,305, SJR: 0,59.
 28. Солдатов Е.С., Овченков Е.А., Получение нанозазоров в пленках электрохимически осажденных металлов методом релаксации напряжений. // *ЖТФ*, т. 7, в.12, с.74-78, (2008).
Soldatov E.S., Ovchenkov E.A., Formation of nanogaps in electrochemically deposited films of metals by the stress relaxation method. // *Technical Physics* (Russian Federation), v.53, № 12, 1606-1608 (2008), ИФ: 1,018.
 29. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Implementation of molecular transistor electrodes by electromigration. // *J. Supercond. and Nov. Magn.*, v. 24, 1087-1093, (2011) DOI, IF: 1,244.
 30. В.В.Шорохов, Е.С. Солдатов, С.П.Губин, Собственная емкость наноразмерных объектов. // *Радиотехника и электроника*, т. 56, № 3, с. 352–369 (2011).

- Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Gubin S.P., Self-capacitance of nanosized objects. // *Journal of Communication technology and Electronics*, 56(3), 326-341 (2011), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
31. А.Н. Кутуров, Е.С. Солдатов, Л.А. Полякова и др., Наночастицы Au на атомарно-гладкой поверхности пленок золота. // *Неорганические материалы*, т. 47, № 9, 1047-1051 (2011), ИФ - 1,114, SJR: 0,33.
A. N. Kuturov, E. S. Soldatov, L. A. Polyakova, et al., Au Nanoparticles on Atomically Smooth Gold Film Surfaces. // *Inorganic materials* 32, № 10, 1111-1117, (1996), ИФ – 1,114, SJR: 0,33.
 32. Я.С. Герасимов, В.В.Шорохов, Е.С. Солдатов и др., Расчет взаимной емкости нанообъектов. // *Радиотехника и электроника*, т. 56, № 12, 1483–1489 (2011), ИФ: 1,003.
Y.S. Gerasimov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, et al., Calculation of the mutual capacity of nanoobjects. // *Journal of Communication Technology and Electronics*, Vol. 56, № 12, 1483, (2011), ИФ: 1,003, SJR: 0,37.
 33. Герасимов Я.С., Шорохов В.В., Солдатов Е.С. и др., Исследование связи энергетических спектров молекул с транспортными характеристиками одноэлектронных транзисторов на их основе, // *Журнал радиоэлектроники: электронный журнал*, № 2, 2013, URL: <http://jre.cplire.ru/jre/feb13/3/text.pdf>, ИФ: 0,085.
 34. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Snigirev O., Properties of Extremely Narrow Gaps Between Electrodes of a Molecular Transistor. // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 28, p. 787—790, (2015), DOI, IF: 1,244.
 35. Khomutov G.B., Yakovenko S.A., Soldatov E.S., et al., Interaction of copper ions with stearic acid Langmuir monolayers and formation of cluster structures in monolayers and Langmuir-Blodgett films. // *Membr. and Cell Biol.*, v. 10, p. 665, (1997), SJR: 0,2.
 36. И.В. Сапков, В.В. Колесов, Е.С. Солдатов, Использование фокусированного ионного пучка при создании молекулярного одноэлектронного транзистора. // ВМУ, серия 3 “Физика, астрономия”, № 4, 26-29, 2009.
Sapkov I.V., Kolesov V.V., Soldatov E.S., Using a focused ion beam for the creation of a molecular single-electron transistor. // *Moscow University Physics Bulletin*, v. 64, № 4, 384-388 (2009) DOI, IF: 0,538.
 37. Gubin S.P., Kislov V.V., Kolesov V.V., Soldatov E.S., Trifonov A.S., The molecular cluster-materials for nanoelectronics. // *Nanostructured Materials*, v. 12, № 5-8, 1131-1134 (1999) DOI, IF: 0,969, SJR: 1,012.

Б. Статьи в сборниках WoS, Scopus, RSCI

1. Suyatin D.B., Soldatov E.S., Maximov I.A., et al., Metal nanoelectrodes for molecular transistor and investigation of electron transport in molecular systems. // *Proc. of SPIE.*, Vol. 5023, p. 327-329 (2002), SJR: 0,22.
2. Kuturov A.N., Stepanov A.S., Soldatov E.S., Creation of nanometer gaps between thin-film metal electrodes by the method of electromigration. // *Proc. SPIE.*, V. 7025, P. 70250Q: 1-10, 2008, SJR: 0,22.
3. Shorokhov V.V., Soldatov E.S., Elenskiy V.G., The method for the determination of electrical self-capacitance of atomic and molecular scale objects. // *Proc. SPIE.*, V. 7025, P. 70250N: 1-8, 2008, SJR: 0,22.
4. A.N. Kuturov, E.S. Soldatov, L.A. Polyakova, S.P. Gubin, Formation of the atomically smooth surface of gold film and the binding of gold nanoparticles on it by the self-assembly method. // *Proc. SPIE*, Vol. 7521, p. 752113: 1–9, (2010), SJR: 0,22.

5. Y.S. Gerasimov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Calculation of the characteristics of electron transport through molecular clusters. // Proc. SPIE, Vol. 7521, p. 75210U:1–11, (2010), SJR: 0,22.
6. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Formation of molecular transistor electrodes by electromigration. // Proc. SPIE, Vol. 7521, p. 752112: 1-8, (2010); SJR: 0,22.
7. V.A. Malinin, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, Determination of electronic properties of molecular objects on the basis of nanodevices transport characteristics. // Proc. of SPIE, Vol. 7521, p. 75210V: 1 – 10, (2010), SJR: 0,22.
8. A.S. Stepanov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Fabrication of integrated electrodes of molecular transistor by lithographic techniques and electromigration. // Proc. SPIE, Vol. 8700, 8700C: 1-5 (2013), DOI, SJR: 0,22.
9. Gerasimov Y.S., V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev, Gold nanoparticle single-electron transistor simulation. // Proc. SPIE, v. 8700, p. 870015: 1-13 (2013), doi: 10.1117/12.2017078, SJR: 0,22.
10. Sapkov I., Soldatov E., Narrowing of nanogap for purpose of molecular single-electronics. // Proc. of SPIE, Vol.8700, p. 87000O-1—87000O-6, 2013, SJR: 0,22.
11. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Zharik G., High temperature single-electron transistor based on a gold nanoparticle. // Proc. of SPIE, Vol. 9440, 94400P: 1-6. (2014), DOI, SJR: 0,22.
12. Khomutov G.B., Gainutdinov R.V., Soldatov E.S., et al., Planar synthesis of anisotropic nanoparticles. // Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 635, p. 4.20, (2001), SJR: 0,11.

В. Публикации в прочих журналах, трудах конференций и сборниках

1. Gubin S., Khomutov G., Soldatov E., et al., Correlated electron tunneling in the single-molecule nanosystems. // Phys. Low-Dim. Struct., т. 1/2, 113-118 (2002), IF: 0,311.
2. Губин С.П., Хомутов Г.Б., Солдатов Е.С., и др., Современные тенденции в развитии элементов вычислительных устройств post-CMOS эры. // Нанотехнологии: разработка, применение, т. 1, 43-55 (2009).
3. Galstyan A., Dagesyan S., Soldatov E., Creating the single-electron transistor by electromigration and electrotrapping. // Proc. of 26-th Int. Conf. “Microwave & Telecommunication Technology” (Crimico’2016), Sevastopol, Russia, 1520-1526, (2016).
4. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, G.B.Khomutov, Fabrication and properties of carboran clusters containing stearic LB films and possible applications for single electronics. // Abstr. book of 7 Int. Conf. on Organized Molecular Films (LB-7), Numana (Ancona), Italy, 138 (1995).
5. E.S.Soldatov, V.V.Khanin, A.S.Trifonov, et al., Room temperature molecular single-electron tunneling transistor. // Abstracts of 3 European Conf. on Molecular Electronics (ECME 96), Leuven (Belgium), p.98 (1996).
6. S.A.Iakovenko, E.S.Soldatov, V.V.Khanin, et al., Multicomponent Langmuir-Blodgett films in single electron electronics and nanotechnology. // Abstracts of 3 European Conf. on Molecular Electronics (ECME 96), Leuven (Belgium), p. 175 (1996).
7. E.S.Soldatov, G.B.Khomutov, A.S.Trifonov, Room temperature single-electron tunneling in multicomponent LB films. // Abstracts of 6 Europ. Conf. on Organized Films (ECOF 6), Sheffield (UK), p. 79. (1996).

8. Soldatov E.S., Trifonov A.S., Gubin S.P., et al., Single-electron molecular transistor on the base of various types of cluster molecules. // Abstracts of 7-th Int. Symp. "Nanostructures:physics and technology", St. Petersburg, Russia, p. 467 (1999).
9. Солдатов Е., Шорохов В., Обыденов А., Хомутов Г., Численный расчет анизотропного роста наночастиц при фоторазложении пентакарбонила железа. // Тезисы Всероссийского семинара «Наночастицы и нанохимия, Черногловка, Россия, с. 73 (2000).
10. Хомутов Г.Б., Быков И.В., Солдатов Е.С., и др., Планарный синтез анизотропных наночастиц на поверхности жидкой фазы. // Труды 3-й Международной конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», Санкт-Петербург, Россия, 56-58 (2001).
11. Khomutov G.B., Gainutdinov R.V., Soldatov E.S., et al., Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields. // Abstracts of 9-th Int. Conf. on Organized Molecular Films, Potsdam, Germany, V. 1, p. 199 (2000).
12. G.B. Khomutov, L.V. Belovolova, E.S. Soldatov, et al., STM study of morphology and electron transport features in cytochrome C and nanocluster molecule monolayers. // Abstracts of XVI Int. Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, Bratislava, Slovakia, p. 18 (2001).
13. Soldatov E.S., Suyatin D.B., Gubin S.P., et al., Metal nanoelectrodes for molecular transistor and investigation of electron transport in molecular systems. // Abstracts of 10 Int. Symp. "Nanostructures:physics and technology", St. Petersburg, Russia, p. 368 (2002).
14. Soldatov E.S., Maximov I.A., Montelius L., et al., Investigation of electron transport in planar molecular systems. // Abstr. of 7-th Int. Conf. on nano-scale science and technology, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, p. 746 (2002).
15. Gubin S.P., Gulayev Yu.V., Soldatov E.S., et al., Molecular nanoclusters electronics: devices and technology. // Abstr. of 7-th Int. Conf. on nanometer-scale science and technology, NANO-7/ECOSS-21, Malmo, Sweden, p. 683 (2002).
16. Khomutov G.B., Gubin S.P., Soldatov E.S., et al., Controlled transformations of morphology of interfacially grown magnetic nanoparticles. // Abstr. of 8-th European Conf. on Organized Films, Otranto (Lecce), Italy, p. O.29 (2001).
17. Soldatov E.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., et al., Molecular cluster based nanoelectronics. // Abstr. of "Nano and Giga Challenges in Microelectronics" (NGCM), Moscow, Russia, p. 238 (2002).
18. Soldatov E.S., Shorokhov V.V., Calculation of characteristics of molecular single-electron transistor. // Proc. of 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan, B5-3 (2003).
19. Soldatov E.S., Gubin S.P., Khomutov G.B., et al., Single-Electron Tunneling in Planar Molecular Nanosystems. // Proc. of 4-th Int. Conf. on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (IPMM-03), Sendai, Japan, B5-1 (2003).
20. Stepanov A.S., Soldatov E.S., Snigirev O.V., Implementation of molecular transistor electrodes by electromigration. // Abstracts of Int. Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2010), Antalia, Turkey, 764 (2010).
21. Dagesyan S., Stepanov A., Soldatov E., Snigirev O., Properties of extremely narrow gaps between electrodes of molecular transistor. // Abstr. of 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalia, Turkey, 908 (2014).
22. V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, O.V. Snigirev., Theoretical study of the characteristics of molecular single-electron transistor. // Abstr. of 7th Int. Conference

- on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures, Nara, Japan, p. 56 (2003).
23. E.S. Soldatov, V.V. Kislov, M. Artemyev, et al., Fabrication and characterization of planar molecular polymeric nanostructures containing nanoclusters Au₁₀₁. // Abstr. of 8 Int. Conf. on Nano-Scale Science and Technology (Nano-8), Venice, Italy, p. 82 (2004).
 24. E.S. Soldatov, G.B. Khomutov, S.P. Gubin, Study of molecular polymeric nanostructures based on nanoclusters Au₁₀₁. // Abstr. of 2 Int. Conf. "Nano and Giga Challenges in Microelectronics", Krakow (Poland), p. 74 (2004).
 25. V.V. Kislov, Yu. V. Gulyaev, E.S. Soldatov, et al., Molecular nanocluster electronics: technology and devices. // Abstract book of 8-th Int. Conf. "Nano-8", June 28- July 2, Venice (Italy), p.94 (2004).
 26. Kolesov V.V., Krupenin S.V., Soldatov E.S., Reshetilov A.N., Biosensor on the Basis of Planar Nanostructure with Built-In Enzymatic Molecular Complexes. // International Journal of Materials, Mechanics, and Manufacturing, vol. 1, No. 2, 117-120, (2013).
 27. Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С., и др., Нанофазные материалы в электронике – вещества, технология, устройства. // Нелинейный мир, Т. 3, 10-26, (2005), ИФ: 0,152.

II. Патенты

1. Gubin S.P., Kolesov V.V., Soldatov E.S., et al., "Tunneling device and method of producing a tunneling device", US Patent 6,057,556, May 2, 2000.
2. Солдатов Е.С., Шорохов В.В., «Способ определения электрической емкости уединенной наночастицы», Патент РФ № 2321011, 27 марта 2008 г.
3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Крупенин В.А., Солдатов Е.С., Колесов В.В., Кашин В.В., «Туннельное устройство», Патент РФ № 2367059 от 10 сентября 2009.
4. Губин С.П., Кислов В.В., Солдатов Е.С. и др. «Способ получения тонкопленочного нанокompозитного покрытия на твердотельной подложке», Патент РФ № 232643 от 20 мая 2008 г.
5. Губин С.П., Обыденов А.Ю., Солдатов Е.С. и др., «Способ управления формой синтезируемых частиц и получения материалов и устройств, содержащих ориентированные анизотропные частицы и наноструктуры», Патент на изобретение RUS 2160697 от 11 сентября 1998 г.
6. Губин С.П., Обыденов А.Ю., Солдатов Е.С. и др., «Способ получения тонкопленочного материала», Патент на изобретение RUS 2160748 от 16 февраля 1998 г.
7. Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С. и др., «Туннельный прибор», Патент на изобретение RUS 2105386, 1998 г.
8. Губин С.П., Колесов В.В., Солдатов Е.С. и др., «Способ изготовления туннельного прибора», Патент на изобретение RUS 2106041, 1998 г.

Цитированная литература

1. International Roadmap for Devices and Systems, 2017 Edition, Beyond CMOS.
2. Averin, D.V., Likharev, K. K., Single electronics: a correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junctions. // Mesoscopic Phenomena in Solids, v. 30, p. 173-271 (1991).
3. Likharev, K. K., Single-electron devices and their applications. // Proceedings of the IEEE, v. 87, p. 606-632, (1999).

4. Turel, O., Lee, J. H., Ma, X., and Likharev, K. K., Neuromorphic architectures for nanoelectronic circuits. // *Int. J. of Circuit Theory and Appl.*, v. 32, p. 277, (2004).
5. Губин С.П., Химия кластеров. Москва: "Наука", 1987. 260 с.
6. А.И. Яновский, М.Ю. Антипин, Ю.Т. Стручков и др., Строение бис-(трифторацетато)-1,7-диметил-*m*-карбонил (α, α' -бипиридил)-таллия. // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, С. 293-298, (1982)
7. R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, Electronegativity. // *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, p. 3547-3551, (1961).
8. H. Park, A. K. Lim, A. P. Alivisatos et al., Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. // *Applied Physics Letters*, 75, 2, 301—303, (1999).
9. R. Landauer, Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. // *IBM Journal of Research and Development*, v. 1, № 3, p. 223—231, (1957).
10. X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate et. al, Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. // *Science*, V. 294, P. 571-574, (2001).
11. A. Kuzyk, Dielectrophoresis at the nanoscale. // *Electrophoresis*, v. 32, No. 17, p. 2307—2313, (2011).
12. A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes. // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71 (9), (1997).