

用分子自组装技术制备的单电子器件的 Monte Carlo 模拟^{*}

王 伟¹⁾ 黄 岚¹⁾ 张 宇¹⁾ 李昌敏¹⁾ 张海黔¹⁾ 顾 宁¹⁾
沈浩瀛²⁾ 陈堂生²⁾ 郝丽萍²⁾ 彭 力³⁾ 赵丽新³⁾

¹⁾ 东南大学分子与生物分子电子学教育部重点实验室, 南京 210096)

²⁾ 信息产业部第 55 研究所, 南京 210016) ³⁾ 华晶电子集团公司掩模工厂, 无锡 214061)

(2001 年 4 月 27 日收到, 2001 年 7 月 17 日收到修改稿)

用分子自组装技术制备出纳米金单电子器件, 并测量了其伏安特性, 根据单电子系统的半经典理论, 用 Monte Carlo 法对其结果进行了模拟. 结果表明, 模拟出的伏安曲线与实测的伏安曲线有较好的一致性, 反映了模拟方法用于单电子器件研究的合理性. 此外发现, 虽然单电子器件两电极间含有众多的纳米粒子, 但在低压区, 其伏安特性只与少数纳米粒子有关.

关键词: 单电子器件, Monte Carlo 模拟, 分子自组装

PACC: 3530Y, 6120

1 引 言

单电子器件作为纳米结构器件的重要成员, 其典型结构是由纳米粒子构成, 这种器件的主要电荷迁移机制是非连续的单电子隧穿, 单电子器件呈现了电荷与能量量子化的物理现象: 库仑阻塞、隧穿效应^[1, 2]等. 在此基础上可以构造出单电子晶体管、以及单电子功能阵列的超高密度集成电路, 与传统的微电子集成电路相比, 它们具有更高的集成度、更高的开关速度以及更低的功耗, 因此, 室温单电子器件的研究具有重大的理论意义与应用前景.

要想在室温下观测到单电子现象, 必须满足四个条件^[3]:

1. 单电子的电荷能必须大于热能, 即

$$\frac{e^2}{2C} > k_B T, \quad (1)$$

式中 C 为库仑岛电容, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为室温(取 300K), 由于纳米粒子的自电容

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r, \quad (2)$$

式中 ϵ_0 真空介电常数, ϵ_r 为介质的介电常数, r 为纳米粒子半径, 因此可由上式估算出纳米粒子的半

径 r 必须为纳米级.

2. 单电子的电荷能必须大于量子扰动能, 即

$$\frac{e^2}{2C} > \frac{h}{RC}, \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常数, R 为隧道结电阻, 由此式可得, 隧道结电阻 R 必须大于 $6.5k\Omega$.

3. 为使库仑阻塞现象得以显示, 当源漏电压大于阈值电压时, 隧道结电流至少要在 μA 级, 因此, 隧道结电阻 R 的数量级不能大于 $10^{12}\Omega$.

4. 为避免热电效应, 隧道结的势垒高度 Φ 必须远大于 kT ($0.03eV$ 左右).

已有文献报道证明, 采用两微电极之间自组装纳米粒子的方法, 以形成 Au/有机物纳米粒子组装结构, 能较好地满足以上四个条件, 从而实现室温单电子效应^[4, 5].

本文在单电子系统的半经典理论的基础上, 对运用分子自组装技术自制的室温单电子器件进行了 Monte Carlo 模拟. 本文工作的主要目的在于通过实验和理论相结合考察单电子现象与单电子系统的相互联系, 有效地实现单电子系统的功能测试和优化设计, 对实验起指导作用^[6].

^{*} 自然科学基金重大项目(批准号: 69890220)与教育部优秀青年科研教学奖励计划(1999 年)资助的课题.

2 用分子自组装技术制备单电子器件过程

2.1 分子自组装薄膜技术及用于制备单电子器件的思想

分子自组装薄膜技术是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或气/液界面而形成热力学稳定和能量最低的有序膜的方法. 其中, 利用有机硅烷偶联剂制备自组装薄膜, 其分子的一端 ($-\text{Si}(\text{OR})_3$) 可在具有羟基化表面的基片(如 SiO_2) 上形成二维网状聚硅烷, 聚硅烷以 $\text{Si}-\text{O}$ 键与表面连接, 分子的另一端含有 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等功能基团, 可与胶体金、 CdS 等纳米粒子表面上的金属原子相键合, 从而将纳米粒子再引入到二维自组装膜表面, 其结构如图 1 所示. 通过有目的的结构设计, 可利用这种方法制备各种基于量子点特征而工作的纳米器件.

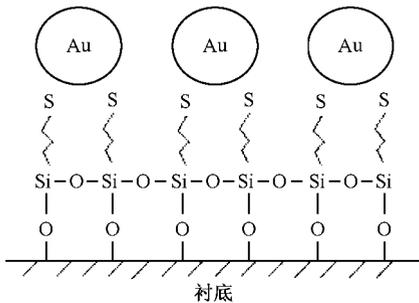


图 1 胶体金在二维自组装膜上化学吸附示意图

2.2 双微电极的制备

首先, 用光刻技术制备双电极. 掩模版是由无锡华晶电子集团公司掩模制造工厂制备而成. 一共两片, 第一片为双电极结构(如图 2 所示), 第二片为双电极间组装纳米粒子的狭缝图形. 两片套刻在一起便是我们所要制备的单电子器件的结构. 制备双电极的工艺流程为: 浓硫酸清洗基片、电子束淀积 SiO_2 、等离子增强化学气相淀积 SiON 、涂胶、前烘、曝光、显影、后烘、干法刻蚀 SiON 、电子束蒸发 $\text{Ti} + \text{Au}$ 、剥离等. 然后将第二片掩模版套刻, 就可得到电极间分子自组装的狭缝.

2.3 单电子器件的制作过程及测量

以无水处理过的甲苯为溶剂, 将(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷, 即 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (简称 MPTS)

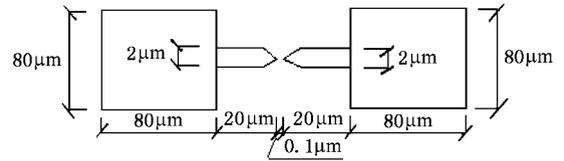


图 2 双电极结构掩模版示意图

配成 10^{-3} mol/L 的稀溶液. 室温下, 在超静室中将双电极浸泡于此溶液中 6h, 以便 MPTS 在两电极间的羟基化表面形成自组装膜. 然后, 取出分别用甲苯和丙酮清洗, 再浸泡于胶体金溶液中 12h, 取出后用超纯水清洗, 再用丙酮进一步漂洗, 这样在间距为 $0.1 \mu\text{m}$ 的双电极间形成多量子点结构, 从而获得单电子器件. 我们选取其中 1 个单电子器件样品, 用直流参数测试仪 KELTHLEY S900 在外加屏蔽的条件下对其成功地进行了室温伏安特性测量, 测得的伏安特性曲线如图 3 所示.

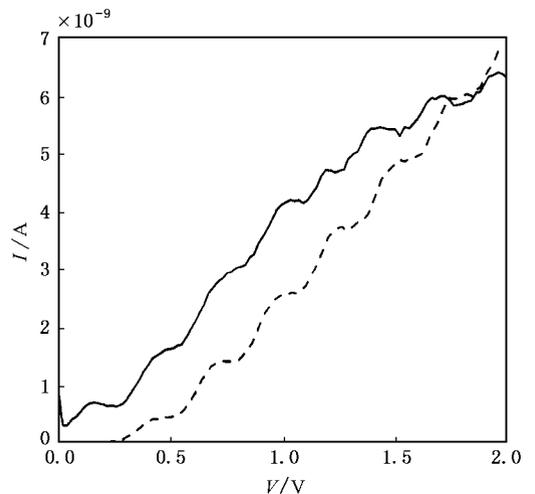


图 3 单电子器件样品的源漏电压-电流特性测量曲线(实线)与用 11 个纳米粒子的模型模拟出的伏安曲线(虚线)

3 模拟方法

单电子系统的基本模拟方法有两种: 主方程法和 Monte Carlo 方法. 主方程法从宏观的角度来模拟单电子电路可能的状态及状态间的转变, 求解主方程即要考虑单电子系统的状态数及状态间转变的概率, 从而获得系统各个电学量的期望值. Monte Carlo 法依据一定的概率模型, 利用计算机模拟单电子系统实际电子输运过程, 它能给出单电子系统较好的瞬态和动力学行为. 考虑到后者较适合于多隧道结

的单电子系统的模拟,故本文采用基于半经典理论的 Monte Carlo 法^[7,8].

根据半经典理论^[7,8],对于一个由纳米隧道结、电容、以及电源组成的单电子系统,假设其中的节点数为 N ,则可用 N 维向量 $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)^T$ 来表示该系统节点电荷分布,其中 Q_i 为第 i 个节点上所带的净电荷,相应的节点电压向量为 $V = (V_1, V_2, \dots, V_N)^T$,则电子隧穿前后系统自由能的变化量为

$$\Delta F = \frac{1}{2}(Q'^T V' - Q^T V) - \Delta W, \quad (4)$$

其中

$$\Delta W = \sum V_i \Delta Q_i, \quad (5)$$

Q' , V' 分别为电子隧穿后的节点净电荷向量和节点电势, V_i , ΔQ_i 分别为电压源 i 的电压,电压源 i 的电荷变化量.

电子通过某一隧道结的隧穿率

$$\Gamma = - \frac{\Delta F}{e^2 R_j \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \right]}, \quad (6)$$

式中 R_j 为该隧道结的电阻.

根据半经典单电子理论,电子隧穿事件是相互独立且服从指数分布,由隧穿率 Γ 可以运用 Monte Carlo 方法求出下一次隧穿事件的发生时刻

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \ln \frac{1}{r}, \quad (7)$$

式中 r 为 $[0, 1]$ 内均匀分布的随机数.

利用 Monte Carlo 模拟首先选择一初始电荷分布向量 Q ,然后求出发生一次隧穿事件后系统可能出现的所有电荷分布向量以及相应的发生时刻,从中选出最近的时刻 τ 以及相应的电荷分布向量,作为下一次电子发生隧穿初始态,如此循环往复,在模拟时间充分长后,可根据某一结上的电子流量和相应的时间求出流经该结的电流.

4 模拟及讨论

单电子效应实际上起源于电极间库仑岛上电荷的量子化和能量的量子化,当外界使其增加一个电子时,由于库仑斥力,增加的电子将受到排斥,即电子的填充能增大,这就是经典的库仑阻塞模型.电子独立地在岛与岛或岛与电极之间隧穿,由于电子的量子属性,产生的隧穿电流-电压曲线呈阶梯状,这就是库仑台阶.

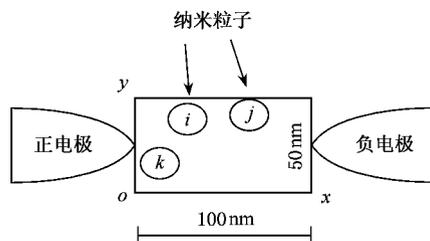


图4 两微电极间的随机分布的纳米粒子示意图

从测量的单电子器件的源漏电压-电流曲线中,可以看到明显的库仑台阶,但在零电压附近没有库仑阻塞区,我们分析,这是由于基片双电极间存在漏电流的缘故,因此,它不会对我们的模拟分析造成大的影响.

鉴于该单电子器件实际上是由两电极间大量金纳米粒子阵列所构成,由于纳米粒子排列的无序性,我们无法得知纳米粒子确切数目及每个纳米粒子确切位置,为便于计算,在两电极间建立坐标系,每个量子点的位置可用二维坐标 (x, y) 来表示,如图4,每个纳米粒子点的坐标 x 和 y 分别设为在 $0-100\text{nm}$ $0-50\text{nm}$ 范围内随机分布,纳米粒子的直径取为 10nm ,岛 i 与岛 j 之间的隧道结电容 C_{ij} ,隧道结电阻 R_{ij} 可根据点的位置和粒子的粒径求出.

相邻纳米粒子之间的隧道结电阻^[9]为

$$R_{ij} = (12.9\text{k}\Omega) e^{7.245(L/\text{nm})\sqrt{E_g(\text{eV})}}, \quad (8)$$

式中 L 为两相邻纳米粒子的间距, E_g 为介质能隙.

相邻纳米粒子之间的隧道结电容^[10]为

$$C_{ij} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r(1 + m + m^2 + 2m^3 + \dots), \quad (9)$$

式中

$$m = \frac{r}{L + 2r}, \quad (10)$$

r 为纳米粒子的半径,在计算中,取纳米粒子周围的有机物介质的介电常数 $\epsilon_r = 2.8$,介质能隙 $E_g = 2\text{eV}$.

我们一开始假设两电极间的纳米粒子数目为 50,结果模拟得出的源漏电压-电流曲线基本为一条直线,我们估计这可能是由于库仑岛的数目较多的缘故,多岛单电子电路导通的路径较多,不同路径所产生的库仑台阶形状也不同,因此能对库仑台阶电流起一种“平均化”作用,节点多,支路多,这种作用可能就较大,库仑台阶可能就越不明显.我们逐个地减少纳米粒子的数目分别进行模拟,其模拟结果证实了我们的估计,纳米粒子数目取得越少,库仑台阶轮廓越清晰.当纳米粒子数减少到 11 时,得到模拟

输出的源漏电压-电流特性曲线如图 3 虚线所示.从这幅图中我们可以看出,尽管由于基片漏电流的存在使得测量曲线与模拟曲线在电流方向(纵坐标)始终存在一个差值,但测量曲线模拟曲线的库仑阶梯外形轮廓基本相同,这说明我们在模拟过程中所使用的方法、选取的参数基本是正确的.

由模拟结果可知,对于每一个单电子器件,两电极间的纳米粒子数量众多,但只有少数纳米粒子参与导电,我们估计这是因为在低压区,只有这些纳米粒子所在的路径导通,单电子效应受这些纳米粒子控制.这样,通过研究少数纳米粒子就能够模拟出整个器件的特性.

需要指出的是,当源漏电压 V 较大时,测量曲线与模拟曲线库仑阶梯的“步伐”出现失调,测量曲线的库仑阶梯趋向不规则,这是由于 V 较大时,参与导电的粒子数增多,导通的路径发生复杂化,使得原来的库仑阶梯发生变化.

5 结 论

从以上分析可以看出,在零电压附近,通过研究少量的纳米粒子就可以模拟出含有众多纳米粒子的单电子器件的伏安特性.当然,要想对单电子器件精确地做出模拟是十分困难的,这除了电极存在漏电流外,材料的杂质和缺陷以及电极功函数的差异而产生的随机背景电荷极化效应、单电子器件复杂结构以及两极间纳米粒子的排列无序性等因素也给精确的模拟带来困难.

尽管如此,我们用基于单电子系统的半经典理论的 Monte Carlo 方法模拟单电子器件的工作仍是有意义的,因为我们通过此方法可以较好模拟出单电子器件在低压区随着源漏电压增加电流的变化走势,这对于单电子器件的辅助设计及结构参数的选取有实际的指导意义.

-
- [1] Kurdak C , Rimberg A J , Ho T R *et al* 2000 *Phys.* **E5** 274
 - [2] Dalsgaard J H , Martinis J M , 1992 *Phys. Rev.* **B46** 13407
 - [3] He H B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1453 [in Chinese] [何红波等 2000 物理学报 **49** 1453]
 - [4] Persson S H M , Linda O , Linda G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2546
 - [5] Andres R P , Thomas B , Matt D *et al* 1996 *Science* **272** 1323
 - [6] Sun W *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 591 [in Chinese] [孙伟等 1998 物理学报 **47** 591]
 - [7] Wasshuber C , Kosina H , Selberherr S 1997 *IEEE Trans. on CAD* **16** 937
 - [8] Amakawa S , Majima H , Fnkui H *et al.* 1998 *IEICE Transelectron* , **E81C** 21
 - [9] Samanta M P , Tian W , Datta S *et al* 1996 *Am. Phys. Soc.* **53** R7626
 - [10] Yoshitaka G , Kazuhiko M , Vladimir B *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 2334

Monte Carlo simulation of single electron device made by molecular self-assembly technology *

Wang Wei¹⁾ Huang Lan¹⁾ Zhang Yu¹⁾ Li Chang-Ming¹⁾ Zhang Hai-Qian¹⁾ Gu Ning¹⁾
Shen Hao-Ying²⁾ Chen Tang-Sheng²⁾ Hao Li-Ping²⁾ Peng Li³⁾ Zhao Li-Xin³⁾

¹⁾ (*National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics ,Southeast University ,Nanjing 210096 , China*)

²⁾ (*Institute of Electronic Devices ,Academy of Electronic Science ,Ministry of Information Industry ,Nanjing 210016 , China*)

³⁾ (*Mask Workshop of Huajing Electronics Group Corporation ,Wuxi 214061 , China*)

(Received 27 April 2001 ; revised manuscript received 17 July 2001)

ABSTRACT

Single electron devices have been prepared by the molecular self-assembly technique and their voltage-current characteristics measured. On the other hand , single electron devices were studied by the Monte Carlo simulation based on a semi-classical theory of single electron phenomena. The simulated voltage-current curve is similar to the measured one. This shows that the above method may be used to study single electron devices. Furthermore , the simulated results indicate that the voltage-current characteristic of a single electron device is determined only by the small quantity of nanoparticles in the low voltage region though there are a large number of nanoparticles between the two electrodes.

Keywords : single electron device , Monte Carlo simulation , molecular self-assembly

PACC : 3530Y , 6120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 69890220)and by Promotional Foundation of the Ministry of Education in China for outstanding young teachers (1999).