

П И С Ь М А
В ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В 1965 ГОДУ
ВЫХОДИТ 24 РАЗА В ГОД

ТОМ 71, ВЫПУСК 9
10 МАЯ, 2000

Письма в ЖЭТФ, том 71, вып.9, стр.513 - 518

© 2000г. 10 мая

АТТОСЕКУНДНАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
СУБНАНОРАЗМЕРНАЯ ОДНОЭЛЕКТРОНИКА НА АТОМАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.С.Демидов¹⁾

*Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 14 марта 2000 г.

Рассмотрено дискретное туннелирование электронов сквозь атомы переходных металлов. Обращается внимание на возможность замены в известных одноэлектронных системах металлической гранулы d - или f -атомом. При этом достижимы предел быстрействия в аттосекундной триаде порядков, рабочая температура порядка точки плавления тугоплавких веществ и атомный уровень интеграции. Обсуждаются экспериментальные реализации одноэлектронных твердотельных структур с d - или f -атомами.

PACS: 73.40.Gk

Дискретное, ограничиваемое кулоновской блокадой, туннелирование электронов (или дырок) привлекательно еще далеко не изведенными особенностями токопереноса в условиях существенного неусредняемого межэлектронного взаимодействия. В прикладном плане уже проделанные теоретические и экспериментальные исследования [1, 2] показывают, что одноэлектроника наряду с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) обещает стать основой следующего поколения микроэлектроники – наноэлектроники, квантовой электроники с предельными параметрами [1], на порядки величин превосходящие таковые у сегодняшней полупроводниковой электроники, – фемтосекундным $\approx 10^{-14}$ с быстрействием, наноразмерной степенью интеграции, предельно малыми энергозатратами при записи бита информации. Однако, как и нынешняя ВТСП, до сих пор обсуждавшиеся и исследованные структуры с дискретным туннелированием сквозь проводящие (металлические или полупроводниковые) гранулы, вкрапленные в диэлектрическую среду между металлическими обкладками, имеют ограниченный, едва достигающий комнатной температуры, температурный предел. Так, согласно оценкам [1], для металлических гранул диаметром

¹⁾ e-mail:ett@phys.unn.runnet.ru

около 3 нм и емкостью 0.3 аФ, для памяти с временем хранения информации 10^5 с предельная температура составляет 60 К. В настоящей заметке обращается внимание на возможность существенного расширения частотного, температурного и размерного пределов одноэлектроники, если вместо проводящих гранул из тысяч атомов металла в диэлектрической среде использовать атомы переходных металлов с не полностью заполненной d - или f -оболочкой. В случае редкоземельных элементов частотный предел оказывается в аттосекундной триаде порядков, а рабочая температура – порядка точки плавления тугоплавких веществ. Многократное расширение области исследования дискретного туннелирования электронов включением в рассмотрение атомов переходных элементов увеличивает вероятность обнаружения обусловленных кулоновской блокадой осцилляций заряда непосредственно через излучение электромагнитных волн. Следует отметить, что перспективность продвижения в одноэлектронике на молекулярный уровень предусматривалась в статье [1].

Возможность замены проводящей гранулы в диэлектрической среде атомом или ионом переходного металла основана на отмеченной еще в пионерской работе [3] тесной связи свойств гранулированной среды с таковыми для модели Хаббарда веществ с узкими энергетическими зонами и сильными электронными корреляционными эффектами, характерными для сред, содержащих элементы с не полностью заполненными d -, f -оболочками.

Рассмотрим системы $M-G-M$ и $M-A-M$ – металлическую гранулу G между металлическими “берегами” $M1$ и $M2$ или такую же систему с атомом A вместо гранулы. Полный гамильтониан системы, как и в [3], представим в виде суммы трех членов:

$$H = H_0 + H_C + H_T, \quad (1)$$

где H_0 – гамильтониан совокупности невзаимодействующих тел, H_C – корреляционный вклад кулоновского взаимодействия, в общем случае зависящий от приложенного к $M1$ и $M2$ напряжения V , H_T – туннельный член. Очевидно, что

$$H_0 = H_{01} + H_{02} + H_{0G,0A}, \quad (2)$$

где первое и второе слагаемые – соответственно вклады от $M1$ и $M2$, последнее – гамильтониан свободных гранулы или атома.

Для уединенной гранулы, согласно [3],

$$H_{0G} + H_{CG} = \frac{e^2}{2C_G} \left(\sum_{\alpha} b_{\alpha}^{+} b_{\alpha} - N_0 \right)^2, \quad (3)$$

где C_G – емкость уединенной гранулы, b_{α}^{+} и b_{α} – операторы рождения и уничтожения частиц на грануле, α – набор квантовых чисел электронов, включая спин, N_0 – равновесное число частиц, отвечающее условию нейтральности.

Гамильтониану (3) соответствует выражение для энергии уединенной гранулы в зависимости от n – числа электронов или заряда $Q = ne$:

$$E_n = \frac{e^2 n^2}{2C} - An + \text{const} = \frac{Q^2}{2C} + An + \text{const}, \quad (4)$$

где A – работа выхода металла гранулы.

Член H_T в (1) – простейшем виде пренебрежения зависимостью вероятности туннелирования от квантовых состояний – имеет стандартную форму:

$$H_T = T_1 \sum_{p\alpha} (a_{1p}^+ b_\alpha + b_\alpha^+ a_{1p}) + T_2 \sum_{q\alpha} (a_{2q}^+ b_\alpha + b_\alpha^+ a_{2q}), \quad (5)$$

где a_1^+ , a_2^+ – операторы рождения электронов в М1 и М2, соответственно, p , q , как и α , – есть наборы квантовых чисел. При $H_T \gg H_C$ или $T_1, T_2 \gg Q^2/2C$ имеет место обычное туннелирование, при $H_T \lesssim H_C$ – одноэлектронная кулоновская блокада туннелирования.

Гамильтонианы изолированного атома с незаполненной оболочкой с энергией связи E_d электрона в ней с остовом атома, как и для гранулы в (3), также можно представить в виде двух слагаемых в форме [4]

$$H_{0A} + H_{CA} = \sum_{\alpha\sigma} E_d \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \hat{n}_{\alpha\beta} \hat{n}_{\beta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta,-\sigma}, \quad (6)$$

где оператор числа электронов в оболочке $\hat{n}_{\alpha\sigma} = b_{\alpha\sigma}^+ b_{\alpha\sigma}$; α, β – наборы квантовых чисел (орбитальное, магнитное), σ – спиновое число, $U_{\alpha\beta}$ – корреляционная энергия кулоновского взаимодействия электронов, $J_{\alpha\beta}$ – то же, но обменного взаимодействия.

Пренебрегая обменным взаимодействием по сравнению с кулоновским (согласно [4], для $3d$ -элементов $J \sim 4\%U$, в кристалле $J \sim (8-15)\%U$) в обычном приближении Хартри-Фока

$$H_{0A} + H_{CA} = E_d \hat{n} + \frac{1}{2} U \hat{n} (\hat{n} - 1). \quad (7)$$

Этому выражению соответствует зависимость энергии атома от заполнения n оболочки:

$$E_n = nE_{d0} + \frac{1}{2} U n(n-1) + \text{const}, \quad E_{d0} = E_d + N_0 U, \quad (8)$$

где n_0 – начальное равновесное заполнение оболочки, определяемое уровнем Ферми.

Замечательные особенности переходных элементов, обеспечивающие их металлоподобное поведение (как у металлической гранулы) состоит в следующем: 1) сравнительно большой диапазон изменения n , до 10 в d -оболочке, до 14 в f -оболочке, 2) начиная с валентности 2+ и выше (что обычно реализуется у d -, f -атомов в кристаллах), U слабо зависит от n и у свободных атомов групп железа, палладия и платины и у $4f$ -РЗМ в среднем около 20 эВ [4, 6], 3) в отличие от s -, p -оболочек, d -, f -электроны и в кристалле сохраняют свои характерные особенности, в частности малую радиальную протяженность волновых функций, 4) d - и f -ионы имеют богатый, начинающийся с энергии $\ll U$, спектр возбужденных состояний внутри-центровых электронных переходов.

Благодаря п.2) и (8), E_n почти квадратично зависит от n как и в (4) для гранулы. Электрическая “емкость” атома, согласно (8),

$$C = \partial^2 E / \partial Q^2 |_{Q=Q_0} = e^2 / U, \quad (9)$$

где $Q = en$, $Q_0 = en_0$. Роль работы выхода атома, согласно сопоставлению (4) и (8), выполняет величина

$$A_\alpha = E_{d0} - U/2. \quad (10)$$

Для данного n_0 уровень Ферми $F = -A_M$ – работе выхода металла обкладок, должен быть в интервале $A_a \pm U/2$. При $A_M \approx A_a$ вклад $n_0 A_a$ в (8) компенсируется в системе М–А–М членом $n_0 F$, что обеспечивает необходимое для одноэлектронных осцилляций вырождение по энергии – близость энергий $en_0 + e/2$ и $en_0 - e/2$ состояний.

Туннельный гамильтониан вида (5) обычно применяется при рассмотрении электронного обмена между атомами переходных металлов в модели Хаббарда и с таким же основанием может быть применен в системе М–А–М. Таким образом, системы М–G–М и М–А–М имеют одинаковые исходные математические описания и, следовательно, одинаковую кинетику, а токоперенос сквозь одиночные атомы d -, f -элементов или последовательные цепочки таких атомов может рассматриваться как представляющий интерес для одноэлектроники. При этом из-за существенно большей, чем у металлической гранулы, величины корреляционной энергии U или меньшей “емкости” атома (9) максимально возможно расширяются температурный и частотный пределы.

Проведем оценки температурного и частотного пределов для структуры М–А–М. В качестве временного предела возьмем постоянную времени

$$\tau_0 = R_Q C, \quad R_Q = \pi \hbar / 2e^2 \approx 6.5 \text{ кОм}, \quad (11)$$

при этом $H_T \approx 0.6 H_C$, рабочую температуру

$$T_w = \Delta E / \beta \cdot \kappa_B, \quad \beta = 50 [1]. \quad (12)$$

Естественно, что самое малое τ_0 и самое большое T_w формально получаются для чисто умозрительной системы из двух металлических обкладок с вакуумным промежутком, в середине которого располагается атом. Например, для РЗМ $4f$ -элементов $\Delta E = U \approx 10$ эВ между вторым и третьим потенциалами ионизации. Этой величине U согласно (9), (11) и (12), соответствуют $C \approx 1.6 \cdot 10^{-20}$ Ф, $\tau_0 \approx 100$ ас и $T_w \approx 2.2 \cdot 10^3$ К. Однако кроме технической нереализуемости такой структуры, имеется физически непреодолимое препятствие, связанное с отсутствием в природе подходящего металла. Второму потенциалу ионизации соответствует $E_{d0} = -10$ эВ, согласно (10), для обеспечения нужной заселенности $4f$ -оболочки требуется металл обкладок М–А–М контакта с работой выхода $A_M \approx 15$ эВ.

Вполне реальна ситуация со структурой М–А–М, в которой атом вкраплен в диэлектрическую прослойку между металлическими обкладками. Согласно расчетам [5], для $3d$ -атомов замещения в алмазоподобных кристаллах, начиная с железа, зарядовому состоянию $3+$ соответствует эффективное значение с учетом поляризации кристалла $U \approx 1$ эВ и $E_{d0} \approx -5$ эВ. Получаем $\tau_0 \approx 1000$ ас, $T_w \approx 220$ К и вполне реальную работу выхода металла $A = 5.5$ эВ. В аттосекундную триаду порядков по τ_0 можно продвинуться с РЗМ $4f$ -атомами в диэлектрической матрице. Согласно расчетам [6] $U \approx 2.5$ эВ и $E_{d0} \approx -7$ эВ для трехзарядных ионов замещения в алмазоподобных кристаллах. В этом случае $\tau_0 \approx 400$ ас и $T_w \approx 560$ К. В диэлектриках с меньшей поляризуемостью следует ожидать полутора-двухкратного увеличения U и соответствующего возрастания предела быстродействия. Но при этом в системах с РЗМ необходимы обкладки из металла с предельно большой работой выхода 7–8 эВ. Возможно, что таким свойством обладают металлы с тяжелыми фермионами типа CeCu_6 , CeCu_2Si_2 , UPt_3 [7]. В обоих вариантах диэлектрик должен иметь ширину запрещенной зоны больше U , а потолок валентной зоны располагаться относительно

вакуумного нуля электронов на глубине, большей A . Хотя в субнаноразмерном слое диэлектрика такие ограничения могут быть смягчены из-за размерного квантования электронов. Для проявления одноэлектронных осцилляций в М–А–М контакте величина β в (12), вероятно, может быть в 5–10 раз меньше и соответственно T_w – порядка точки плавления самых тугоплавких веществ.

Для экспериментальной проверки реализуемости М–А–М контактов не обязательно поштучная укладка атомов, хотя в этом уже есть успехи в микросондовой технике. Может быть изготовлена вполне реализуемая сегодня структура. На гладкую подложку напыляется слой металла, который покрывается слоем диэлектрика толщиной в десятые доли нанометра. Затем напыляется меньше, чем моноатомный, слой d - или f -атомов, который потом запыляется толщиной в десятые доли нанометра диэлектриком и, наконец, вторым слоем металла. Расстояние между d - или f -атомами должно быть больше суммарной толщины диэлектрика. В результате будет получена гетероструктура с множеством параллельно соединенных переходов М–А–М. Металлические обкладки могут играть роль волновода или резонатора Фабри – Перо.

Другой вариант – это туннельный p – n -переход в полупроводнике с примесями переходных металлов. Вполне вероятно, что наблюдавшиеся ранее изломы вольт-амперных характеристик GaAs туннельных диодов с примесями группы железа [8] как раз были свидетельством дискретного туннелирования электронов с задержкой на $3d$ -ионах в области пространственного заряда туннельного p – n -перехода. Также не исключено, что альтернативной причиной изломов на вольт-амперных характеристиках кремниевых диодов с прослойкой пористого кремния [9] являлось присутствие в пористом слое $3d$ -ионов группы железа.

В трехмерном варианте представляют интерес хаббардовские системы, где одноэлектронные осцилляции могут быть альтернативой электрон-фононному механизму диссипации энергии тока в проводнике. Это, прежде всего, соединения, где анионы (например, ионы кислорода в оксидах) блокируют внешние s -электроны атомов и ток переносится d - и f -электронами. Хотя интересны и металлы с тяжелыми фермионами. Предпочтительны анизотропные кристаллы с цепочечным размещением d - и f -атомов с током вдоль цепочек. При этом важны исследования отклонений от излучения абсолютно черного тела проводника с током как по спектру, так и возможной спонтанной поляризации. Оптическое одноэлектронное излучение если и реально, то только в пленочном или ниточном проводнике с хорошим теплоотводом и в режиме сверхкоротких импульсов тока. В металле с обычной поперечной плотностью атомов $N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при $I_a/e \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ ($\lambda = 0.5 \text{ мкм}$) требуется супергигантская плотность тока $j = I_a N_a \approx 10^{11} \text{ А/см}^2$. Взрыв проводника не произойдет разве что при длительности импульса тока короче минимального периода колебаний атомов $\approx 10^{-12} \text{ с}$.

В заключение отметим, что приведенные численные параметры носят лишь оценочный характер. Ввиду жесткости требований на работу выхода металла обкладок туннельного контакта М–А–М необходимы более точные расчеты. Эти уточнения с учетом многослойного строения d -, f -оболочек или в так называемом расширенном приближении Хартри – Фока и с более точным учетом поляризационного влияния валентных электронов диэлектрика [4–6] будут приведены в другом сообщении. Тем не менее, ясно, что для продвижения в область оптического излучения контактов

с дискретным туннелированием электронов актуальным является поиск металлов с рекордно большой работой выхода.

1. К.К.Лихарев, Микроэлектроника **16**, 195 (1987).
2. И.И.Абрамов, Е.Г.Новик, ФТП **33**, 1388 (1999).
3. О.И.Кулик, Р.И.Шехтер, ЖЭТФ **68**, 623 (1975).
4. Е.С.Демидов, ФТТ **34**, 37 (1992).
5. Е.С.Демидов, в сб. тез. докл. X Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Санкт-Петербург, 1995, с.97.
6. Е.С.Демидов, Труды международной конф. "Оптика полупроводников", Ульяновск, Ул-ГУ, 1998, с.135.
7. F.Sterlich et al., Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
8. В.И.Фистуль, А.М.Агаев, ФТТ **7**, 3042, 3691 (1965).
9. Е.С.Демидов, В.В.Карзанов, В.Г.Шенгуров, Письма в ЖЭТФ **67**, 794 (1998).