Молекулярная электроника

Нина Викторовна Агринская (ФТИ им.Иоффе РАН, СПбГПУ)

Литература

1. Симон Ж., Андре Ж.Ж. Молекулярные полупроводники. Пер. с англ., М.: Мир,1988.
2. Вовна В.И. Электронная структура органических соединений. М.: Наука, 1991.
3. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов: в 2 Т.Под ред. Д.Шмелы. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
4. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
5. "Organic conductors: fundamentals and applications" Ed. by Jean-Pierre Farges. Published by Dekker, New York, 1994. 854 с.
6. "Carbon Materials for Advanced Technologies". Ed. by T.D.Burchell, Pergamon 1999. 539 с.
7. Introduction to Molecular Electronics. Ed. by Petty M.C., Bryce M.R., Bloor G.D., Oxford University Press, London 1995. 367 с.
8. Н.В.Агринская «Молекулярная электроника», Санкт-Петербург, СПбГПУ, учебное пособие, 2004

Министерство образования Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Н. В. АГРИНСКАЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Учебное пособие

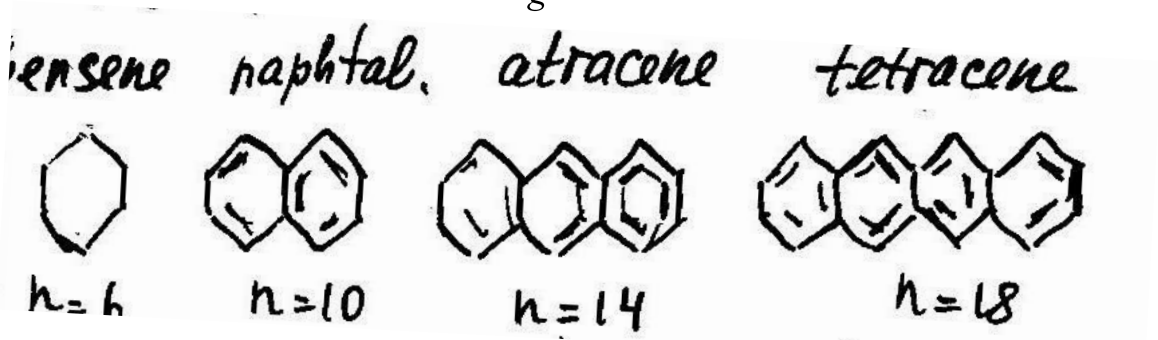
Санкт-Петербург
Издательство СПбГПУ
2004

Молекулярная электроника □ наука об электронных свойствах молекулярных материалов и молекул, а также возможности их применения в электронике, как приборов для записи, хранения и передачи информации.

молекулярные материалы: **материалы, основные свойства которых связаны с химическим строением молекул.**

Межмолекулярое взаимодействие (определяемое вандерваальсовскими силами) в этом случае оказывается гораздо более слабым, чем внутримолекулярное взаимодействие. Таким образом, электроны оказываются, в основном, локализованными на молекулах, а не “размазанными” по кристаллической решетке. (Например, бензол и антрацен кристаллизуются в одинаковой кристаллической группе с похожими параметрами решетки, однако электронные параметры, такие как ширина запрещенной зоны Eg оказываются различными. А именно, Eg зависит существенным образом от числа π-электронов (пропорционального числу бензольных колец: 1 — в бензоле, 3 — в антрацене). ,.

$$E_g = A + bn^{-1}$$



два основных свойства молекулярных материалов: а) локализация электронов на молекуле, б) однозначное расположение атомов в молекуле

- С другой стороны, молекулярные материалы представляют собой системы с различной размерностью: молекулы в растворе — квантовые точки, длинные полимерные молекулы — квантовые проволочки, молекулярные пленки и слои типа графита — двумерные электронные системы, молекулярные кристаллы (кристаллы фуллеренов) — трехмерные системы. В этом смысле эти материалы представляют интерес в качестве естественных объектов для изучения физики систем различной размерности.

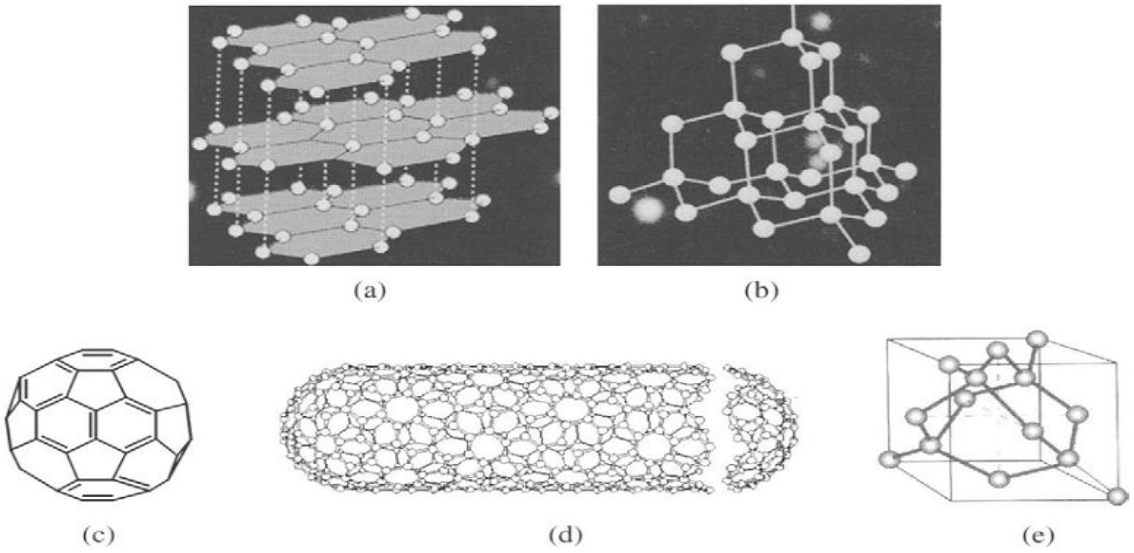


Рис1 Аллотропные соединения углерода

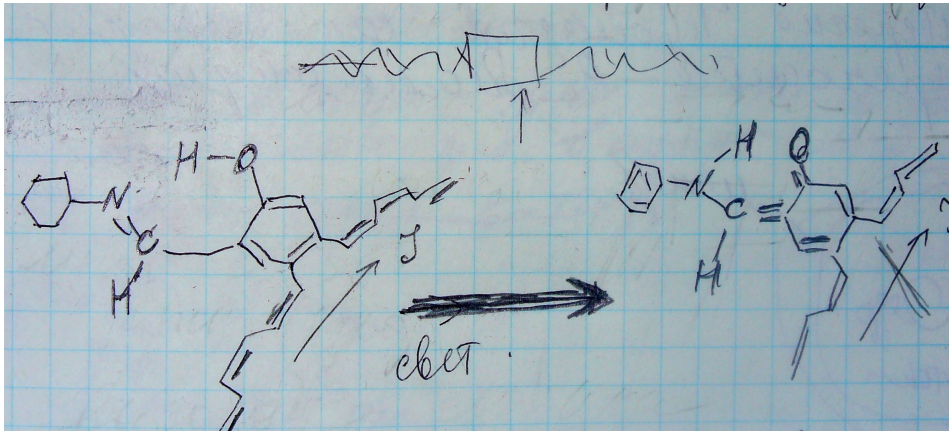
МЭ

макро МЭ

Нано МЭ

органические изоляторы, полупроводники, металлы и сверхпроводники, Жидкие кристаллы, пьезоэлектрики, органические магнитные материалы, фотохромные мат., нелинейные оптические материалы светодиоды, фотодиоды и др.

электроника, в которой в качестве элементарных блоков выступают молекулы или их фрагменты



нано МЭ — предмет коммерческих разработок будущего, молекулярные материалы в макромасштабах уже широко используются в настоящее время и эта область бурно развивается.

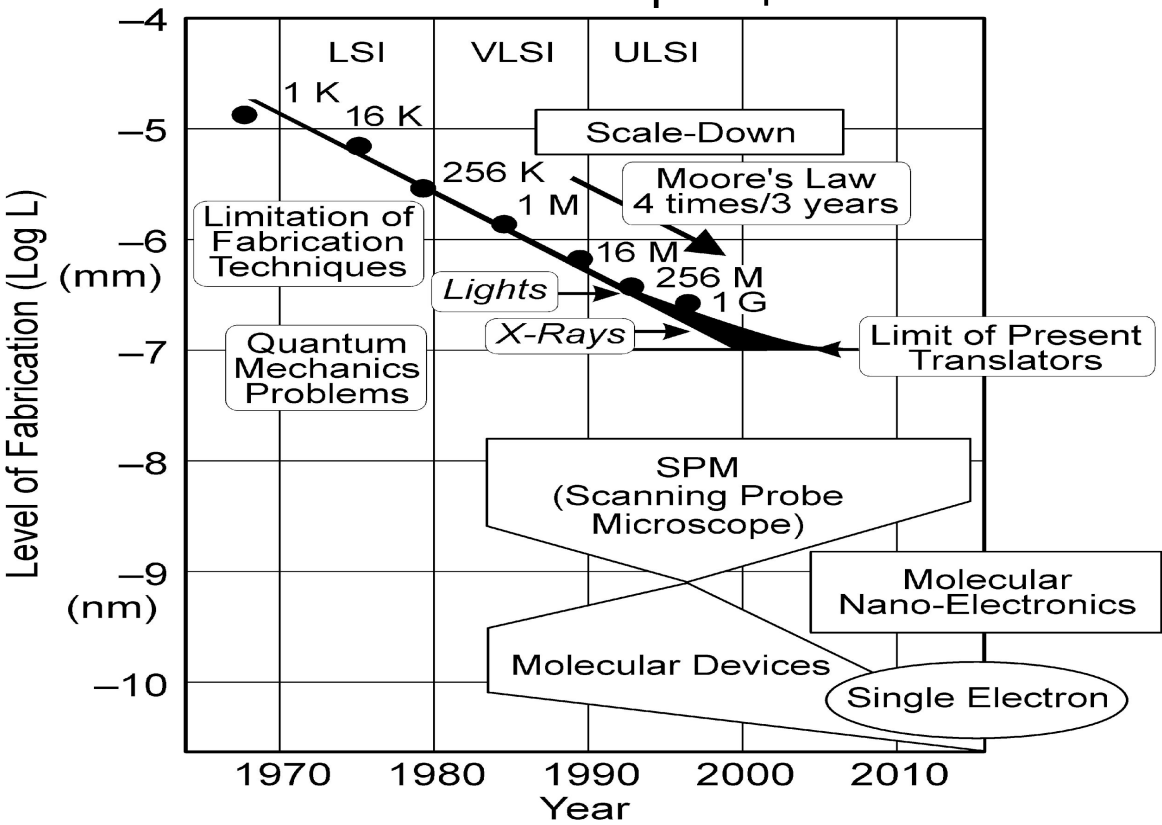
Нобелевские премии за работы в области МЭ

- В 1990 г. Де Жен получил Нобелевскую премию за теорию жидких молекулярных кристаллов. В настоящее время жидкие кристаллы произвели революцию в электронике — они используются в самых различных дисплеях (в часах, мини телевизорах). Всего за 10 лет пройден путь от теории до практического использования.
- Нобелевская премия по химии за 1996 г. -Г. Крото Р. Карл и Р. Смелли за открытие в 1985 г. новых молекулярных материалов — фуллеренов. Такую оценку это открытие получило потому, что фуллерены в настоящее время занимают важные позиции в электронике – на их основе можно создавать элементы, способные считать отдельные электроны (одноэлектронный транзистор), изготавливать сита, позволяющие разделять атомы по их размерам, получать высокотемпературные (40 К) сверхпроводники.

Нобелевская премия по химии 2000 г. присуждена американскому физику Алану Хигеру и химикам: А. Макдиармиду (США) и Х. Ширакава (Япония) «за открытие и развитие электропроводящих полимеров». Мотивация присуждения премии – «за высокий научный и практический уровень, достигнутый в этой области, а также – за развитие междисциплинарных связей между химией и физикой».

Закон Мура -намечающийся в 90-е годы излом или насыщение этой зависимости связано с принципиальными физическими ограничениями, препятствующими дальнейшему уменьшению размеров Si элементов. Пунктиром обозначенное продолжение этой прямой приводит нас к размером элементов молекулярным и атомным, В настоящее время типичные размеры кремниевого элемента ограничиваются величиной 0.1 мкм. Дальнейшее уменьшение размеров наталкивается на принципиальные физические ограничения.

Уменьшение размеров элементарных активных устройств в электронике за последние 50 лет.



- *Флуктуации концентрации примеси*
-
- В основе полупроводниковой электроники лежит процесс легирования, т.е. введения примесей. Однако распределение примесей является случайным, и подвержено флуктуациям. Среднеквадратичная флуктуация числа примесей = NV в образце обьема V равна:
- .

$$\Delta \mathrm{N} \cong \mathrm{N}^{1/2} = \left(NV\right)^{1/2}$$

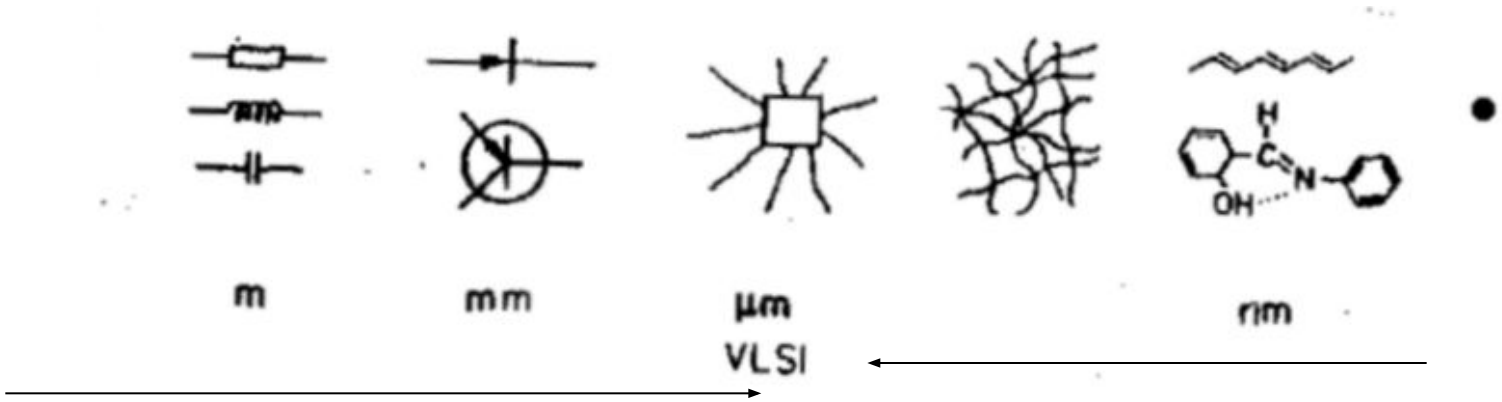
- Для создания приборов с контролируемыми свойствами относительная флуктуация концентрации примесей в данном объеме не должна быть больше чем 1 %, т.е. , следовательно,

$$\mathrm{N}^{1/2} / \mathrm{N} \leq 0.01 \qquad \mathrm{N} = NV \geq 10^4$$

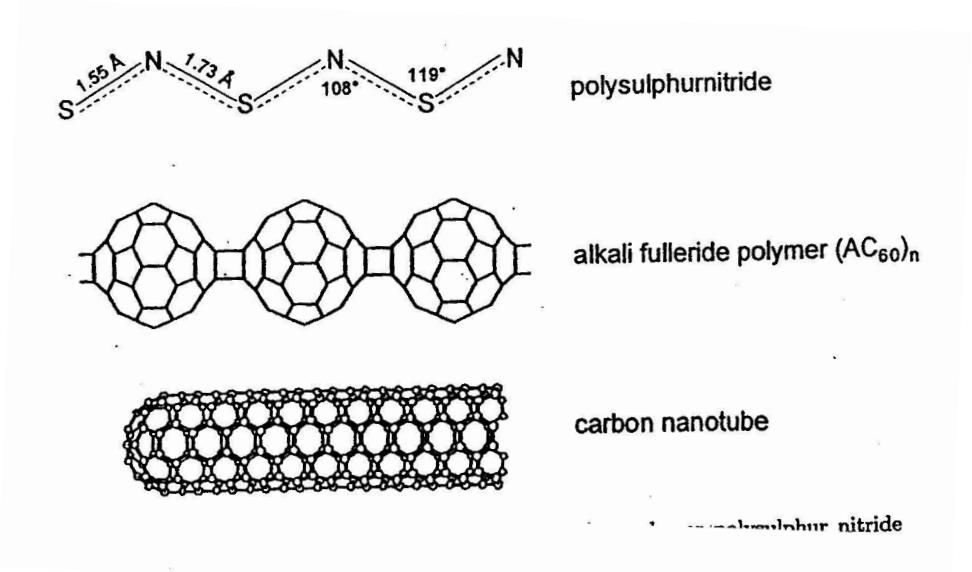
- . При средней концентрации примеси $N \approx 10^{18}$ cm^{-3} это накладывает ограничение на объем устройства V > 10^{-14} см^3 , что в свою очередь означает, что линейный размер устройства не должен превышать 0.2 мкм.

- *Диффузия примесей на поверхности*
- Поверхностная коэффициент диффузии примесей оказывается существенно выше, чем в обьеме, данное обстоятельство ограничивает горизонтальные размеры устройств значением > 0.1 мкм.
- *Изменение характера электронного транспорта*
- При размерах устройства меньше, чем некоторые характерные длины, определяющие микроскопику явлений переноса, происходит изменение самого характера электронного транспорта. Так, если размер устройства меньше, чем длина свободного пробега носителей *l*, транспорт становится баллистическим. Это, с одной стороны, повышает быстродействие, поскольку время пребывания электрона в устройстве и т.о. время любых физических процессов минимально (по сравнению с диффузионным переносом). Однако, с другой стороны, при этом обнаруживается чувствительность к реализации устройства, в частности, к характеру рассеяния на границах (и, таким образом, ужесточает требования к технологии создания соответствующих устройств).
- *Быстродействие*
- Важным параметром функциональной электроники является быстродействие — время прохождения носителя через активную область , этот параметр также будет ограничен размерами минимальной активной области прибора. При размере активной области >10^{-4} см и максимальной скорости носителей 10^{6} см/с,
- τ >10^{-10} с.

- Насколько реальна молекулярная наноэлектроника?
- существует человеческий мозг и органы чувств. Хотя в некоторых отношениях мозг и уступает современному компьютеру (скорость обработки информации мала, также малы воспроизводимость и надежность), во многих других аспектах мозг превосходит компьютер (интеллект, низкая потребляемая мощность, спонтанность, малые размеры). Наилучшими сенсорами до сих пор являются глаза и нос. Глаз способен детектировать отдельные фотоны, различать цвета нос детектирует несколько молекул. Большим преимуществом живых объектов является большой объем памяти, хранилищем информации является генетическая система.
- Так, молекула ДНК сохраняет 10^{14} бит/см^2 или
- 10^{21} бит/см^3 — поскольку размер молекулярного фрагмента
- 10^{-7} см. Для сравнения лист бумаги — 100 бит/см^2, интегральная схема — 10^{6}- 10^{7} бит/см^2 — если размер фрагмента интегральной схемы — 10^{-4} см , голографическая среда — 10^{10} - 10^{12} бит/см^3 (ограничение здесь связано с используемой длиной волны — 1мкм).
- Top-down bottom-up



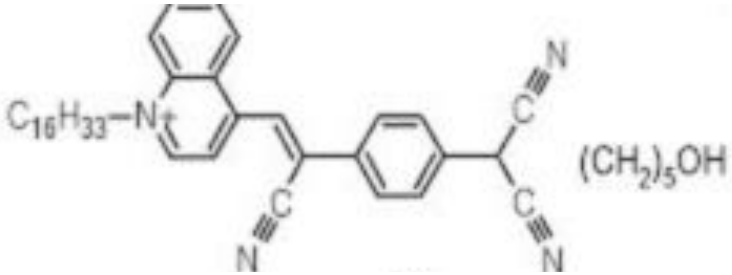
- Исследования в области молекулярной электроники были начаты в 50-х годах, когда были синтезированы отдельные молекулы, способные выполнять логические функции (бистабильные молекулы, изменяющие свое состояние под действием света, электрического поля, давления и пр., т.е. способные выполнять роль триггеров). Однако, оставалось непонятным, как передавать информацию непосредственно к таким молекулам. Интерес к молекулярной электронике возродился в 70-х г. в связи с открытием проводящих полимеров — молекулярных проволочек, способных передавать возбуждение вдоль молекулярной цепи. Сразу же были предложены гипотетические устройства типа молекулярного фототранзистора. Сейчас реальным кандидатом на роль молекулярных проволочек являются еще и углеродные нанотрубки.

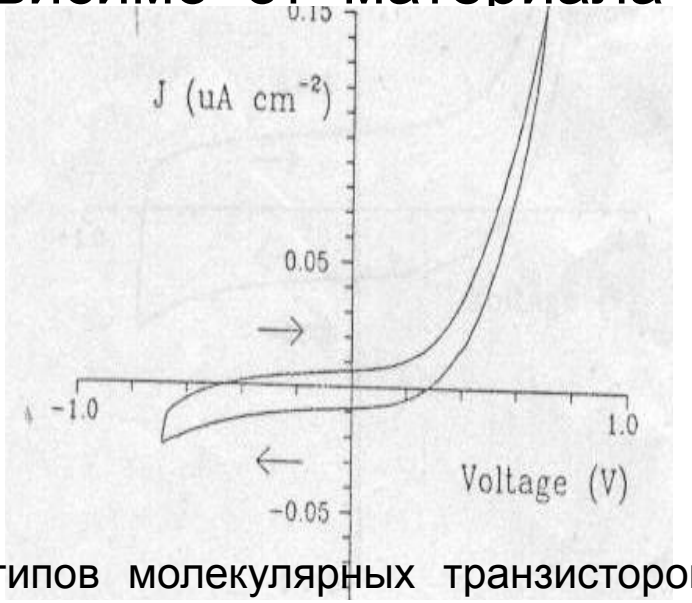


- как реально можно манипулировать с устройством на молекулярном уровне, как его изготовить, как исследовать. Для изготовления структур такого масштаба можно использовать хорошо развитые методы нанолитографии (разрешение поверхностное порядка нескольких нанометров). Моно молекулярные слои могут быть получены методами молекулярной эпитаксии или методом Лэнгмюра-Блоджетт (в последнем случае слои молекул формируются на границе вода — воздух).
- Исследовать полученные структуры можно используя сканирующий туннельный микроскоп (STM – Нобелевская премия 1986 г.) или сканирующий электрохимический микроскоп (эти приборы обеспечивают вертикальное разрешение порядка атомных размеров благодаря экспоненциальной зависимости тока от расстояния между электродом-иглой и поверхностью; ток при этом проходит через один атом на конце иглы, что обеспечивает молекулярное разрешение и на поверхности).

Сейчас уже можно привести пример реально действующего устройства — молекулярный выпрямитель, созданный в 1974 г.Aviram and Ratner на основе одного молекулярного слоя. В качестве элемента выбрана молекула с сильной акцепторной группой с одной стороны и сильной донорной — с другой (аналог молекулярного гетероперехода); монослой таких молекул помещен между двумя металлическими электродами. Вольтамперная характеристика такого устройства демонстрирует выпрямляющие свойства независимо от материала электродов.

В настоящее время уже разработаны несколько типов молекулярных транзисторов: электромеханический транзистор на основе STM и молекулы фуллерена; на основе углеродной одностеночной нанотрубки; на основе Si, SiO2 и упорядоченного монослоя молекул и т.д.





В настоящее время уже разработаны несколько типов молекулярных транзисторов: электромеханический транзистор на основе STM и молекулы фуллерена; на основе углеродной одностеночной нанотрубки; на основе Si, SiO2 и упорядоченного монослоя молекул и т.д.

- преимущества молекулярной электроники по сравнению с традиционной полупроводниковой электроникой.
- 1) Линейный размер, по крайней мере, на 3 порядка меньше
- 2) Расположение молекулярных фрагментов строго детерминировано (как, например, в молекуле ДНК) в отличие от случайного распределения примесей в неорганических материалах.
- 3) Возможность 3-мерной организации.
- 4) Уменьшение размеров до 10^{-7} см означает увеличение быстродействия — теоретически до $10^{-7}/10^{8} = 10^{-15}$ с (где 10^{8} см/с — скорость передачи заряда, т.е. скорость электрона). Заметим, что в ряде случаев более жесткие ограничения связаны с конечностью частоты молекулярных колебаний, ограничивающие время, в течение которого может происходить перестройка молекулы (10^{13} — 10^{14} с-1).
- 5) возможность многозначной логики и, соответственно, более эффективных способов обработки информации.

- Недостатки – 1) большие токи утечки (чем меньше размер, тем они больше) – больше нагрев,
- 2) Vg > Vsd , а для создания цепи должно быть Vg ~ Vsd