

Молекулярная электроника проблемы и перспективы

**Разумов Владимир
Федорович**

Институт проблем химической физики РАН

27 мая 2011 г.

***Электроника – это одно из наиболее
стремительно развивающихся
направлений науки и техники, которое
определяет
прогресс общества в целом.***

Прогресс электроники

4-е поколение

Большая
интегральная
схема
1972 г.



3-е поколение

Интегральная
схема
1964 г.



2-е поколение

Транзистор
1956 г.



1-е поколение

Электронная
лампа
1945 г.



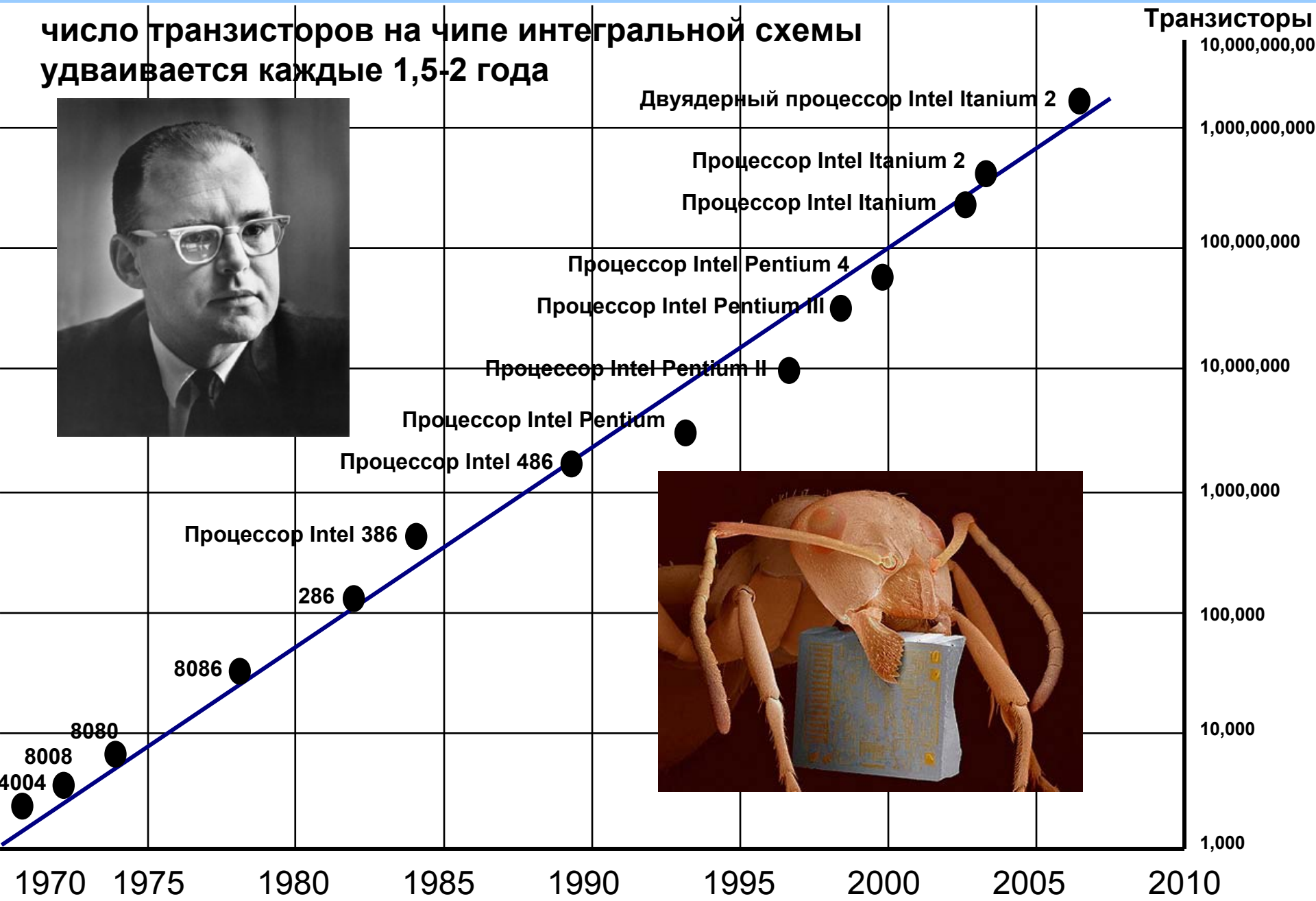
НАНО-

МИКРО-

МАКРО-

Закон Мура

число транзисторов на чипе интегральной схемы
удваивается каждые 1,5-2 года





The Nobel Prize in Physics 1956

"for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect"



William Bradford Shockley

1/3 of the prize

USA

Semiconductor Laboratory
of Beckman Instruments, Inc.
Mountain View, CA, USA

b. 1910
(in London, United Kingdom)
d. 1989



John Bardeen

1/3 of the prize

USA

University of Illinois
Urbana, IL, USA

b. 1908
d. 1991



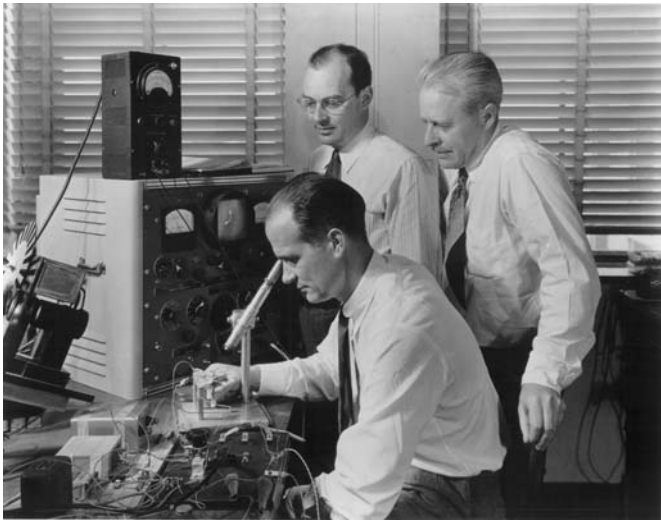
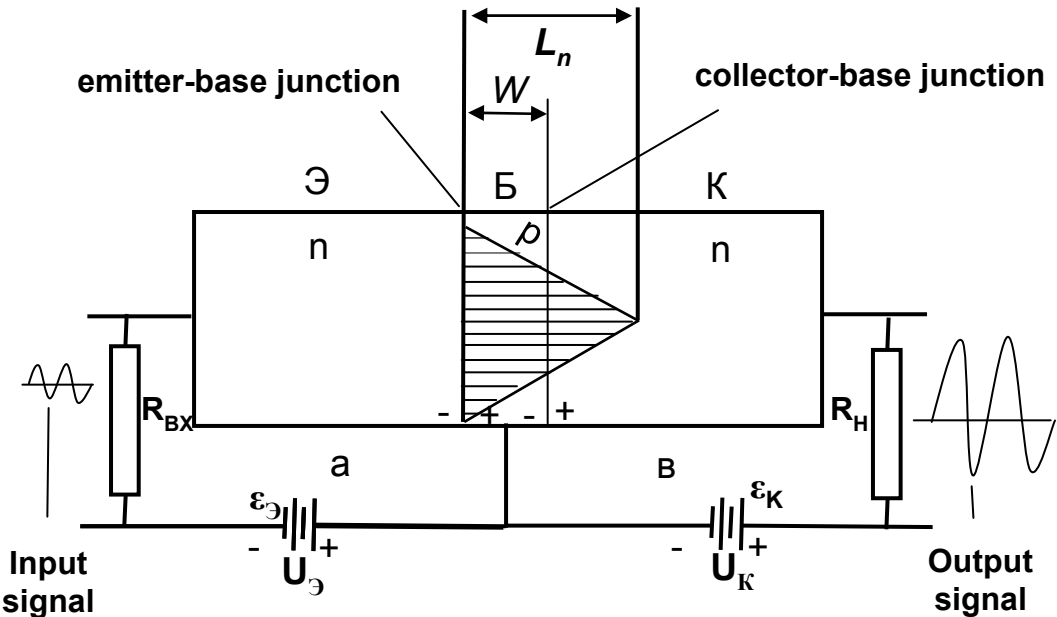
Walter Houser Brattain

1/3 of the prize

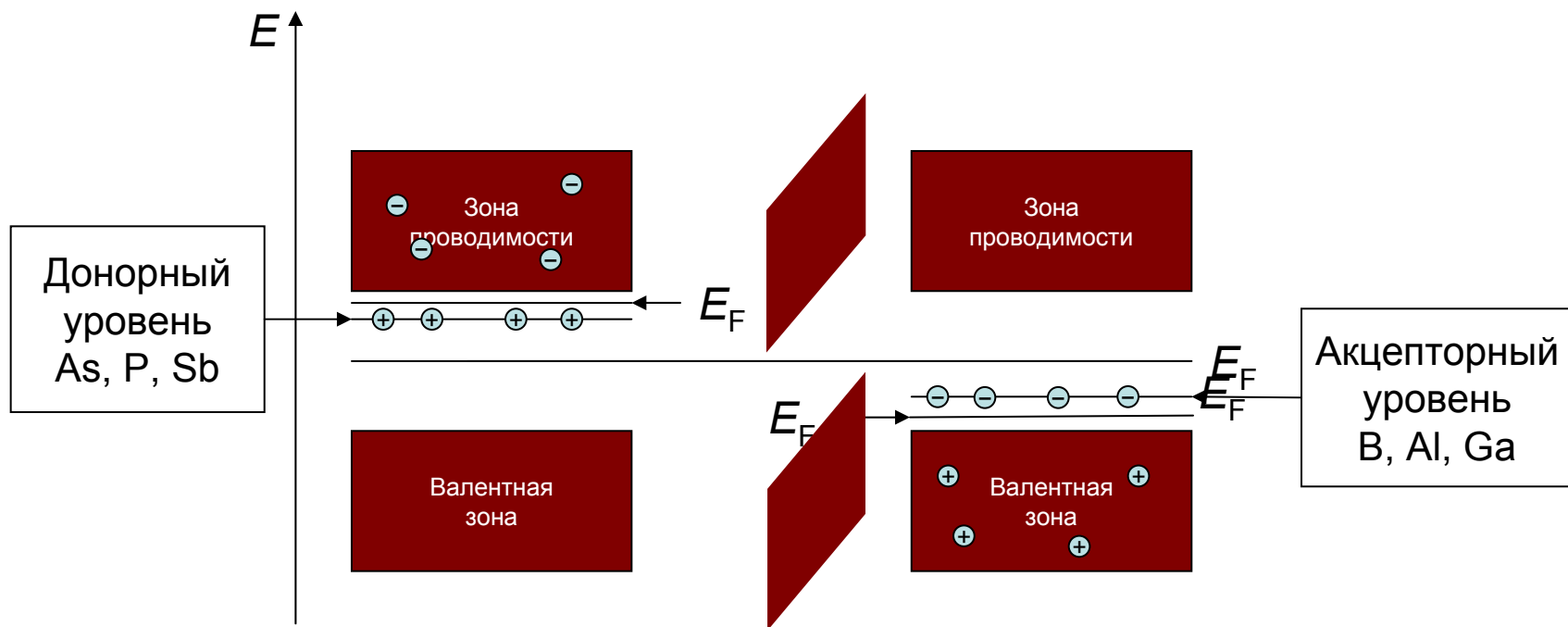
USA

Bell Telephone Laboratories
Murray Hill, NJ, USA

b. 1902
d. 1987



Формирование p-n перехода в Si





The Nobel Prize in Physics 2000

"for basic work on information and communication technology"

"for developing semiconductor heterostructures
used in high-speed- and opto-electronics"

"for his part
in the invention of
the integrated circuit"



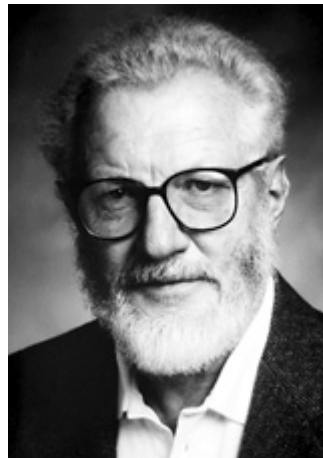
Zhores I. Alferov

1/4 of the prize

Russia

A.F. Ioffe Physico-
Technical Institute
St. Petersburg, Russia

b. 1930



Herbert Kroemer

1/4 of the prize

Federal Republic of
Germany

University of California
Santa Barbara, CA,
USA

b. 1928



Jack S. Kilby

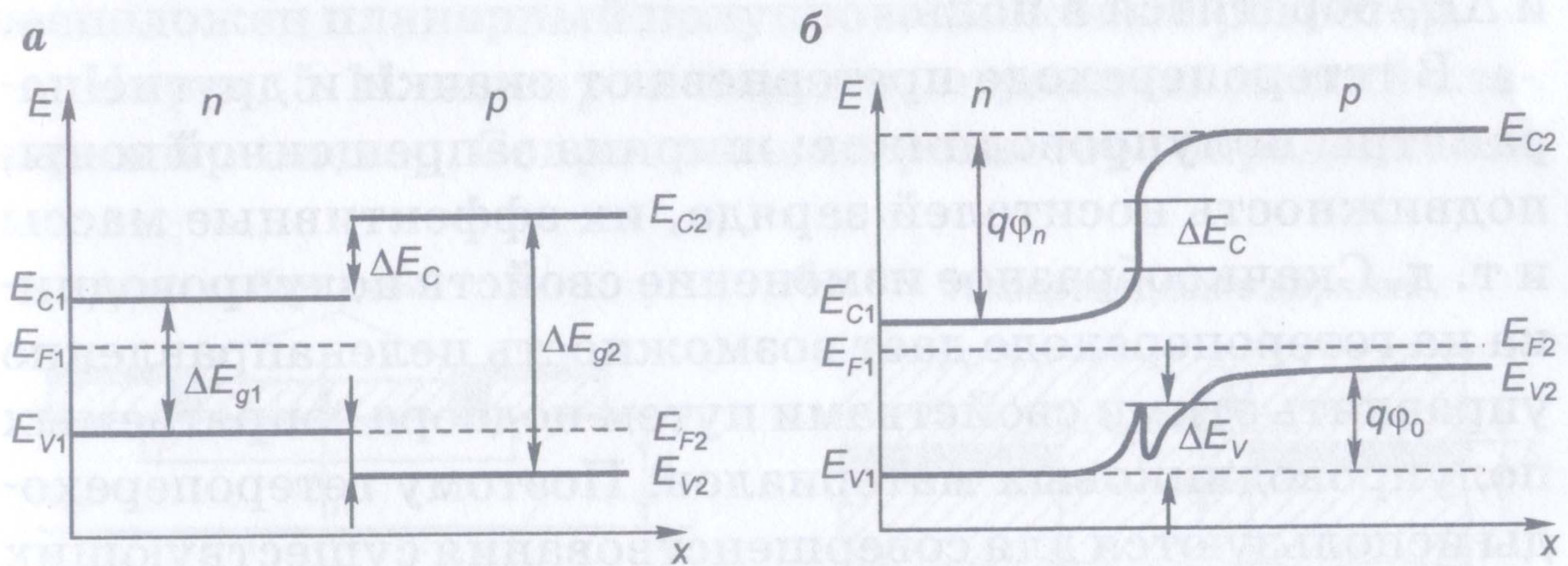
1/2 of the prize

USA

Texas
Instruments
Dallas, TX, USA

b. 1923
d. 2005

Гетеропереходы



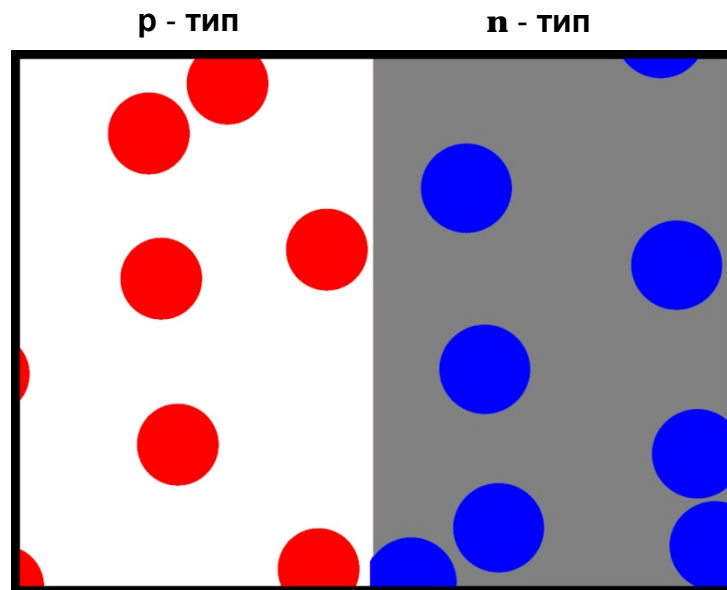
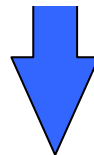
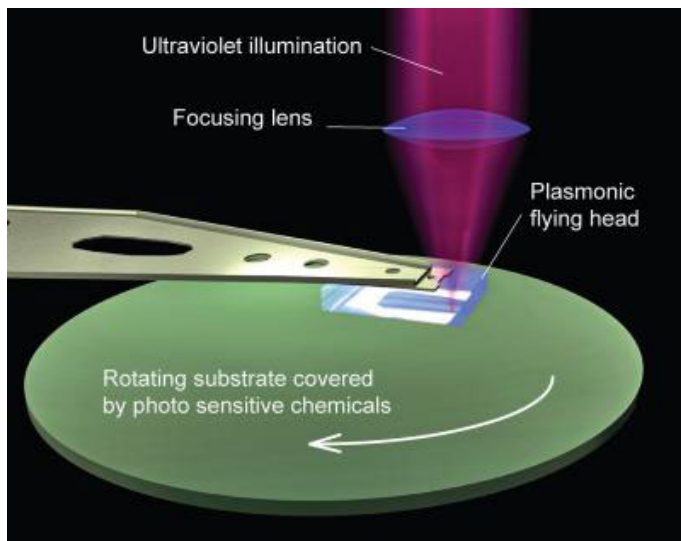
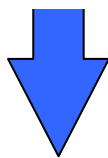
а – для двух неконтактирующих полупроводников;
б – для р-п гетероперехода на их основе в состоянии
термодинамического равновесия

Уменьшение размера элемента чипа

Технологические ограничения

Физические ограничения

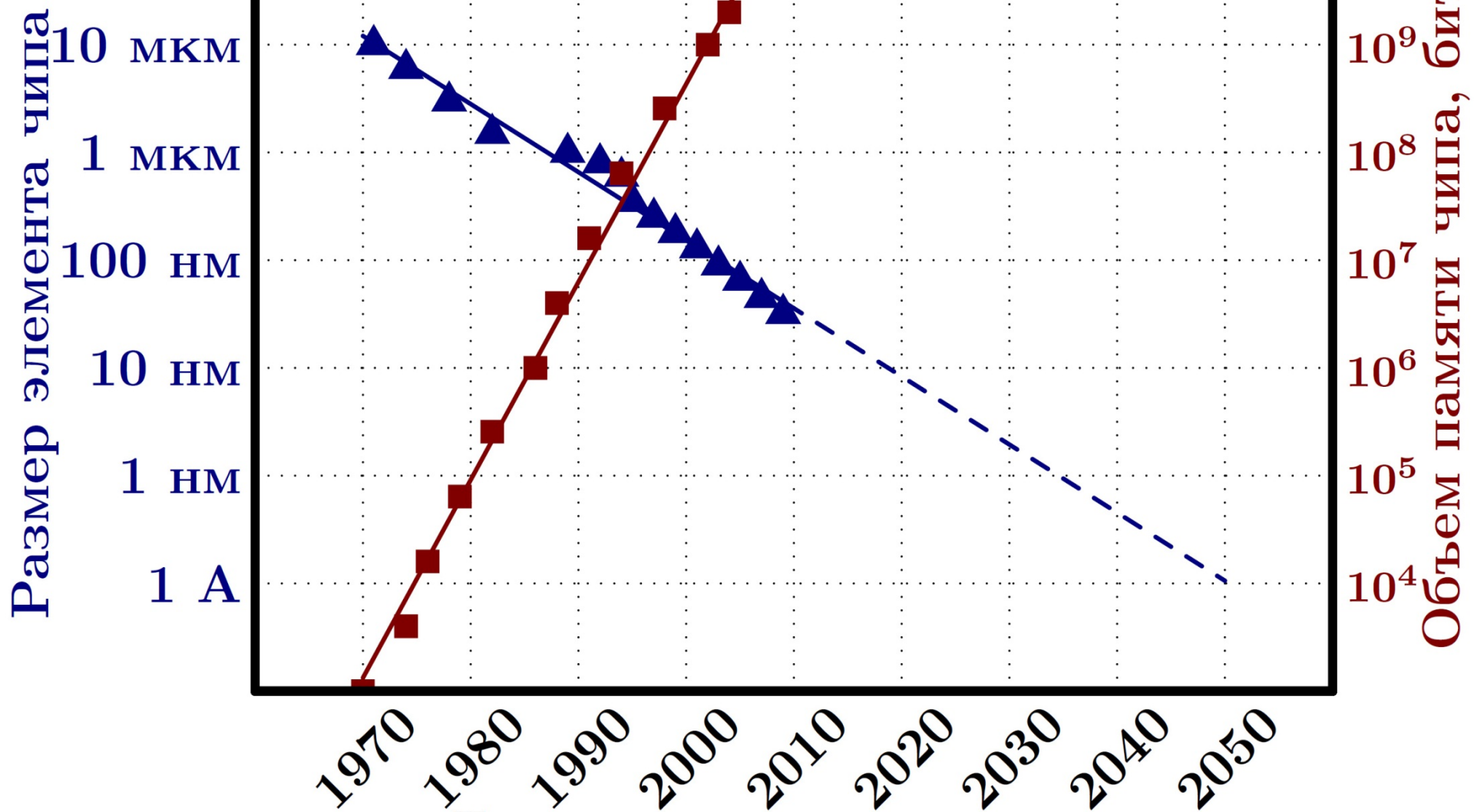
Размер элемента чипа



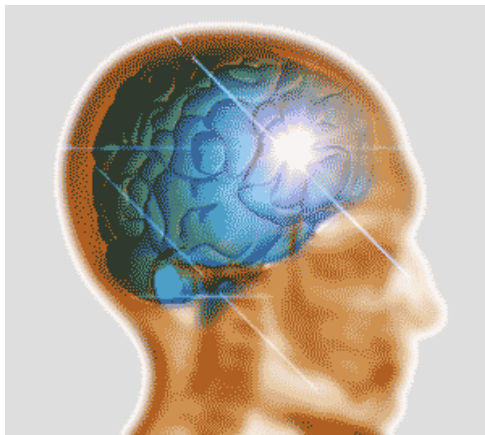
Определены возможностями оптической рентгеновской электронной ионно-лучевой литографий. Практически не лимитируют необходимый размер элемента чипа

- Флуктуации концентрации легирующей примеси (проявляются при размере < 200 нм)
- Поверхностная диффузия легирующей примеси
- Изменение механизмов транспорта зарядов
- Другие классические и квантовые размерные эффекты

Эволюция размера элемента и объёма памяти типа интегральных схем



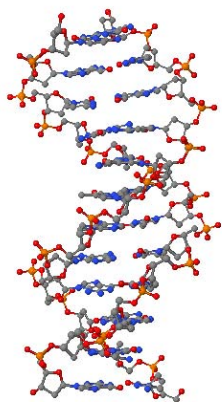
Молекулярная электроника (молетроника)



парадигма р-п перехода

Принцип функционирования мозга нельзя свести к парадигме р-п перехода

Плотность объема памяти



ДНК

10^{14} бит/см²



**Интегральная
схема**

$10^6 - 10^7$ бит/см²



Молекулярная электроника (молетроника)

решает задачи электроники, используя при этом принцип молекулярного дизайна (молекулярного конструирования)

Макромолетроника

**молекулярная электроника
макроскопического уровня**

прикладная область исследований, направленная на создание молекулярных материалов для электроники, которые далее используются для создания электронных устройств, функционирующих по принципу ***p-n***-перехода

Микромолетроника

**молекулярная электроника
микроскопического уровня**

область фундаментальных исследований, направленных на поиск новых принципов обработки информации с использованием отдельных молекул или их фрагментов

решает задачи электроники, используя при этом принцип молекулярного дизайна (молекулярного конструирования)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

**молекулярная электроника
макроскопического уровня**

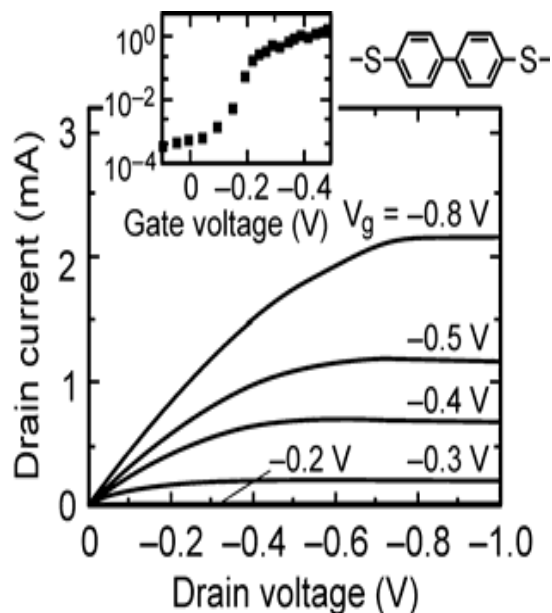
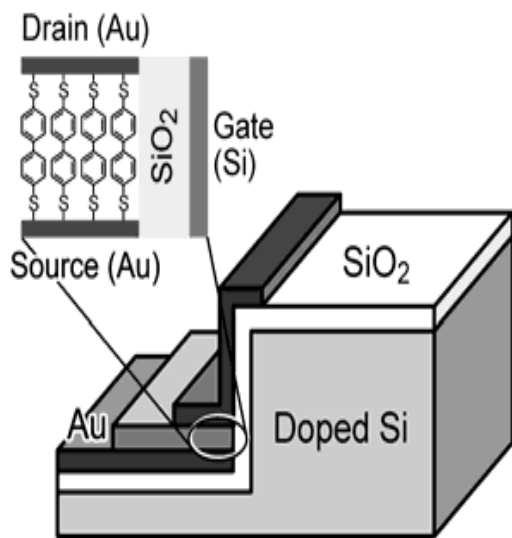
прикладная область исследований, направленная на создание молекулярных материалов для электроники, которые далее используются для создания электронных устройств, функционирующих по принципу *p-n*-перехода

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

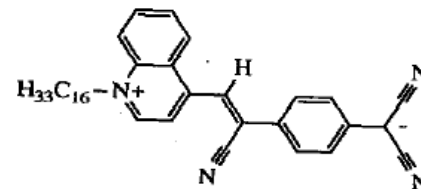
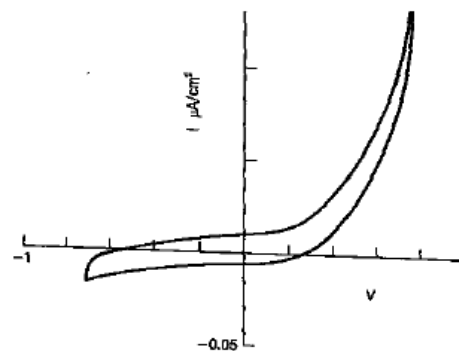
**молекулярная электроника
микроскопического уровня**

область фундаментальных исследований, направленных на поиск новых принципов обработки информации с использованием отдельных молекул или их фрагментов

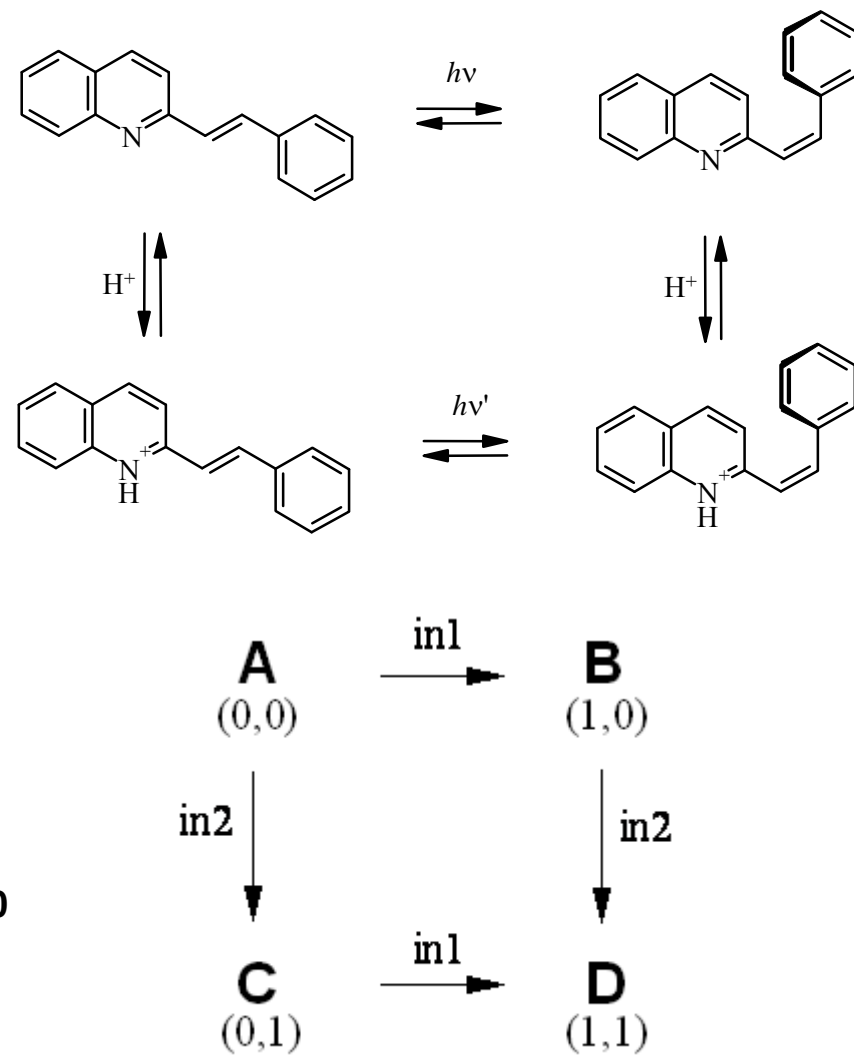
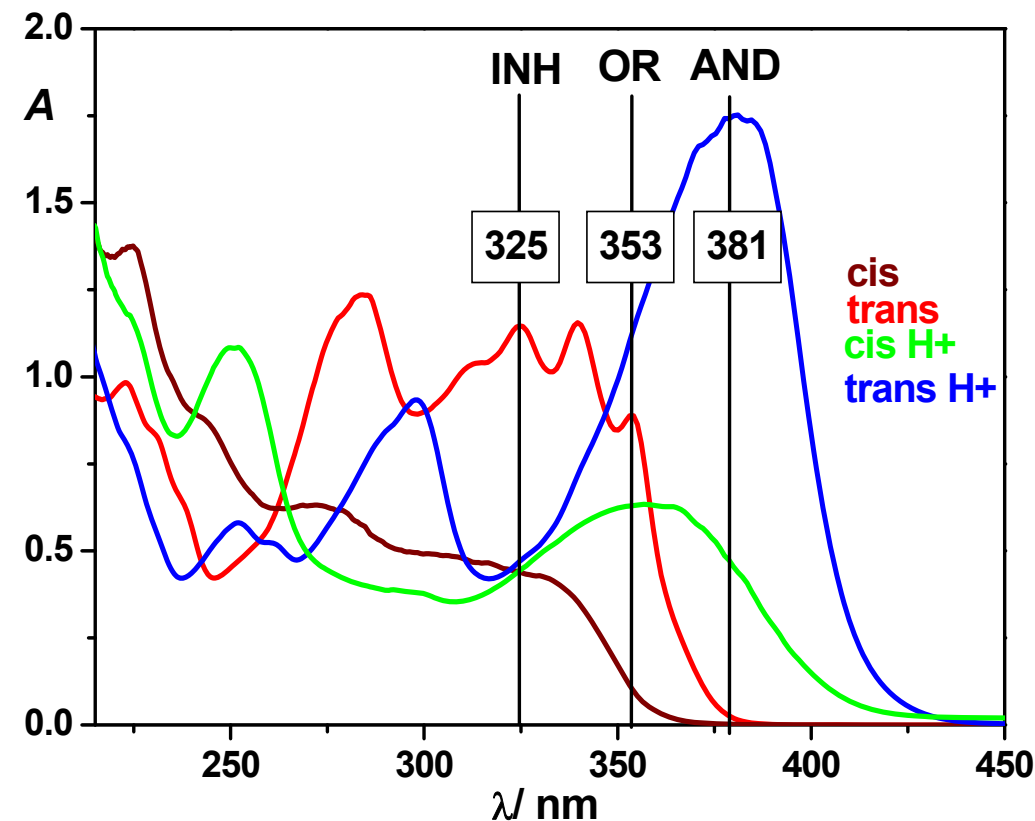
Молекулярный полевой транзистор



Молекулярный диод

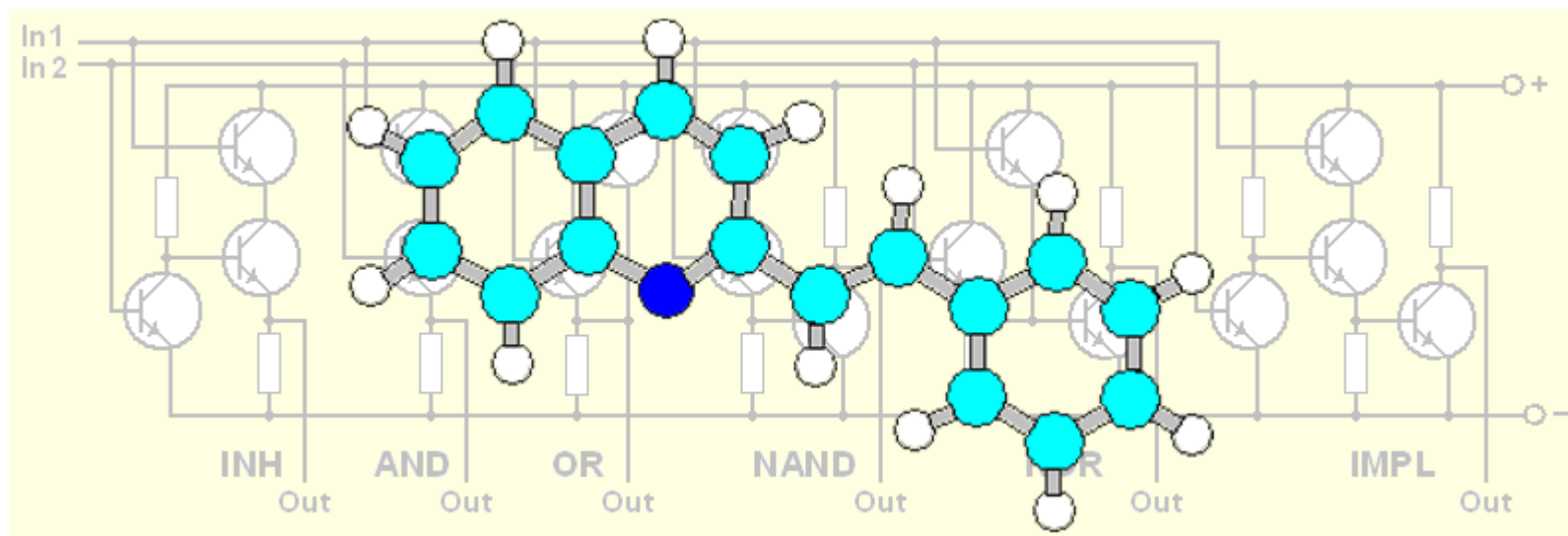


Дизайн МЛВ на основе 2-стирилхинолина



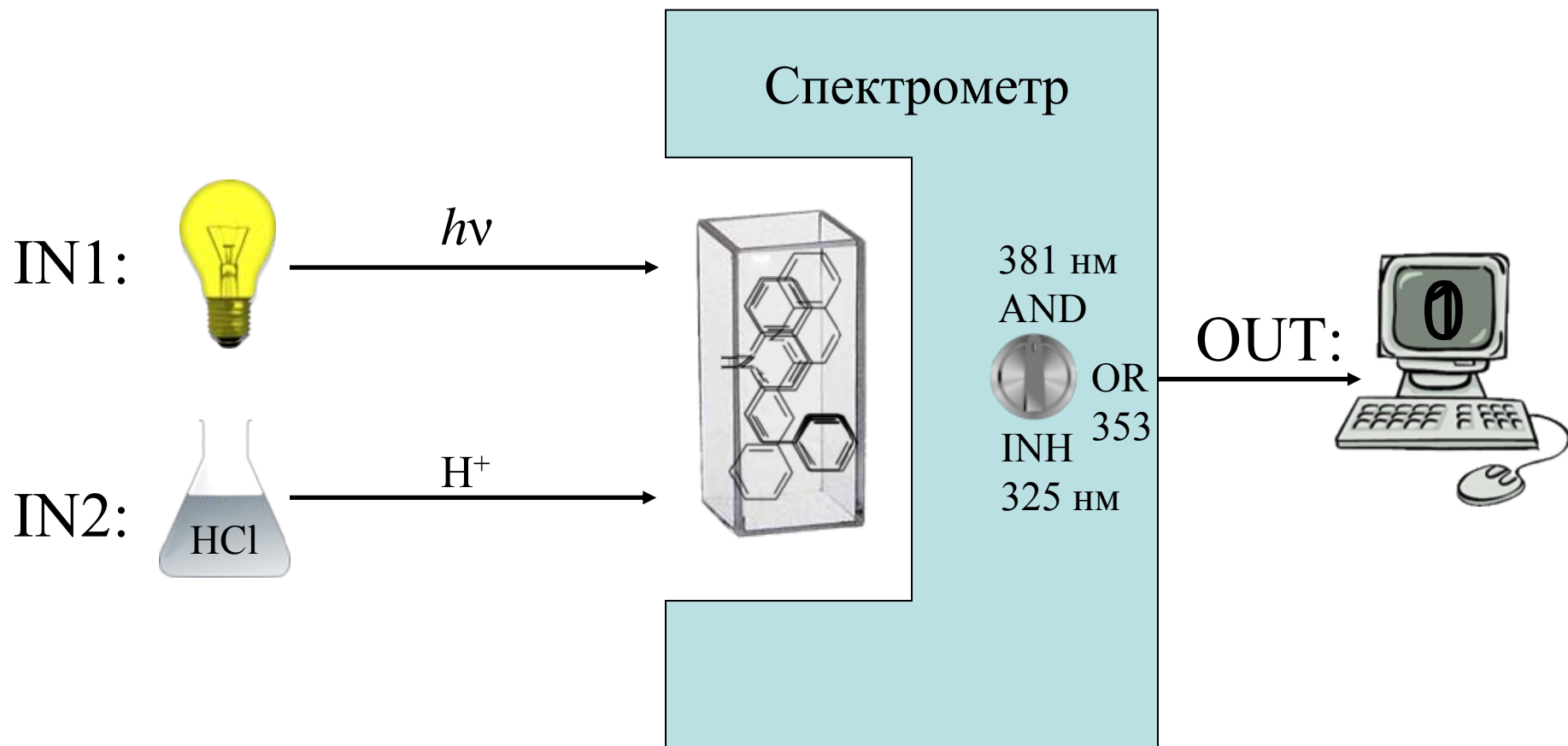
M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee // Reconfigurable Molecular Logic Gate Operating in Polymer Film // J. Mat.Chem, 2009, 19, DOI: 10.1039/b908562a

Электронный аналог 2-стирилхинолина



M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee // Reconfigurable Molecular Logic Gate Operating in Polymer Film // J. Mat.Chem, 2009, 19, DOI: 10.1039/b908562a

Дизайн молекулярного логического устройства на основе 2-стирилхинолина



Органическая электроника (макромолетроника)

прикладная область исследований, направленная на создание молекулярных материалов для электроники, которые далее используются для создания электронных устройств, функционирующих по принципу ***p-n***-перехода

традиционная электроника берет в качестве диэлектрика - окись кремния, в качестве полупроводника - легированный кремний и в качестве металлического проводника медь, серебро, золото, платину, а в органической электронике все эти три типа материалов (диэлектрик, полупроводник, металл) получают путем химического дизайна из органических молекул на основе углерода.

Нобелевские премии



"За открытие и развитие области электропроводящих полимеров", 2000 г.



Alan J. Heeger

USA

University of California
Santa Barbara, CA,
USA



Alan G. MacDiarmid

USA and New Zealand

University of Pennsylvania
Philadelphia, PA, USA



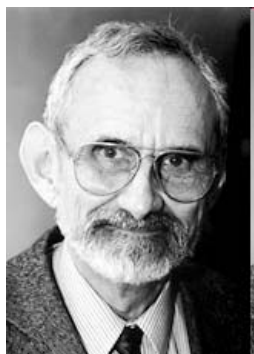
Hideki Shirakawa

Japan

University of Tsukuba
Tokyo, Japan



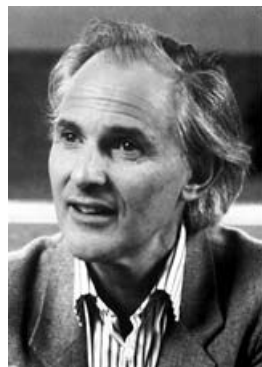
"За открытие фуллеренов", 1996 г.



Robert F. Curl Jr.

USA

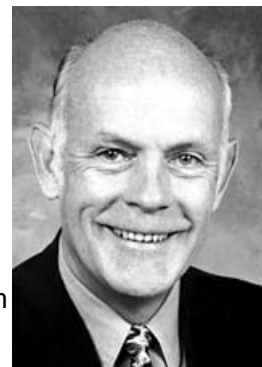
Rice University
Houston, TX, USA



Sir Harold W. Kroto

United Kingdom

University of Sussex
Brighton, United Kingdom



Richard E. Smalley

USA

Rice University
Houston, TX, USA



Pierre-Gilles de Gennes

France

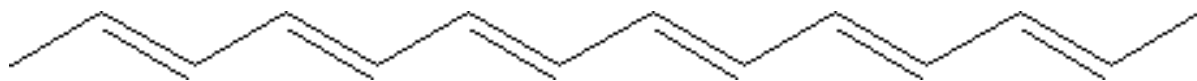
Collège de France
Paris, France

«За обнаружение того, что методы, развитые для изучения явлений упорядоченности в простых системах, могут быть обобщены на жидкие кристаллы и полимеры», 1991 г.

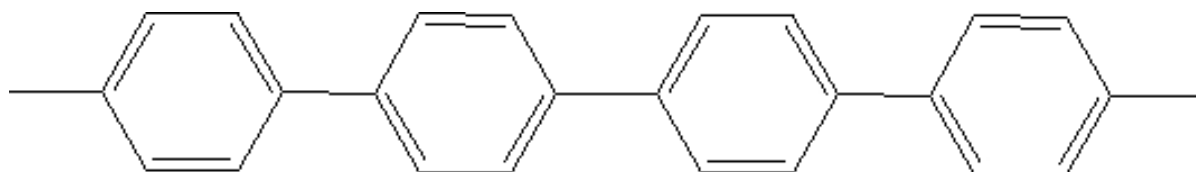
ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

- Для создания проводящих органических материалов нужно было решить две проблемы:**
- 1) формирование делокализованных электронных состояний, энергетических зон или уровней переноса,**
 - 2) достижение высоких концентраций свободных носителей заряда.**

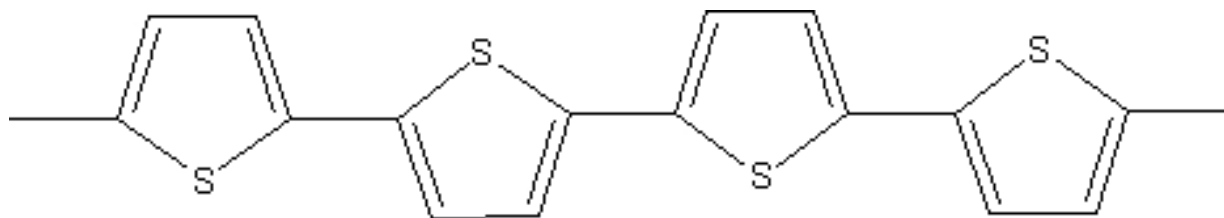
Сопряженные проводящие полимеры



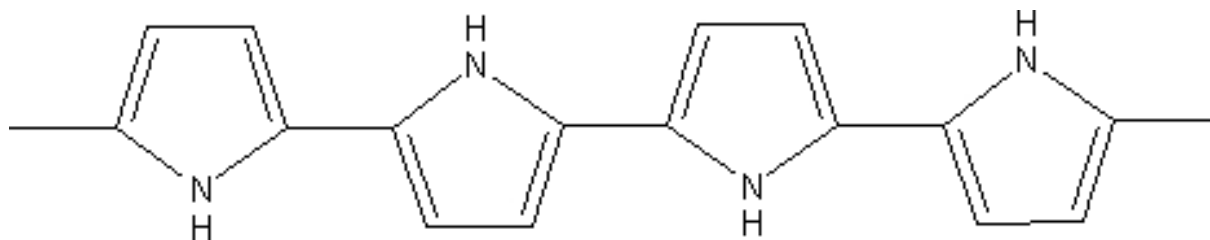
полиацетилен
(*транс*)



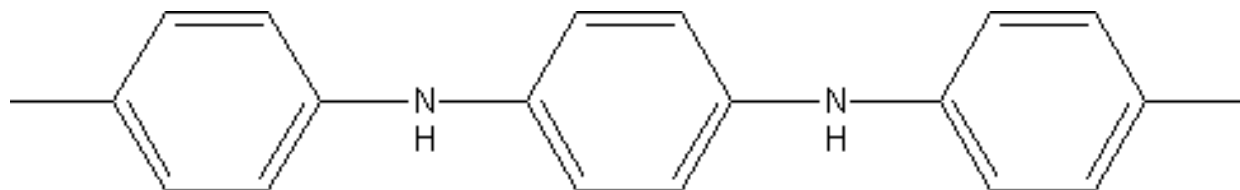
полифенилен



политиофен

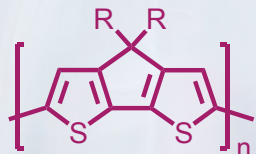


полипиррол



полианилин

p-Type Semiconductors Based on Conjugated Polymers



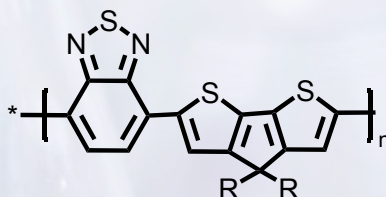
P1: R=

P2: R=

P3: R=

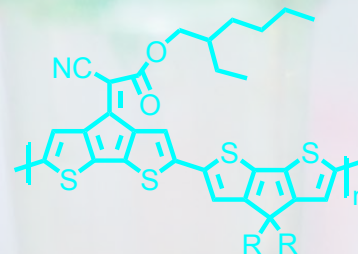
P4: R=

P5: R=



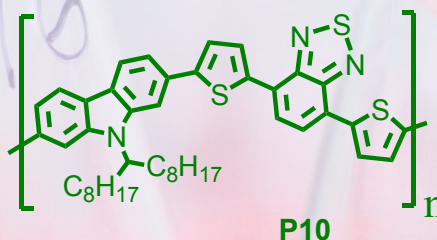
P6 R=n-octyl

P7 R=2-ethylhexyl

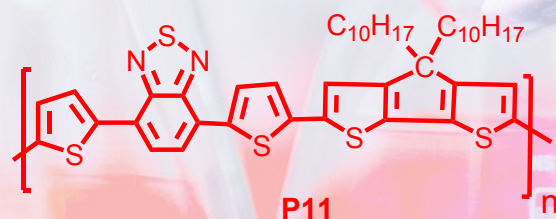


P8 R=n-octyl

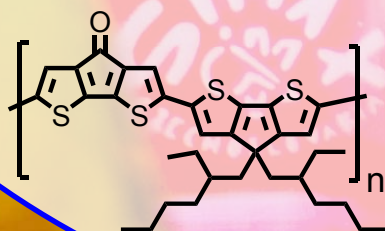
P9 R=2-ethylhexyl



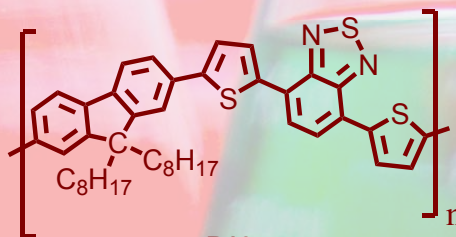
P10



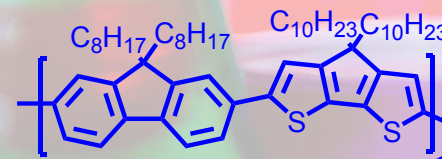
P11



P12



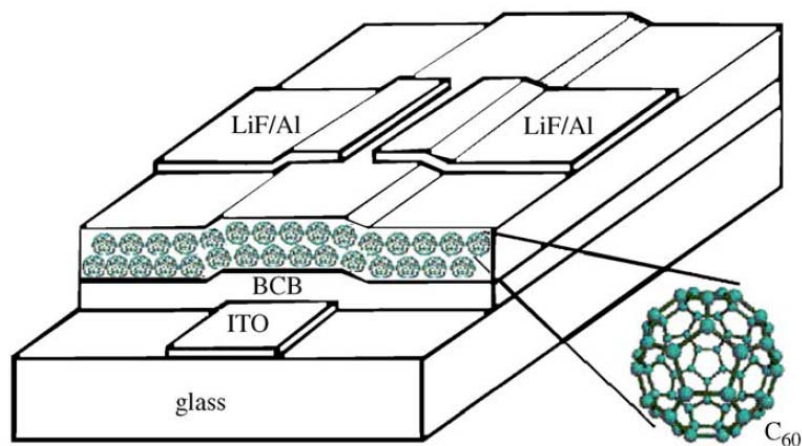
P13



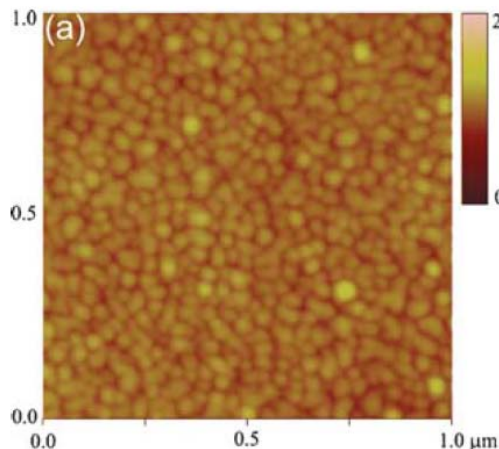
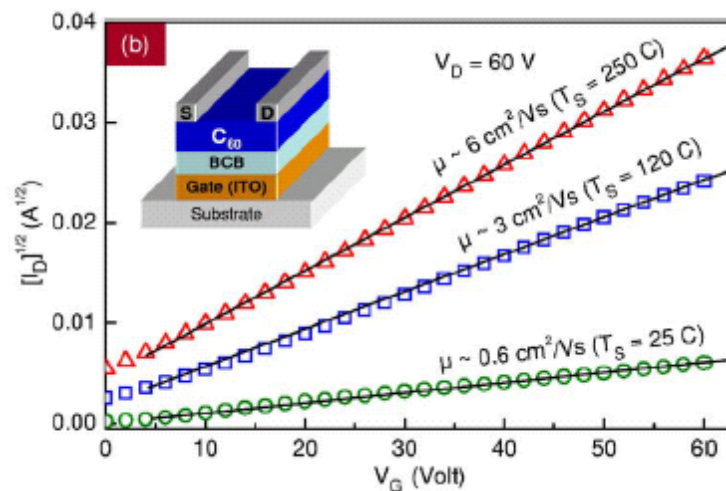
P14

Adv. Funct. Mater. **2010**, *20*, 4351; *J. Mater. Chem.*, **2011**, P. A. Troshin, D.K. Susarova, Y. L. Moskvina, S. A. Ponomarenko, S.D. Babenko, V. F. Razumov and all

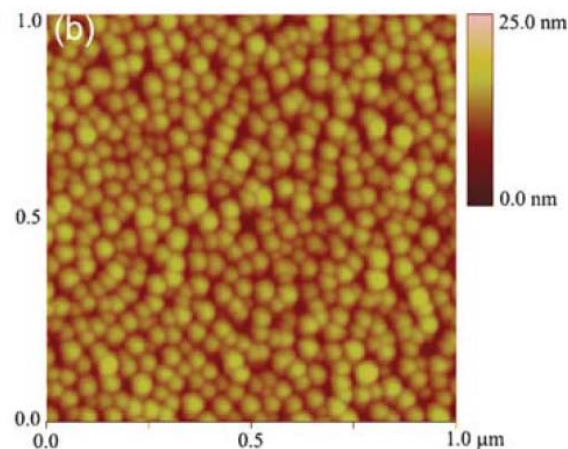
Полевые транзисторы n-типа на фуллеренах



(a)

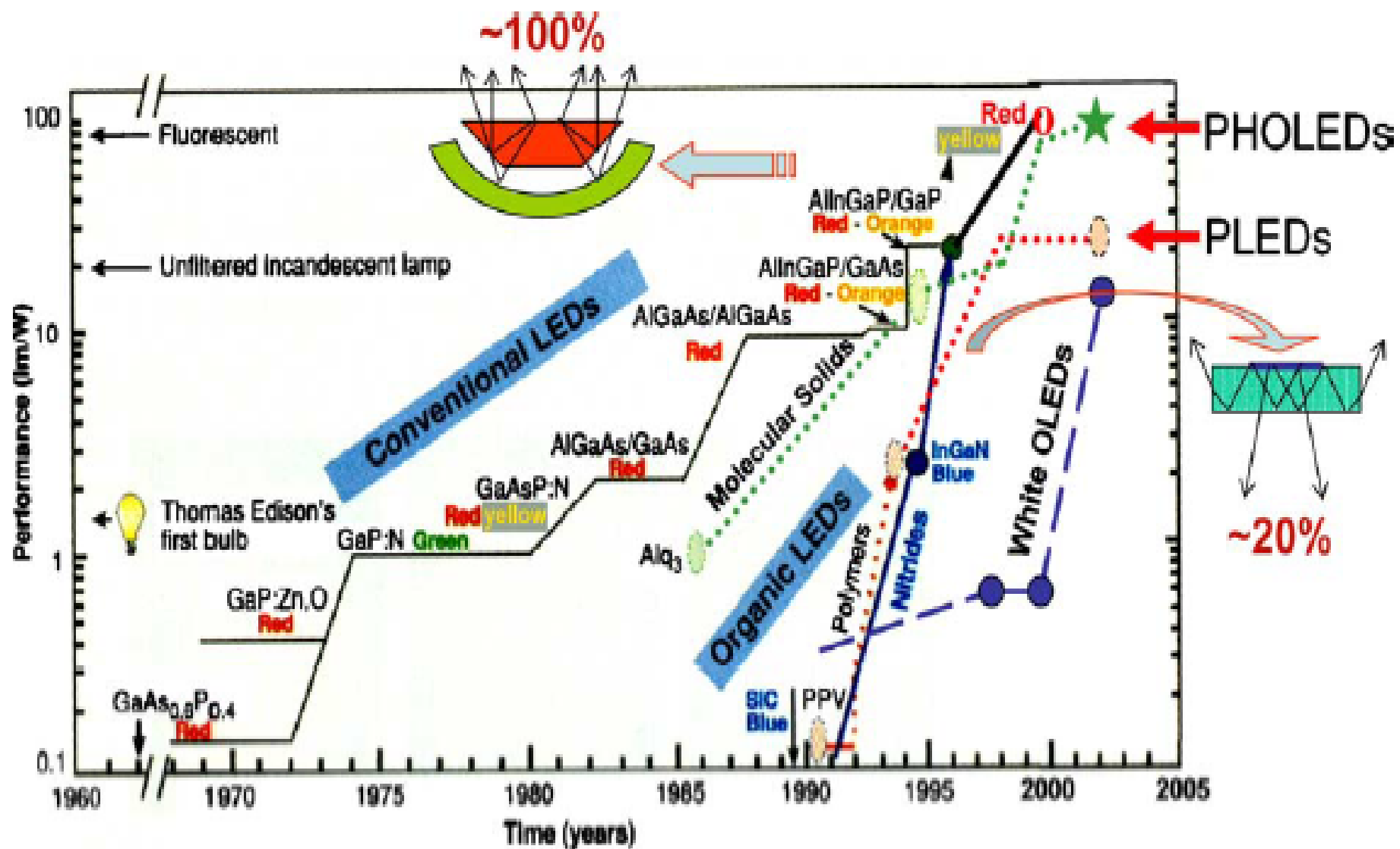


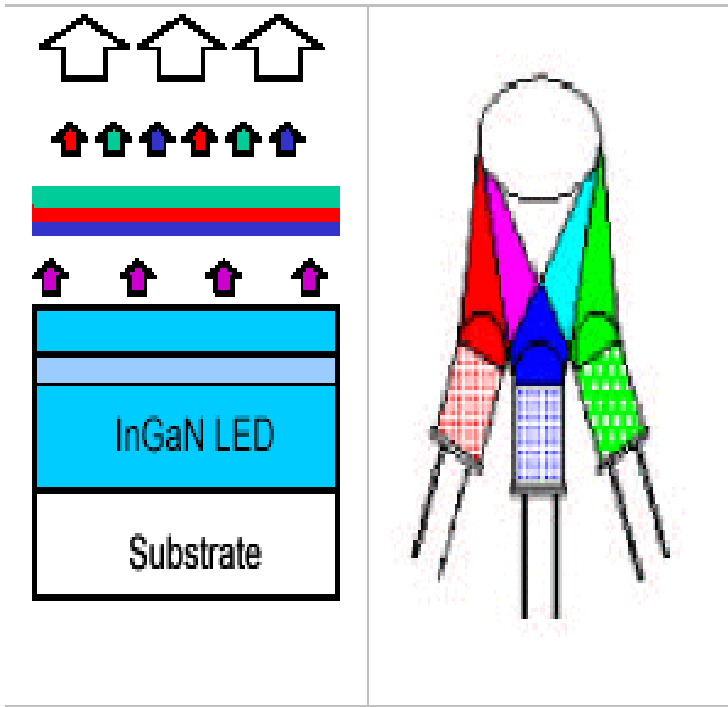
RT: $\mu_e = 0.6$ cm²/V·s



250 °C: $\mu_e = 6$ cm²/V·s

T. Antopoulos, T. B. Singh, S. Sariciftci et al., Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 213504
 A. M. Ramil, Th.B. Singh, N.T. Haber, N. Marjanovic, S. Guenes, A. Andreev, G.J. Matt, R. Resel, H. Sitter, S. Sariciftci, J. Cryst. Growth 2006, 288, 123–127





50-100 Lm/W
theory limit up to
300 Lm/W



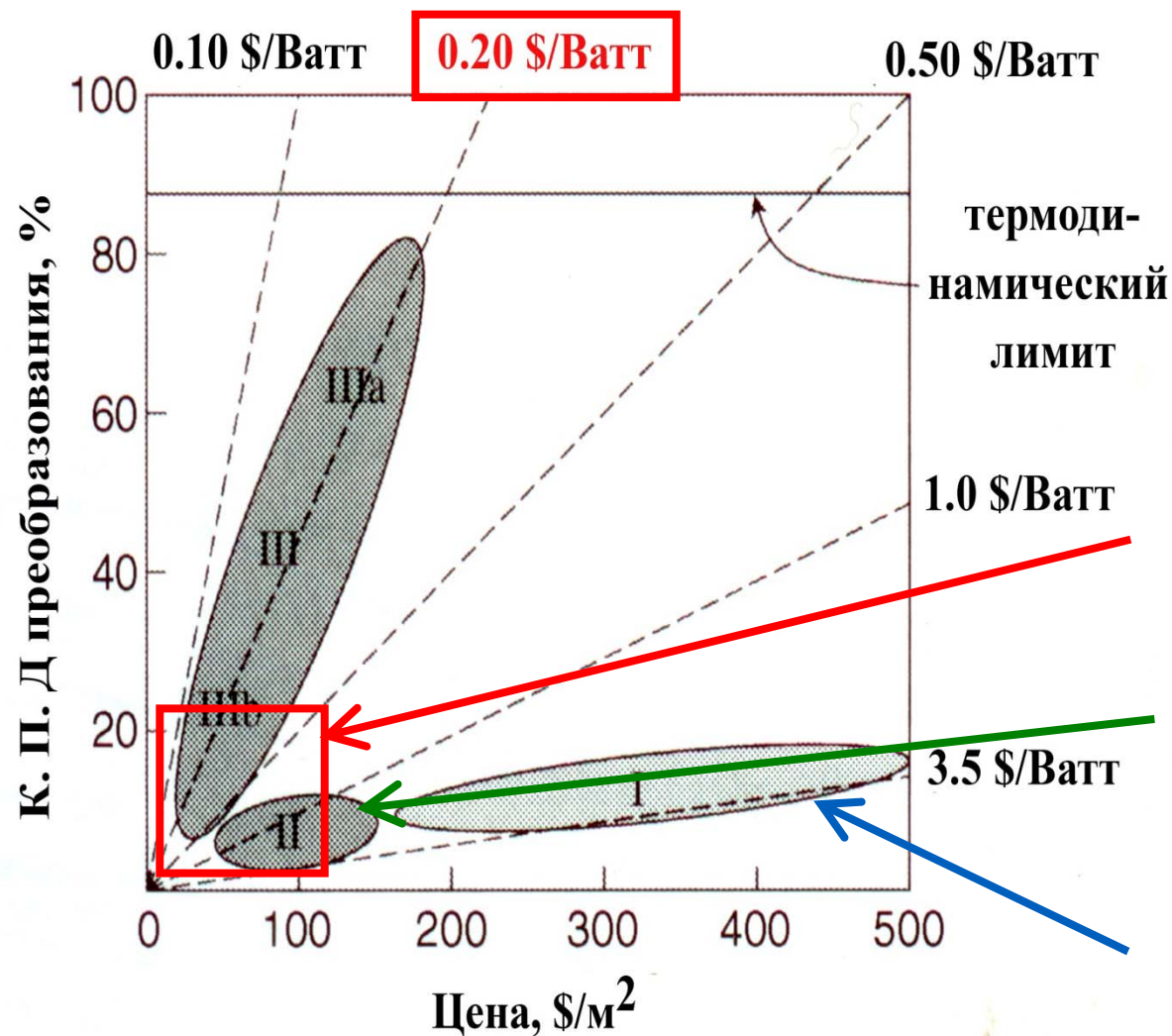
15-20 Lm/W

Happy Life



**IT IS NECESSARILY 15 TW IN 2050 AND 35 TW IN 2100!!!
WHERE CAN WE GET THESE AMOUNT OF CARBON FREE ENERGY?**

Три поколения солнечных батарей: органика на смену неорганики

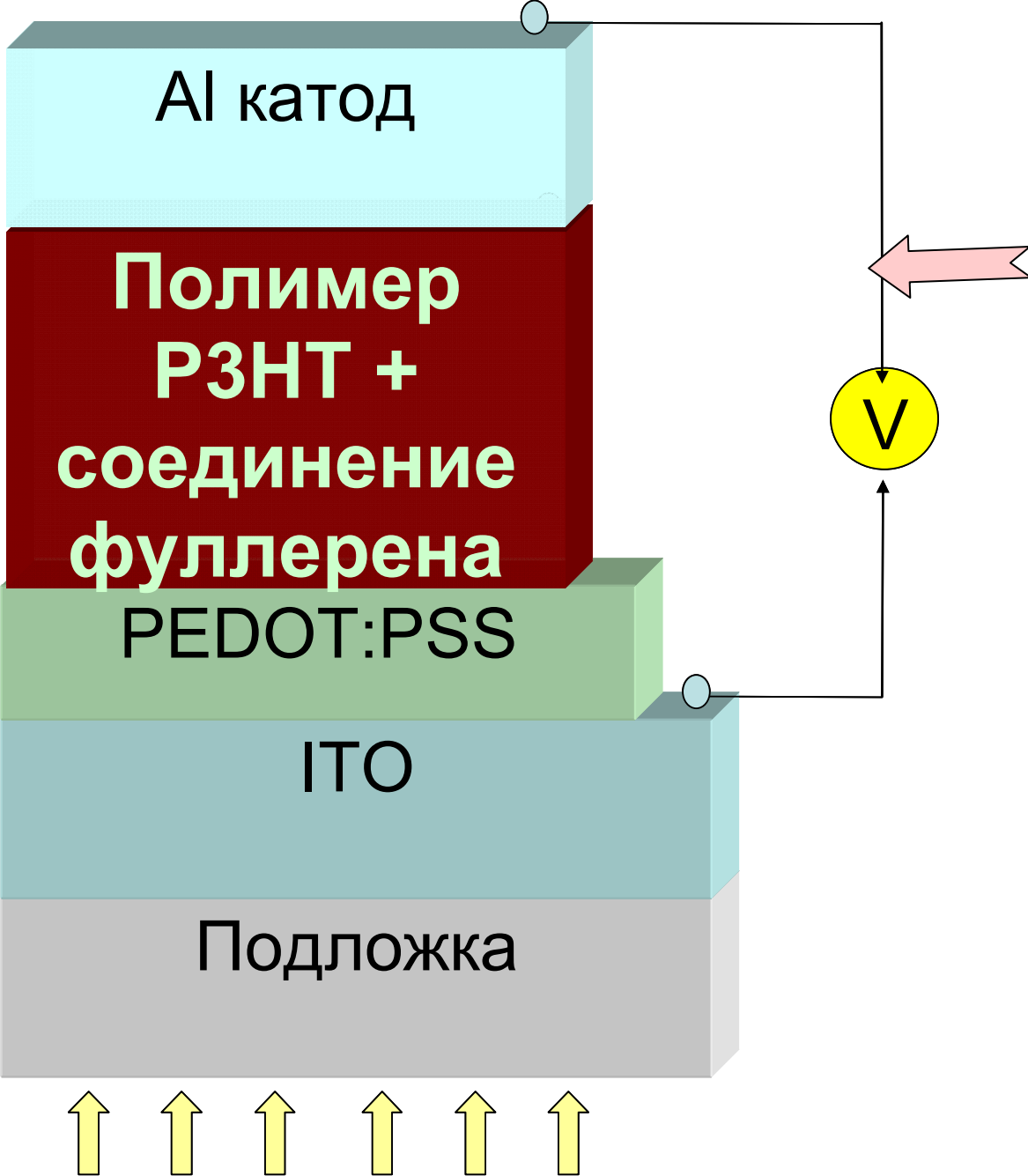


**Замена
неорганических
материалов на
органические
снизит цену
электроэнергии
в 5 раз!!!**

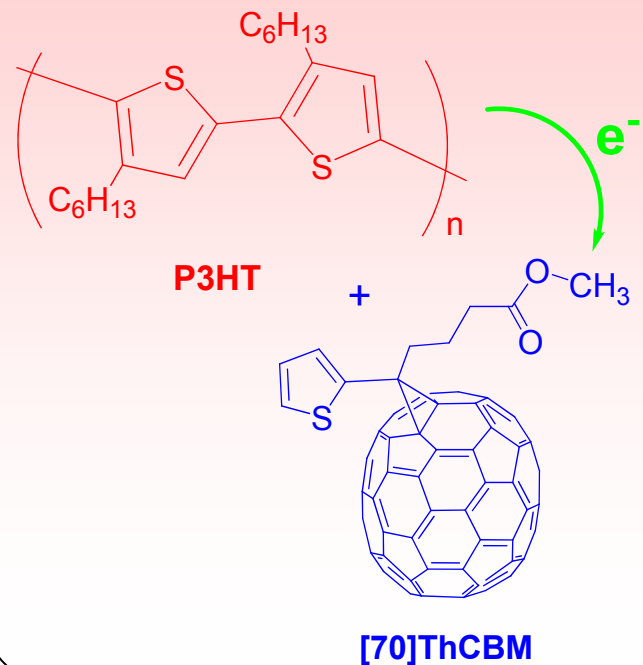
Органическая
фотовольтаика
(0.20 \$/Вт)

Аморфный Si (1 \$/Вт)

Кристаллический Si
(3,5 \$/Вт)



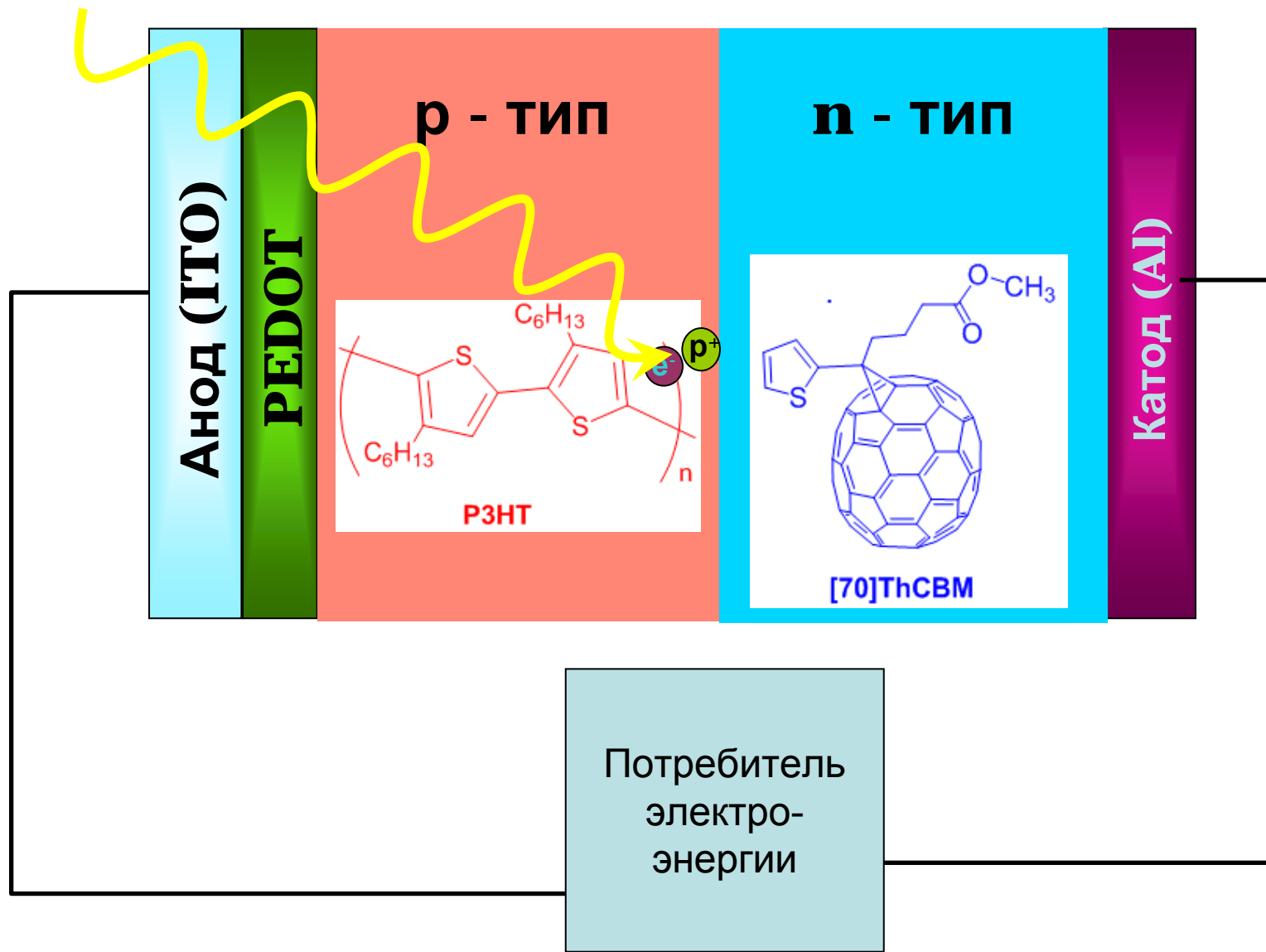
**Фотоактивный слой – это
наноккомпозит
сопряженного полимера и
соединения фуллерена**



Объемный гетеропереход –

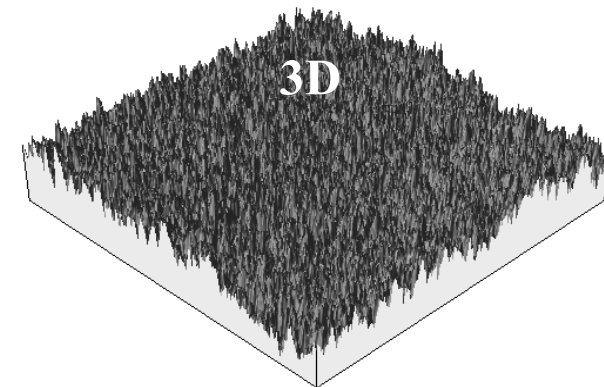
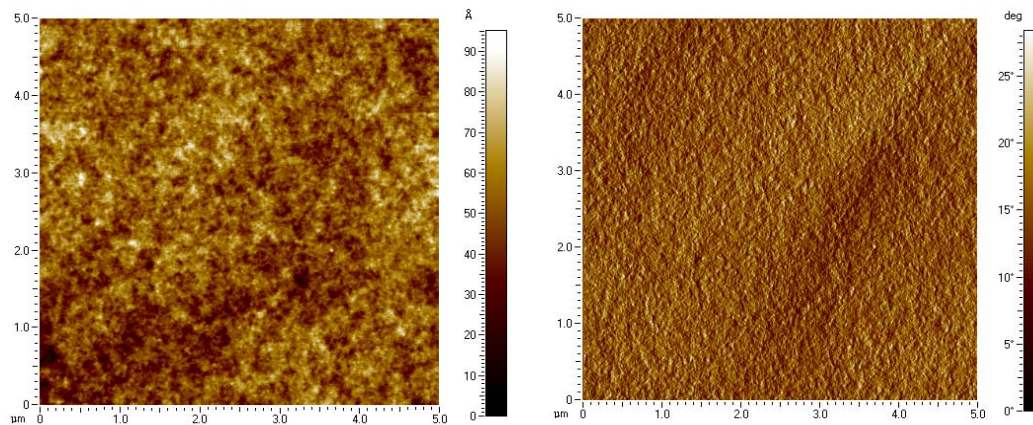
новая идея в органической электронике

$h\nu$

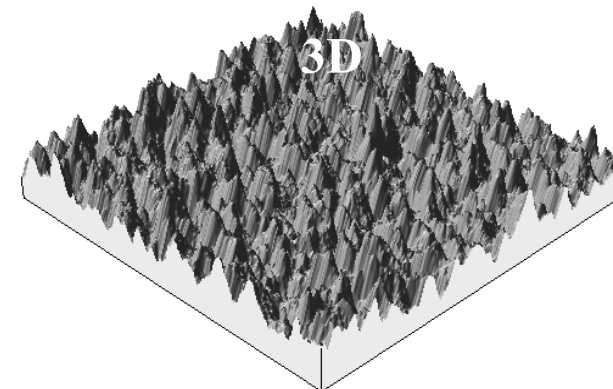
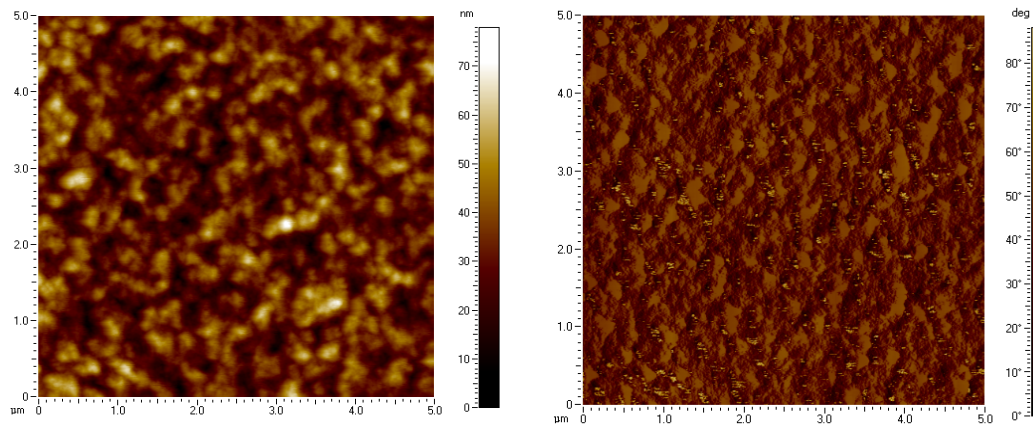


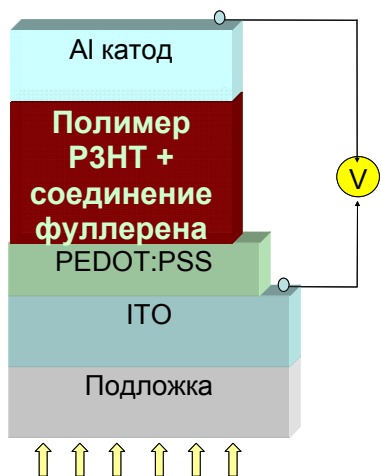
Микрофотографии фотоактивных пленок *P3HT/PCBM*

P3HT/C₆₀-PCBM в CDCl_3

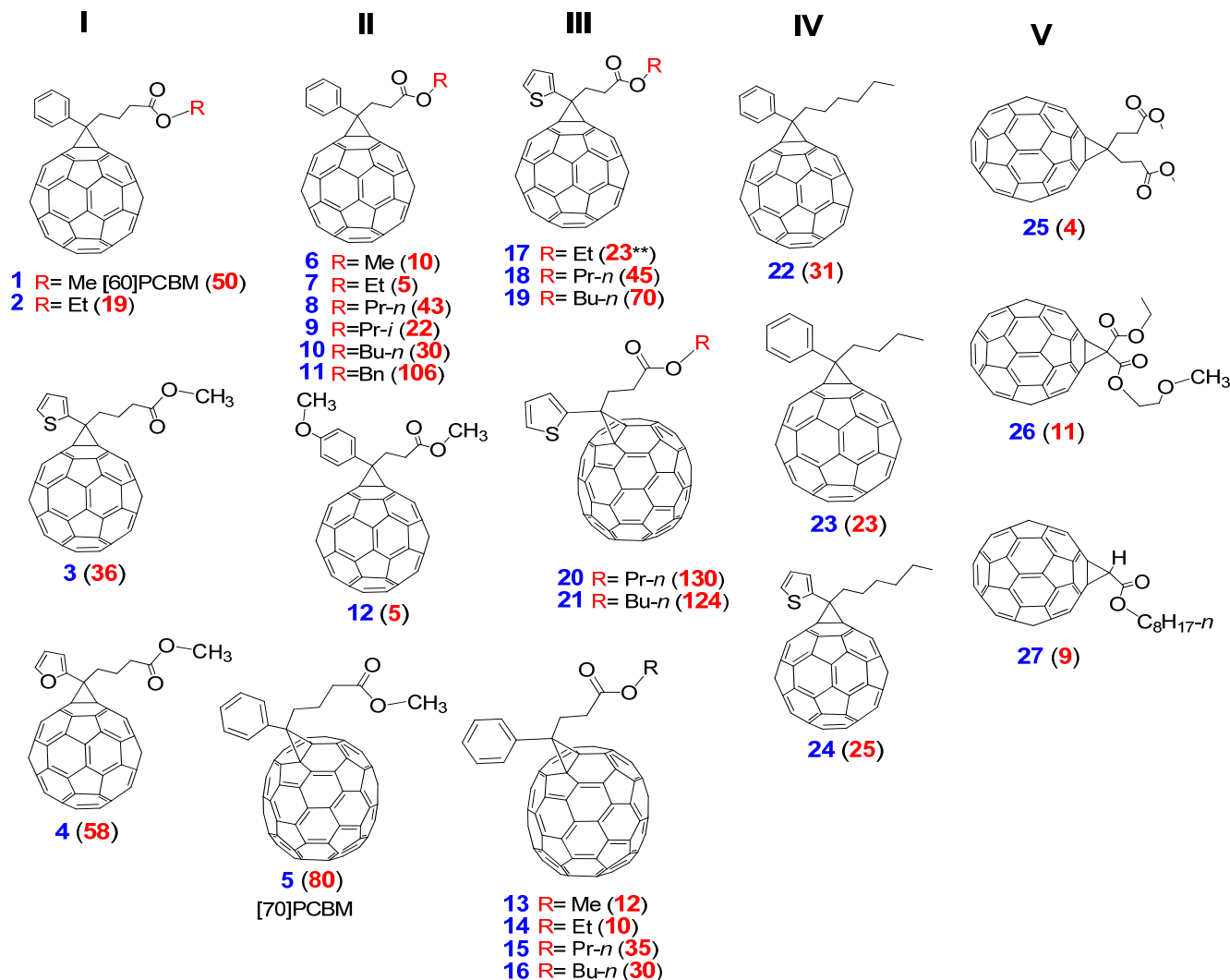


P3HT/C₆₀-PCBM в CHCl_3 / 7об.% ODT



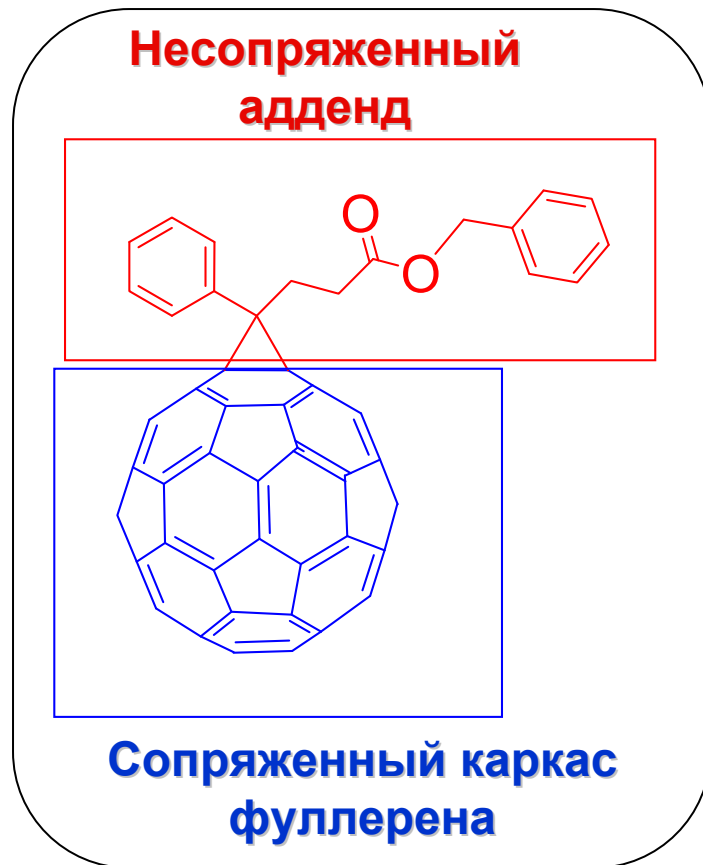
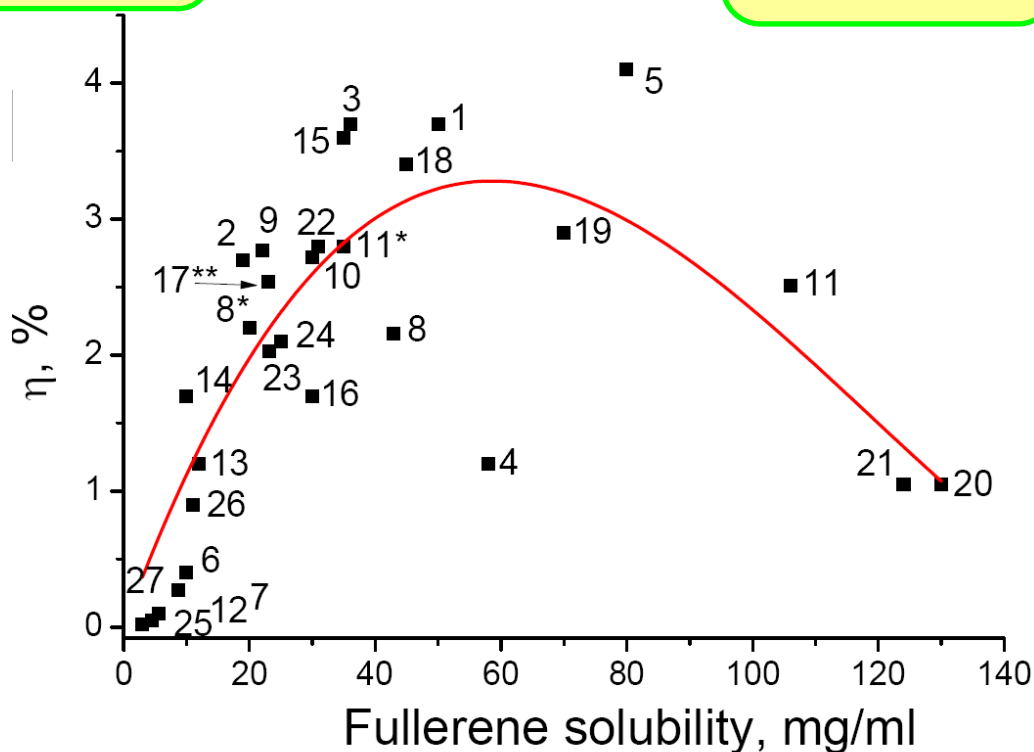
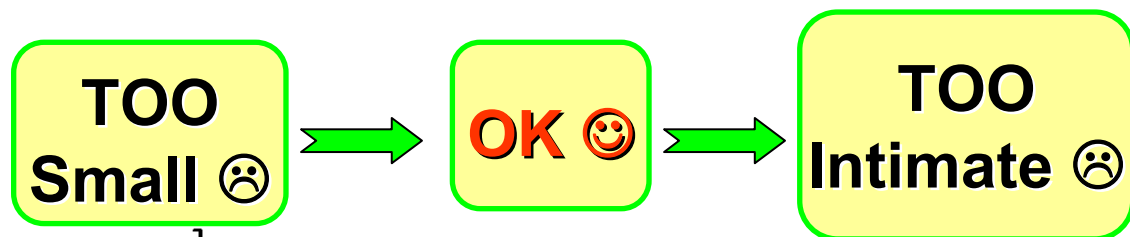


Открыт важный принцип: для достижения высоких эффективностей работы солнечных батарей необходимо использовать материалы, обладающие близкими растворимостями в растворителях, используемых для нанесения фотоактивного слоя.



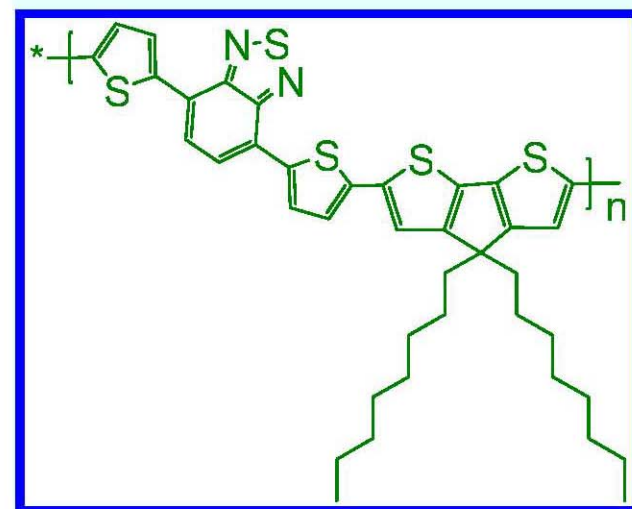
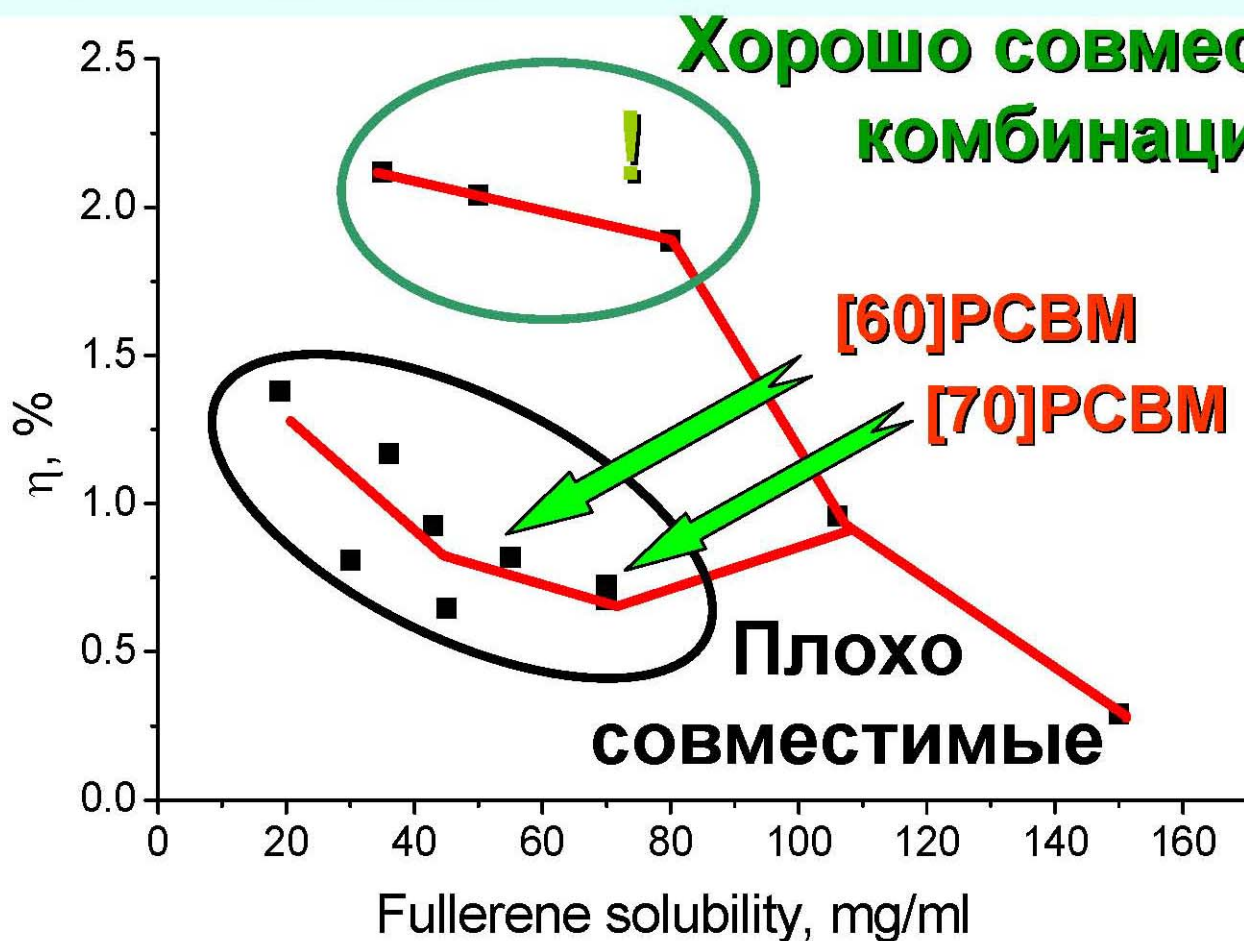
P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Yu. Mayorova, A. E. Goryachev, S. Peregudov, R.N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov.
 Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 779–788 Material solubility-photovoltaic performance relationship in design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells.

Растворимость управляет взаимным перемешиванием компонентов, что дает возможность получить максимальный КПД солнечной батареи



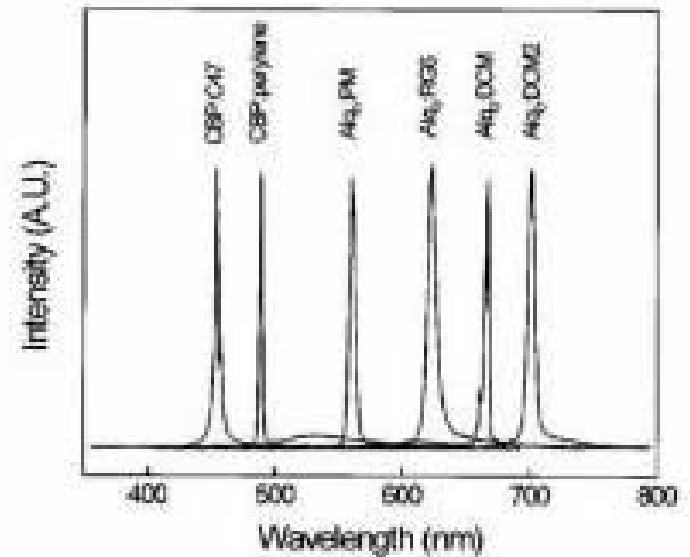
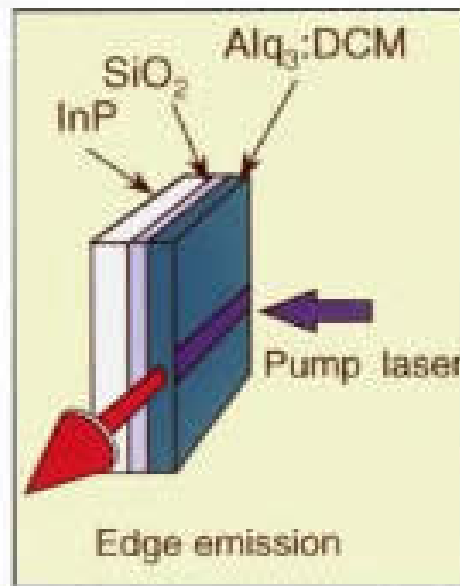
P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Yu. Mayorova, A. E. Goryachev, S. Peregudov, R.N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov. Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 779–788

Рациональный подход к разработке донорно-акцепторных комбинаций материалов для солнечных батарей



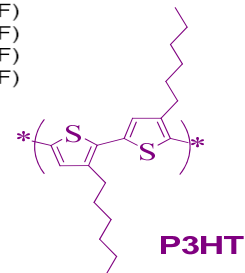
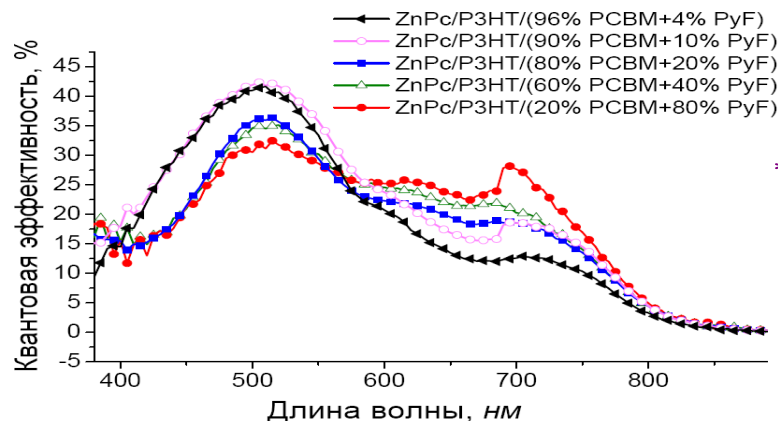
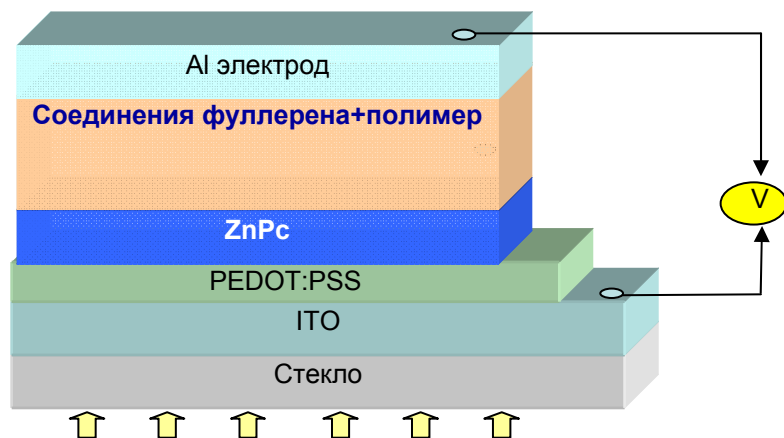
Органические лазеры

Органический лазер с оптической накачкой



Слева направо: Органический лазер излучающий красный свет; Структура первого органического лазера с оптической накачкой; Типичные спектры излучения лазера с максимумами 450-700 нм

Органические фотодетекторы широкого спектра действия

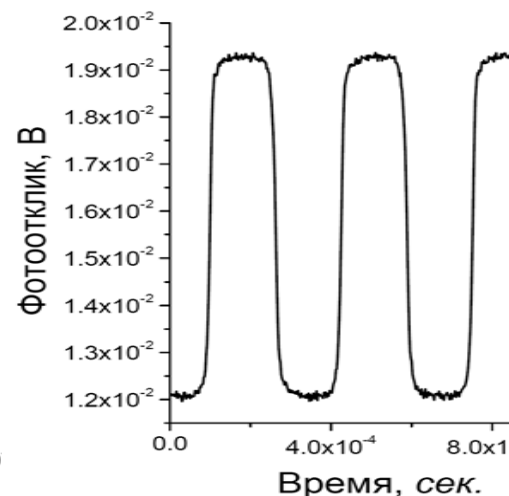
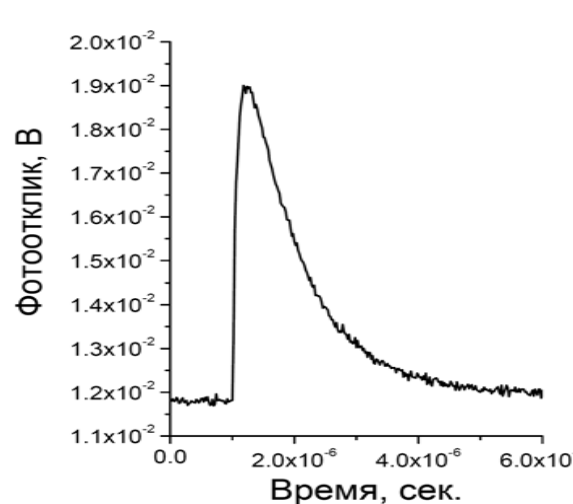


Данный тип органических фотодетекторов основан на разработанной в ИПХФ РАН конструкции многокомпонентных фотовольтаических ячеек.

Спектральные характеристики фотодетекторов:

- Работают во всем видимом диапазоне
- Форма спектрального отклика контролируется соотношением фуллерен-содержащих материалов PCBM и PyF.

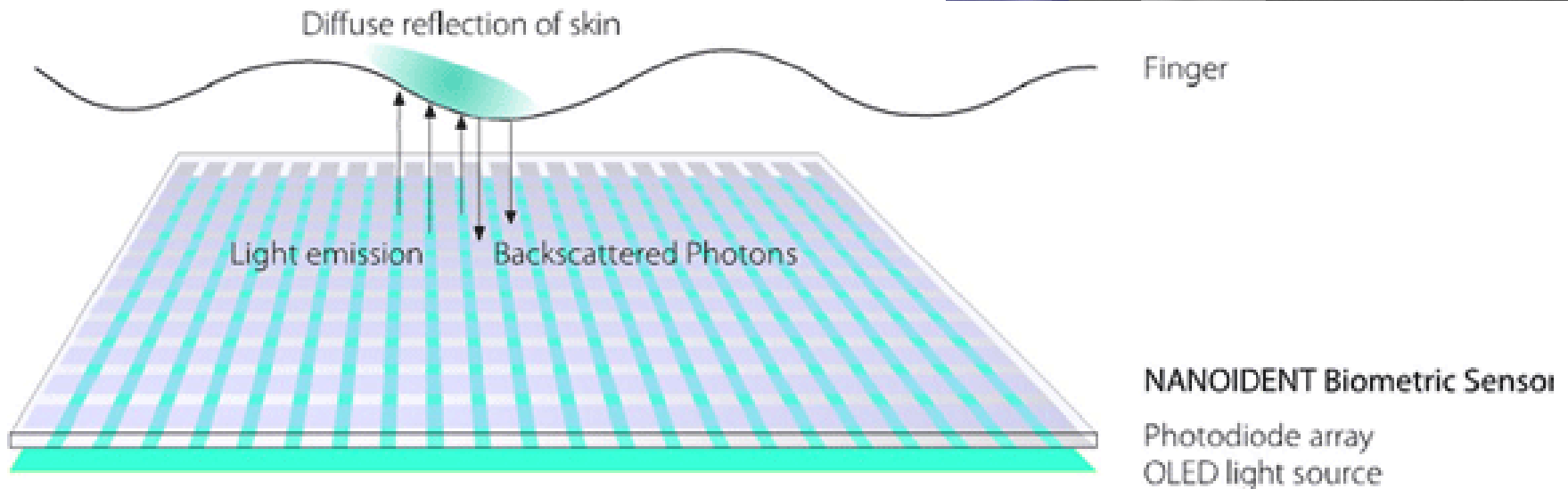
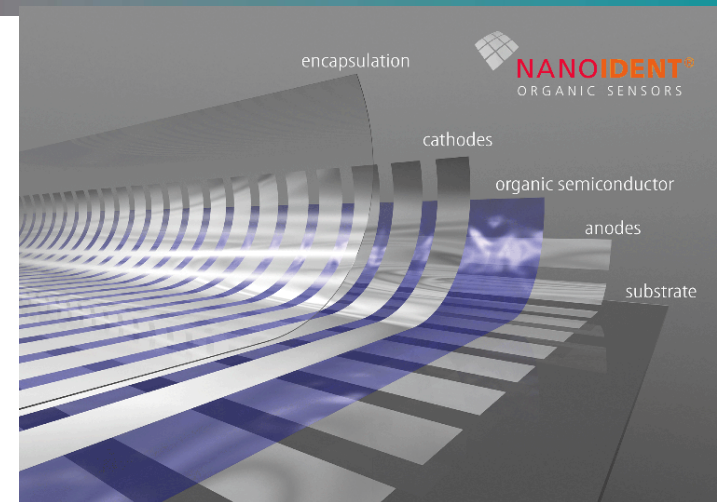
Параметры быстродействия фотодетекторов:



Время отклика: 1 мкс, Время затухания: 3 мкс

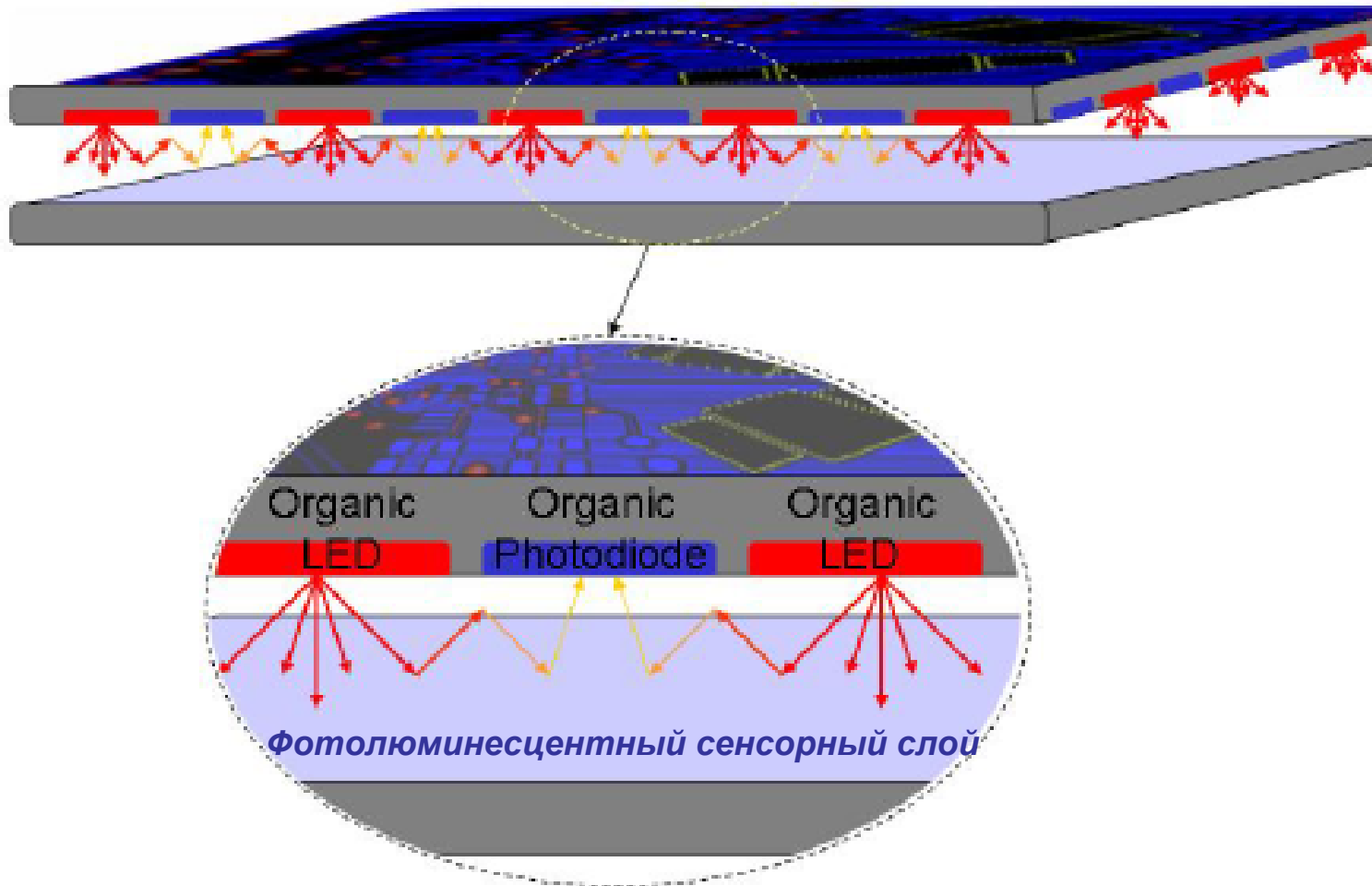
Биометрические сенсоры

Комбинация фотодетекторов и светоизлучающих диодов



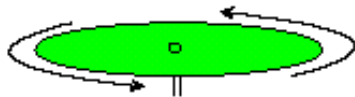
Идентификация личности – определение состава крови,
отпечатки пальцев.

Принцип работы оптохемосенсора

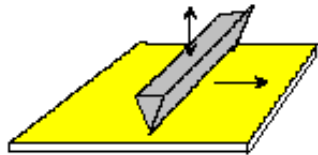


Технология нанесения органических полупроводников

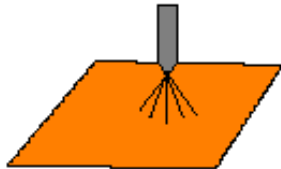
Нанесение из раствора



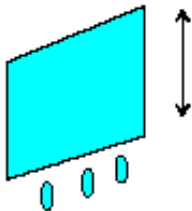
Spin Coating



Doctor Blade

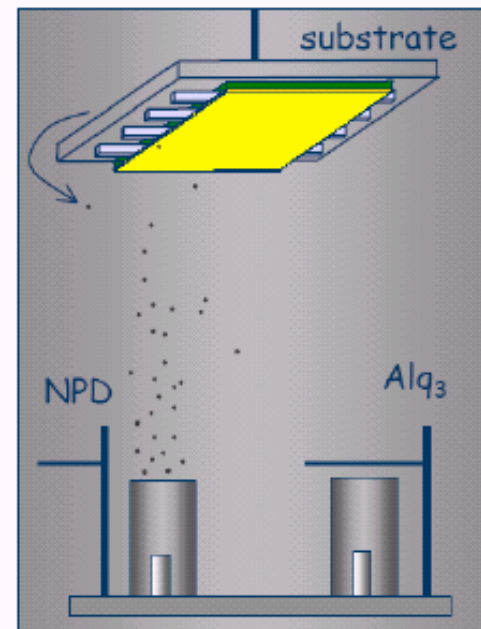


Ink Jet Printing



Dipping

Испарение в вакууме



Small molecules are thermally evaporated in vacuum



Органическая электроника: РЕЗЮМЕ

Почему "Органическая"?

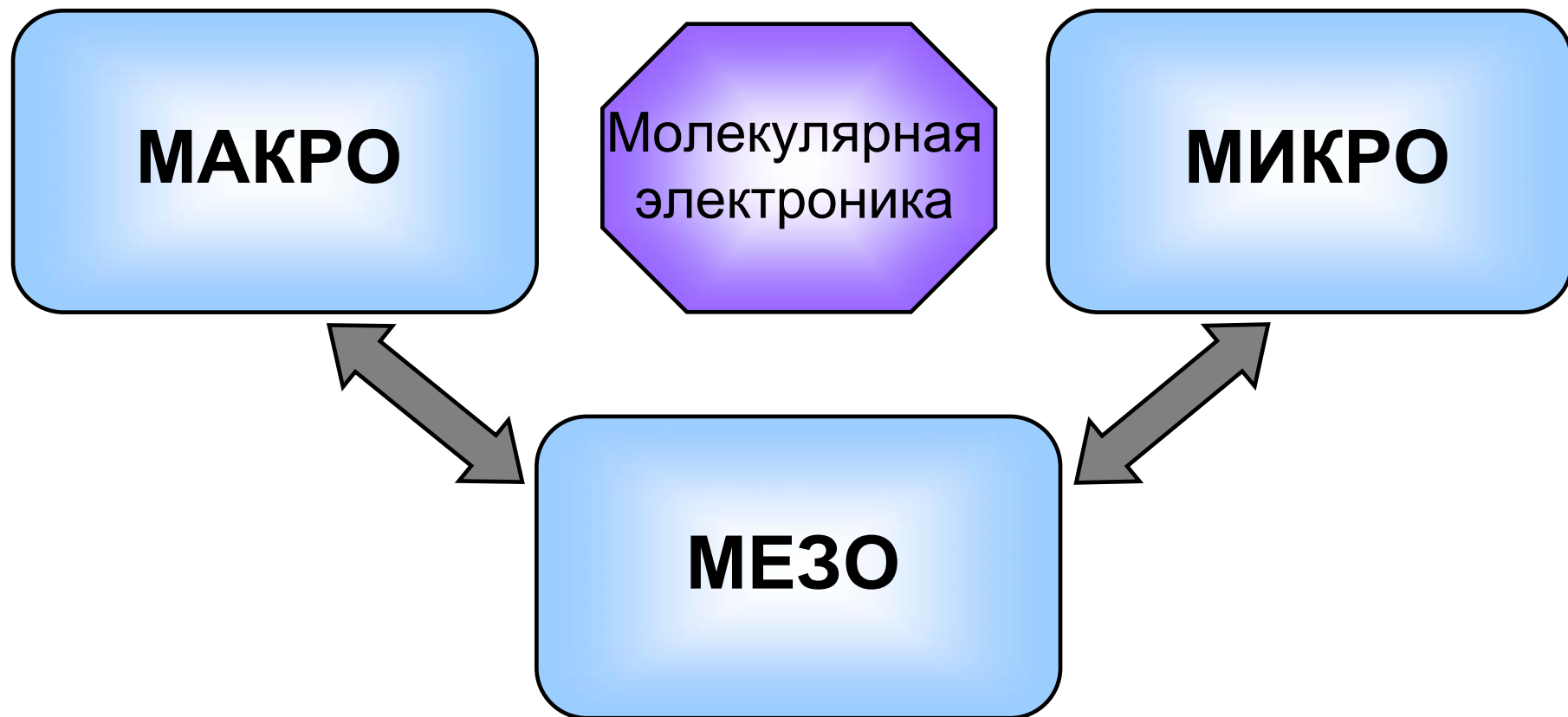
- малый вес
- гибкость и пластичность
- низкая стоимость
- большие площади
- производство с использованием печатных технологий
- широкий спектр контролируемых свойств

Недостатки

- Низкая стабильность во внешней среде
- требует инкапсуляции
- низкая эффективность (малые подвижности носителей зарядов)

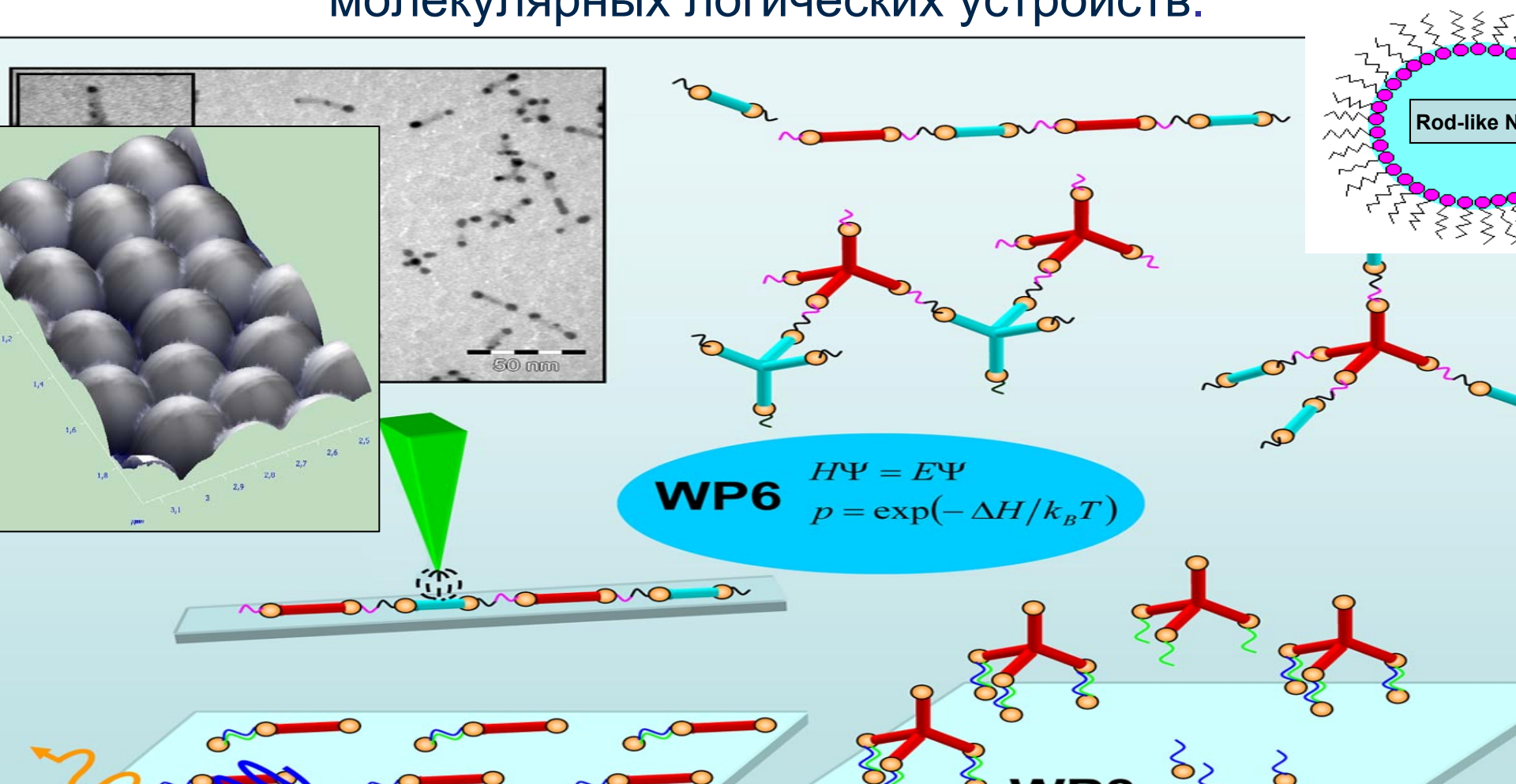
Это разработки настоящего!





МЕЗО(НАНО)МОЛЕТРОНИКА

дизайн органических, металлических, полупроводниковых, гибридных наноструктур, квантовых точек, искусственных атомов, гетерофазных наночастиц сферической и необычной формы, с помощью которых можно осуществлять сборку молекулярных логических устройств.



Квантовая точка- «искусственный атом», в котором энергия электронных переходов определяется его геометрическим размером

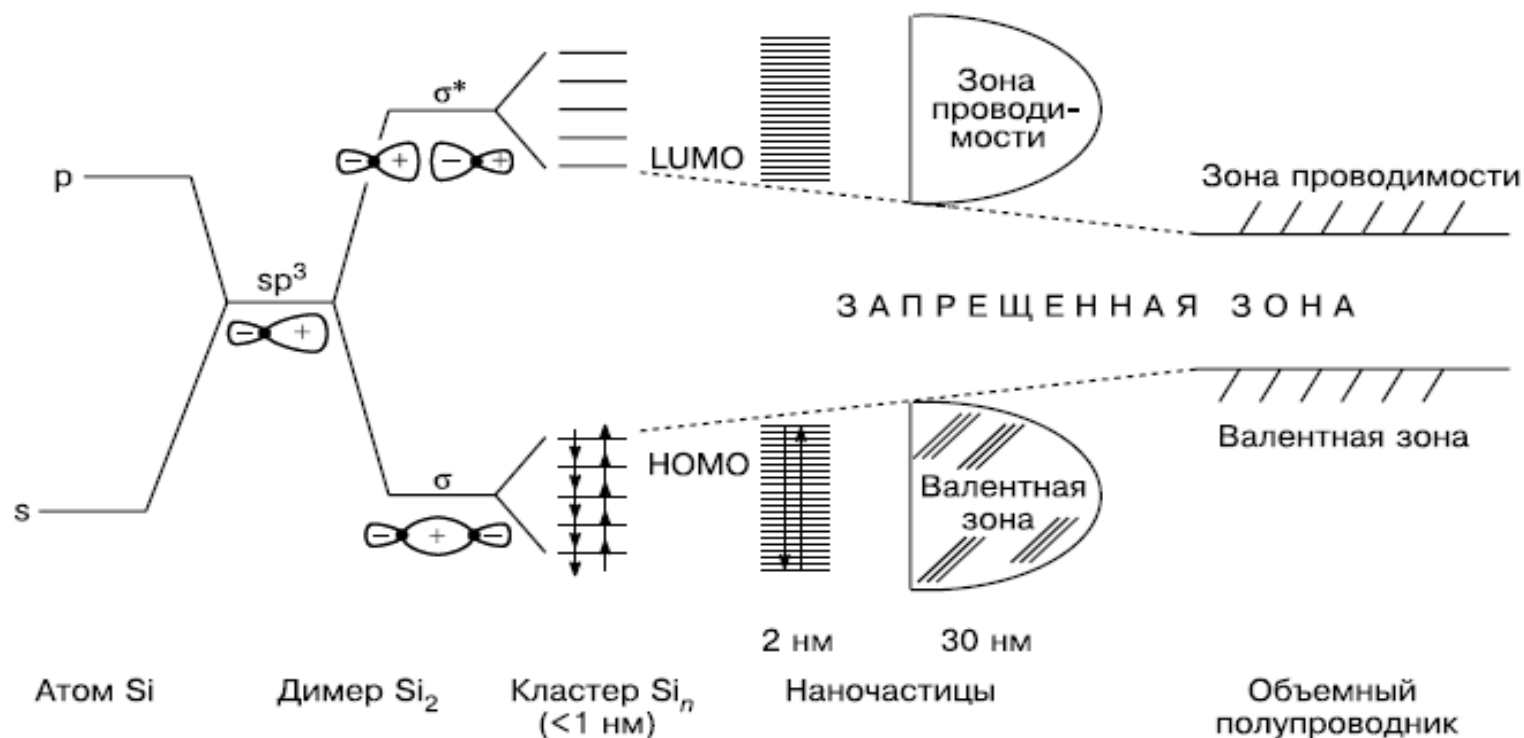
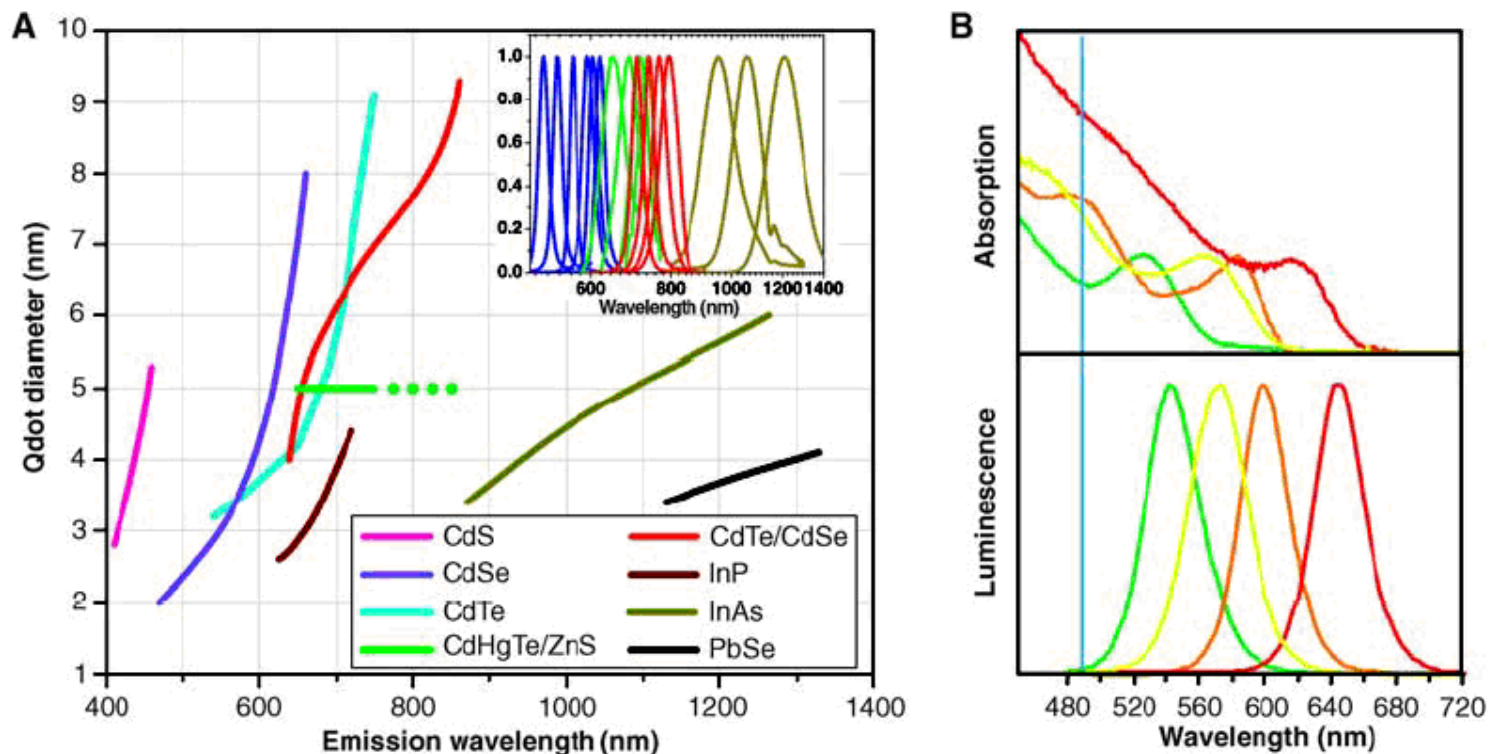


Рис. 1. Схематическое изображение изменения энергетических уровней при переходе от атома Si к кластерам Si_n , наночастицам с последовательным увеличением размера от 2 до 30 нм и объемному полупроводнику^{12,13}.

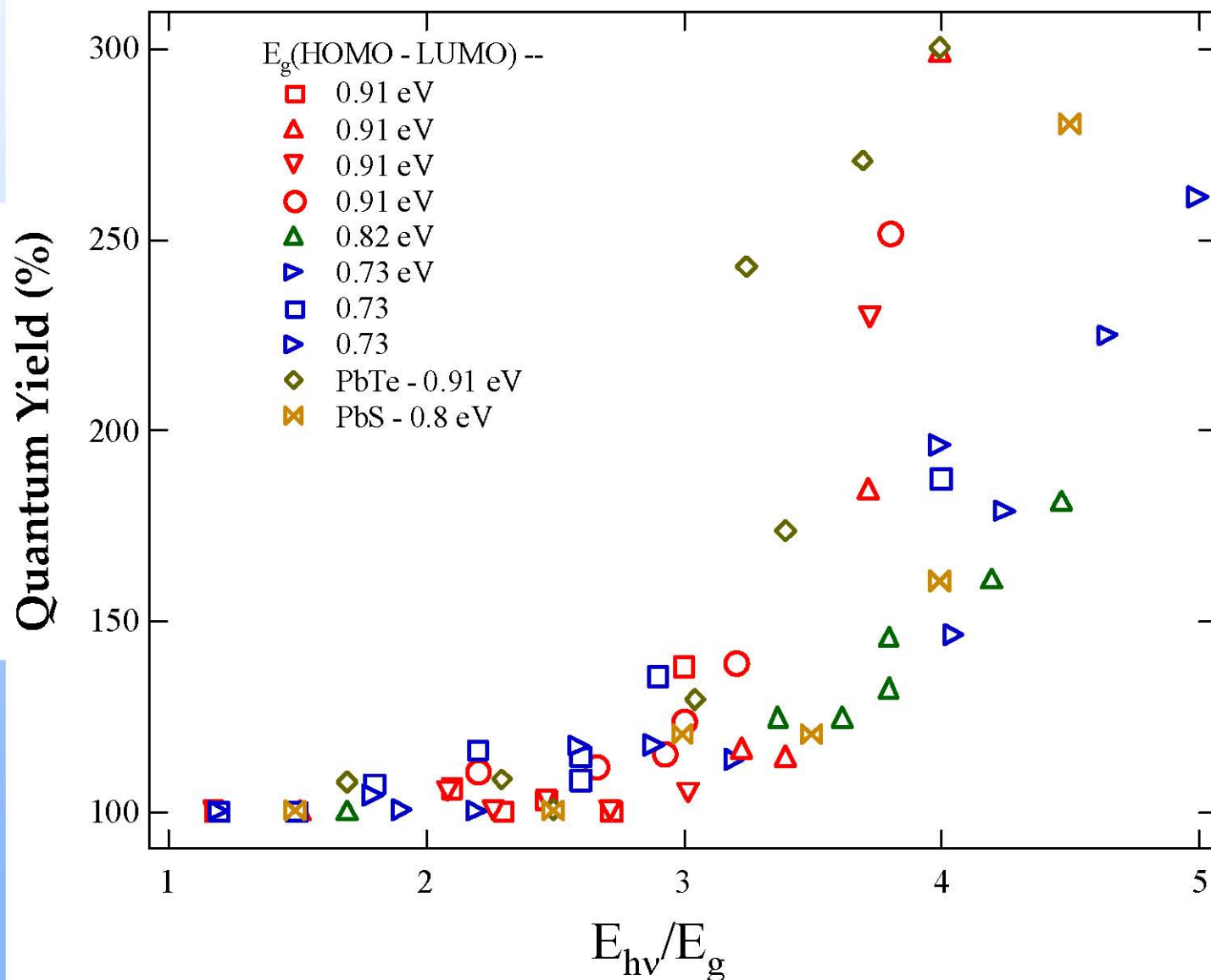
Совокупность факторов, позволяющих управлять спектрально-люминесцентными свойствами КТ



Слева: Взаимосвязь максимумов излучения и размеров КТ различного состава: (II-VI: CdS, CdSe, CdTe; III-V: InP, InAs; IV-VI: PbSe). Кривые представляют собой экспериментальные зависимости положения пика длины волны излучения от диаметра КТ. Диапазон длин волн излучения 400-1350 нм при изменении размера КТ от 2 до 9,5 нм.

X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss // Science, 2005. V.307. P.538-544

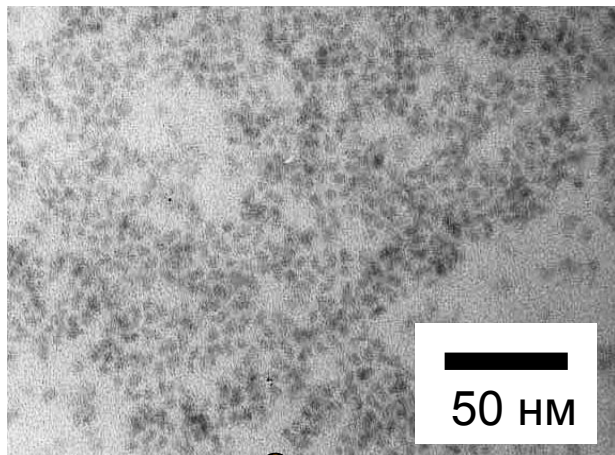
QY > 200% means 3 e-/photon are created; QY = 300% means all dots have 3 e- !!



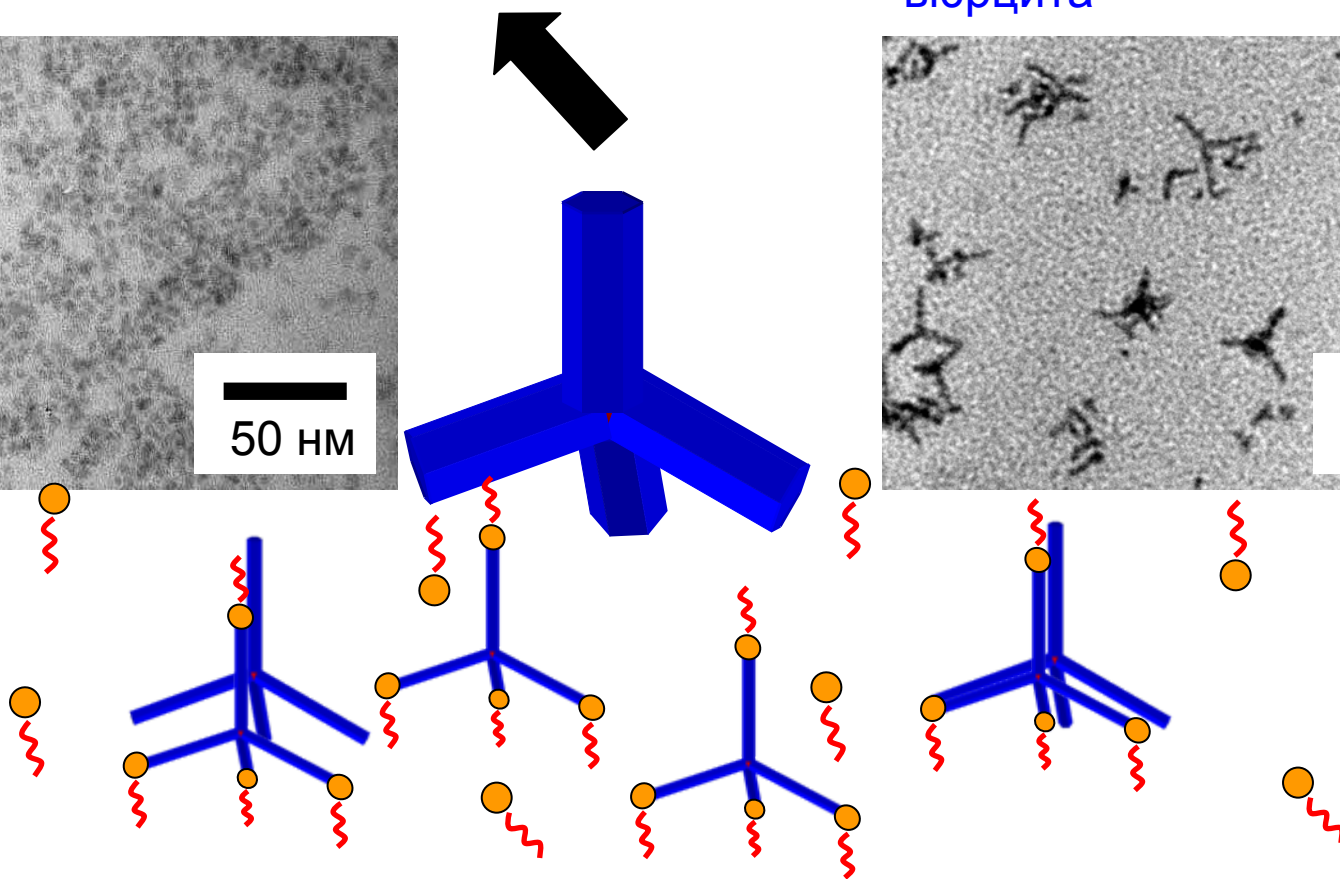
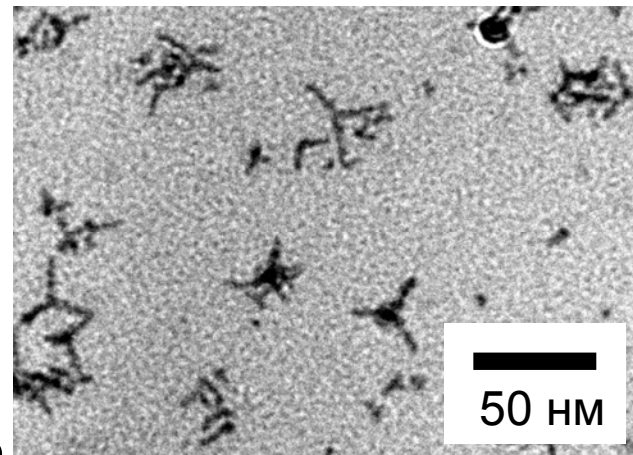


Тетраподы

CdSe со структурой
цинковой обманки

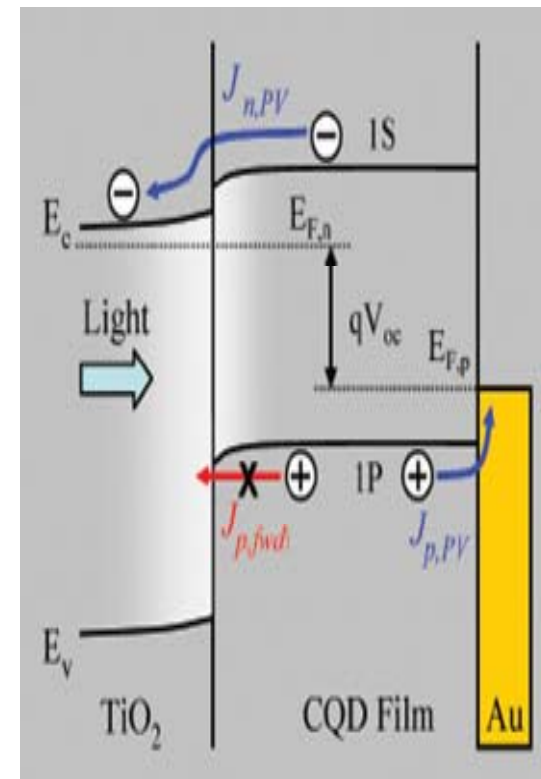
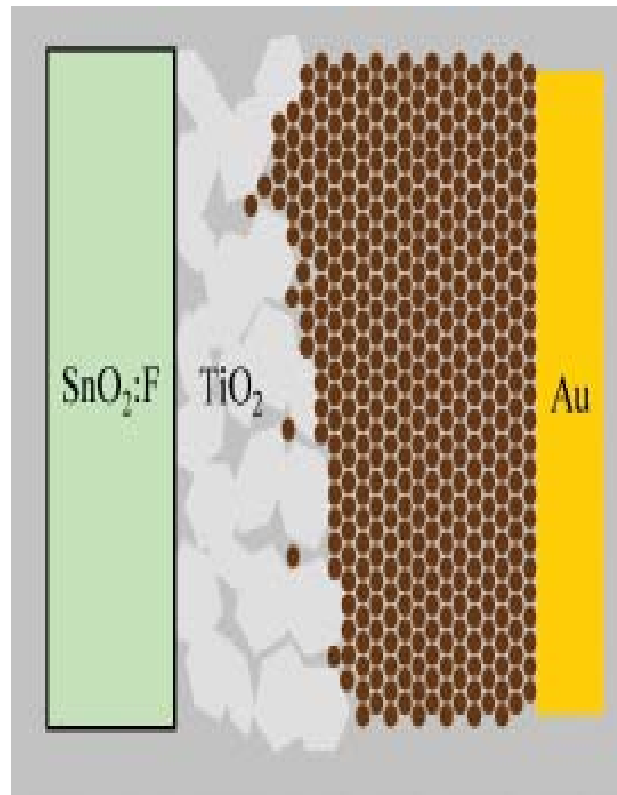
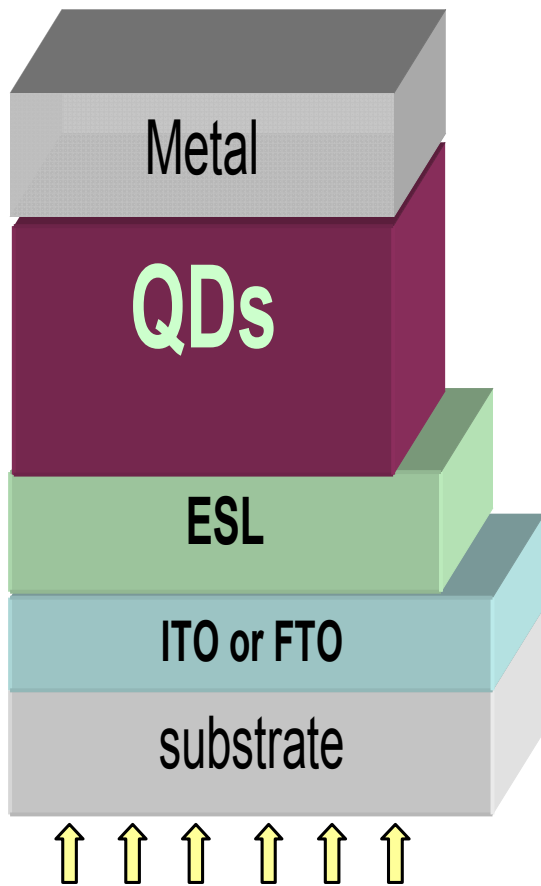


CdSe со структурой
вюрцита



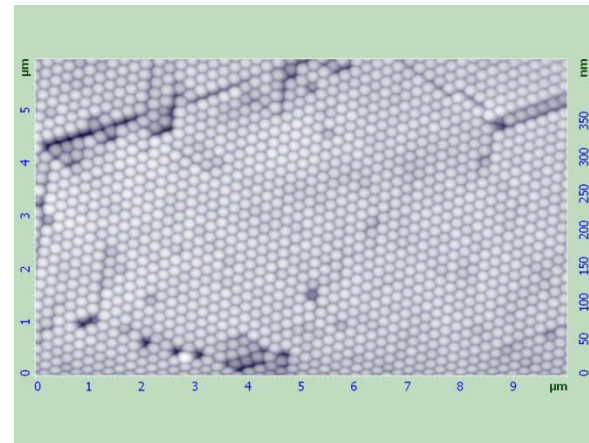
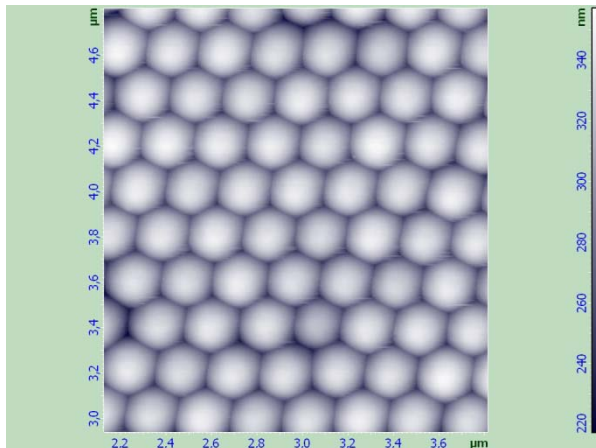
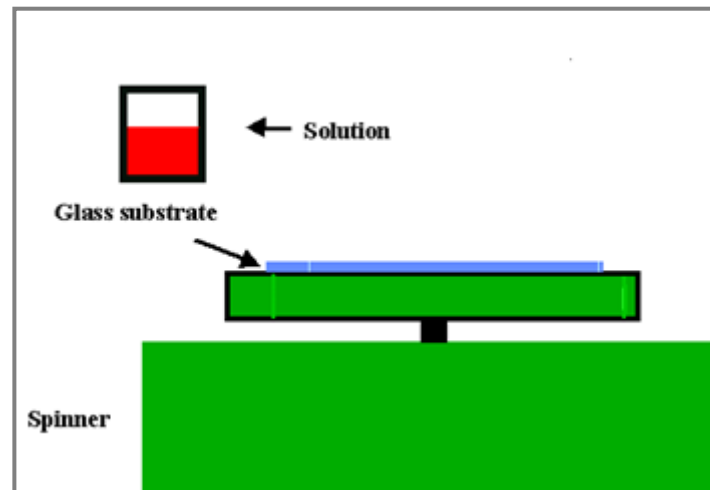
Николенко Д.Ю., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б., Модифицированный метод синтеза нанотетраподов CdSe путем эпитаксиального роста на зародышах // Химия высоких энергий. 2010. Т.44. №4. С.360

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ



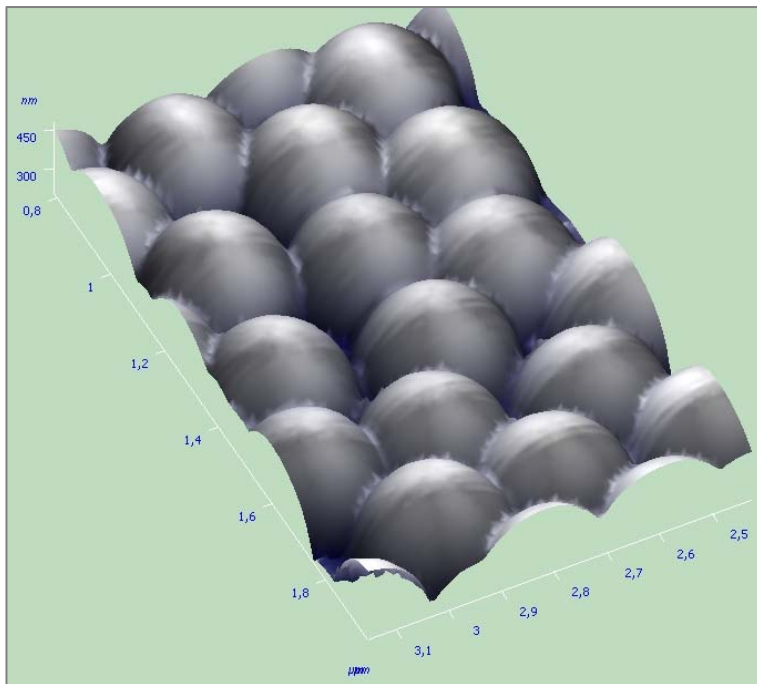
Самосборка наночастиц в регулярные суперрешетки

Пленки из латексных частиц ПС, полученные методом «spin-coating» на стеклянной подложке

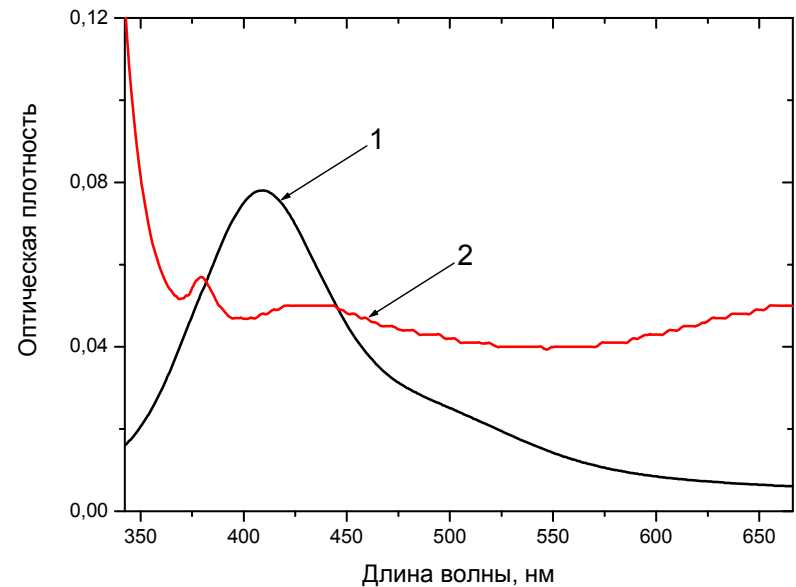


$$D_{\text{ЛЧ}} = 250 \text{ нм}$$

Темплатная самоорганизация наночастиц серебра на поверхности упорядоченных латексных частиц



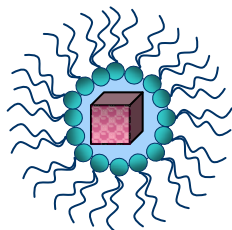
АСМ-микрофотография упорядоченного слоя латексных частиц, поровое пространство которого заполнено НЧ серебра.



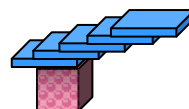
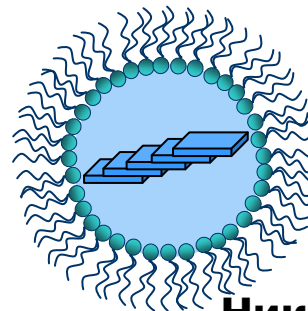
Спектры поглощения НЧ серебра $d_{\text{ср}}=20$ нм:
1. – в воде;
2. – в сухом слое на поверхности упорядоченных латексных частиц.

Самосборка гибридной наноструктуры в обратных микроэмульсиях

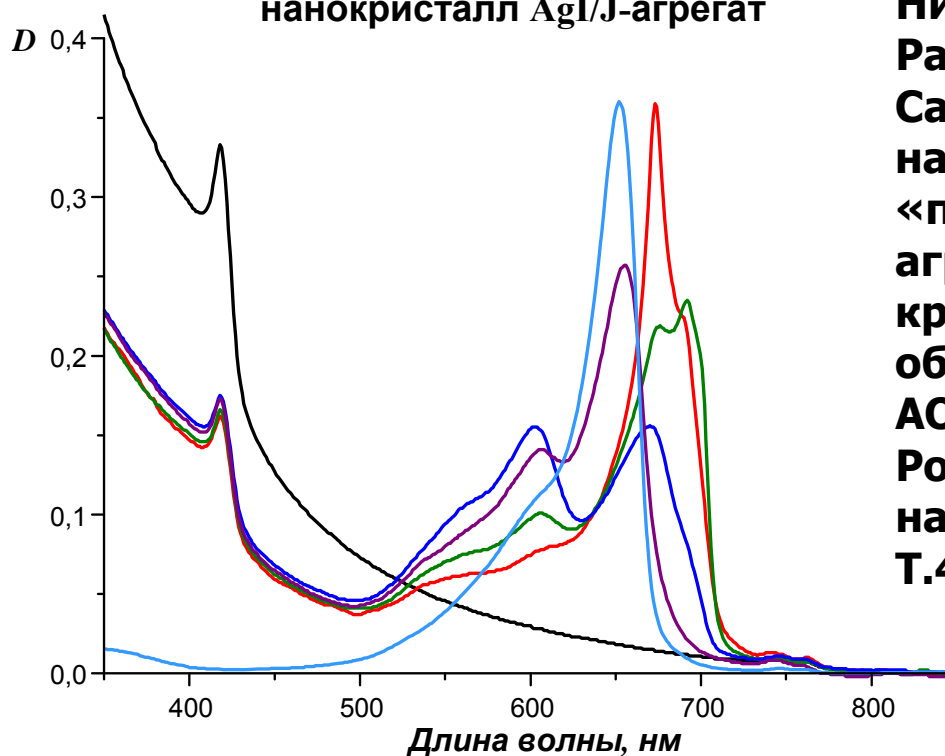
нанокристалл
 $W=6$



J-агрегат
 $W=26$

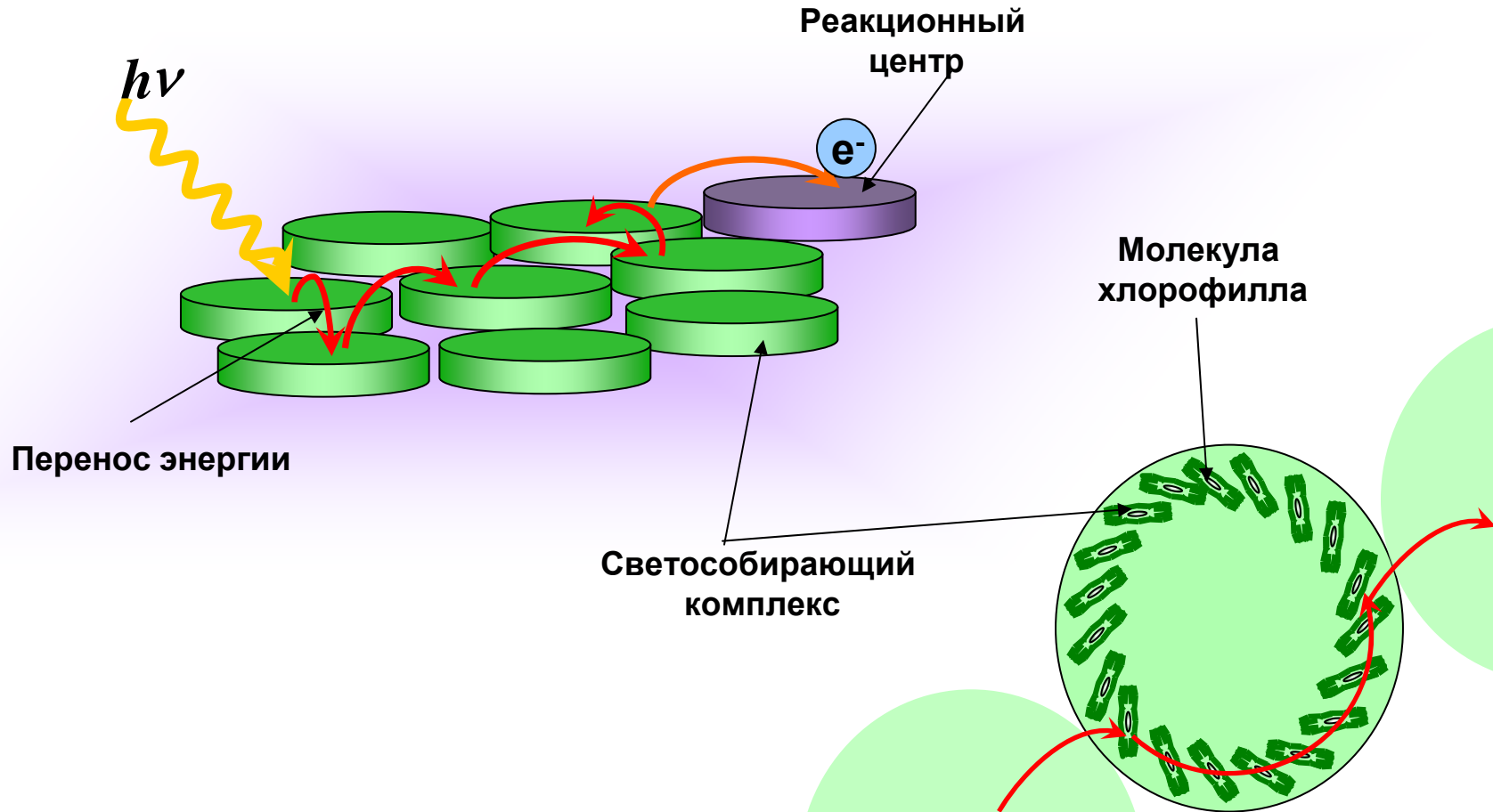


Гибридная наноструктура
нанокристалл AgI/J-агрегат



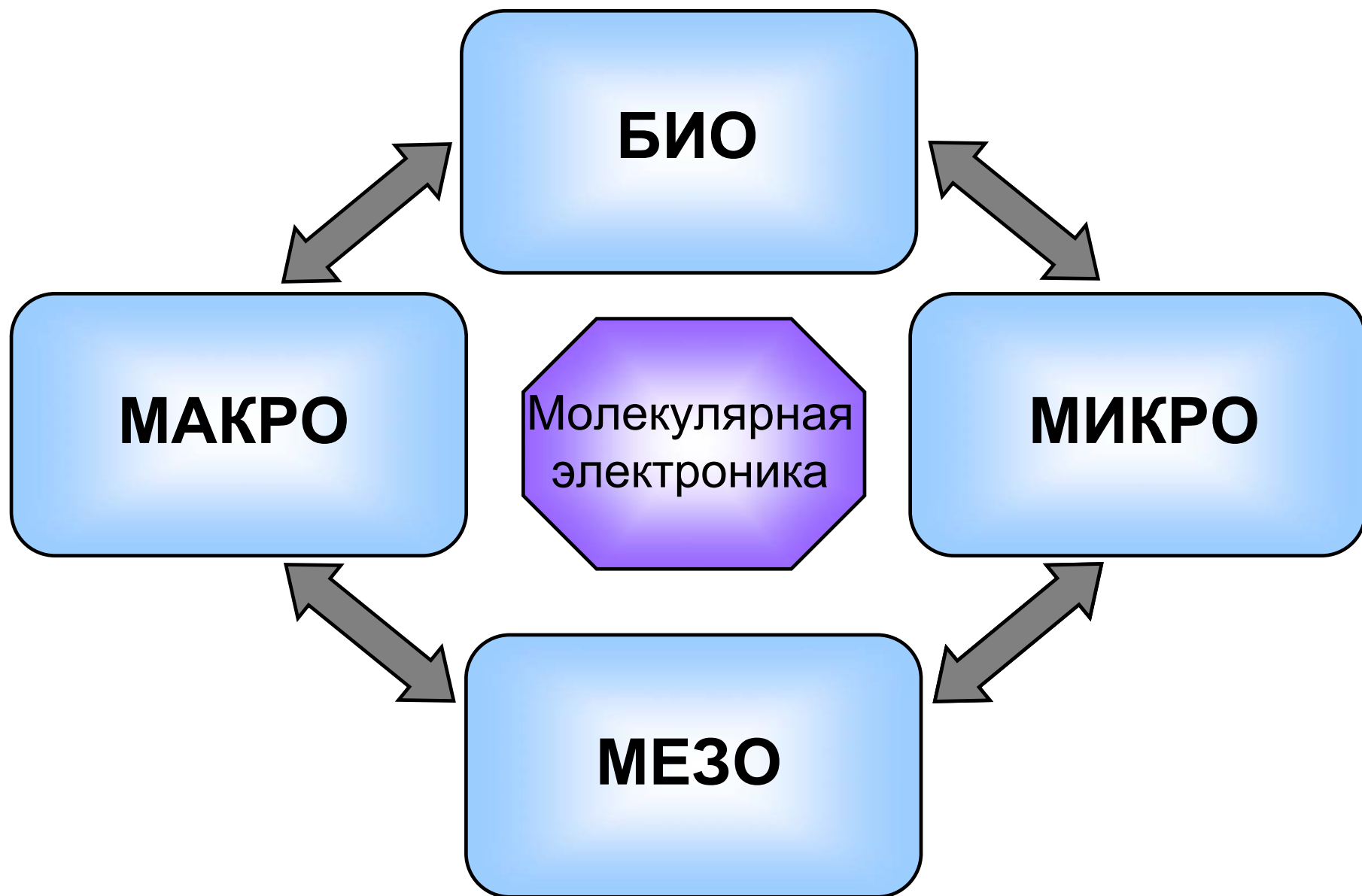
**Николенко Л.М.,
Бричкин С.Б.,
Николаева Т.М.,
Разумов В.Ф.
Самосборка гибридных
наноструктур
«полупроводник/J-
агрегат органического
красителя» в
обратных мицелл
АОТ/вода/гексан. //
Российские
нанотехнологии, 2009,
Т.4., №1-2, С. 24-32**

Природные светособирающие антенны



Молекулы хлорофилла в светособирающем комплексе упакованы в упорядоченные структуры, что обеспечивает быстрый перенос энергии возбуждения к реакционному центру

Молекулярная электроника

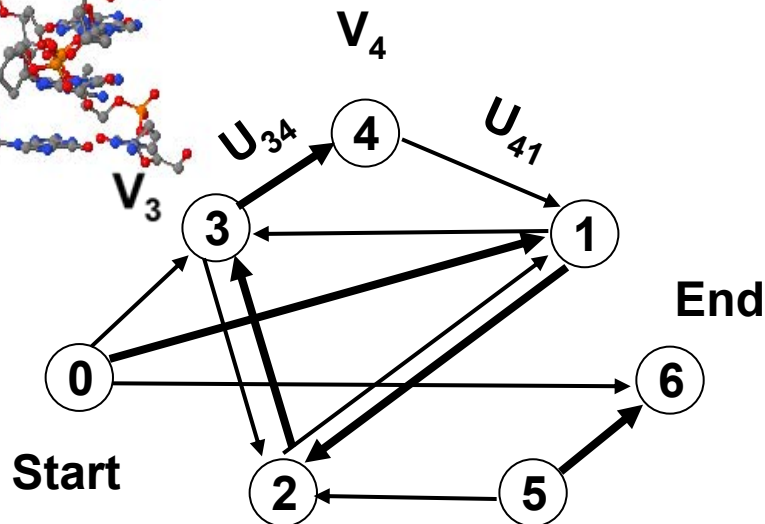
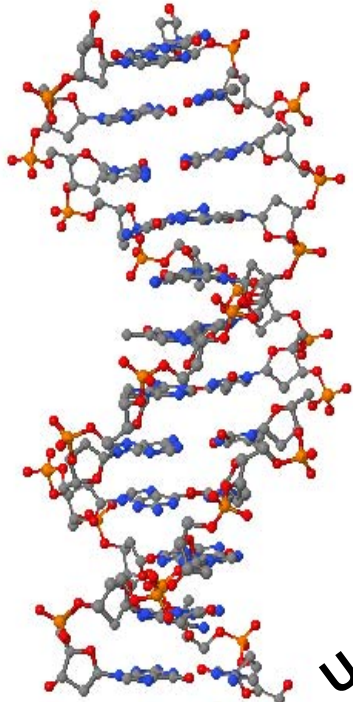


BioMolecular Electronics

Computing with DNA
Adleman's experiment
Hamiltonian Path Problem

А (аденин), Т (тимин),
G (гуанин), С (цитозин).

Integrated
circuit



$V_3 =$

T	A	G	G	C	A	T	T	T	C
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

$V_4 =$

C	T	C	A	G	C	T	C	A	G
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

$U_{34} =$

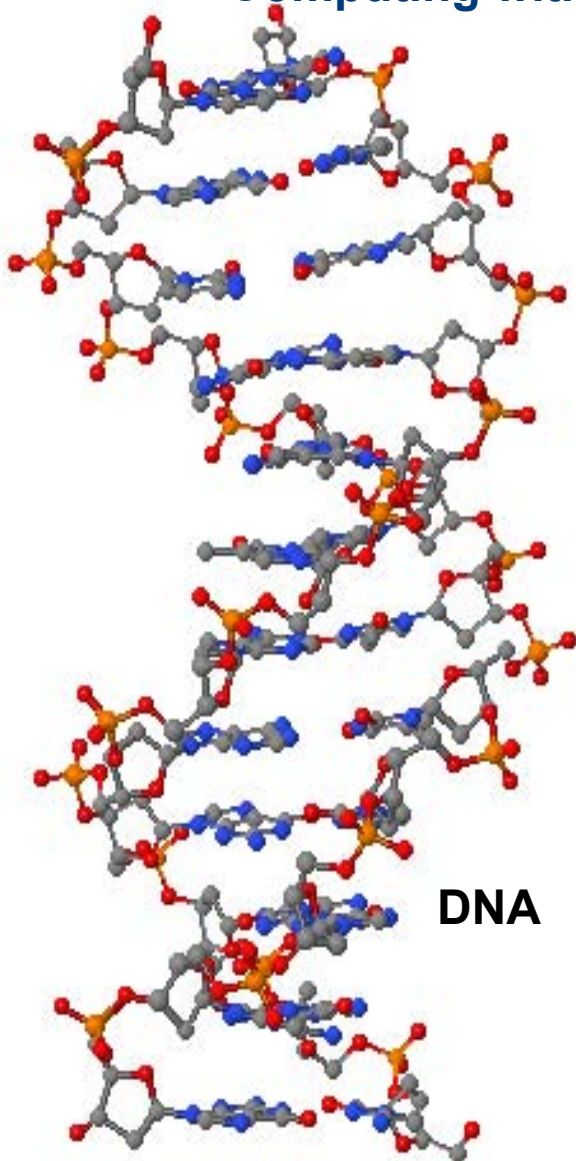
A	T	T	T	C	C	T	C	A	G
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

$U_{34} =$

T	A	A	A	G	G	A	G	T	C
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

BioMolecular Electronics

Computing with DNA, Adleman's experiment, Hamiltonian Path Problem



T	A	G	G	C	A	T	T	T	C	C	T	C	A	G
A	T	C	C	G	T	A	A	A	G	G	A	G	T	C

Given a graph with n vertices,

1. Generate a set of random paths through the graph.
2. For each path in the set:

- a. Check whether that path starts at the start vertex and ends with the end vertex. If not, remove that path from the set.

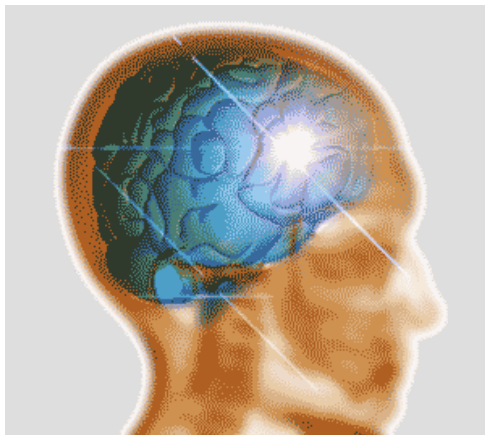
- b. Check if that path passes through exactly n vertices.

If not, remove that path from the set.

- c. For each vertex, check if that path passes through that vertex. If not, remove that path from the set.

3. If the set is not empty, then report that there is a Hamiltonian path. If the set is empty, report that there is no Hamiltonian path.

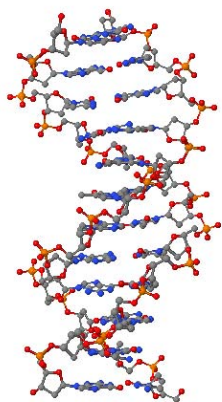
Молекулярная электроника (молетроника)



парадигма р-п перехода

Принцип функционирования мозга нельзя свести к парадигме р-п перехода

Плотность объема памяти



ДНК

10^{14} бит/см²

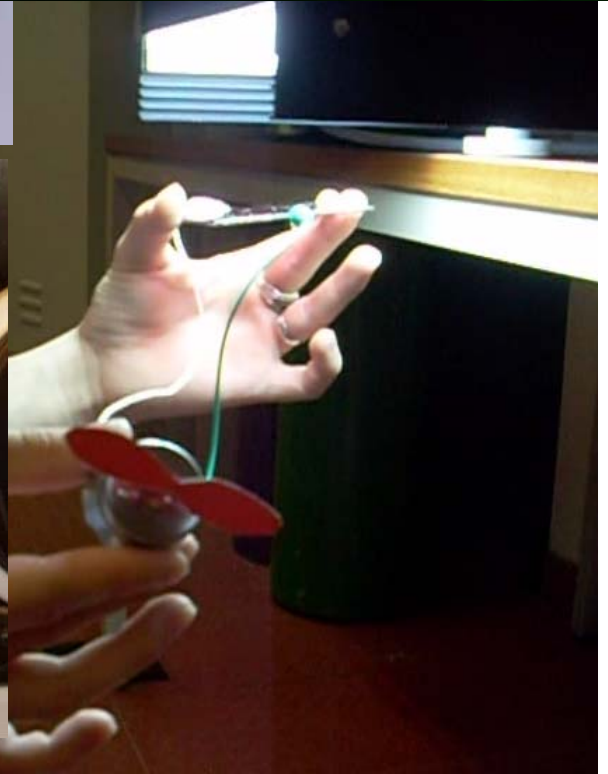
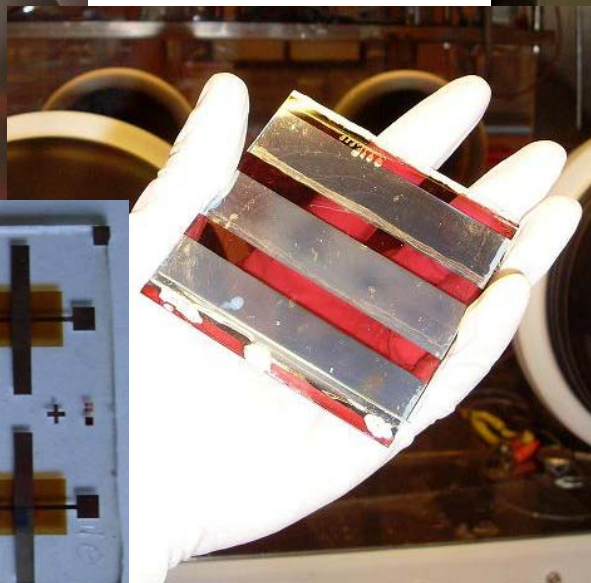
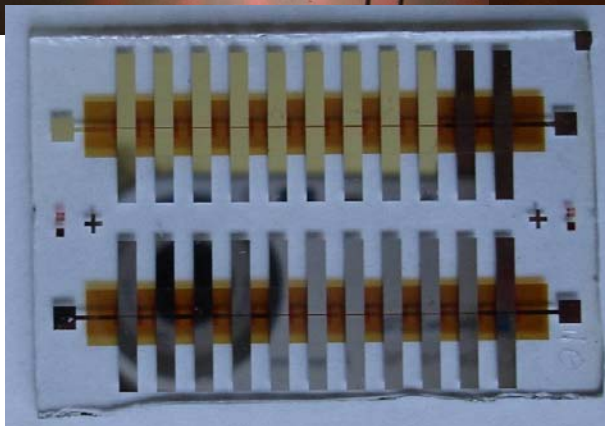
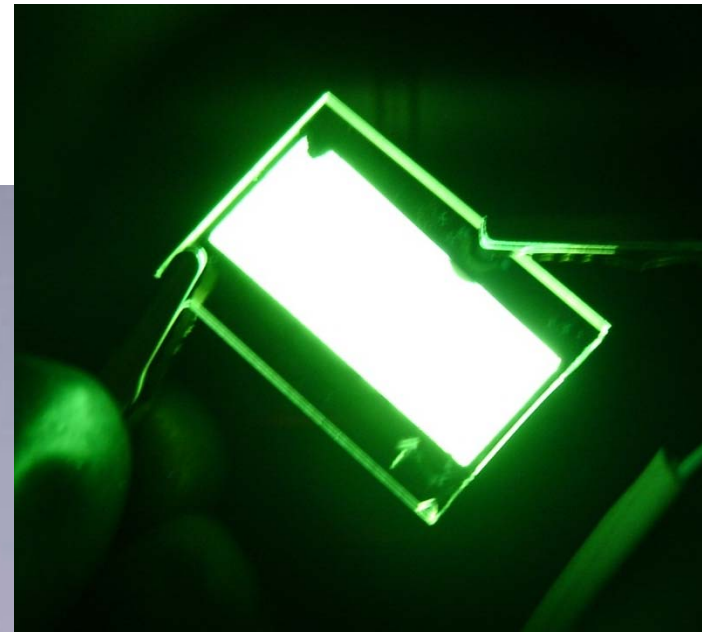
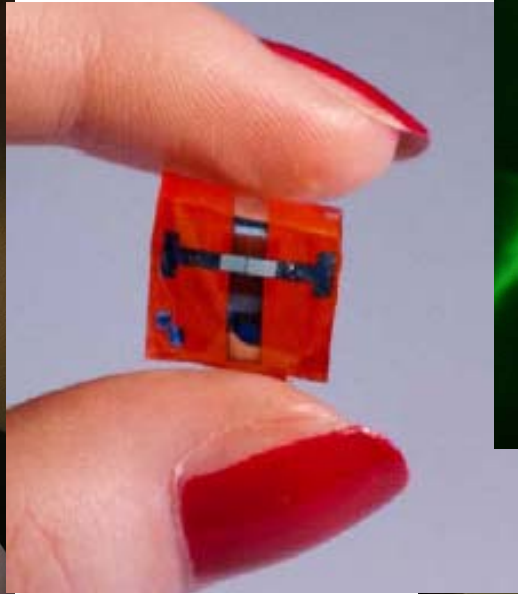


**Интегральная
схема**

$10^6 - 10^7$ бит/см²

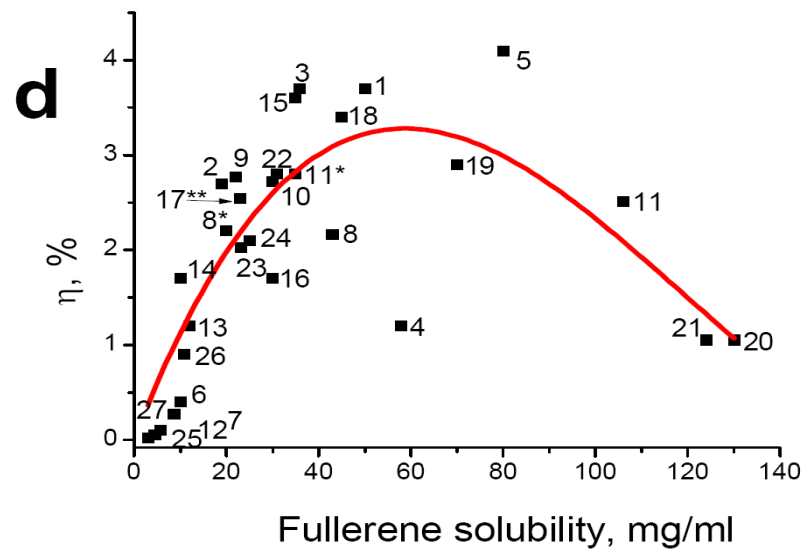
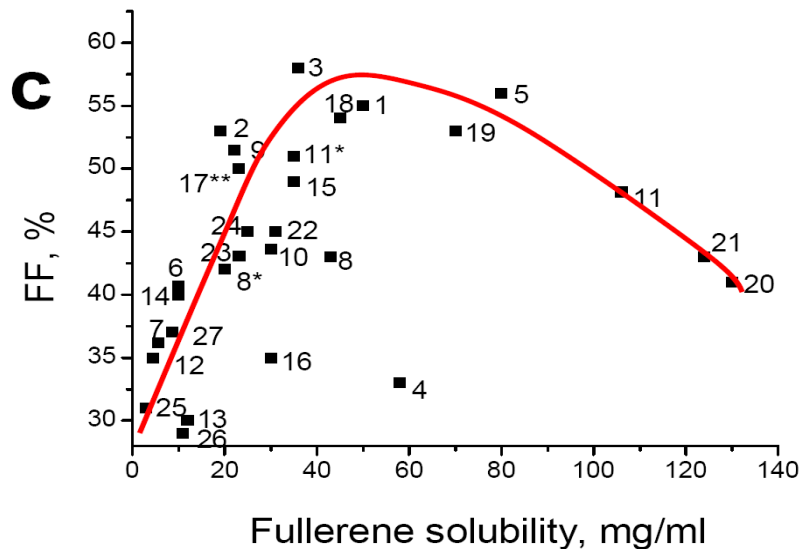
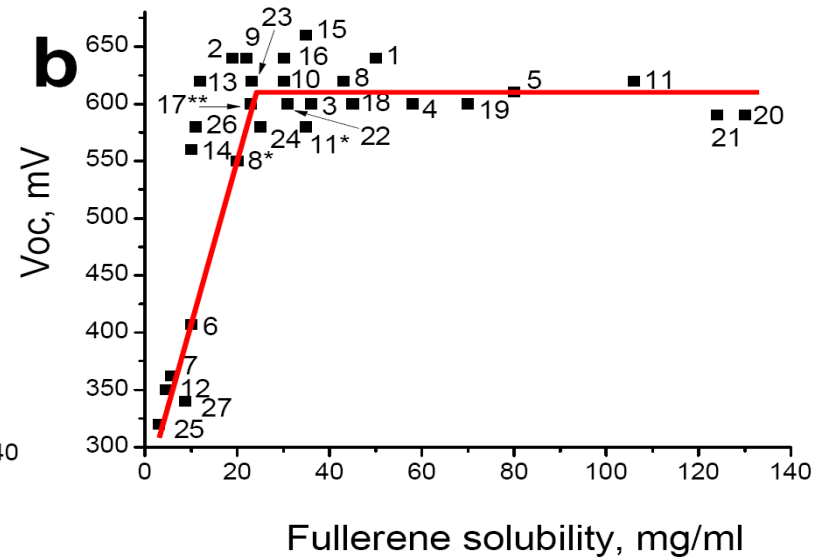
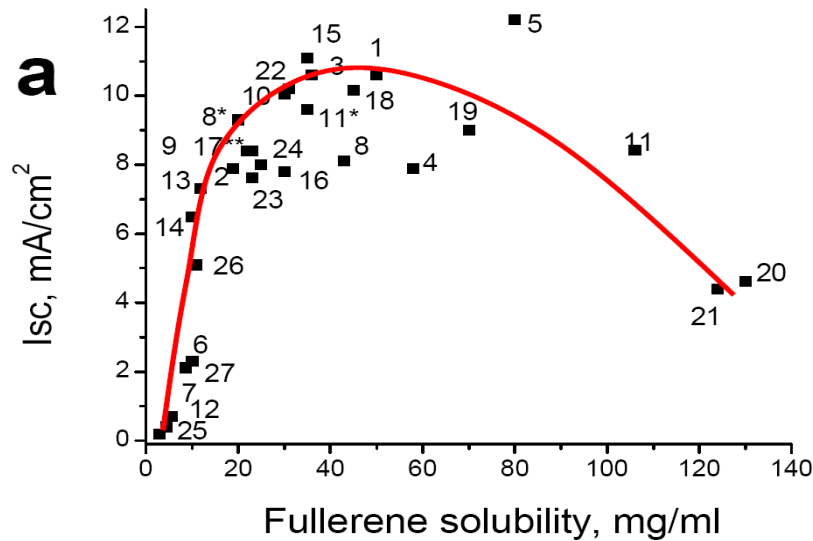


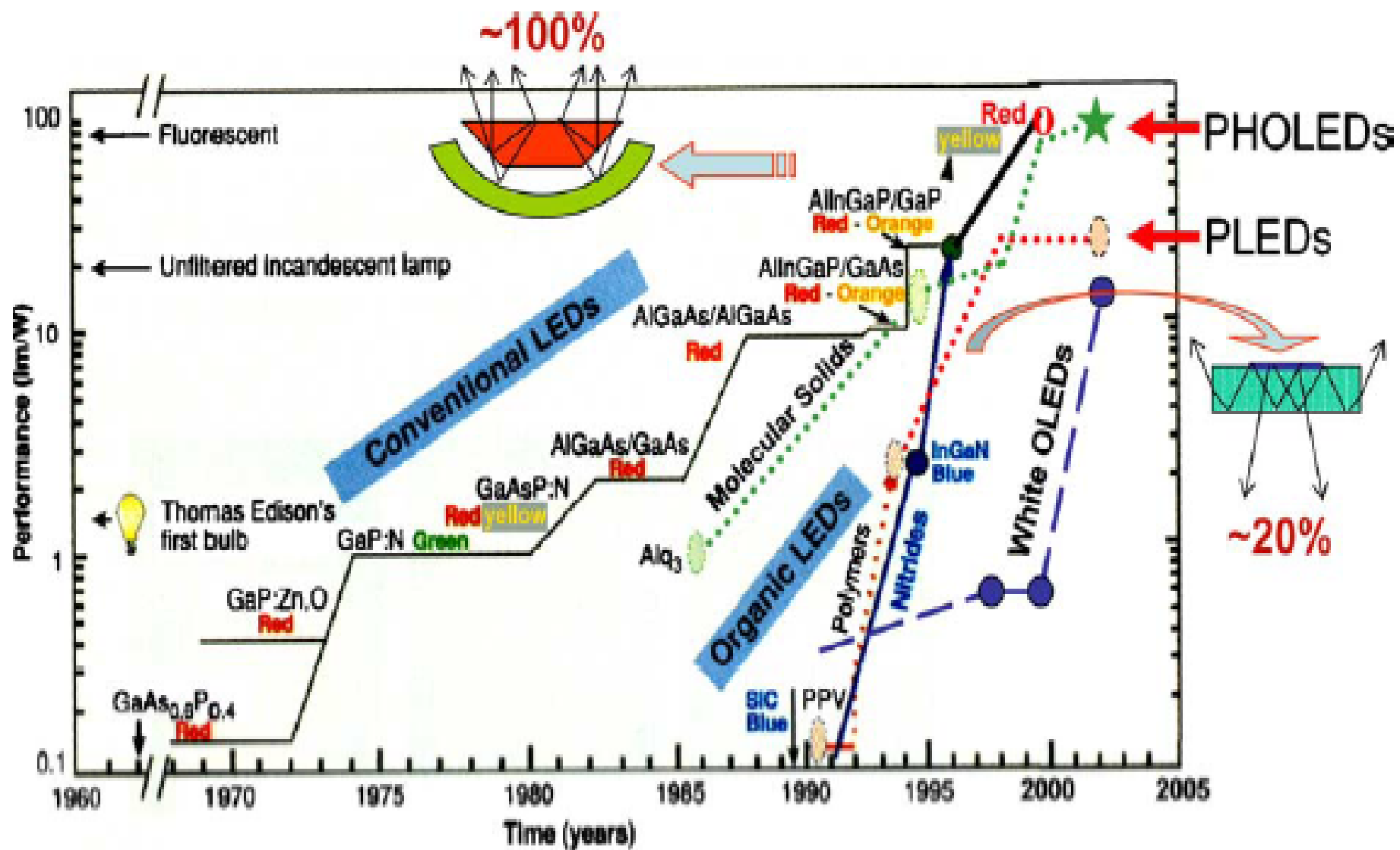
THANK YOU
FOR ATTENTION!



Спасибо за внимание!

Solar cell performance vs. solubility





Достигнутые характеристики органических фотодетекторов (измерения при нулевых приложенных потенциалах)

- **Спектральный диапазон: 350-1000 нм**
- **Квантовая эффективность: 70%**
- **Время отклика: 15 наносекунд (!!!)**
- **Время релаксации: 300 наносекунд (!)**
- **Максимальная рабочая частота : 350 МГц**
- **Характеристики фотодетекторных устройств остаются неизменными после 2-х лет эксплуатации**
- **Себестоимость изготовления органических фотодетекторов на порядок меньше, чем для неорганических аналогов**
- **Разработаны детекторы, работающие за пределами видимого диапазона (для систем охраны и наблюдения)**