

Федеральное агентство по образованию

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Приоритетный национальный проект “Образование”
Инновационная образовательная программа Санкт-Петербургского
государственного политехнического университета

И.Б. ЗАХАРОВА Т.Л. МАКАРОВА

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 140400 «Техническая физика»*

Санкт-Петербург

Издательство Политехнического университета

2008

УДК 621.389:547.022.1
ББК 32.973
3 — 382

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор Санкт-петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» *В. А. Мошников*
доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета *В. И. Ильин*

Захарова И.Б., Макарова Т.Л. **Молекулярная электроника и углеродные наноструктуры:** Учеб. пособие. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 122 с.

В пособии обобщены результаты ведущихся в мире интенсивных исследований в области молекулярной электроники, рассмотрены основные физические свойства и электронное строение молекулярных материалов и углеродных наноструктур, основные принципы создания приборов молекулярной электроники.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям и специальностям в области техники и технологии при изучении дисциплин «Микроэлектроника», «Микро- и оптоэлектроника», «Наноэлектроника», «Физика полимеров и неупорядоченных диэлектриков», «Физика структур пониженной размерности», «Физика сенсорных материалов и устройств» и может быть также использовано аспирантами, инженерами и научными работниками, специализирующимися в области микро- и наноэлектроники, материаловедения.

Работа выполнена в рамках реализации Инновационной образовательной программы Санкт-Петербургского государственного политехнического университета «Развитие политехнической системы подготовки кадров инновационной среды науки и высокотехнологичных производств Северо-Западного региона России».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Захарова И.Б., Макарова Т.Л., 2008

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений.....	4
Введение.....	5
1. Перспективы полупроводниковой и молекулярной электроники.....	7
1.1. Эволюция полупроводниковой электроники.....	7
1.2. Одноэлектронные устройства.....	9
2. Молекулярные материалы.....	16
2.1. Основные представления о молекулярных материалах.....	16
2.2. Молекулярные проводники.....	17
2.3. Комплексы с переносом заряда	23
3. Молекулярные материалы и структуры для оптоэлектроники.....	28
3.1. Органические фотоприемники.....	28
3.2. Органические светоизлучающие структуры.....	40
4. Молекулярные устройства.....	50
4.1. Молекулярные выпрямители и логические элементы.....	51
4.2. Молекулярные переключатели.....	57
4.3. Оптические молекулярные запоминающие устройства.....	64
5. Фуллерены.....	73
5.1. Структура и свойства фуллеренов.....	73
5.2. Применение фуллеренов в молекулярной электронике.....	79
6. Углеродные нанотрубки.....	82
6.1. Основные представления о нанотрубках.....	82
6.2. Электронная структура, энергетический спектр и проводимость нанотрубок.....	85
6.3. Методы получения и разделения нанотрубок.....	91
6.4. Применение углеродных наноструктур в молекулярной электронике.....	92
6.5. Нанoeлектромеханические устройства на основе углеродных нанотрубок	105
6.6. Проблемы, которые требуют решения.....	109
6.7. Графеновая электроника.....	116
Библиографический список	122

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- Alq₃ — трис(8-гидроксихинолят) алюминия
- AFM — атомный силовой микроскоп
- DRAM — динамические запоминающие устройства
- HOMO — высшая заполненная молекулярная орбиталь
- ITO — оксид индия – олова
- FMD-ROM — флуоресцентная многослойная память
- LUMO — низшая незаполненная молекулярная орбиталь
- LCD — жидкокристаллический дисплей
- NRAM — энергонезависимое оперативное запоминающее устройство
- OLED — органические светоизлучающие диоды
- OMLED — органический молекулярный светоизлучающий диод
- PA — полиацетелен
- PANI — полианилин
- PECVD — радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы
- PLED — полимерный светоизлучающий диод
- PPV — полифениленвинилен
- Ppy — полипиррол
- PTh — политиофен
- SED — одноэлектронные приборы
- SET — одноэлектронный транзистор
- SLM — пространственный световой модулятор
- STM — сканирующий туннельный микроскоп
- TTF — тетратиофульвален
- TCNQ — тетрацианхинодиметан
- ИС – интегральная схема
- ИК - инфракрасный
- УНТ- углеродная нанотрубка
- УФ - ультрафиолетовый

ВВЕДЕНИЕ

Принято давать определение молекулярной электроники как раздела функциональной электроники, в котором изучаются свойства молекулярных материалов и электронных приборов на их основе. Однако наблюдаемый за последнее десятилетие резкий рост числа научных публикаций в этой области, появление десятков новых научных журналов, приборная реализация и начало промышленного освоения молекулярных устройств, развитие нанотехнологий на молекулярном уровне позволяют выделить молекулярную электронику в отдельную отрасль электроники, развитие которой во многом определит технический и научный потенциал страны в XXI веке. Принципиальная возможность использования отдельных молекул как активных элементов микроэлектроники была высказана Фейнманом еще в 1957 г. Позднее он показал, что квантомеханические законы не являются препятствием в создании электронных устройств атомарного размера, пока плотность записи информации не превышает 1 бит/атом. Однако, только с появлением работ Картера и Авирама стали говорить о молекулярной электронике как о новой междисциплинарной области, включающей физику, химию, микроэлектронику и компьютерную науку, ставившую своей целью перевод микроэлектроники на новую элементную базу — молекулярные электронные устройства.

Стремительный рост работ в области молекулярной электроники, новые научные открытия привели к Нобелевским премиям ряд ученых. В 1990 г. Де Жен получил Нобелевскую премию за теорию жидких молекулярных кристаллов, в 1996 г. — Г. Крото, Р. Карл и Р. Смелли за открытие в 1985 г. новых молекулярных материалов — фуллеренов. И, наконец, в 2000 г. Нобелевская премия по химии присуждена физику А. Хигеру и химикам А. Макдиармиду и Х. Ширакава «за открытие и развитие электропроводящих полимеров».

Каждый из разделов молекулярной электроники, таких как органическая фотоэлектроника, молекулярная фотоника, молекулярные

запоминающие устройства с плотностью записи информации до 10^{13} бит/см², молекулярные микромашин (двигатели), углеродные наноструктуры, требуют по своей значимости и количеству новых научных результатов глубокого и подробного изучения, и, вообще говоря, написания отдельного учебного пособия. В данном пособии изложены физические основы и наиболее интересные результаты в основных разделах молекулярной электроники. Для более глубокого изучения интересующемуся читателю можно рекомендовать перечисленные в списке литературы монографии, обзоры и пособия, вышедшие в последние годы и переведенные на русский язык.

1. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

1.1. ЭВОЛЮЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

С момента создания эволюция полупроводниковой электроники основывалась на постоянной миниатюризации электронных устройств, в связи с чем повышалась степень интеграции, функциональная сложность и рабочая частота электронных устройств. На рис. 1.1 представлено, как изменялись со временем минимальный размер топологических элементов и емкость ИС на примере кремниевых динамических запоминающих устройств (DRAM).

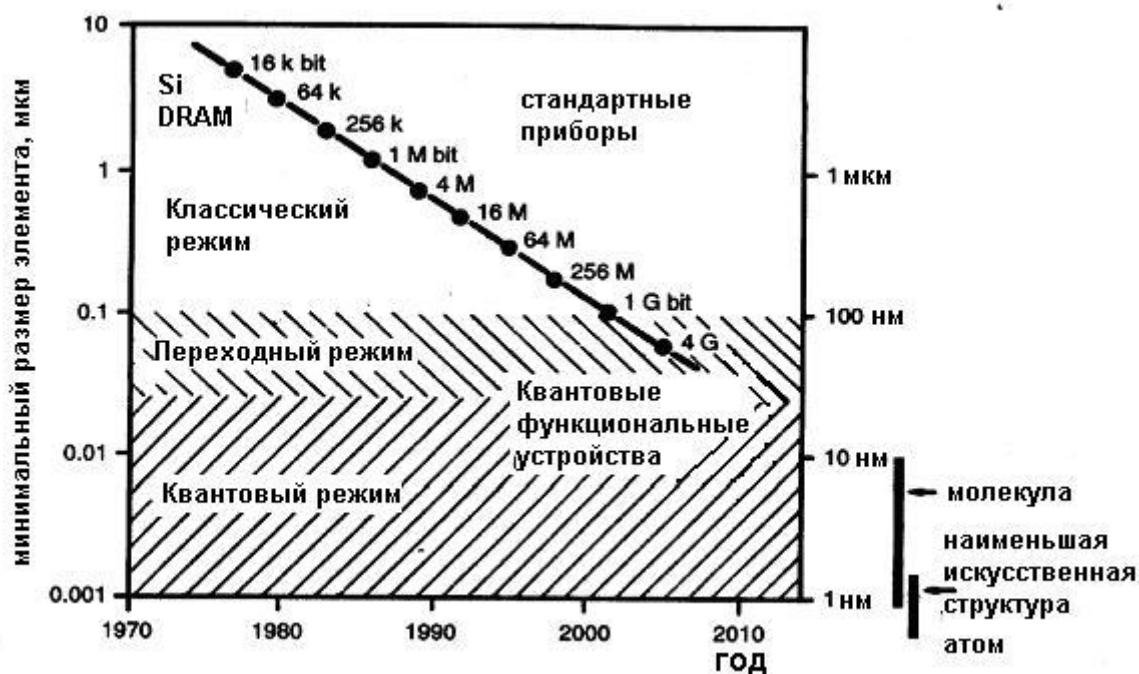


Рис. 1.1. Изменения во времени проектной нормы (минимального размера элементов ИС) и емкости DRAM на основе кремния

При этом необходимо отметить, что современные технические методы изготовления интегральных схем не вносят ограничений в размеры элементов. Горизонтальные размеры элементов определяются возможностями рентгеновской, электронной и ионно-лучевой ли-

тографии, их разрешение меньше 100 нм. Вертикальный размер структур определяется возможностями эпитаксиальных методов выращивания, и здесь также можно создать элементы с толщиной меньше 10 нм. На рис. 1.2 представлен разрез МОП транзистора с длиной канала 100 нм, изготовленного по стандартной кремниевой технологии. Сообщается о разработке кремниевых приборов с длиной канала 10 нм. Однако существуют принципиальные физические ограничения на минимальный размер активного элемента ИС, связанные со статистической флуктуацией концентрации примеси, которая должна быть много меньше, чем количество примеси под затвором полевого транзистора; с эффектами разогрева электронов при уменьшении размеров устройств и сохранении предельно возможных напряжений; туннелированием носителей сквозь тонкие диэлектрические слои; изменением характера электронного транспорта и другими причинами.

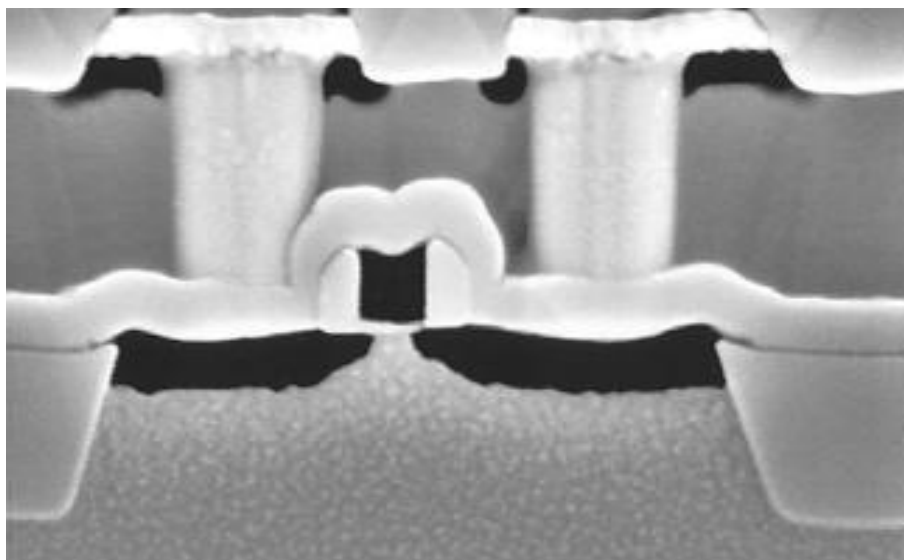


Рис. 1.2. Вертикальный разрез структуры кремниевого МОП-транзистора с длиной канала 100 нм (сканирующая электронная микроскопия)

Однако предрекаемого многими в начале 90-х гг. замедления роста кремниевой электроники не произошло, активно разрабатываются приборы на горячих носителях, квантовых точках, одноэлектронные транзисторы, туннельно-резонансные структуры. В то же

время, очевидно, что когда размеры активных элементов приближаются к размерам отдельных молекул, естественно попытаться использовать отдельные молекулы и (или) молекулярные структуры как компонент полупроводниковых устройств. При этом появляется возможность использовать в приборных структурах новые физические механизмы и явления, характерные для молекулярных масштабов — Кулоновская блокада, эффект Кондо и т. д.

1.2. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА

Одноэлектронные устройства (SED) представляют собой многообещающую перспективу развития интегральных микросхем будущего, так как они обеспечивают ультранизкую потребляемую мощность и рабочие напряжения новых электронных функциональных схем. Такие устройства имеют одну или несколько сверхмалых областей проводимости (островков), имеющих весьма низкую ёмкость (рис. 1.3). Из-за большой результирующей зарядной энергии этой области электрический заряд в ней становится квантованным, а значит, создав определённые условия, можно воспрепятствовать туннелированию электронов в область и из неё. Если частица велика, то туннельный ток идет при любом напряжении. Если частица мала, то становится важным тот факт, что ток переносится отдельными электронами. Если молекула (ёмкость которой C порядка ее радиуса r) находится в диэлектрической среде между двумя металлическими контактами, то для переноса одного электрона требуется энергия $W_e = e^2/2C$. В этом случае пороговое поле для переноса одного электрона (и появления тока) будет $V_e = e/2C$, для двух электронов $V_{2e} = e/C$, для трех электронов $V_{3e} = 3e/2C$. Вольт-амперная характеристика будет иметь следующий вид: зона молчания при $V < V_e$ и ступеньки тока при $V \sim V_e$, при $V \sim V_{2e}$ и т. д. (рис. 1.3, в). Такие эффекты будут наблюдаться при достаточно низких температурах $T_c \ll W_e$, т. е. для наблюдения кулоновской блокады при комнатной температуре необходимо, чтобы размеры частиц были порядка 1 нм. Эффект, носящий название Куло-

новской блокады, может быть использован для управления потоком электронов.

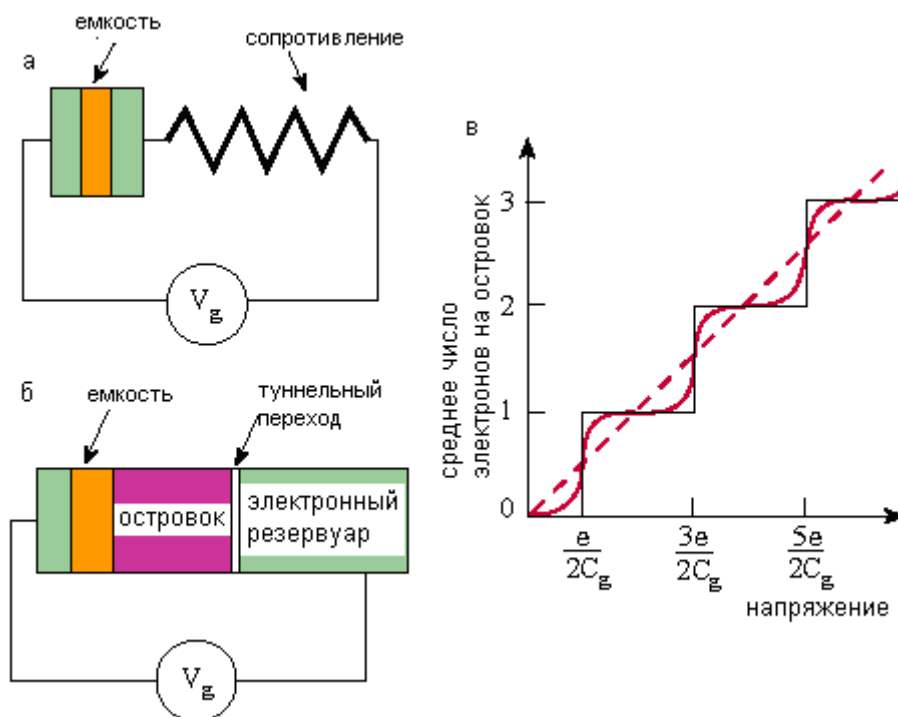


Рис. 1.3 Эквивалентные схемы для классического конденсатора (а) и конденсатора сверхмалой емкости с туннельным переходом (б); (в) зависимость заряда на конденсаторе от напряжения в классическом случае (пунктирная прямая) и в случае реализации эффекта Кулоновской блокады (ступенчатая кривая)

Фундаментальным SED устройством является одноэлектронный транзистор (SET). Он содержит только одну область проводимости, соединённую с истоковым и стоковым электродами туннельными барьерами и имеющую ёмкостную связь с электродом затвора (рис. 1.4). Периодически изменяя напряжение на затворе такого транзистора, за счёт повторяющегося эффекта кулоновской блокады возможно осуществить модуляцию тока, протекающего через область исток-сток.

Более того, в одноэлектронных устройствах, имеющих несколько областей с взаимной ёмкостной связью, становится возможным перемещение через эти области отдельно взятых электронов.

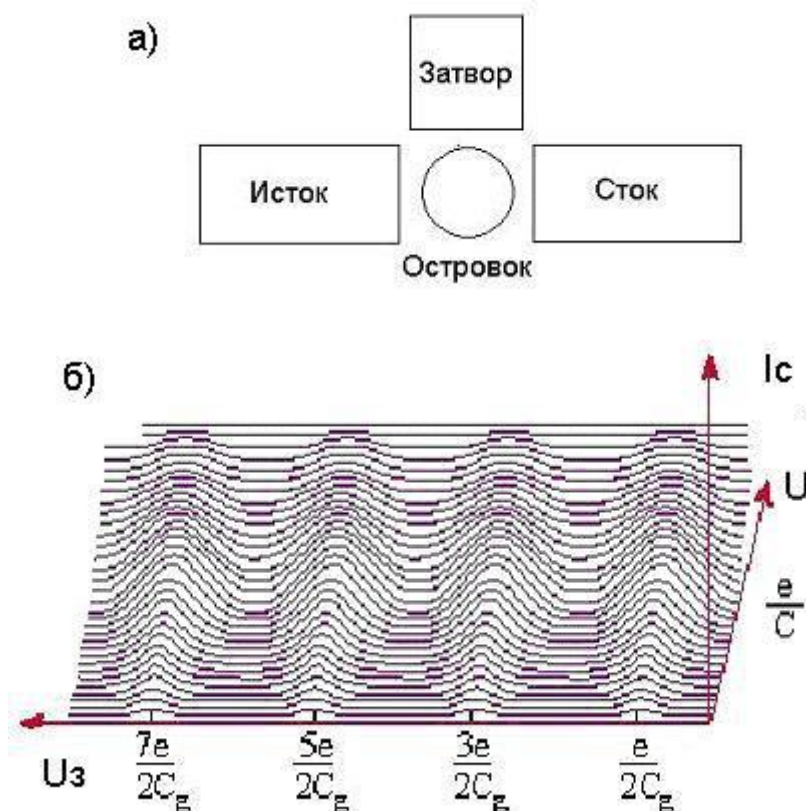


Рис. 1.4. Принципиальная структура (а) и ВАХ одноэлектронного транзистора (SET) (б)

Молекулярный одноэлектронный транзистор выполнен в виде системы из двух туннельных переходов между центральным элементом (нанокластером) и двумя электродами. На нанокластере электроны локализуются и существуют конечное время, достаточное для того, чтобы можно было контролировать их перенос по такой системе третьим электродом. Нанокластер — это искусственная молекула, которая настолько мала, что попавший на нее электрон оказывается заперт электрическим полем, энергия которого превышает энергию тепловых движений электрона ($E_c = e^2/C > kT$), а вероятность туннелирования зависит от величины внешнего поля (рис. 1.5).

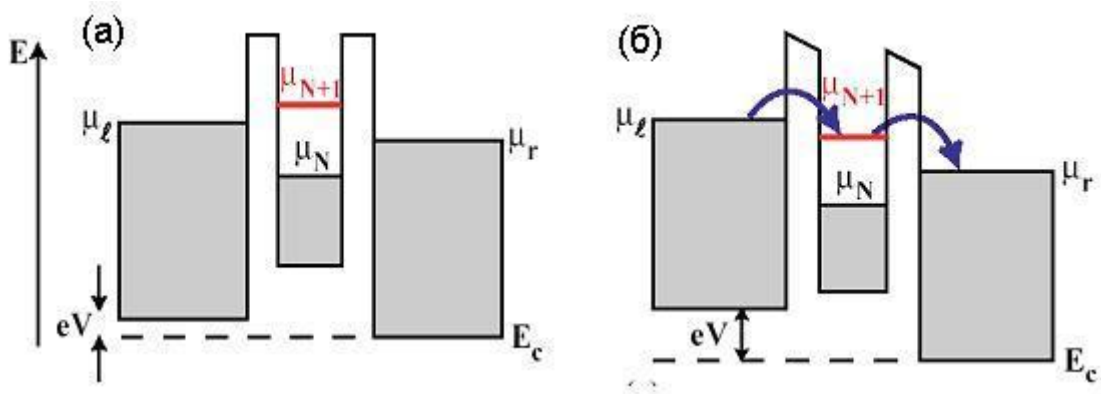
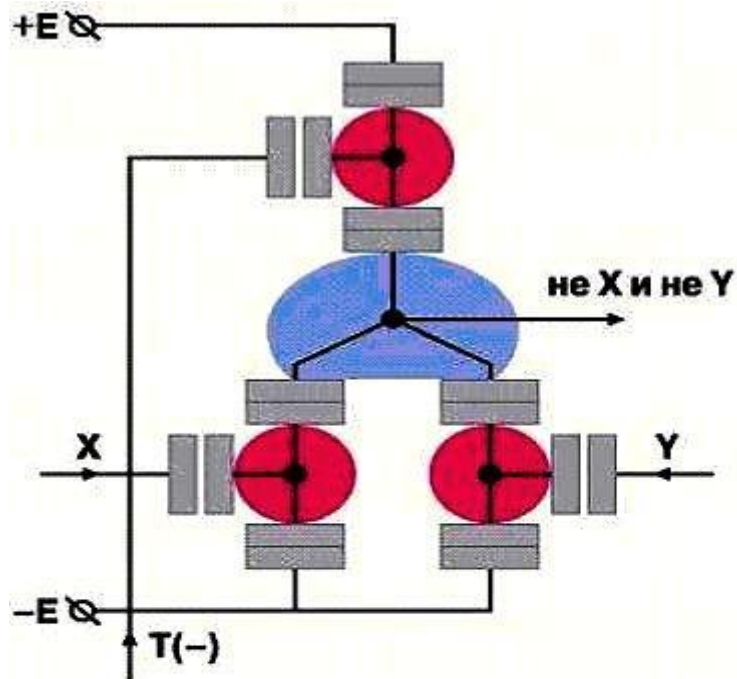


Рис. 1.5. Зонная диаграмма одноэлектронного транзистора (а) и ее изменения при подаче напряжения смещения (б)



- кластер
- проводник, например, кусок металла
- туннельный переход между кластером и проводящими электродами
- контакт между кластером и управляющим электродом

Рис. 1.6. Гипотетическая схема логического элемента «И-НЕ», собранного на основе кластерных транзисторов

При подаче напряжения на затвор незаполненные разрешенные энергетические уровни $N + 1$ электрона на изолированном островке смещаются и становится возможным туннельный механизм токопротекания. Таким образом, на основе SED возможна реализация принципиально новых логических схем, рассчитанных на управление отдельно взятыми электронами, например, предложенной Вышенским, К. К. Лихаревым, С. В. Полонским (рис. 1.6).

Для реализации SED можно использовать, например, металлы, полупроводники семейства A^3B^5 и кремний, однако при этом необходимо создавать чрезвычайно маленькие области проводимости с ёмкостью порядка аттофарад (10^{-18} Ф), где эффект кулоновской блокады проявляется при комнатной температуре (рис. 1.7). Интеграция областей столь малых размеров значительно затруднена, контроль их топологии и размеров весьма проблематичен. Поэтому весьма перспективными являются приборные реализации одноэлектронных транзисторов, где в качестве затвора используются молекулярные элементы или углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки).

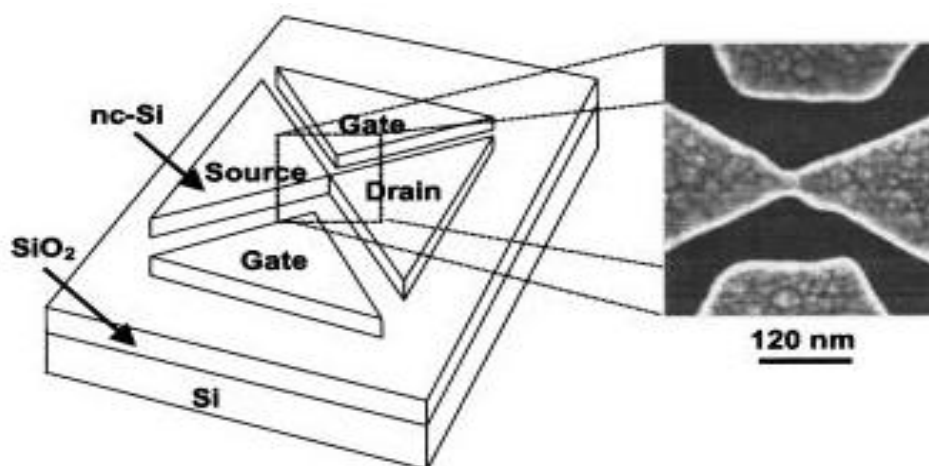
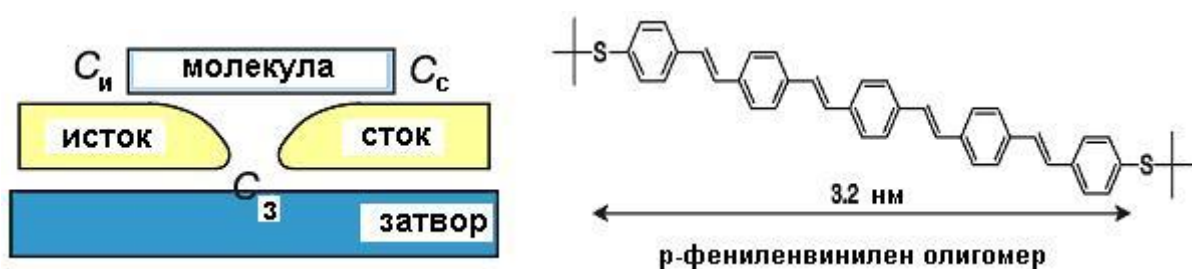


Рис. 1.7. Тонкопленочный SET на основе нанокристаллитов кремния, внедренных в матрицу аморфного кремния. (Tan et al., J. Appl. Phys., 2003)

Органические молекулы имеют размеры порядка 1–10 нм и представляют собой естественный квантово-размерный объект с упо-

рядоченной структурой, формируемой методами самоорганизации. В некоторых случаях (например, при наличии сопряженных связей) они способны проводить электрический ток. В работе С. Кубаткина с соавторами (*Nature*, **425**, 698 (2003)) реализована структура молекулярного транзистора, где в качестве проводящего канала использован отрезок цепи высокомолекулярного соединения поли-фениленвинилена длиной 3,2 нм (рис. 1.8).

а)



б)

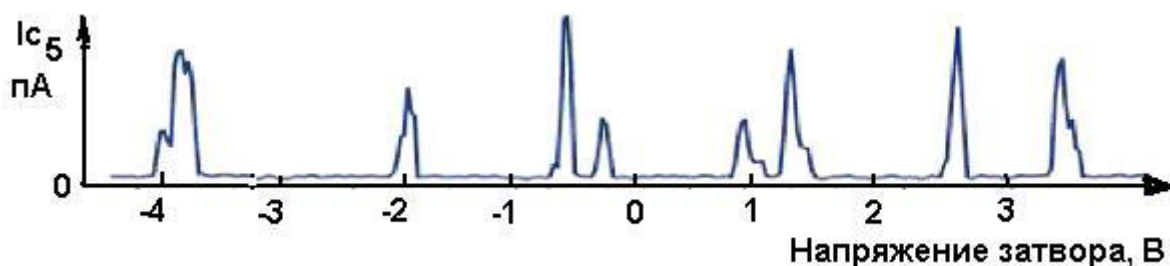


Рис. 1.8. Структура (а) и электрические характеристики (б) молекулярного транзистора на основе молекулы полифениленвинилена

В настоящее время разработаны еще несколько типов молекулярных транзисторов: электромеханический транзистор на основе сканирующего электронного микроскопа (STM) и молекулы фуллерена; на основе углеродной одностенной нанотрубки, на основе упорядоченного монослоя молекул. При этом реализованные и разрабатываемые структуры часто представляют собой фактически гибридные элементы, использующие для своего создания стандартную полупро-

водниковую технологию с включением молекулярных элементов в конструкцию приборов и устройств.

Таким образом, развитие полупроводниковой электроники и миниатюризация элементов ИС приводит к созданию структур молекулярной электроники, в полной степени использующих достижения полупроводниковой технологии, причем широкое внедрение таких устройств может начаться в ближайшие годы.

Другой активно реализуемой ветвью молекулярной электроники можно считать создание органических «аналогов» полупроводниковых устройств, в основном, фотоприемных и светоизлучающих приборов. Такие структуры, часто использующие полимерные материалы, имеют ряд существенных преимуществ перед традиционными полупроводниковыми приборами — простота технологии, дешевизна, гибкость, малый вес, в ряде случаев и более высокие технические параметры. Наряду с этим ведутся активные поиски в области создания принципиально новых устройств записи, хранения и обработки информации, сравнимых по плотности записи с генетическим кодом и не имеющих полупроводниковых предшественников или «аналогов», однако промышленная реализация таких идей пока проблематична.

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Молекулярные материалы — материалы, основные свойства которых связаны с химическим строением составляющих их молекул. К ним относятся органические изоляторы, полупроводники, металлы и сверхпроводники, пьезоэлектрики, органические магнитные материалы, нелинейные оптические материалы и др. Межмолекулярное взаимодействие (определяемое Ван-дер-Ваальсовскими силами) в этом случае оказывается гораздо более слабым, чем внутримолекулярное взаимодействие, и электроны оказываются локализованными на молекулах, а не делокализованными по кристаллической решетке. Молекулярные кристаллы могут проявлять высокую степень ближнего и дальнего порядка. Для введения основных понятий о зонной структуре молекулярных материалов рассмотрим, например, органическое соединение пентацен (рис. 2.1).

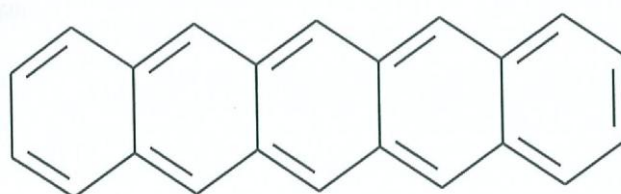


Рис. 2.1. Химическая структура молекулы пентацена

Молекула представляет собой пять линейно расположенных взаимосвязанных бензольных колец, представляя, таким образом, миниатюрную решетку с четким пространственным расположением атомов. Благодаря близкому расположению атомов достигается хорошее перекрытие атомных орбиталей. Внутримолекулярное взаимодействие ведет к расщеплению $2p_z$ орбиталей атома углерода и к локализации π -электронов над молекулой. Внутримолекулярное взаи-

модействие гораздо сильнее, чем слабое межмолекулярное взаимодействие, обусловленное Ван-дер-Ваальсовыми силами, которые удерживают молекулы вместе в твердом кристаллическом состоянии. При формировании молекулярного кристалла молекулярные орбитали (НОМО — высшая заполненная молекулярная орбиталь и LUMO — низшая незаполненная молекулярная орбиталь) формируют узкие зоны, смещенные относительно исходных НОМО-LUMO уровней в нейтральной изолированной молекуле (рис. 2.2). Разница между энергией ионизации I и сродством к электрону X дает НОМО-LUMO зазор около 2 эВ. Малая ширина зон и большая эффективная масса ведет к очень низкой подвижности носителей заряда. Уровень Ферми в молекулярных соединениях часто смещается относительно середины запрещенной зоны в результате самопроизвольного легирования.

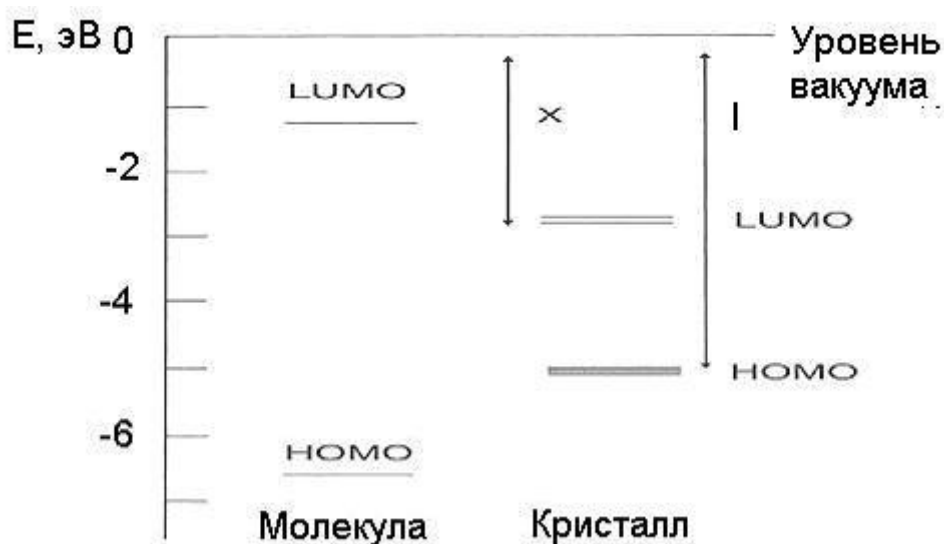


Рис. 2.2. Структура электронных энергетических уровней пентацена для изолированной свободной молекулы (справа) и молекулярного кристалла (слева)

2.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ

Получение проводников, имеющих наноскопические размеры, ведется по трём основным направлениям. Первое — использование

молекул или олигомеров с π - или σ -сопряженными связями в одном направлении. Это проводящие полимеры, например, допированный полиацетилен, структуры, включающие фенильные кольца, гетероароматические системы. На рис. 2.3 приведено изображение проводника такого типа, так называемой молекулярной проволоки — молекулы полипропилена на атомарно гладкой поверхности пиролитического графита. Изображение получено с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Проводимость сопряженных полимеров может изменяться в широких пределах: от 10^{-8} См/м, что характерно для изоляторов (стекло), вплоть до величин 10^7 См/м, характерных для металлов.

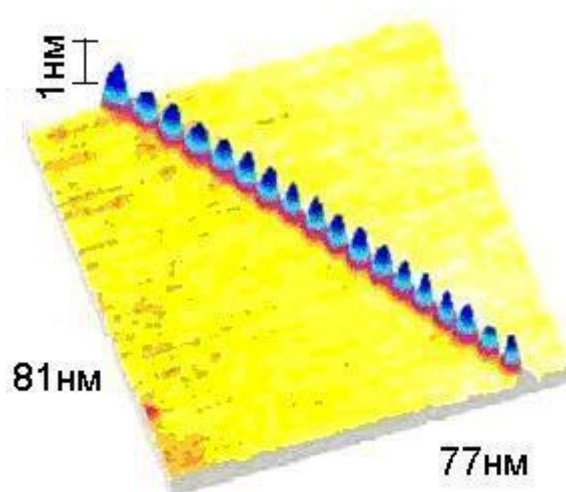


Рис. 2.3. STM-изображение молекулярной проволоки — молекулы полипропилена на графитовой подложке

Второе направление основано на использовании комплексов с переносом заряда. Комбинируя допированные (проводящие) и недопированные (со свойствами изоляторов или полупроводников) участки полимеров, можно получать молекулярные элементы ИС. Третье направление создания молекулярных проводников связано с использованием углеродных нанотрубок.

Первым, полученным еще в конце 70-х годов органическим проводником, стал полиацетиле, принадлежащий к группе простей-

ших полимеров (рис. 2.4). Его получают путем химической полимеризации ацетилена C_2H_2 . Структура полиацетилена $(CH)_x$ образована длинными цепочками атомов углерода, связанных между собой ковалентными связями. Молекула органического полимера состоит из чередующихся, сопряженных, одинарных (σ) и двойных ($\sigma + \pi$) связей, при этом π -связи слабо локализованы и образуют общую π -электронную систему сопряжения, которая охватывает всю молекулу. Благодаря наличию системы сопряженных π -связей полиацетилен обладает сверхорбиталью, полностью делокализованной, электроны которой имеют возможность перемещаться.

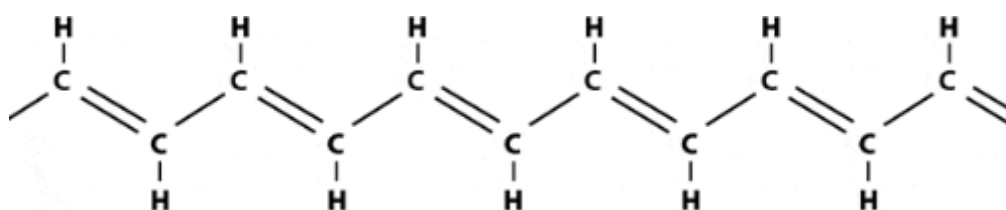


Рис. 2.4. Структура молекулы полиацетилена

Но полиацетилен в нелегированном состоянии является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1,4 эВ. Это происходит благодаря переходу Пайерса. В 1955 г. Пайерс показал, что моноатомная металлическая цепочка нестабильна по отношению к структурному переходу (дисторции). Переход от структуры с постоянной решетки a (рис. 2.5, *a*) к структуре с постоянной решетки $2a$ приводит к появлению щели на зависимости энергии от квазиимпульса (рис. 2.5, *б*).

Основная модель переноса заряда в сопряженных полимерах основана на поляронной теории проводимости. Суть её состоит в следующем. Чтобы полимер-полупроводник стал проводником тока, нужно создать носители заряда вдоль полимерной цепи. Для этого необходимо один или несколько электронов удалить из системы π -сопряжения или добавить к ней.

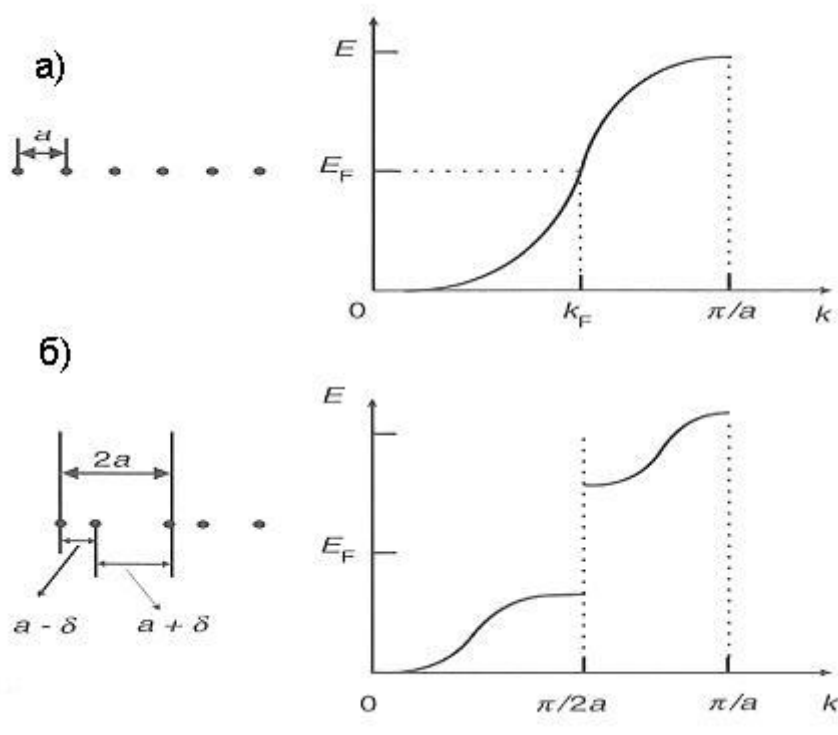
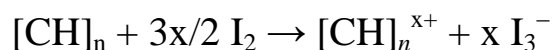
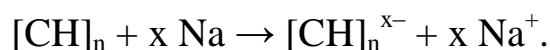


Рис. 2.5. Структурный переход Пайерса, приводящий к возникновению запрещенной зоны в одномерной металлической цепочке: а) – одномерная металлическая цепочка с периодом a ; б) – одномерная цепочка с периодом $2a$, возникающая в результате дисторсии

Достигнуть этого можно окислительной модификацией полимера, например йодом



приводящей к изъятию электрона из системы сопряжения, или восстановительной модификацией натрием, который служит донором электрона:



В результате в полимере возникают положительно или отрицательно заряженные квазичастицы — поляроны. В молекуле каждый из них имеет противоион, подвижность которого вдоль полимерной цепи сильно ограничена из-за кулоновского притяжения поляроном. При высокой степени модификации поляроны объединяются в пары с образованием заряженных солитонов. Эти подвижные частицы под воздействием электрического поля и обеспечивают высокую проводи-

мость полимеров с системой сопряженных связей. Количество примесей внутренних органических проводников гораздо больше, чем примесей в полупроводниках и достигает одной молекулы примеси на три мономерные структуры типа $-\text{CH}=\text{CH}-$. Фактическая проводимость полимерных структур ограничена дефектами, которые меняют механизм проводимости и заставляют π -электроны прыгать с одной конечной цепи на другую. Несмотря на то, что теоретически цепи полимеров могут рассматриваться как совокупность бесконечно сопряженных связей, они содержат большое количество дефектов, возникающих в ходе плохо контролируемого процесса синтеза полимеров. Как было установлено, в частности, Дж. Вегнером и Х. Наарманом в 1981 г., полимерные цепи объединяют, как правило, порядка пятнадцати функциональных групп, и в целом проводимость системы будет определяться прыжковым механизмом.

В то же время первые исследования свойств полиацетилена показали, что этот полимер крайне чувствителен к присутствию кислорода или воды, которые необратимо повреждали его. Параллельно с изучением полиацетилена велись разработки других полимеров, являющихся органическими проводниками, содержащими ароматические структуры. Назовем среди этих веществ полимер, очень близкий полиацетилену — полипарафенилен, представляющий собой связанные в цепочку бензольные кольца. На рис. 2.6 изображены структурная формула и пространственное распределение заряда одного из наиболее применяемых сегодня в электронике полимерного материала — полифениленвинилена (PPV). Широко используется и полипиррол, молекула которого состоит из двух сопряженных групп, замкнутых посредством атома азота. Как и полиацетилен, полипиррол содержит систему двойных сопряженных связей. С помощью электрохимической обработки, которая заключается в анодном окислении мономера пиррола, на этом электроде была получена пленка легированного проводящего полимера. Этот электрохимический способ обладает одним преимуществом: он позволяет получать тонкие пленки,

толщину которых можно контролировать, что представляет определенный интерес с точки зрения использования таких полимеров в электронике и оптоэлектронике.

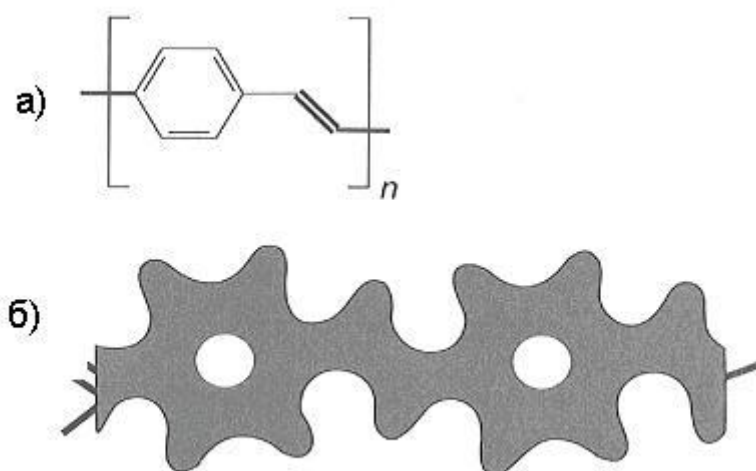


Рис. 2.6. Повторяющаяся структурная ячейка полифениленвинилена (PPV) (а) и распределение плотности заряда по полимерной цепочке (б)

Таблица 2.1

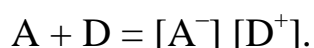
Подвижность носителей в полевых транзисторах на основе различных полупроводниковых и органических материалов

Материал	Подвижность носителей при 300 К, ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$)
Si монокристалл (электроны)	1500
GaAs монокристалл (электроны)	8500
пентацен	$10^{-3} - 1$
полиацетилен	10^{-4}
политиофен	10^{-5}
фталоцианин	$10^{-4} - 10^{-2}$
органометаллический комплекс	0,2
C_{60}	0,3

В табл. 2.1 представлены данные по подвижности носителей в полевых транзисторах, изготовленных на основе различных органических полупроводников. Большинство проводящих органических соединений обладают *p*-типом проводимости, и измеренная подвижность относится к дыркам. Хотя измеренные подвижности крайне невелики, они существенно зависят от структуры пленки, т. е. длины и контакта полимерных молекул, образования из них упорядоченных нитей (фибрилл), сверхструктуры фибрилл и т. д.

2.3. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Большинство органических материалов не имеет свободных (не включенных в связи) носителей заряда и поэтому они являются изоляторами. Однако можно рассмотреть ситуацию, когда органическое вещество образовано комбинацией двух типов молекул, одна из которых является электронным донором (легко окисляется), другая – акцептором (легко восстанавливается). При приближении этих молекул друг к другу электрон переносится с донорной молекулы на акцепторную, оставляя положительно заряженный катион. Акцепторная молекула приобретает электрон и становится анионом:



Эти дополнительные заряды уже не участвуют в молекулярных связях и могут перемещаться как электроны в металле, при этом заселяя пустые орбитали (разрешенные зоны) и частично освобождая заполненные орбитали (рис. 2.7). Донорные и акцепторные молекулы удерживаются вместе силами электростатического притяжения. Вещества, образованные из таких комплексов, называются комплексами с переносом заряда (КПЗ) или донорно-акцепторными комплексами. Хорошим примером того, как меняется проводимость органических систем при образовании комплексов с переносом заряда является простейшая донорно-акцепторная система, возникающая при взаимодействии иода с пиреном (рис 2.8).

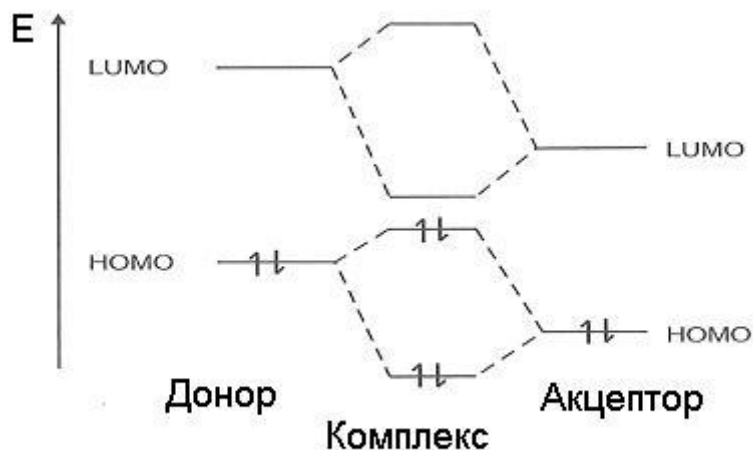


Рис. 2.7. НОМО- и LUMO- уровни молекул при образовании донорно-акцепторного комплекса

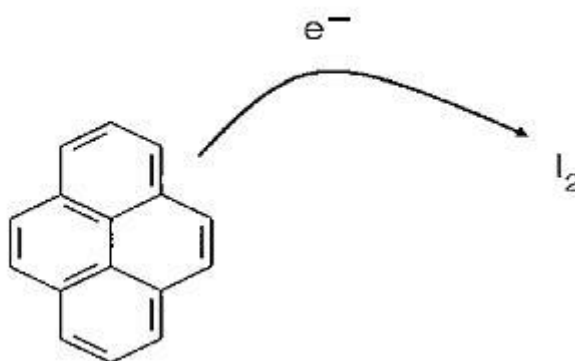


Рис. 2.8. Реакция переноса заряда между пиреном и иодом

Удельное сопротивление пирена составляет 10^{12} Ом·м, молекулярных кристаллов иода 10^7 Ом·м, а образовавшегося КПЗ — порядка 1 Ом·м. При формировании молекулярных кристаллов в твердой фазе КПЗ вследствие процессов самоорганизации формируют упорядоченные линейные структуры различных типов: донорные и акцепторные молекулы либо чередуются, либо формируют столбцы донорных и акцепторных центров с переносом заряда

Вдоль столбцов существует заметное перекрытие молекулярных орбиталей, что обеспечивает делокализацию дополнительных носителей заряда в этом направлении (рис. 2.9).

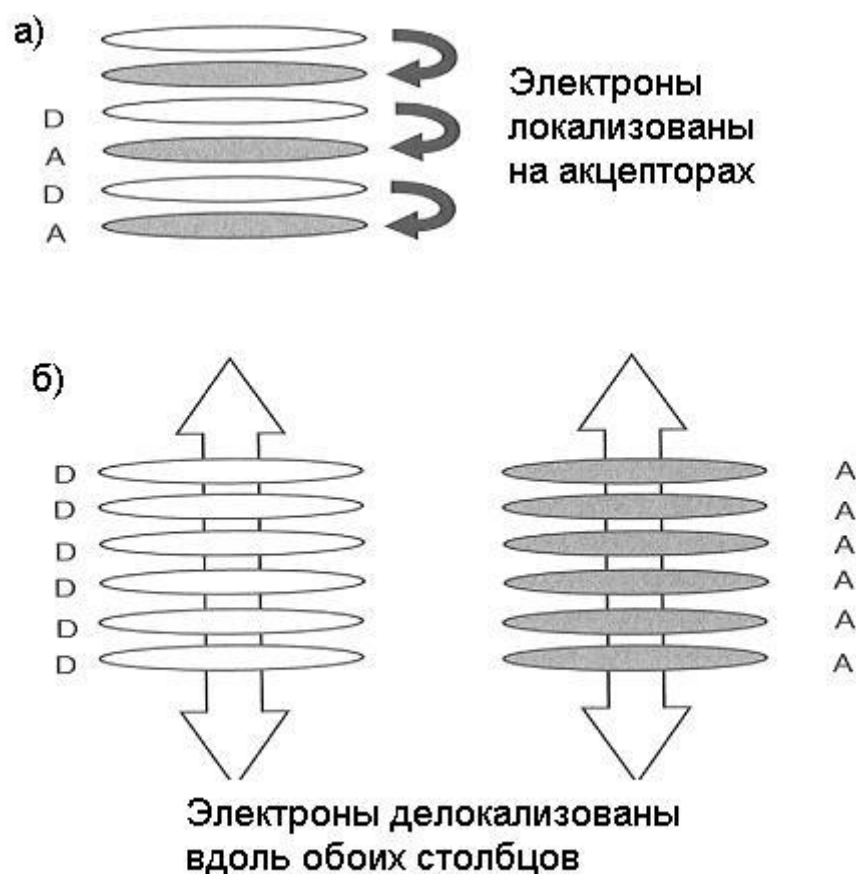
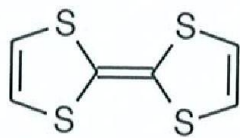


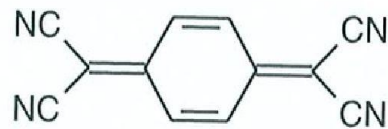
Рис. 2.9. Возможные упорядоченные последовательности для донорных и акцепторных молекул в твердой фазе: *а*) – электроны локализованы на акцепторных молекулах; *б*) – электроны делокализованы вдоль каждой последовательности молекул

Наиболее изученным КПЗ является система с переносом заряда — донор тетрагидрофульвален (ТТФ) и акцептор электронов тетрацианохинодиметан (TCNQ), изображенная на рис. 2.9.

В системе ТТФ-TCNQ носители делокализованы по столбикам TCNQ. Степень переноса заряда в различных системах может отличаться от 1. В случае ТТФ-TCNQ она составляет 6 перенесенных электронов на каждые 10 молекул в столбике TCNQ. При высоких температурах комплекс ТТФ-TCNQ ведет себя как органический металл.



TTF



TCNQ

Рис. 2.9. Структурные формулы тетратиафульвалена ТТФ (донор) и тетрацианхинодиметана ТСNQ (акцептор), образующих комплекс с переносом заряда

При 300 К его сопротивление составляет примерно 500 (Ом см), а при уменьшении температуры до 54 К проводимость возрастает в 15 раз. Ниже 54 К происходит структурный переход (переход Пайерса) и материал становится полупроводником. Такой переход свидетельствует об одномерности системы.

Температурная зависимость проводимости комплексов может иметь различный характер в разных температурных диапазонах. На рис. 2.11 приведены типичные температурные зависимости проводимости для металлов (медь), легированных полимеров (полиацетилен) и некоторых комплексов с переносом заряда. При этом подвижность носителей в комплексах по сравнению с органическими проводниками и полупроводниками значительно увеличивается (табл. 2.1), что позволяет использовать их как компонент электронных приборов, например тонкопленочных полевых транзисторов. Металлическое поведение в более широкой области температур проявляют КПЗ с двумерной организацией. Существуют и трехмерные КПЗ, например K_3C_{60} . Его структура и температурная зависимость сопротивления показаны на рис. 2.12. Кристаллическая структура K_3C_{60} — гранцентрированная кубическая решетка, светлые и темные сферы обозначают ионы в тетраэдрическом и октаэдрическом положении, соответственно. В этом КПЗ обнаружена сверхпроводимость при $T_c \sim 18$ К.

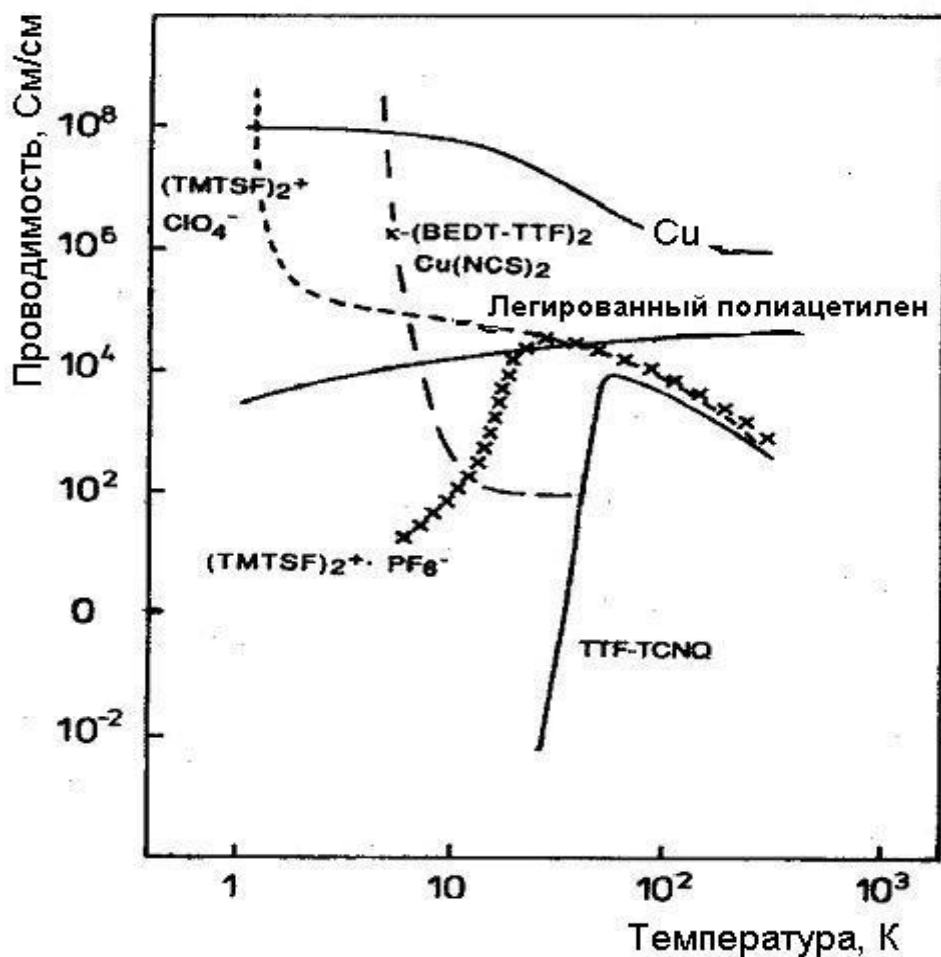


Рис. 2.11. Температурная зависимость проводимости некоторых органических комплексов и проводников в сравнении с металлами

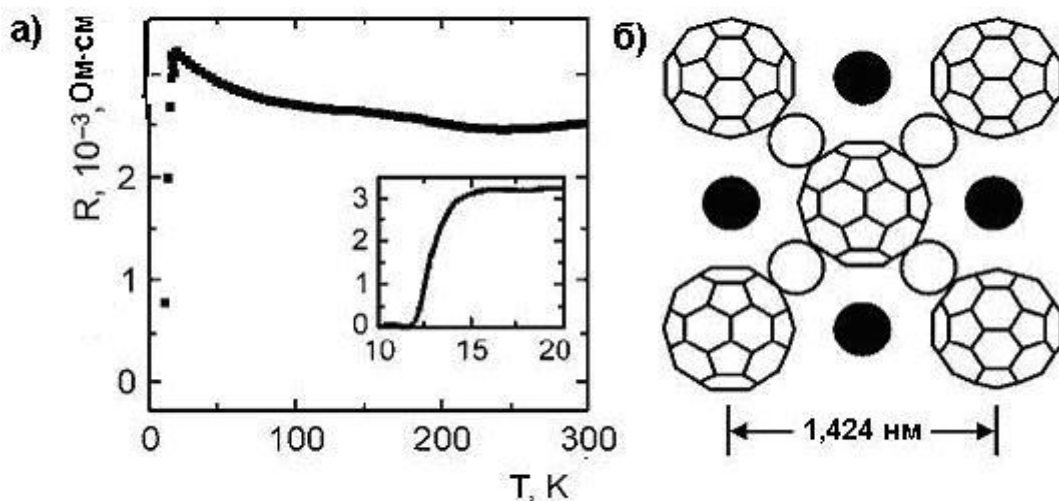


Рис. 2.12. Температурная зависимость сопротивления пленки толщиной 1600 \AA (а) и структура соединения K_3C_{60} (б)

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

3.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОПРИЕМНИКИ

Одной из основных проблем обычной поликремневой солнечной батареи является высокая стоимость одного ватта мощности. Текущая стоимость одного ватта солнечной энергии примерно в 10 раз превышает среднюю стоимость электроэнергии от традиционных источников. Такая высокая стоимость объясняется дороговизной материалов ячейки и процессов их изготовления. Стоимость ватта можно снизить при удешевлении расходов на создание элемента и повышении его эффективности, что может быть достигнуто при использовании органических, или, как принято говорить, пластиковых солнечных элементов.

Для создания органических фотовольтаических ячеек широко используются проводящие ароматические и гетероциклические полимеры: поли (p-фениленвинилены) (PPV), полианилины (PANI), полипирролы (Ppy) и политиофены (PTh). Органические фотопроводящие материалы обеспечивают высокую светочувствительность и низкий темновой ток. Из-за простоты нанесения (можно применять метод струйной печати или нанесение пленок методом центрифугирования) они позволяют изготавливать относительно дешевые фотовольтаические ячейки. Полупроводниковые полимеры, проводящие электрический ток, дешевле кристаллического кремния; намного проще и технология производства солнечных элементов большой площади, которые можно наносить на гибкие полимерные подложки. Цель органической фотоники заключается в создании упорядоченного молекулярного ансамбля, базирующегося на ароматических и гетероароматических соединениях с электронно-донорными и акцепторными свойствами, способных к образованию комплексов с переносом заряда и интенсивно поглощающих излучение УФ-, видимого и ИК-диапазона. Для изготовления легких и пластичных полимерных фотодиодов и солнечных элементов необходимо, чтобы полимерная

структура имела два важных свойства: высокий коэффициент поглощения в области спектра, соответствующей солнечному излучению, и высокую эффективность разделения зарядов (время разделения зарядов должно быть меньше времен их излучательной и безызлучательной рекомбинации). Первоначально попытки создать органические фотоприемники основывались на традиционном «полупроводниковом» подходе — создании планарных структур с барьером Шоттки (металл – органический полупроводник, рис. 3.1) или планарных p-n переходов (рис. 3.2).

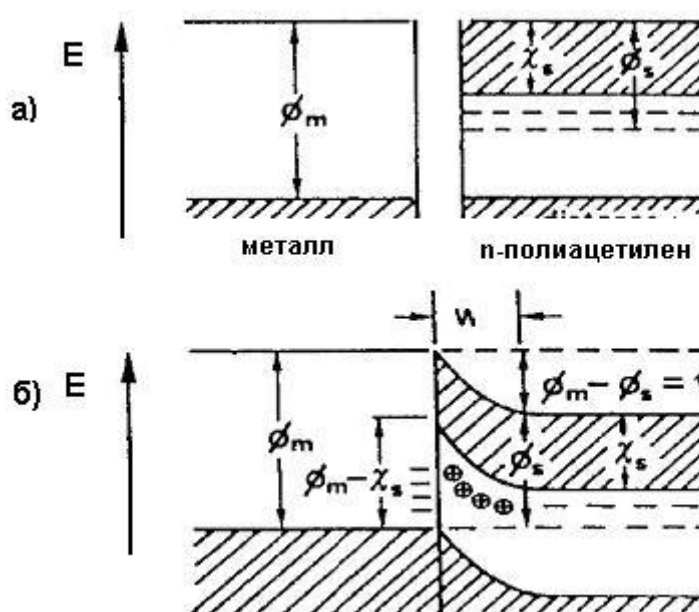


Рис. 3.1. Барьер Шоттки между металлом и *n*-полиацетиленом без смещения: а) до контакта; б) после контакта

В органических материалах поглощение света ведет к образованию экситонов, или связанных электронно-дырочных пар, в то время как в неорганических полупроводниках образуются свободные электронно-дырочные пары. Диссоциация экситона возможна в сильном электрическом поле или на донорно-акцепторной гетерогранице раздела, где разница в сродстве к электрону и ионизационных потенциалах между контактирующими материалами существенно превосходит энергию связывания экситона. Работа выхода полиацетилена (РА) от-

носителем вакуума составляет $\chi_s \sim 4,5$ эВ. Если $\chi_m < \chi_s$, на границе раздела РА-металл образуется выпрямляющий контакт. Если $\chi_m > \chi_s$, то образуется барьер Шоттки, при этом высота барьера равна разности работ выхода $\chi_m - \chi_s$. Ширина области обеднения w_d в РА составляет около 100 нм.

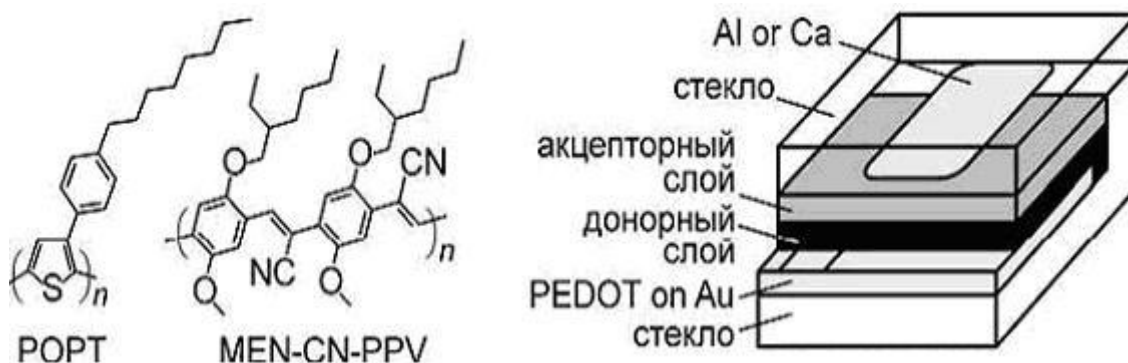


Рис. 3.2. Полимерный многослойный фотодиод, содержащий производную полифенилвинилена (МЕН-CN-PPV) в качестве донорного слоя и производную политиофена (РОРТ) в качестве акцепторного слоя

Малая подвижность и, как следствие, малая диффузионная длина носителей приводит к очень низкой эффективности традиционных планарных структур для полимерных материалов — менее 1 %. Таким образом, в планарных органических гетеропереходах величина эффективности преобразования солнечной энергии ограничена диффузионной длиной экситона, которая много короче, чем длина оптического поглощения.

В настоящее время перспективные разработки органических фотоэлементов ведутся в трех направлениях. Это структуры с объемными гетеропереходами (bulk heterojunction cell), электролитические ячейки с органическими красителями (dye-sensitive cell) и системы искусственного фотосинтеза.

Идея объемного полимерного или молекулярного гетероперехода основана на использовании донорно-акцепторных комплексов. Для увеличения разделения фотогенерированных носителей создается

система взаимопроникающих сеток донорных и акцепторных материалов. Это приводит к пространственно распределенной донорно-акцепторной границе, которая лежит на дистанции меньше диффузионной длины экситона от каждого активного центра поглощения (донорно-акцепторной пары), где генерируется экситон (рис. 3.3).

Объемные гетеропереходы формируют, используя как смеси сопряженных полимеров с донорными и акцепторными свойствами, так и смеси совместно напыленных небольших органических молекул, а также гибридные системы. Использование объемных гетеропереходов существенно увеличило первоначально низкий внутренний квантовый выход (до 85 % по данным 2004 г.) и η до 6 %.

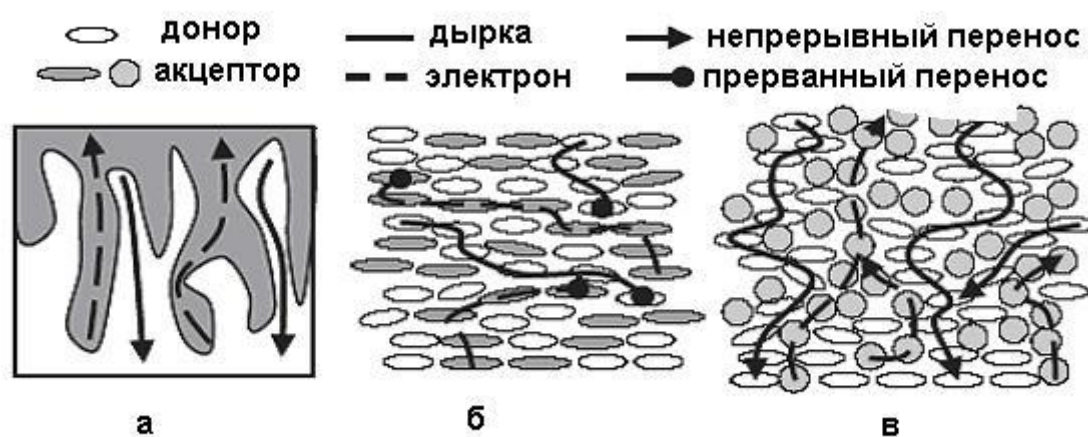


Рис. 3.3. Реализация объемного гетероперехода на смешанных донорно-акцепторных системах полимеров (а) и низкомолекулярных органических соединений (б, в) в условиях неоптимального б) и оптимального в) токопротекания

Эффективность сбора фотогенерированных носителей на соответствующих электродах очень сильно зависит от транспортных свойств взаимопроникающих сеток донорных и акцепторных материалов. На рис. 3.3 изображены возможные сценарии транспорта в донорно-акцепторном смешанном слое. Рис. 3.3 а представляет идеализированную схему объемного гетероперехода, в котором разделе-

ние молекул донора и акцептора ведет к взаимопроникающей структуре с горизонтальными размерами пальцевидных элементов, не превышающих диффузионную длину экситонов. Рис. 3.3, б представляет структуру со смешанным переходным слоем из донорных и акцепторных молекул без протекания носителей заряда через смешанный слой, что приводит к запираанию заряда и в итоге к рекомбинации. На рис. 3.3, в заряд проходит через слой, но подвижность его меньше чем в чистых пленках. Наноструктурированное, с пространственным распределением доноров и акцепторов построение дает эффективную диффузию экситонов в смешанном слое.

Одним из перспективных материалов для органических фотопреобразователей солнечной энергии являются донорно-акцепторные комплексы фуллеренов с органическими донорами. В молекулярных структурах такого типа возможен фотоиндуцированный перенос электронной плотности с донора на акцептор, приводящий к образованию разделенных зарядов с большим временем жизни за счет пространственной делокализации электрона на объемной молекуле фуллерена C_{60} . Особый интерес вызывают структуры на основе фуллеренов и эффективных донорных молекул, содержащих тетрапиррольный макроцикл — порфиринов и фталоцианинов. В таких системах фуллерен выступает как акцептор, а порфирин проявляет взаимодополняющие C_{60} электронно-донорные свойства и обладает сильным поглощением в видимой и УФ области спектра. При этом первичный перенос заряда может происходить быстрее чем за 45 фс, приводя к квантовому выходу фотогенерации заряда, близкому к 1, и к высокой эффективности преобразования солнечной энергии. Оптимизация транспортных свойств донорных и акцепторных подсистем может быть достигнута функционализацией фуллерена, приводящей к высокой растворимости в органических растворителях и удобному выбору растворителя для для оптимизации морфологии пленки.

Идея предложенного М. Гратцелем (M. Grätzel, Nature, 2001) фоточувствительного элемента на основе органических красителей

состоит в том, что полупроводник используется только для целей разделения фотоиндуцированного заряда. Электроны при этом поставляются от молекул фоточувствительного красителя, а обязательным третьим элементом ячейки является электролит, с которым контактирует как полупроводник, так и краситель (рис. 3.4).

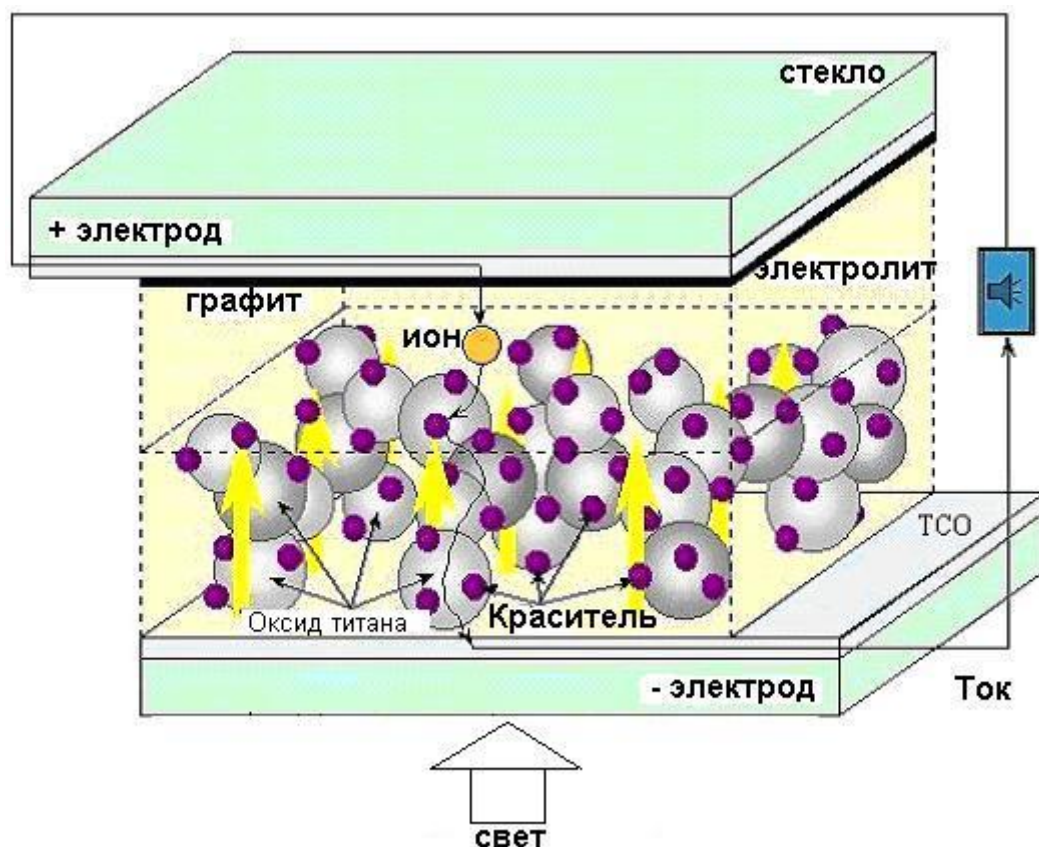


Рис. 3.4. Структура ячейки электрохимического фотоприемника на основе наноструктурированного полупроводника и органического красителя

Поскольку слой красителя, в котором происходит эффективная передача фотовозбужденных электронов полупроводнику, очень тонкий (практически это монослой), для увеличения эффективного поглощения применяют наноструктурированный полупроводник — 3D систему с большой площадью поверхности, на которой адсорбируется краситель. В оригинальной структуре, называемой ячейкой Гратцеля,

прозрачный проводящий анод изготовлен из легированного фтором SnO_2 . На другой стороне ячейки находится наноструктурированный пористый слой диоксида титана (рис. 3.5) — широкозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ. Пластина погружается в смесь фоточувствительного красителя – бипиридиниевого комплекса рутения (например, цис-(NCS)-2бис (4,4'-дикарбокси-2,2'бипиридин)-Ru (II)) и растворителя, при этом тонкий слой красителя ковалентно связывается с поверхностью TiO_2 . Максимальное напряжение, генерируемое ячейкой Гратцеля (V_{oc}), равно разности между уровнем Ферми TiO_2 и окислительно-восстановительным потенциалом электролита и составляет около 0,7 В. КПД солнечного элемента на основе диоксида титана, покрытого органическим красителем, весьма высок, ~11 %. Немаловажно, что подложками в таких элементах могут выступать полимерные пленки.

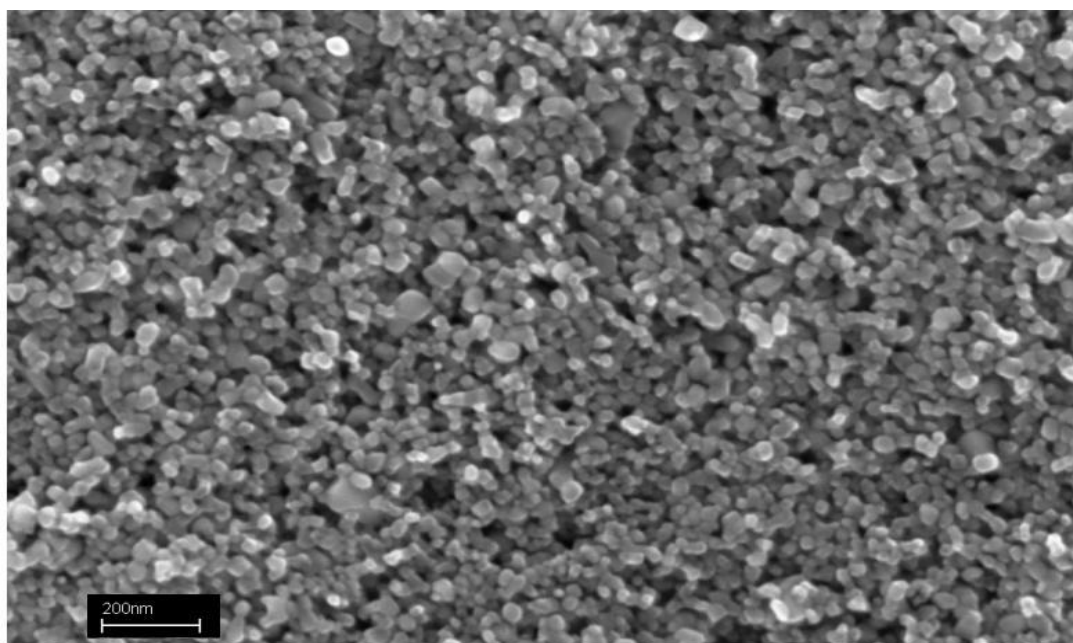


Рис. 3.5. Морфология поверхности пластины, покрытой слоем наноструктурированного диоксида титана с размерами частиц порядка 20 нм

Активно развивается в последние годы и построение различных супрамолекулярных систем искусственного фотосинтеза. Среди ини-

цируемых светом процессов фотосинтез наиболее важен для живой природы, в нем представлен идеальный супрамолекулярный ансамбль. Его главным звеном является молекула хлорофилла. Хлорофиллы — производные ароматического порфирина, включающие конденсированные пятичленные пиррольные кольца и заместители в положениях пиррольных ядер; в качестве комплексообразователя выступает Mg (рис. 3.6).

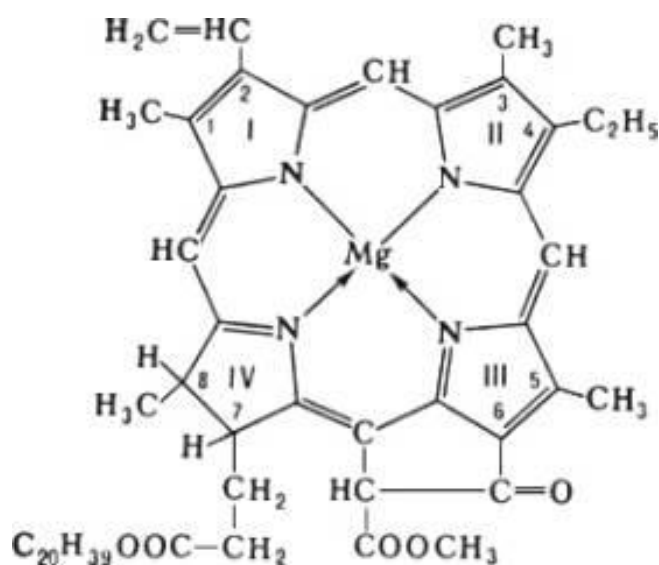


Рис. 3.6. Структурная формула молекулы хлорофилла

Каждая молекула хлорофилла организована через ряд промежуточных ступеней в достаточно сложные образования — хлоропласты. Последние агрегируют в дискотики — упорядоченные формирования, обладающие одновременно анизотропными и аморфными свойствами. Таким образом, во всех высших растениях за эффективность фотосинтеза отвечает упорядоченный супрамолекулярный ансамбль. При этом в природных материалах поглощающее свет вещество находится в составе полимерной матрицы, что в значительной мере определяет его свойства. Окисление химически активной фотовозбужденной молекулы хлорофилла и инициирование цепи окислительно-восстановительных реакций оказывается возможным благодаря локализации пигмента в упорядоченной липидно-белковой матрице. На-

тивные агрегаты хлорофилла, в которых идет окисление, рассматриваются в литературе как полупроводники. При этом предполагается миграция заряда по зоне проводимости к разделенным пространством центрам захвата акцепторами или донорами электронов, где и происходит диссоциация на противоположно заряженные носители.

Принцип действия искусственных фотосинтетических систем основан на использовании аналогичных донорно-акцепторных супрамолекулярных систем. При поглощении кванта света один из компонентов ковалентно связанной двойной молекулярной системы – диады (донор) переходит в возбужденное электронное состояние, релаксация из которого протекает с переносом заряда на другой компонент (акцептор) с образованием состояния с разделенными зарядами (рис. 3.7).

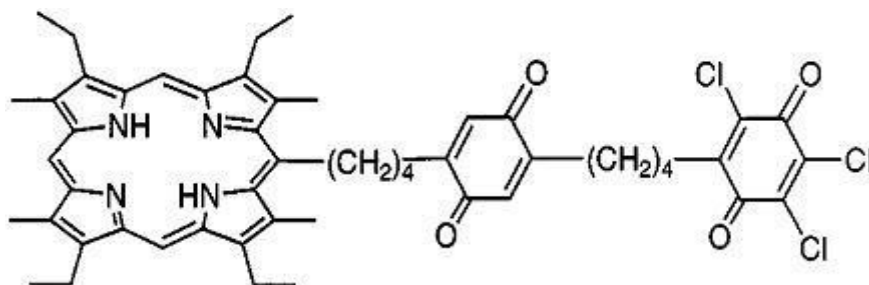


Рис. 3.7. Порфирин-дихиноновая триада моделирует процесс фотоиндуцированного многошагового переноса заряда в системах фотосинтеза

Разделения заряда происходит за время менее пикосекунд, при этом для эффективной работы структуры обратный процесс рекомбинации должен протекать значительно медленнее. Исследование порфирин-фуллереновых связанных систем показало, что фуллерены по сравнению с обычными двухмерными ароматическими акцепторами ускоряют фотоиндуцированный перенос заряда и замедляют обратную рекомбинацию заряда, времена рекомбинации в различных системах достигают микросекунд. Такие свойства связаны с малой энергией реорганизации фуллерена благодаря сильной делокализации его

π -электронной системы, что позволяет оптимизировать многошаговое разделение заряда в системах искусственного фотосинтеза (рис. 3.8).

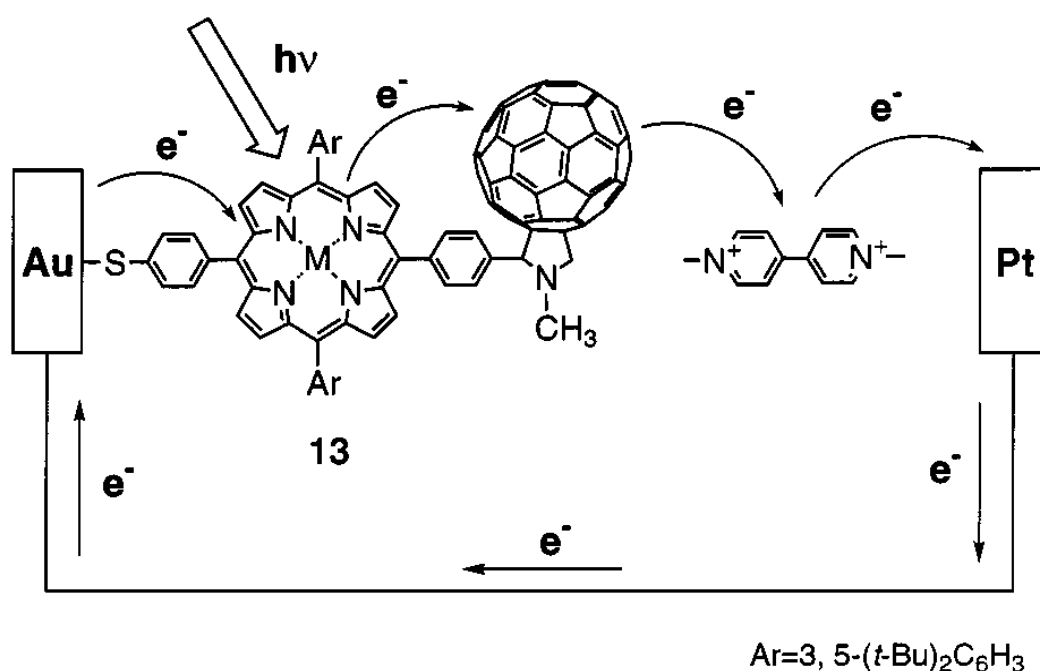


Рис. 3.8. Структурная схема фуллерен-порфириновой диады и процессов переноса электронов в фотовольтаической ячейке

К настоящему времени синтезировано множество диад фуллерена C₆₀ с такими донорами, как порфирины, хлорины, политиофены, ферроцен. Однако большинством научных групп изучаются в основном свойства растворов этих соединений, реже – кристаллов, полученных испарением растворителя. Возможная приборная реализация солнечных элементов на основе таких соединений связана с необходимостью формированием двойных монослоев (или нескольких ориентированных последовательных монослоев) на подложках методом Лэнгмюра-Блоджетта. При этом из-за малой толщины пленки при высоком внутреннем квантовом выходе общая эффективность конвертации солнечного излучения (внешний квантовый выход) весьма невысока и составляет несколько процентов. Повышение эффективности этого направления связано с осаждением из растворов сложных кластерных и дендритных структур супрамолекулярных донорно-

акцепторных структур на золотых, ITO и SnO₂ наноструктурированных подложках с использованием самоорганизации. Получено значение внутреннего квантового выхода до 54 %, однако эти технологии достаточно трудны для промышленной реализации.

Поскольку основной проблемой для всех типов органических фотоэлементов является процесс переноса носителей к электродам после эффективного разделения заряда в фоточувствительном центре, в 2008 г. группой исследователей (Xian-Fu Zhang, ChemPhysChem, 2008) было предложено использовать в качестве акцепторной компоненты системы функционализированные нанотрубки (рис. 3.9).

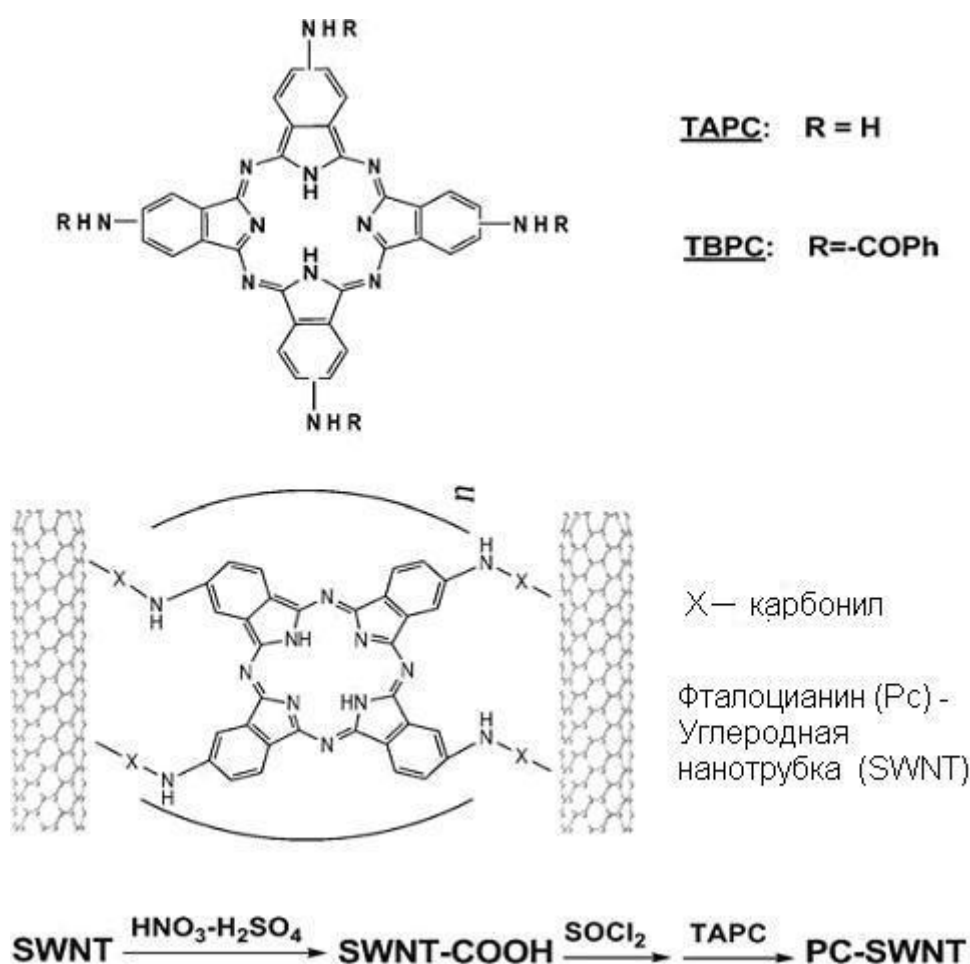


Рис. 3.9. Структурная схема функционализации углеродной нанотрубки производной фталоцианина

Фоточувствительную молекулу на основе фталоцианина можно ковалентно связать с одностенной нанотрубкой, как показано на рисунке. При поглощении кванта света органической молекулой происходит быстрый перенос заряда на нанотрубку, которая и обеспечивает эффективный токоперенос благодаря своим проводящим свойствам. Согласно расчетам, нанотрубка может принять один электрон на каждые 32 углеродных атома.

В заключение приведем сравнительные данные для различных промышленно выпускаемых в настоящее время солнечных элементов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Сравнительные свойства различных солнечных элементов при стандартных условиях — освещенность 1000 Вт/м², температура 25°C, спектр АМ 1,5 (солнечный спектр на широте 45°)

Тип фотоприемника	Эффективность, %	Напряжение х.х. V_{oc} , В	Плотность тока к.з., j_{sc} , мА/см ²
GaInP/GaAs Гетеропереход	30	2,5	14
Si (поликристалл)	18	0,66	37
Si (аморфный)	10	0,85	17
CdTe тонко- пленочные	16	0,85	25
Фотохимические (dye-sensitive)	11	0,73	21
Органические (полимерные)	6	0,78	9

Считается, что за счет дешевизны технологии органические элементы смогут конкурировать с полупроводниковыми, начиная со значений эффективности преобразования энергии в 8-10 %, что несо-

менно будет достигнуто в ближайшее время. Например, компания Konarka Technologies, Inc. уже создает гибкие пластиковые солнечные элементы на основе наноструктурированных материалов для военных и бытовых применений, что позволяет создавать на основе элементов Konarka палатки, генерирующие ток из солнечного света. До настоящего момента такие материалы работали только в видимом диапазоне света с низкой эффективностью, однако сейчас Konarka создает полимерную батарею с включениями квантовых точек узкозонных полупроводников (PbS), превращающую в электричество до 8% поглощенного света.

3.2.ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ

Органические светоизлучающие диоды (OLED) — это тонкопленочные светодиоды, в которых в качестве излучающего слоя применяются органические соединения. Органические светодиоды (ОСД) появились относительно недавно, но уже достигли эффективности преобразования, сравнимой с лучшими неорганическими ОСД. Главное отличие OLED-технологии от жидкокристаллической заключается в том, что в ней используется явление электролюминесценции в органических материалах и структурах. Таким образом, фоновая подсветка дисплея не нужна, что, в свою очередь, снижает энергопотребление и позволяет экономить заряд батарей. Это особенно актуально для ноутбуков и других портативных устройств. Сам OLED-экран легче и тоньше, чем жидкокристаллический дисплей (LCD), и может быть гибким. По последним оценкам OLED-дисплей может обеспечивать яркость до $100\,000\text{ кд/м}^2$, в то время как яркость большинства LCD-дисплеев не более 1000 кд/м^2 , а плазменных экранов — не более 2000 кд/м^2 . Другой важный параметр — контрастность. Поскольку истинный черный свет задается просто выключением соответствующего светодиода, значения контрастности у OLED-дисплеев также выше — $100000:1$, в то время как у LCD-дисплеев — $1300:1$, у плазменных панелей — $16000:1$. Угол обзора близок к 180° , температур-

ный диапазон от -40 до $+70^{\circ}\text{C}$, в то время как LCD-панели из-за свойств жидких кристаллов чувствительны к температурным изменениям. Несмотря на несомненные достоинства OLED-технологии, у неё есть и объективные недостатки — эти дисплеи чувствительны к повышенной влажности, у них относительно небольшой срок службы. Последнее не все эксперты считают существенным недостатком, полагая, что за 2 года электронные устройства «морально» устаревают. Также OLED-дисплеи пока не могут корректно отображать белый цвет, хотя активные разработки светодиодов недостающей области спектра близки к реализации.

Сейчас крупные производители электроники заняты созданием новых технологических мощностей. Компании Toshiba и Matsushita (TM Panasonic) планируют наладить массовое производство органических электролюминесцентных панелей (OEL) для портативных устройств к 2010 г. На начальном этапе годовой объем производства составит до миллиона OLED-дисплеев с диагональю два с половиной дюйма. По данным Associated Press, все та же Matsushita в 2011 году начнет массовое производство 40-дюймовых телевизионных OLED-панелей, в производство инвестировано уже \$2,8 млрд. Производством дисплеев на базе OLED-технологии помимо Toshiba и Matsushita занимаются компании Seiko Epson, LG, Philips, Canon, Samsung и Sony. Вполне вероятно, что в ближайшие годы такие дисплеи подешевеют на 40 – 50%, что станет еще одним фактором интереса к ним со стороны производителей.

На рис. 3.10 показана эффективность преобразования электрической энергии в световую различных источников излучения, начиная от ламп накаливания, люминесцентных ламп, СД на базе гетеропереходов и квантовых структур на GaAs, GaP, и заканчивая органическими молекулярными и полимерными СД.

Термином молекулярный светодиод (OMLED) обычно обозначают светодиод, сделанный из низкомолекулярных органических соединений, в отличие от полимерного СД (PLED), сделанного на осно-

ве высокомолекулярных полимеров с сопряженными двойными связями в основной цепи. Гибкие полимерные OLED на пластиковой подложке имеют преимущества перед низкомолекулярными, получаемыми обычно на стеклянной подложке — они более прочные, компактные, легкие и, что немаловажно, более дешевые. Использование пластиковых подложек для полимерных OLED позволит реализовать принципиально новые виды изделий: гибкие и рельефные дисплеи, полностью полимерную электронику, средства защиты товаров от фальсификации.

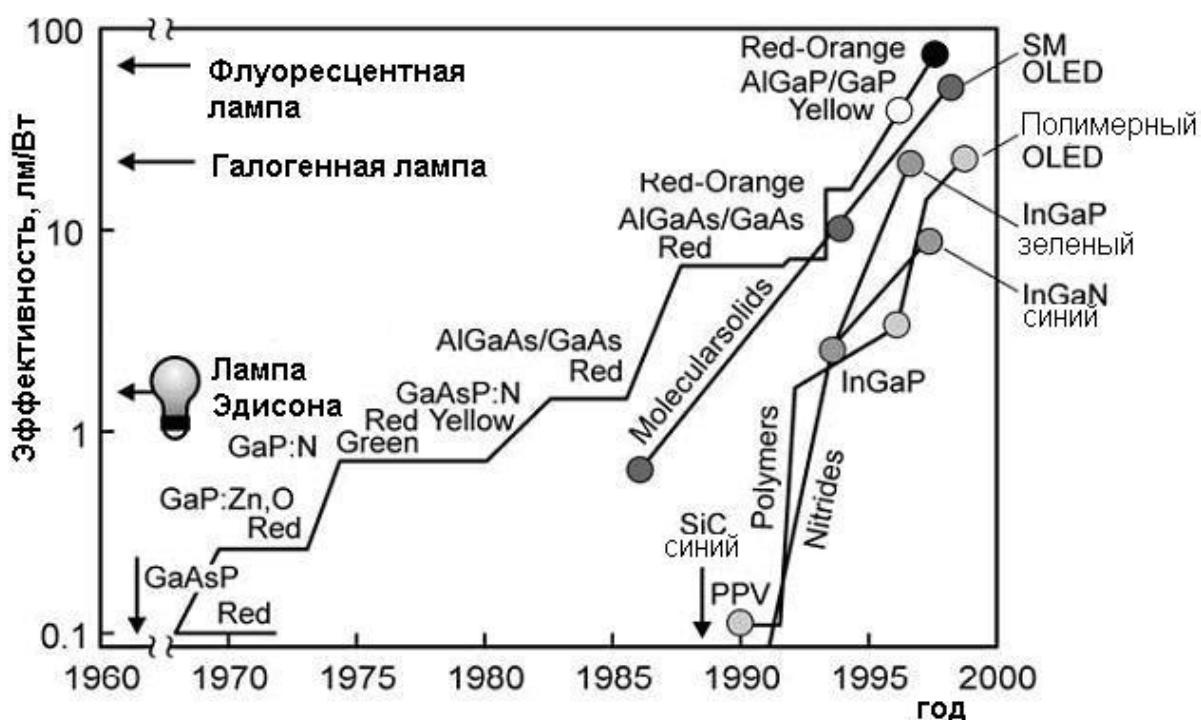


Рис. 3.10. Рост эффективности преобразования электрической энергии в световую (лм/Вт), связанный с развитием СД

Вместе с тем полимерные светоизлучающие материалы имеют существенные недостатки. Так, сопряженные полимеры, в частности полифениленвинилен, будучи реакционноспособными системами, теряют свои полезные свойства при контакте с парами воды и кислородом, особенно в условиях прохождения электрического тока. Кроме того, они фотохимически нестабильны.

Низкомолекулярные устройства обычно получают методом вакуумного термического распыления, а для изготовления полимерных OLED применяют простой метод полива из раствора на центрифуге (spin-coated).

Электронные процессы, происходящие в работающих органических светодиодах, включают инжекцию электронов и дырок из электродов, транспорт в слое и рекомбинацию с образованием экситона, распадающегося с высвечиванием фотона. Для создания простейшей органической светоизлучающей структуры достаточно использовать два металлических контакта с подходящими (большой и малой) работами выхода, обеспечивающими инжекцию электронов и дырок в НОМО- и LUMO-зоны органического красителя. Впервые сообщение об электролюминесценции сопряженных полимеров появилось в 1990 г. для структуры ITO/PPV/Al. В качестве прозрачного металлического электрода использовался оксид индия-олова (ITO), полупроводникового полимера – полифенилвинилен (PPV). Структура этого прибора и его зонная схема показаны на рис. 3.11. Нижняя незаполненная молекулярная π -орбиталь PPV (LUMO) соответствует краю зоны проводимости, верхняя заполненная (НОМО) – краю валентной зоны.

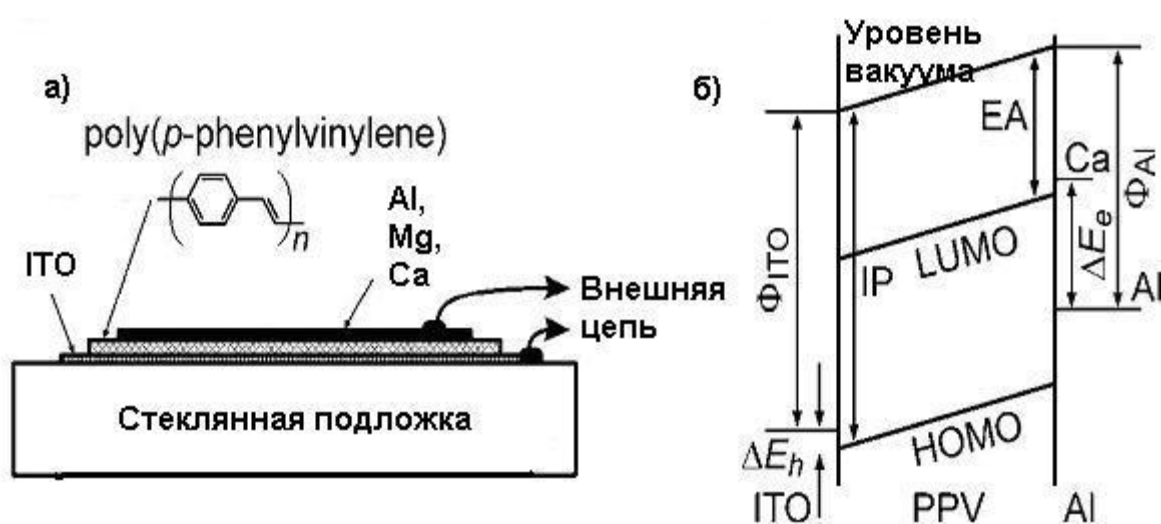


Рис. 3.11. Структура (а) и зонная схема (б) однослойного полимерного СД

Из рис. 3.11 видно, что условия для инжекции дырок в данном случае хорошие, хотя электронная инжекция происходит с трудом из-за наличия некоторого барьера (ΔE). Чтобы облегчить инжекцию электронов, необходимо использовать металл с меньшей работой выхода, например, Са. На рис. 3.12 показан спектр поглощения, фотолюминесценции и электролюминесценции для PPV.

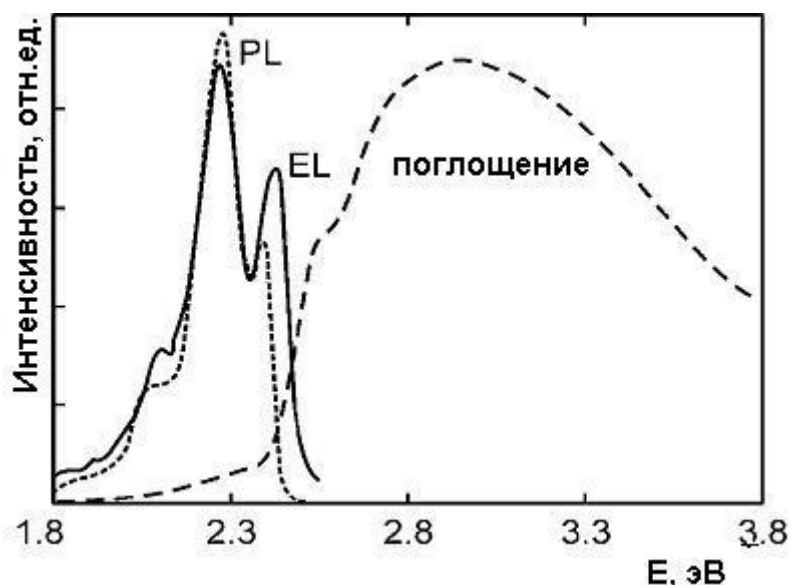
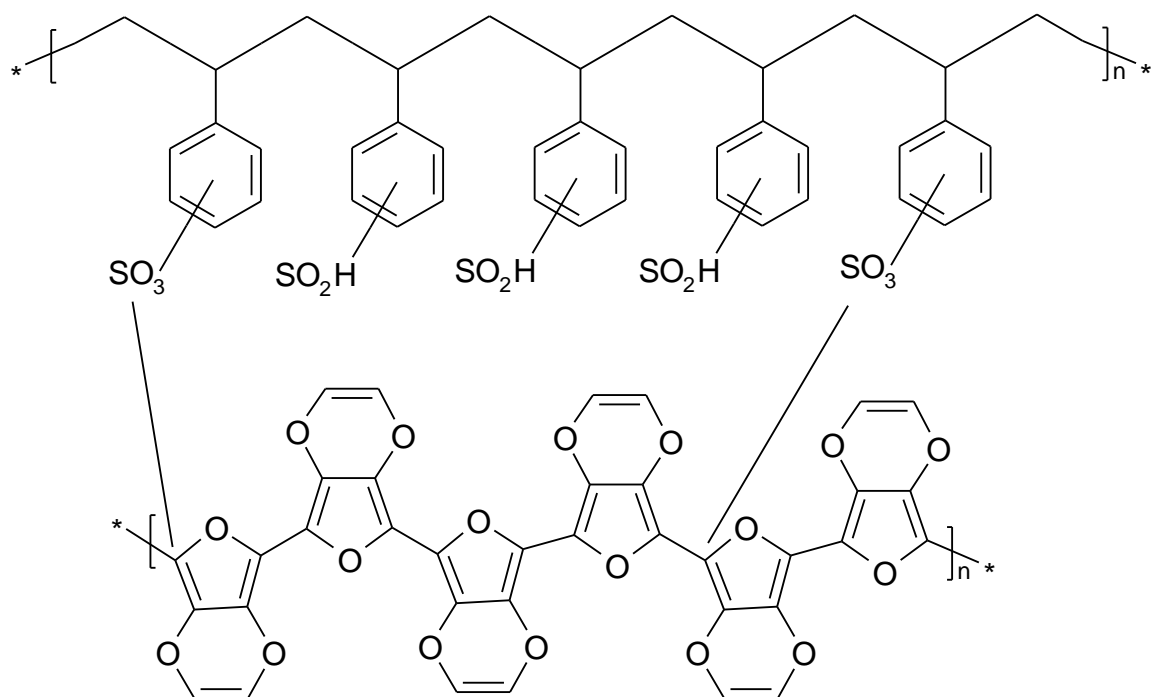


Рис. 3.12. Спектр поглощения, фотолюминесценции и электролюминесценции для PPV

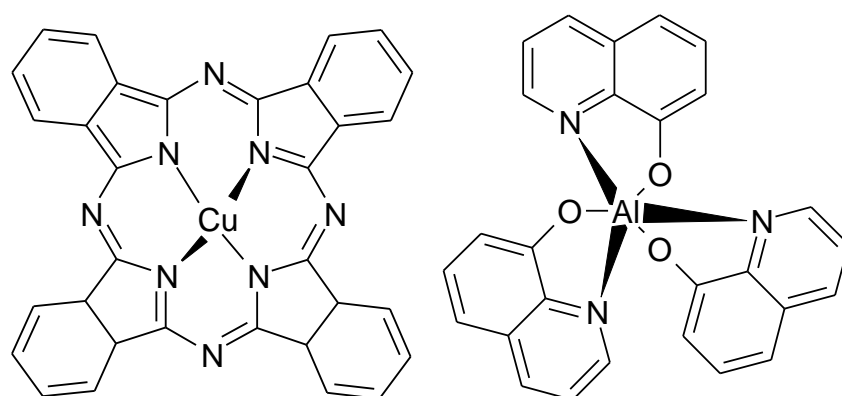
В качестве основы низкомолекулярных OLED наиболее широко используют трис(8-гидроксихинолят) алюминия Alq3 (рис. 3.13). Эффективная электролюминесценция вакуумно распыленной пленки Alq3, помещенной между слоями ароматического диамина (TDP) и PBD(2-(4-бифенил)-5-(4-тетрабутилфенил)-1,3,4-оксадиазол), продемонстрирована еще в 1980 г. Alq3 использовался как излучающий слой, TDP – дырочный транспортный слой, PBD – электронный транспортный слой. Все слои наносились с помощью вакуумного напыления. Оксид индий-олова использовался как прозрачный электрод с высокой работой выхода, инжектирующий дырки, а слой Mg-Ag как электрод, инжектирующий электроны. Первые светоизлучающие органические структуры имели крайне низкую эффективность (отноше-

ние числа прошедших через структуру электронов к числу излученных фотонов) и низкий срок службы (несколько часов).

Эффективность электролюминесценции часто ограничивается отсутствием сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным OLED, в которых



PEDOT PSS – дырочный инжектирующий слой



CuPc- дырочный инжектирующий слой Alq3 – электронный транспортный слой

Рис. 3.13. Структурная формула некоторых органических соединений, применяемых при создании OLED.

электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности. Поэтому в настоящее время разрабатываются многослойные структуры, в которых каждый слой оптимизирован по выполняемой функции. На рис. 3.14 приведен пример такой структуры для низкомолекулярного светодиода.

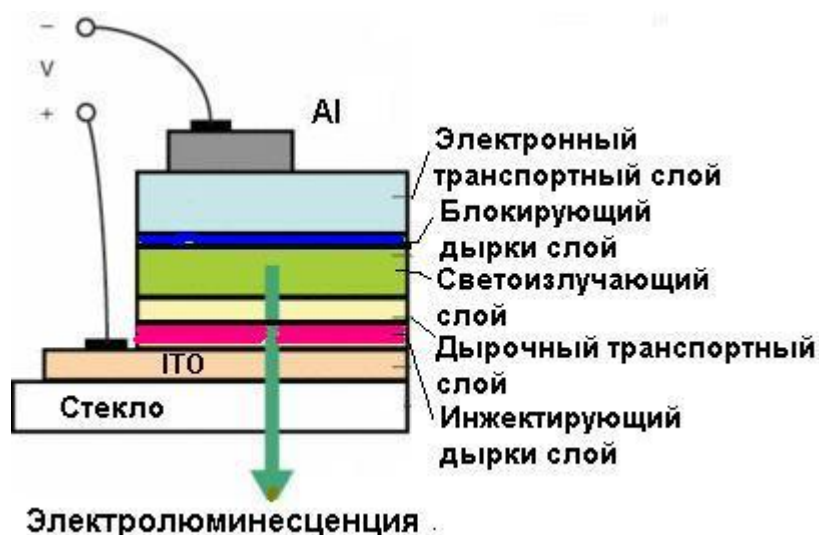


Рис. 3.14. Схематическое строение многослойной структуры OLED

Зонная диаграмма простейшей трехслойной структуры приведена рис. 3.15. Видно, что в конструкции выделены специальные транспортные слои для электронов (Alq_3) и дырок (TPD, триарилламин), блокинг-слой, предотвращающий диффузию дырок в электронный транспортный слой (BCP), слой, эффективно инжектирующий дырки ($CuPc$ – фталоцианин меди), и собственно композитный электролюминесцентный слой, состав которого зависит от требуемой спектральной области излучения. Структурные формулы применяемых материалов приведены ранее на рис. 3.13.

Многослойные структуры разрабатываются и для полимерных СД. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие полимеры с близкими подвижностями электронов и дырок, что имеет решающее значение для оптимизации параметров. Особый практический интерес представляют некоторые ароматиче-

ские полиимиды с биполярным транспортом и эффективной электролюминесценцией — антраценсодержащие полиимиды (АПИ).

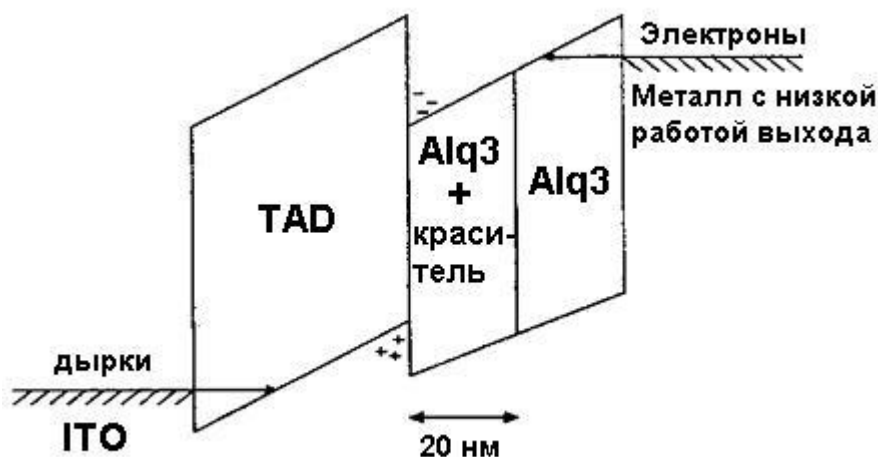


Рис. 3.15. Зонная диаграмма простейшей трехслойной OMLED структуры. Alq3+краситель – излучающий слой, TAD – дырочный транспортный слой, Alq3 – электронный транспортный слой

Эффективный биполярный транспорт и удачное относительное положение электронных уровней в этих структурах обеспечивают яркую электролюминесценцию. Кроме того, эти полиимиды термостабильны, устойчивы к окислению и формируют отличные пленки из растворов. Производные PPV используются как транспортные и излучающие слои, обеспечивающие в зависимости от заместителей синюю или зеленую люминесценцию. В зависимости от заместителей в бензольных кольцах достигается сдвиг максимума люминесценции.

В 2000 г. были предложены полимеры с синей электролюминесценцией, проявляющие повышенную термостабильность, которая обусловлена наличием триариламинного фрагмента. Для них характерна высокая яркость свечения. Энергия высшей занятой орбитали (5,4 эВ) такова, что обеспечивает низкий дырочный барьер, если полимер использовать как активный слой в многослойных структурах фотодиодов, максимальный ток 140 мА/см^2 при напряжении 20 В. Ряд сопряженных органических полимеров, обеспечивающих электролю-

минесценцию в диапазоне от синей до инфракрасной области спектра предложен в 1998 г. разработчиками фирмы Hoechst. В светодиодах на их основе достигнута яркость 1000 кд/м^2 при напряжении менее 3 В, при этом продолжительность свечения более 5000 ч. В Cavendish Laboratory (Cambridge) полимеры с PPV-сегментами, содержащими нитрильные группы, были использованы в смесях с нанокристаллами CdSe размерами 3–4 нм. При этом было достигнуто эффективное разделение зарядов и сильная фотолюминесценция. На основе подобных PPV-полимеров с CN-заместителями компания Cambridge Display Technology в 2002 г. представила полноцветный полимерный дисплей.

В 1991 г. группа Ohmori предложила использовать полимеры, содержащие флуореновый фрагмент, в качестве люминесцентных слоев фотодиодов в структурах с синей линией люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$. Через 5 лет они же сделали трехслойный светодиод с красной и синей люминесценцией. Параллельно группой Tasch (Австрия) был предложен светодиод белого излучения на основе смеси полимера с полимерной флуореновой структурой и периленовым олигомером. На основе совмещения флуоренового слоя с дырочным транспортным слоем Dew Chemical Company, Midland выпустила диоды зеленого излучения яркостью более $25\,000 \text{ кд/м}^2$, в пике она достигала $2\,000\,000 \text{ кд/м}^2$ при импульсном напряжении 100 В. Широко используется и поли(9,9-диоктилфлуорен), дающий синее свечение с квантовым выходом флуоресценции 45 % в твердом состоянии. Замещенные периленовые производные позволили получить яркую красную люминесценцию.

Сравнительные параметры низкомолекулярных и полимерных OLED представлены в табл. 3.2. Видно, что параметры молекулярных светодиодов пока выше, хотя технология их получения дороже из-за применения вакуумных методов напыления тонких пленок. Для конструирования качественных дисплеев на базе OLED необходимо решить еще ряд задач. Приемлемую цветопередачу пока удается полу-

чить с большим трудом. Цветовая палитра задается подбором определенных композитных материалов, выбор которых ограничен. Для выравнивания спектра в основной светоэмиссионный материал приходится добавлять дополнительные фосфоресцентные и люминесцентные вещества, свойства которых быстро ухудшаются со временем, причем особенно сильно под действием яркого света и высокой температуры.

Таблица 3.2

Сравнительные параметры низкомолекулярных и полимерных OLED

Цвет	Полимерный материал		Молекулярный материал	
	Эффективность, кд/А	Долговечность, ч (яркость 150 нит)	Эффективность, кд/А	Долговечность, ч (яркость 150 нит)
Красный	1–2	> 20000	4–5	> 40000
Зеленый	8–10	15000	8–9	> 40000
Синий	4	3000	3	10000
Желтый	8–10	> 30000	8	> 30000
Белый	2–4	5000	6–8	20000

В цветных дисплеях деградация цветовых компонентов происходит неравномерно, что вызывает нарушение цветового баланса. Хотя теоретически OLED дисплеи могут иметь высокий контраст, для матриц OLED важно влияние излучения соседних включенных пикселей, имеющих максимальную яркость, на находящийся в центре выключенный «черный» пиксель. В этом случае контраст будет определять степень паразитного просачивания излучения от соседних пикселей. Для повышения контраста нужно формировать оптическую изоляцию между пикселями. Сделать это можно только за счет сужения диаграммы излучения эмиттеров. Как следствие сужаются и рабочие углы всего OLED экрана до уровня 150–160°.

4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА

При рассмотрении вопросов создания устройств молекулярной электроники необходимо разграничивать характеристические параметры макроскопических образцов органических проводников и полупроводников и отдельных молекул. В первом случае молекулярные материалы используются для создания достаточно больших (микронных и более размеров) органических аналогов полупроводниковых электронных приборов. Этот раздел электроники получил название «полимерной», или «пластиковой» электроники.

Электрофизические свойства материалов, в частности, проводимость, определяется при этом в основном не свойствами идеальной молекулы с сопряженными связями, а сверхструктурой полимеров: длиной и упорядоченностью нитей, контактами между отдельными полимерными волокнами, дефектами и очень сильно зависит от технологии изготовления образцов. В устройствах молекулярной электроники, к которых используются одиночные молекулы или молекулярные структуры, достижимые параметры будут сильно отличаться от макроскопических образцов. На рис. 4.1 изображены некоторые молекулярные проводники, сравнительные параметры которых приведены в табл. 4.1.

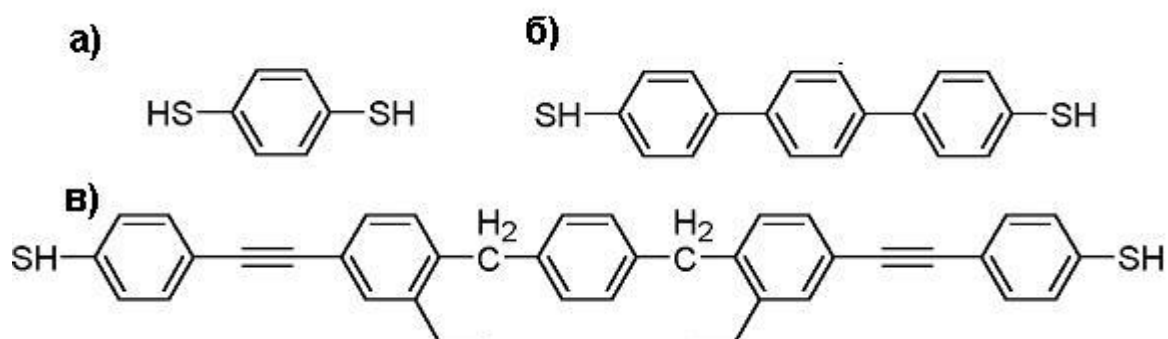


Рис. 4.1. Молекулярные проводящие системы: а) 1,4 дитиолбензол; б) 3-звенный полифенилен; в) 5-звенный полифениленовый резонансный туннельный диод (РТД)

Таблица 4.1

Сравнительные характеристики различных молекулярных проводников, углеродных нанотрубок и металлического проводника

Параметры	1,4-дифенил-бензол	3-звенный полифенилен	5-звенный полифениленовый РТД	Углеродная нанотрубка (7,7 armchair)	Медный проводник, $R = 1$ мм, $L = 10$ см
Приложенное напряжение, В	1	1	1, 4	1	$2 \cdot 10^{-3}$
Измеренный ток, А	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$	1
Ток, проходящий через молекулу, электроны/с	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$8,7 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^{11}$	—
Площадь сечения, нм^2	0,05	0,05	0,05	3,1	$3,1 \cdot 10^{12}$
Плотность тока, электроны /с нм^2	$2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^6$

4.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЫПРЯМИТЕЛИ И ЛОГИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для создания устройств молекулярной электроники кроме проводящих элементов необходимо иметь и системы с односторонней проводимостью — молекулярные выпрямители, или молекулярные диоды. Такие системы можно сконструировать на основе внутримолекулярного переноса заряда, т. е. донорно-акцепторных молекул или диад. Простейший молекулярный выпрямитель можно сконструировать, используя молекулу бензола, на одном конце которой находится донорная молекулярная группа, а на другом — акцепторная.

Если свободные электронные пары атома азота не используются для дополнения ароматического кольца бензола, поскольку их орбитали лежат в плоскости молекулы и перпендикулярны орбиталям π -электронов, эти электроны будут локализованными. Но возможна другая ситуация. Например, в молекуле пиррола электронная пара азота лежит в плоскости перпендикулярной плоскости молекулы и участвует в π -электронной системе. В этом случае азот является донором электронов в электронное кольцо молекул бензола. Рассмотрим донорные (NH_2) и акцепторные (NO_2) заместители к молекуле бензола. В молекуле анилина электроны добавляются в π -электронную систему бензола из NH_2 группы, в нитробензоле — электроны из π -электронной системы бензола оттягиваются к NO_2 группе (рис. 4.2). Нитроанилин является простейшей донорно-акцепторной молекулой, в которой электроны от донорного заместителя подаются к акцепторному заместителю. Такая молекула была использована также при создании первого молекулярного выпрямителя.

Многообразие донорно-акцепторных систем позволяет конструировать многочисленные системы и таким образом оптимизировать свойства. На рис.4.3 приведен молекулярный аналог p - n перехода на основе связанной через проводящий мостик уже знакомой донорно-акцепторной системы — TTF-TCNQ.

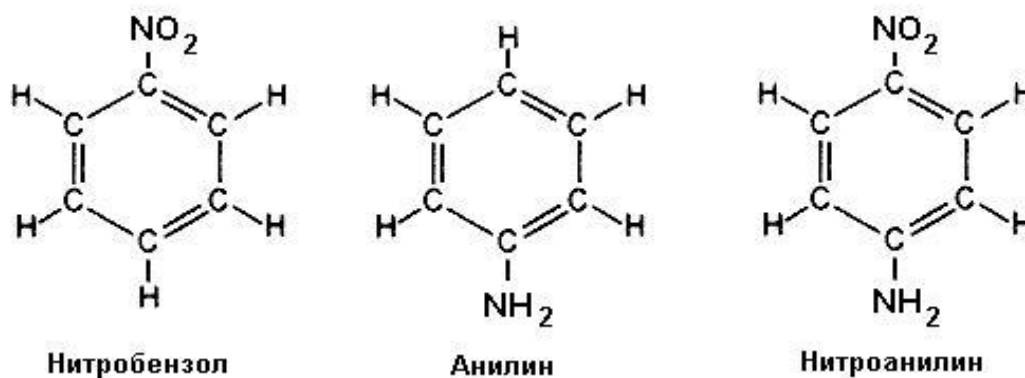


Рис. 4.2. Структурные формулы нитробензола, анилина и нитроанилина

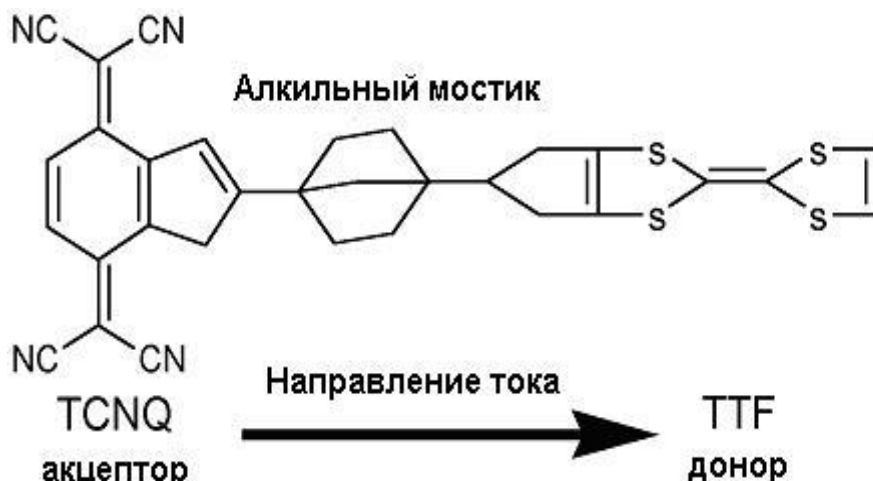


Рис. 4.3. Молекулярный аналог полупроводникового *p-n* перехода — молекулярный выпрямитель

Используя молекулярные выпрямители, можно сконструировать и молекулярный аналог биполярного транзистора с двумя *p-n* переходами, и соответствующие логические элементы на этих структурах (рис. 4.4–4.5).

Кроме чисто электронных устройств предложены различные варианты фотонных устройств, например, молекулярный фотонный транзистор (рис. 4.6). В фотонном транзисторе фрагмент молекулы, поглощающий квант света (дипиррилбородифторид), играет роль стокового электрода, следующая молекула (цинковый порфирин) — проводящего канала, а последний излучающий порфириновый фрагмент молекулы соответствует электроду истока. Магниевый порфирин работает как управляющий электрод — затвор. Если окислить этот затвор, то после поглощения света перенос энергии происходит не на цинковый порфирин, а на неизлучающий магниевый. В компьютерах на подобных транзисторах регулирование всей его работы будет осуществляться с помощью света.

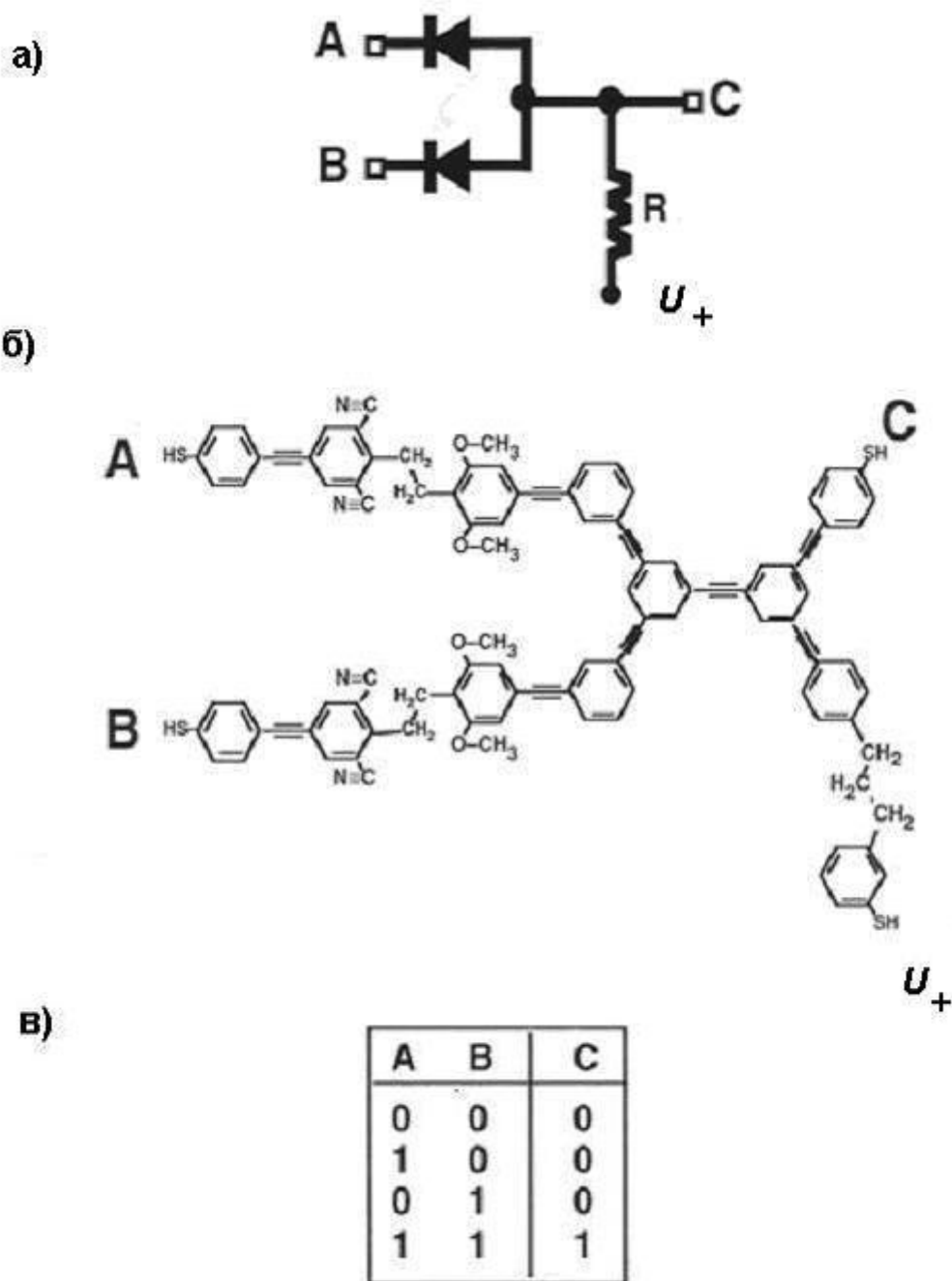


Рис. 4.4. Молекулярный логический элемент «И» на основе молекулярных выпрямителей: а) эквивалентная схема, б) молекулярная структура, в) таблица истинности

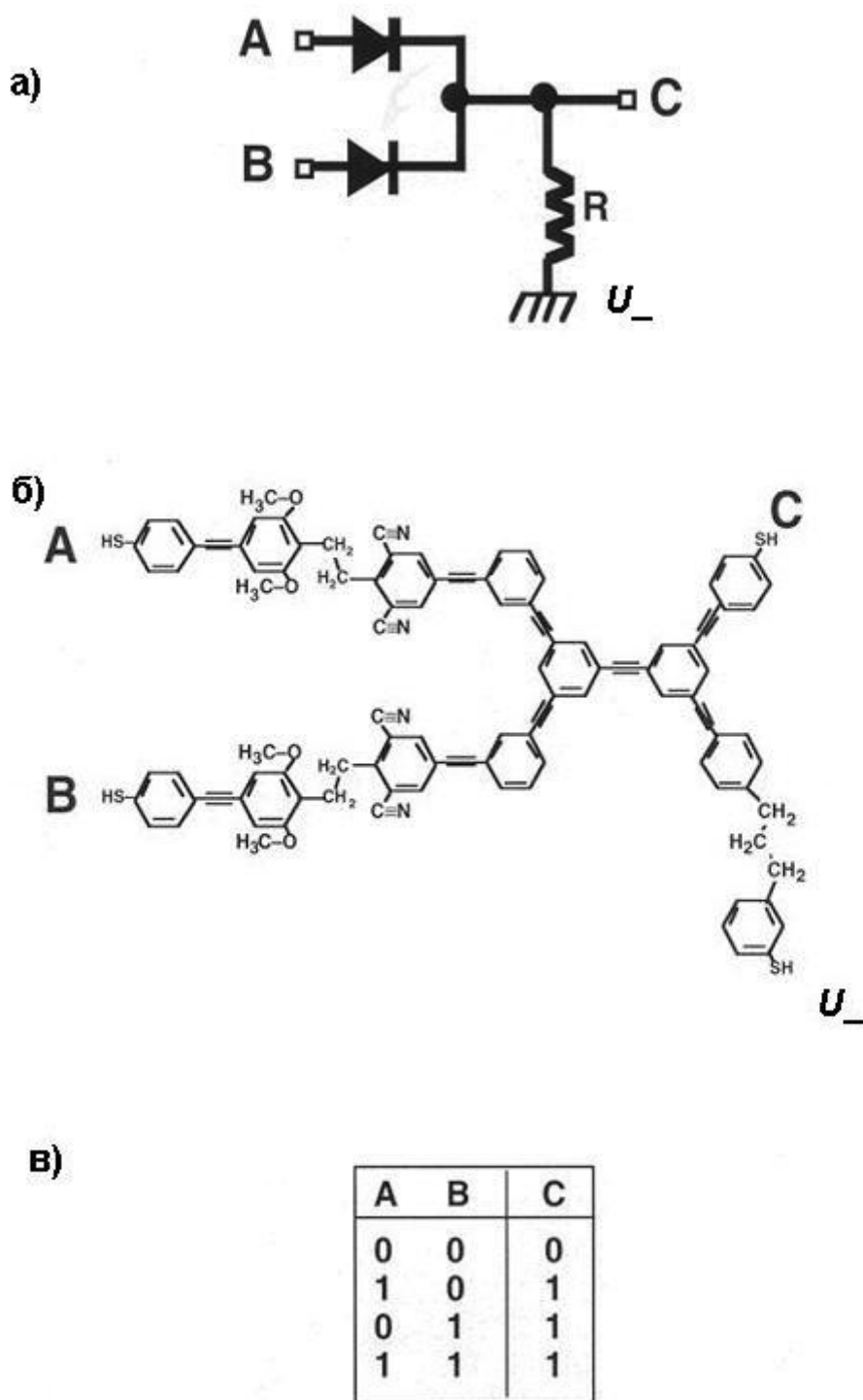


Рис. 4.5. Молекулярный логический элемент «ИЛИ» на основе молекулярных выпрямителей: а) эквивалентная схема, б) молекулярная структура, в) таблица истинности

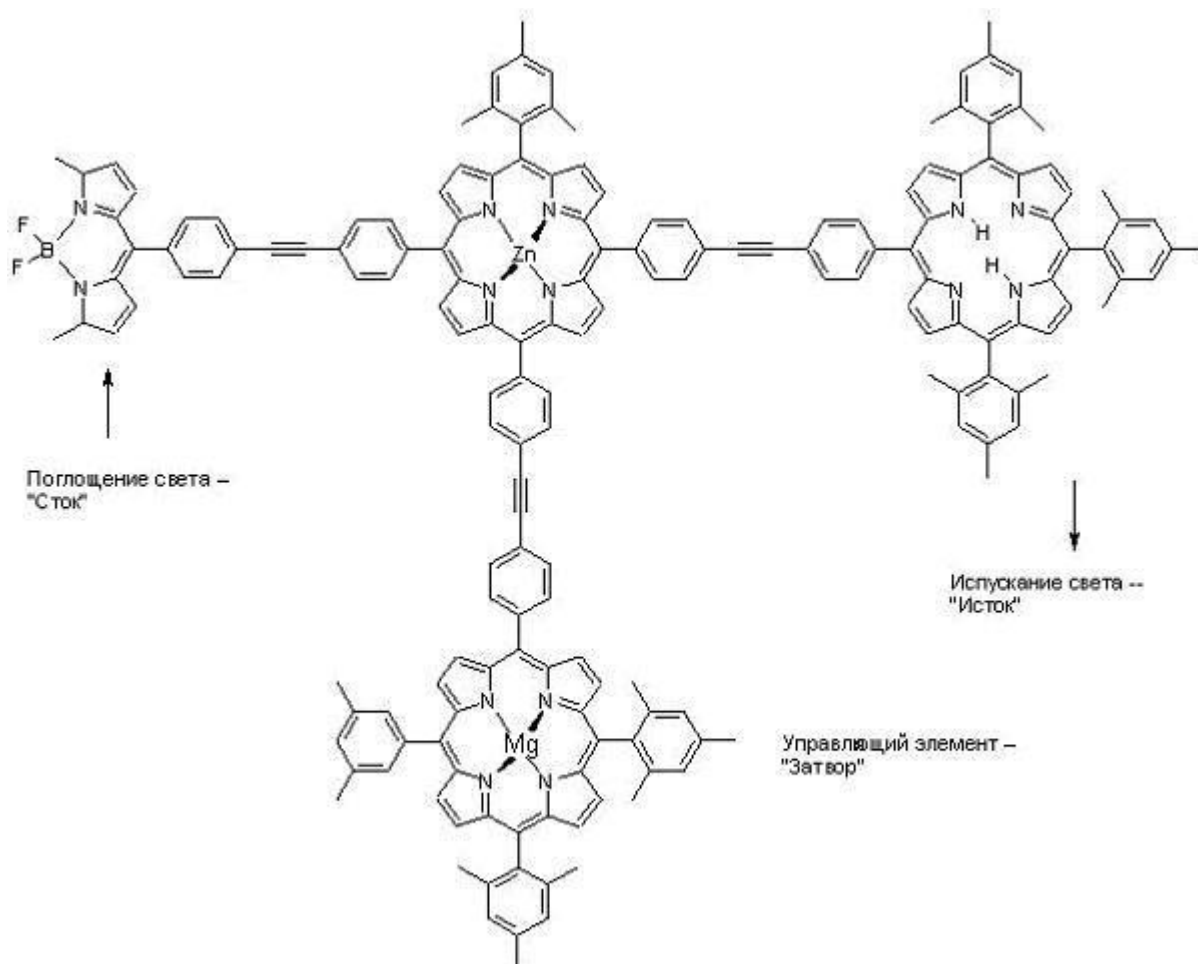


Рис. 4.6. Структурная схема молекулярного фотонного транзистора на основе порфириновых комплексов

Развитие методов органического синтеза позволяет производить разнообразные молекулярные структуры. Вопрос создания работоспособных приборов упирается в проблему управления положением и создания контактов к одиночной молекуле. Пока эта проблема далека от технологического решения, хотя предлагается и использование нанотрубок, и функционализации определенными химическими метками нужных позиций на системе проводящих (золотых) шин, что приводит к самосборке молекулярных систем в нужных схмотехнических позициях.

4.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ

Устройство, в котором вместо кремниевых чипов, применяемых в современных компьютерах, работают молекулы и молекулярные ансамбли, основано на том, что такие молекулы могут существовать в двух термодинамически устойчивых состояниях, каждое из которых имеет свои физические и химические свойства. Переводить молекулу из одного состояния в другое (переключать) можно с помощью света, тепла, химических агентов, электрического и магнитного поля и т. д. Фактически такие переключаемые бистабильные молекулы — это наноразмерная двухбитовая система, воспроизводящая на молекулярном уровне функцию классического транзистора. Особенно интересны такие превращения бистабильных молекул, после которых сильно меняется электронная конфигурация. Например, после изомеризации в молекуле образуется единая сопряжённая электронная система, следовательно, появляется способность проводить электрический ток. Могут меняться и другие свойства: спектры поглощения сдвигаться в видимую область, возникать нелинейные оптические свойства и, что особенно ценно, флуоресценция.

Бистабильные молекулы — переключатели могут управляться световыми и электрическими импульсами или электрохимическими реакциями. Наиболее эффективные молекулярные переключатели основаны на фотохромных соединениях, которые изомеризуются при переходе в высшие возбужденные электронные состояния. Это может быть процесс цис- или транс-изомеризации, перициклических превращений, фотопереноса протона. После переключения кардинально перестраивается электронная конфигурация системы, а ее геометрия остается практически прежней.

Интересные использования возможны также у органических конформационных нежестких гетероароматических систем, в которых фотохимические и фотофизические процессы связаны с фотоиндуцируемыми изменениями структуры. Такие «умные» («smart») молекулярные ансамбли способны существовать в бистабильных состояниях

и могут быть использованы для записи и обработки информации. В этих системах общие, характерные для молекул с С-Х-группами (где Х = О, N, S и т. д.), особенности электронного строения удачно сочетаются с высокой стабильностью структуры, которая четко проявляется в формировании спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств. Как пример рассмотрим представленный на рис. 4.7 управляемый светом молекулярный переключатель.

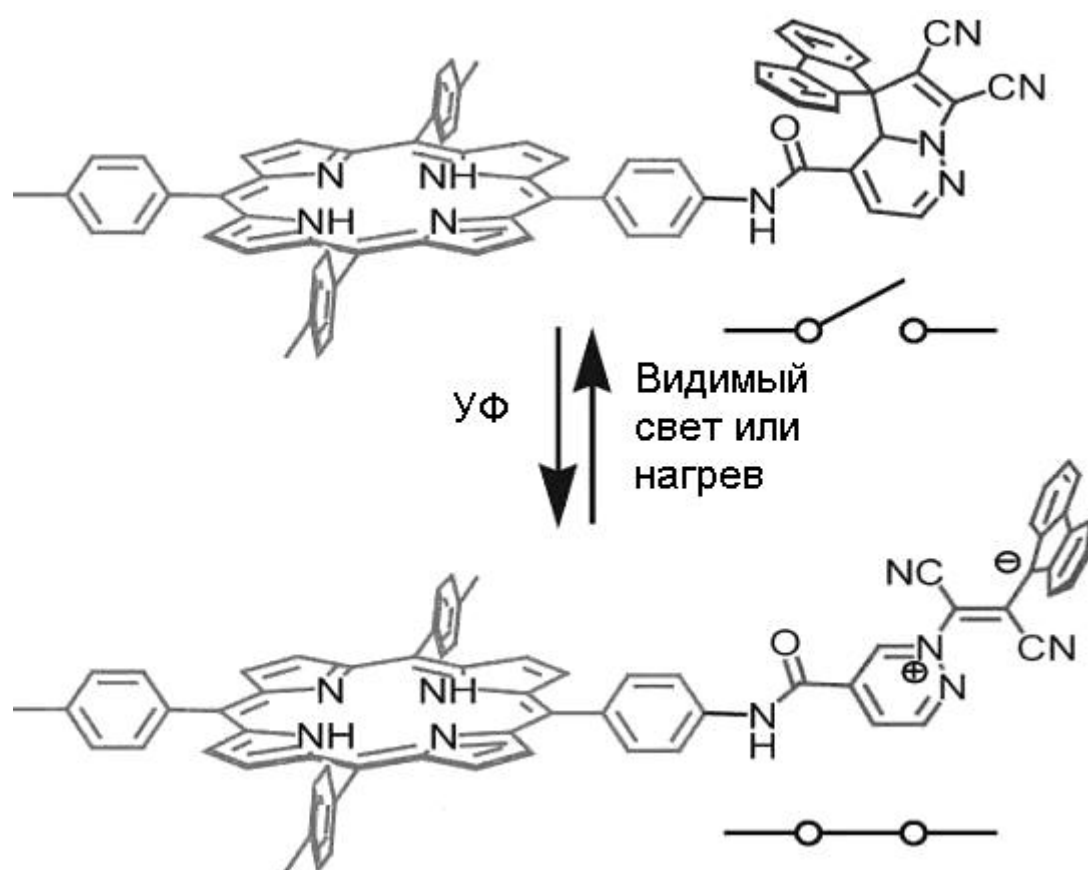


Рис. 4.7. Прямая и обратная фотоизомеризация порфириновой диады под действием видимого и ультрафиолетового освещения

В основе его лежит порфириновая диада, в которой в результате поглощения кванта света в УФ-диапазоне происходит процесс фотоизомеризации, воздействие же кванта света с меньшей энергией переключает систему в исходное состояние. При этом в разных изомерных состояниях система имеет разные спектры поглощения и флуоресценции.

На основе таких систем возможно создание логических ячеек, управляемых светом, что важно с точки зрения создания полностью оптического компьютера. На рис. 4.8 представлена фуллерен-порфириновая триада, где фотоиндуцированный перенос заряда приводит к изменениям структуры и оптических свойств, позволяющих реализовать логические функции И/ИЛИ, используя различие в спектрах поглощения и фотолюминесценции (рис. 4.9).

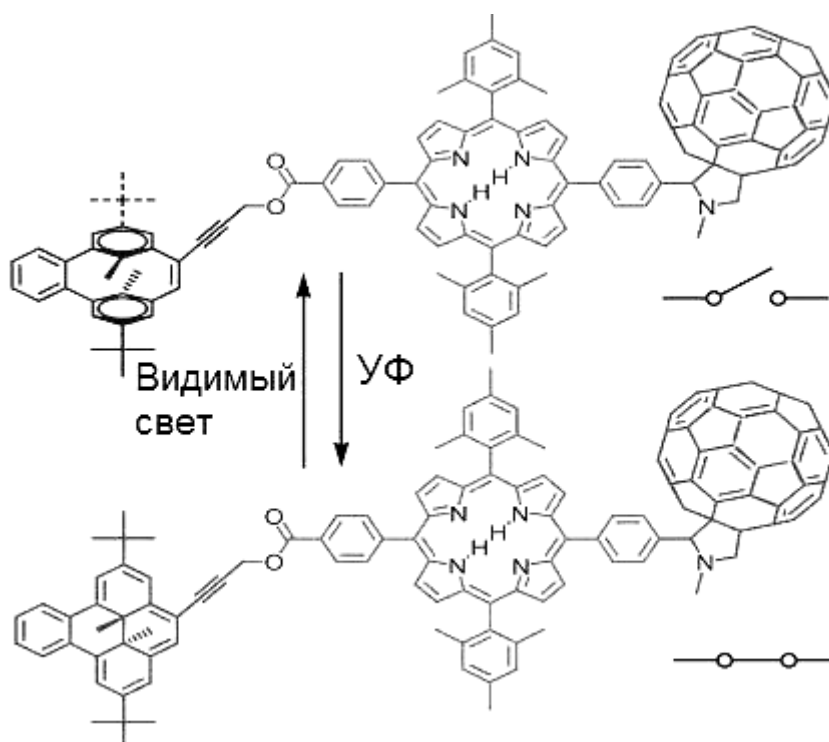


Рис. 4.8. Структурная формула управляемого светом молекулярного переключателя на основе фуллерен-порфириновых триад

Переключение состояний реализуется при освещении — раздельном или совместном воздействии красным и/или зеленым лазером.

Перспективны также топологические изомеры супрамолекул. В последнее время удалось создать переключающиеся молекулярные ансамбли, изменяющие свою пространственную структуру в зависимости от действия таких внешних факторов, как pH среды или ее

электрохимический потенциал. Полагают, что именно подобные молекулярные устройства обеспечат будущее развитие нанотехнологии.

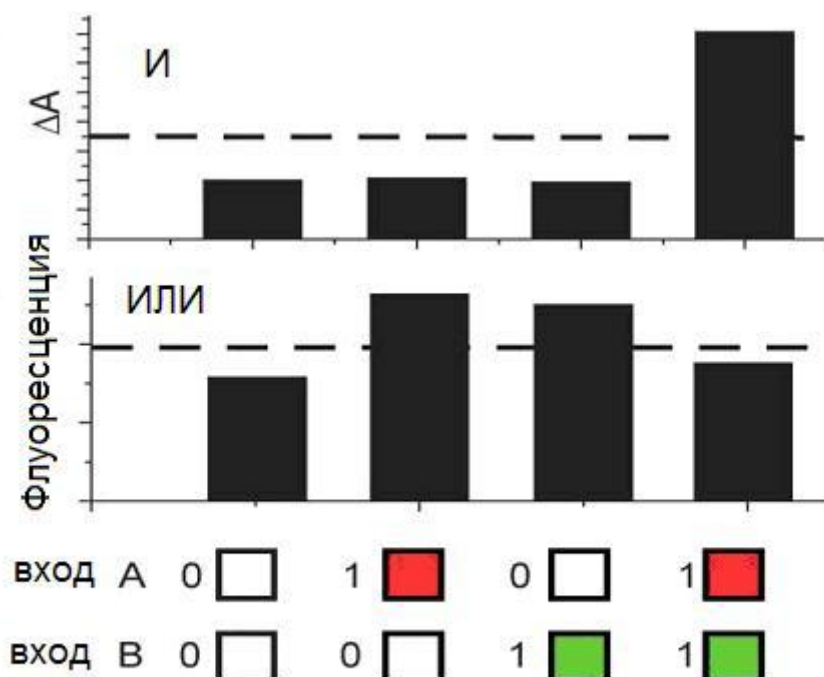


Рис. 4.9. Различие в оптических характеристиках (поглощении и флуоресценции) молекулярного переключателя, представленного на рис. 4.8, позволяющее реализовать логические ячейки И и ИЛИ

Примером может служить ротоксан, состоящий из длинной полиэфирной цепочки, на которую нанизан замкнутый цикл, построенный из двух остатков дипиридила (рис. 4.10). Чтобы цикл случайно не соскочил с нити, на концах ее имеются объемные группы-стоперы, в данном случае тризопропилсилильные заместители. Другая особенность полиэфирной цепочки — включение в нее фрагментов 4,4'-диаминодифенила и 4,4'-дигидроксидифенила. Они обладают выраженными электронодонорными свойствами, поэтому электроноакцепторный тетракаationный цикл электростатически закрепляется именно на них. При этом реализуются две конформации, находящиеся в состоянии подвижного равновесия. Так как ароматические амины

более сильные электронодоноры, чем фенолы, преобладает форма, где цикл взаимодействует именно с аминным фрагментом (рис. 4.10, сверху). Ее содержание в обычных условиях составляет 84 % против 16 % для другой конформации, где в комплексообразовании участвует фенольный фрагмент.

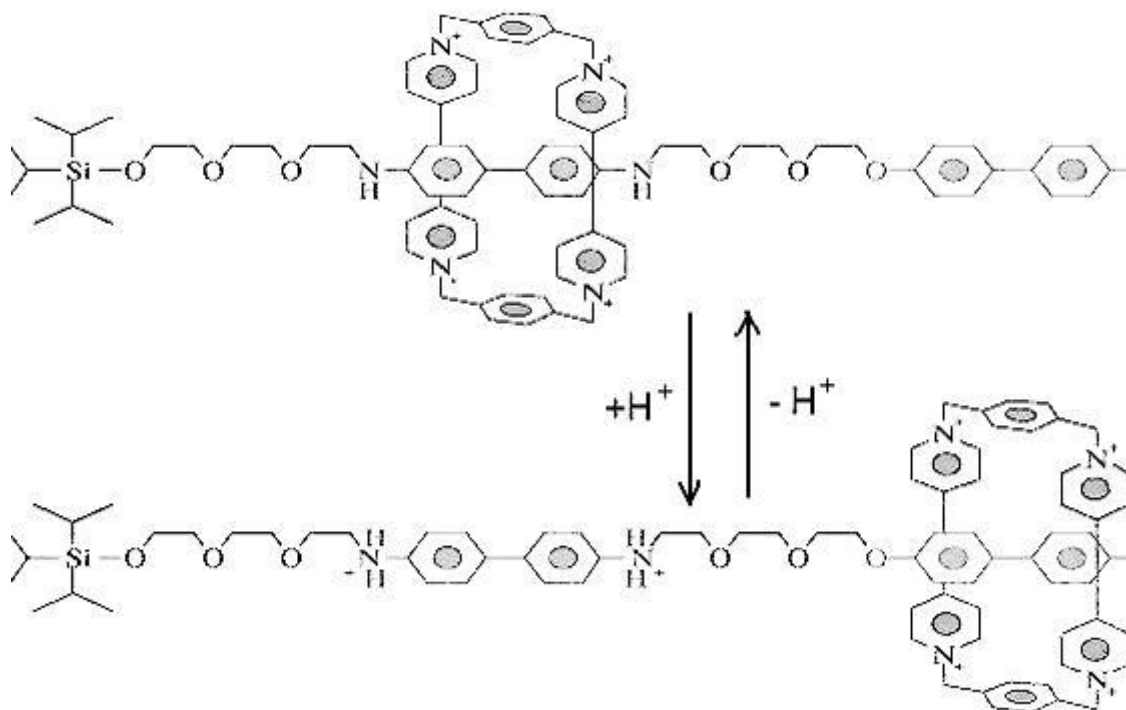


Рис. 4.10. Молекула ротоксана в разных топологических позициях

Однако самое существенное состоит в том, что положение равновесия можно изменять, варьируя кислотность среды. Так, в сильно кислой среде аминные азоты протонируются, т. е. сами становятся электроноакцепторами. В результате бис-дипиридиновый цикл полностью перескакивает на фенольный фрагмент. То же самое происходит при изменении внешнего электрохимического потенциала. При более положительных потенциалах электрон отрывается от аминных азотов. Остаток диаминодифенила переходит в форму электроноакцепторного катион-радикала, и равновесие также смещается в сторону конформации, где цикл локализован на бис-фенольной компо-

ненте цепи. На такой основе реализован молекулярный переключатель (рис. 4.11). Здесь молекула располагается между двумя электродами из *n*-поликремния (нижний электрод) и Ti/Al (верхний электрод). В результате окисления молекулы (изымания двух электронов) кольцо передвигается с аминной на фенольную часть молекулярного мостика, изменяя свою конформацию. Эксперимент, проведенный с молекулами ротоксана, показал возможность лишь однократного переключения состояния ячейки памяти. Такой эффект, соответствующий действию плавкого предохранителя, позволял создать память, пригодную только для чтения (ROM).

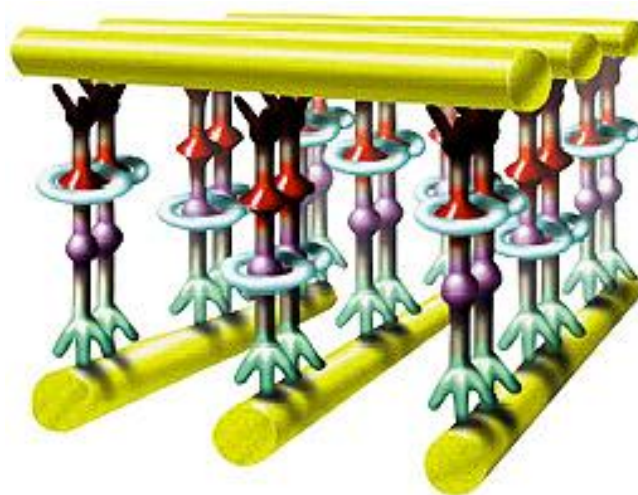


Рис. 4.11. Молекулярный переключатель на молекуле ротоксана.

Рассмотрим другой электрохимический переключатель на основе молекулы катенана, описанный Д. Ф. Стоддардом и Д. Хисом, которые сотрудничают с фирмой Хьюлетт Паккард (рис. 4.12). Монослой молекул катенана помещают между металлическим и кремниевым электродами. После электрохимического окисления супрамолекулы на одной из её частей появляется дополнительный положительный заряд. Поскольку в исходной форме эта часть соседствует с одноименным зарядом, после окисления плюсы отталкиваются и молекула перегруппировывается. Образуется вторая стабильная форма, и меняется электрическое сопротивление.

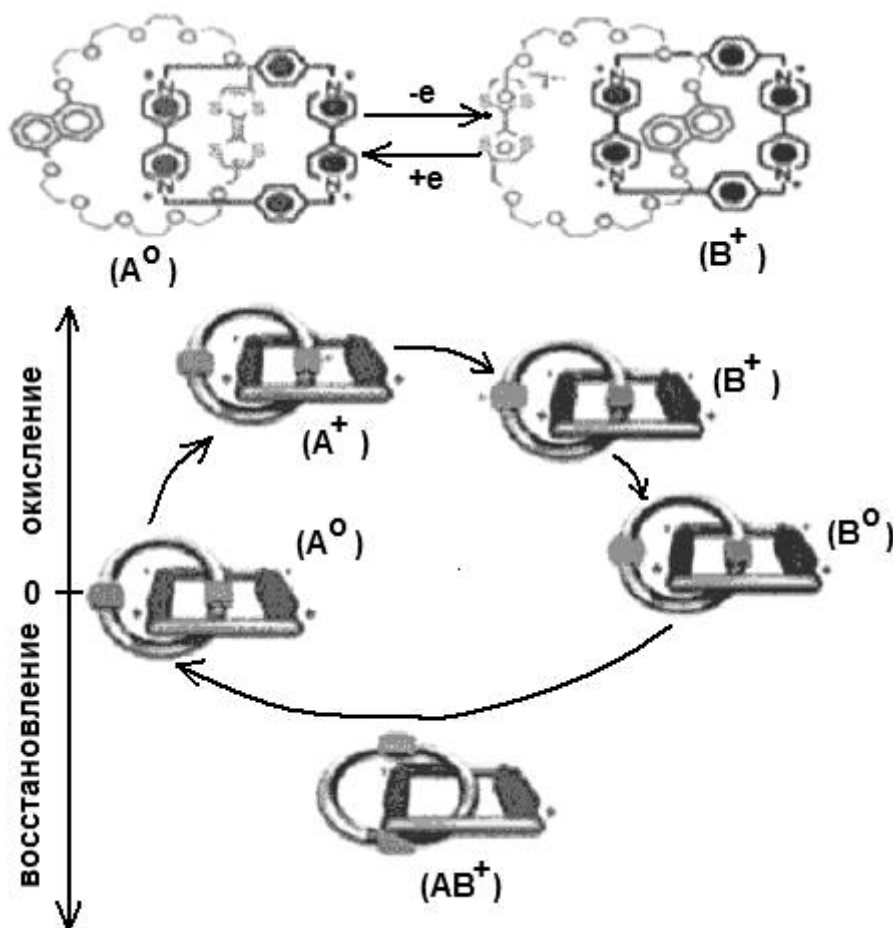


Рис. 4.12. Электрохимический «многоразовый» молекулярный переключатель на основе молекулы катенана

Главное достоинство такого переключателя — его исключительно высокая устойчивость. Цикл окисления-восстановления катенана можно совершать 10–20 тысяч раз без заметного разрушения супрамолекулярной системы. Электрохимический характер изменения состояния молекул определяет энергонезависимость построенной на их основе как статической, так и динамической памяти. В последние годы исследователи разрабатывают различные виды молекулярных переключателей, каждый с собственными уникальными характеристиками, превосходящими свойства катенана.

Таким образом, в настоящее время самая сложная задача в создании чисто молекулярного устройства — это собрать все компоненты. Путь, по которому надо идти, ясен: это принцип молекулярного распознавания, ответственный за самосборку и самоорганизацию

сложных ансамблей и агрегатов молекул. Этот же принцип лежит в основе природного создания таких сложных структур, как двойная спираль ДНК, жидкие мембраны и глобулярные протеины. Пока эта задача не решена, но уже можно делать гибридные устройства, сочетающие достоинства молекулярного подхода с наиболее успешными технологическими вариантами, найденными для кремниевых технологий. Гибридные устройства можно сделать, например, используя повышенное сродство атомов серы в органических молекулах к тяжёлым металлам, особенно золоту. Таким образом создают контакты между металлическими электродами и молекулярными проводниками.

4.3. ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Память молекулярного компьютера будет основана на тех же принципах, что и переключатели, в её основе — бистабильные молекулярные структуры и их же превращения. Конечно, для различных типов памяти потребуются различные характеристики этих превращений, а чтобы обеспечить долгое хранение записанной информации, будут нужны системы с большим временем жизни изомера Y. В молекулярных компьютерах можно будет записывать оптическую информацию не только на поверхности активной среды, как это делается в настоящее время, а в полном объёме — т. е. память станет трёхмерной. Если использовать для записи весь объём образца, то плотность записи на трёхмерном носителе с тем же источником света будет $6,5 \cdot 10^{12}$ бит/см³. Если же применять более жёсткое излучение, то объём записываемой информации увеличивается ещё на порядок.

Для того, чтобы записать информацию в объёме образца, нужна новая система записи. Для этого часто используют метод двухфотонного поглощения. Суть метода в том, что необходимая для записи энергия ($h\nu$) доставляется двумя фокусируемыми в нужной точке ла-

зерными пучками с частотами ν_1 и ν_2 , подобранными так, чтобы $h\nu = h\nu_1 + h\nu_2$ (рис. 4.13). Впервые принципиальную возможность такой схемы показал П. Рентцпис (Калифорнийский университет) в конце 80-х гг. XX века. Он использовал для этого, в частности, фотохромную спиропирановую систему.

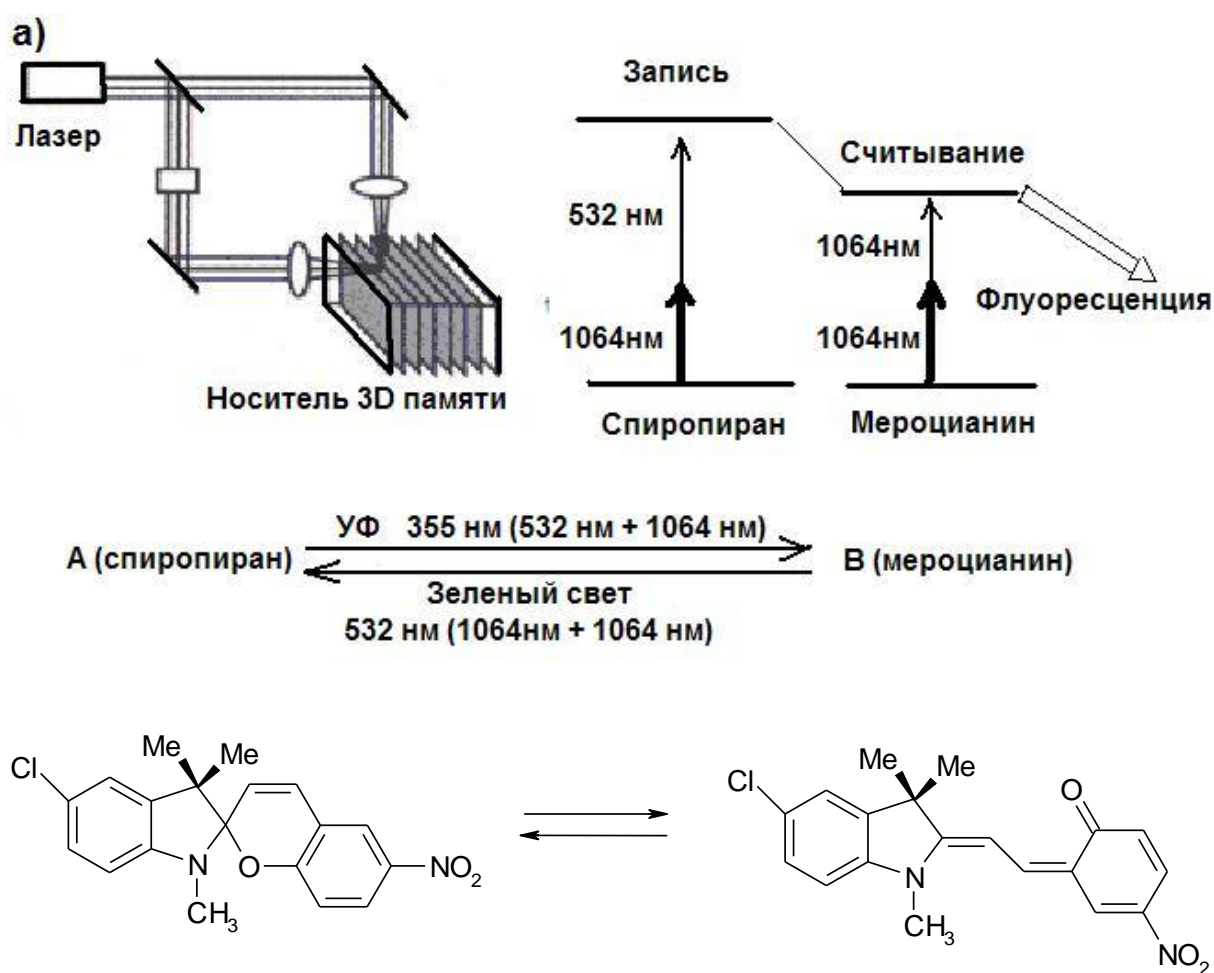


Рис. 4.13. Механизм трёхмерной (3D) молекулярной оптической памяти на основе спиропиранов

Поглотив два фотона, молекула А перегруппируется в окрашенную мероцианиновую форму В. Считывание записанной таким образом информации происходит при регистрации флуоресценции молекулы В, также возбуждаемой двухквантовым переходом на длине волны 1064 нм. Флуоресценция — не единственный, но в силу осо-

бенно высокой чувствительности наиболее привлекательный метод считывания записанной информации.

К числу лучших фотохромных систем принадлежат фульгиды индольного ряда. Недавно американская компания «ConstellationSD» объявила о создании первого трёхмерного (многослойного) флуоресцентного диска FMD-ROM, материалом для которого служат 2-индолилфульгиды и 3-индолилфульгиды (рис. 4.14).

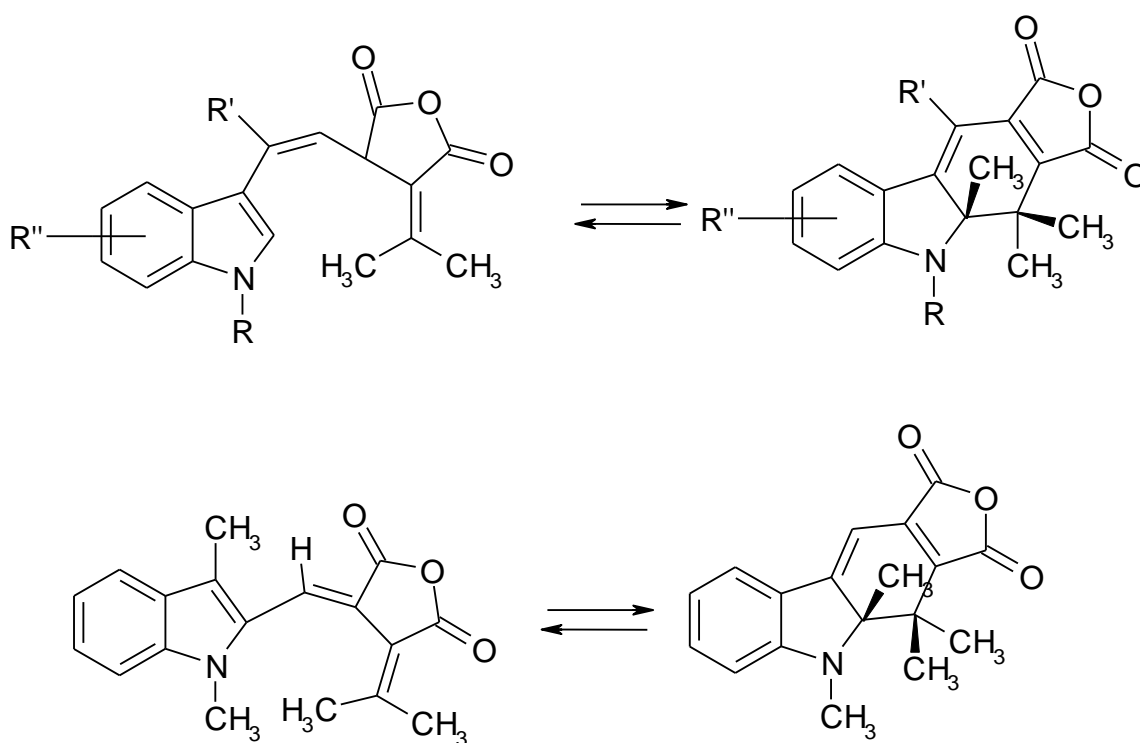


Рис. 4.14. 3- и 2-индолилфульгиды для трёхмерной оптической памяти и их топологическая перестройка под воздействием УФ (365 нм) и зеленого (546 нм) света

Первые готовые к выпуску образцы вмещают на десяти слоях 12-сантиметрового диска до 140 гигабайт, причём компания располагает технологией, позволяющей в десять раз увеличить число слоёв и, соответственно, плотность записываемой информации. Интенсивные исследования по созданию органической трёхмерной памяти ведутся в Японии под руководством М. Ирие. В качестве объекта выбраны

молекулы — диарилэтены, но принцип их работы тот же, что и у фульгидной системы.

Бактериородопсин, названный по аналогии с белком зрительного аппарата млекопитающих, был выделен из клеточной мембраны клеток *Halobacterium halobium* в 1971 году В. Стохениусом и Д. Остерхельтом. Этот белок содержит 248 аминокислотных остатков. Его макромолекула состоит из собственно белковой части (бактериопсина), пронизывающей мембрану семью альфа-спиралями, и спрятанного в глубине молекулы небелкового кофермента – ретиналя (ретинальдегида) и представляет собой хромопротеид (рис. 4.15).

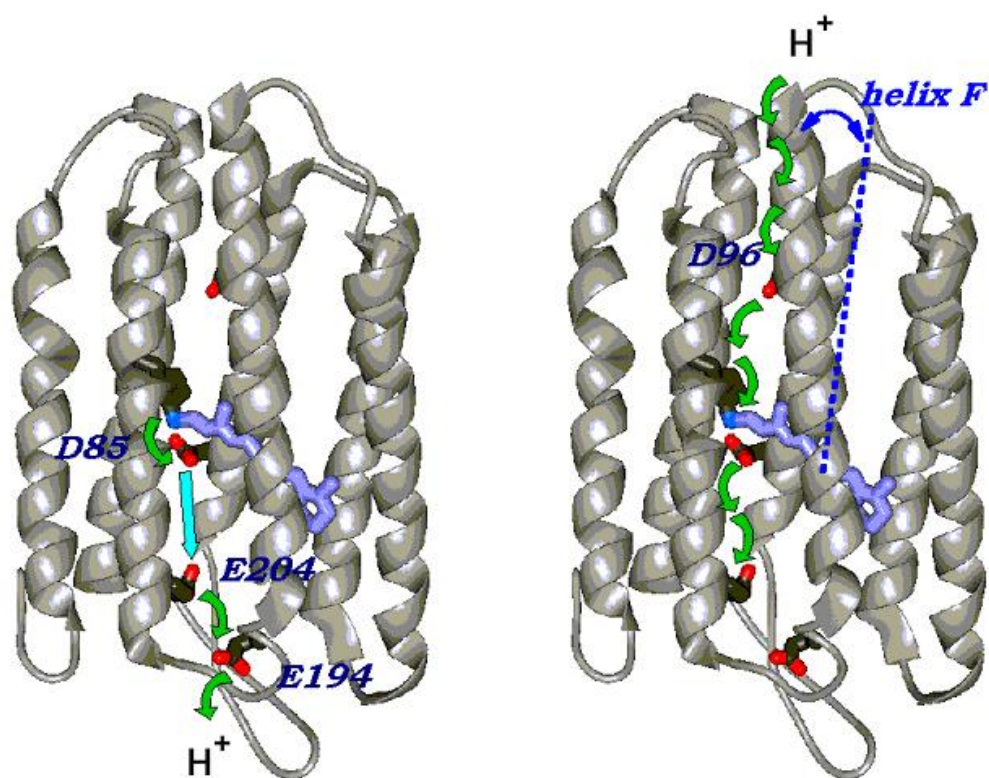


Рис. 4.15. Макромолекула бактериородопсина

Хромоформная группа может быть представлена одним из двух изомеров ретиналя: у одного все двойные связи имеют транс-конфигурацию, у другого в положении 13 цис-конфигурацию. Под действием света в этой молекуле запускаются циклические превращения, которые сопровождаются перестройкой молекулы и переносом

сом протона. При этом происходит обратимая изомеризация ретиналя BR548 в транс-ретиналь BR568, инициирующая каскад фотохимических реакций с последующим отрывом протона из молекулы белка и его присоединением со стороны цитоплазмы.

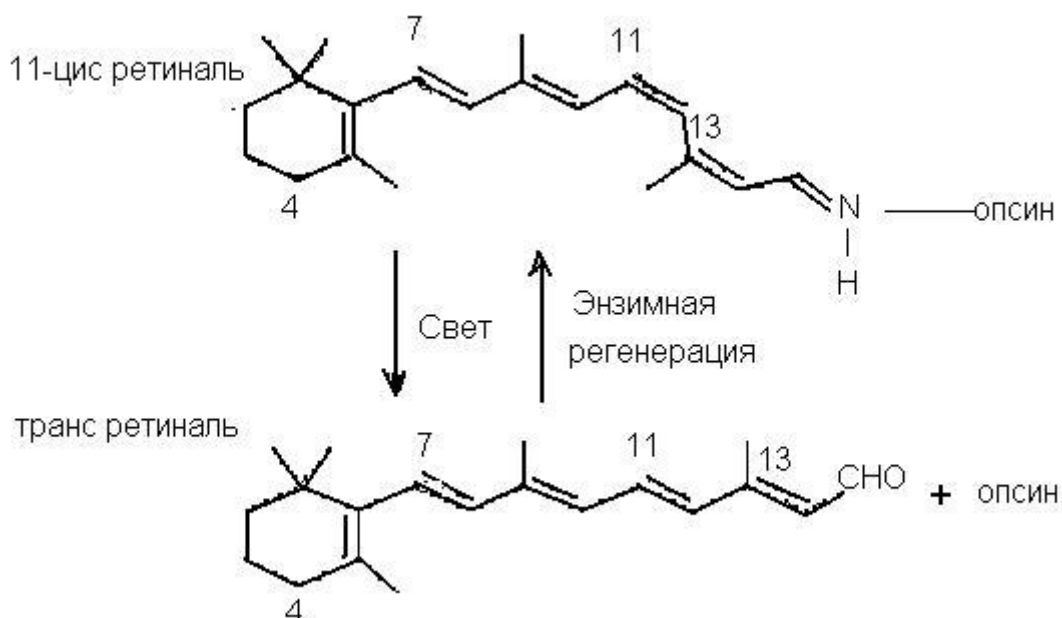


Рис. 4.16. Цис- и транс-изомеры ретиналя

Небелковая часть отделяется от белковой молекулы при поглощении кванта света определенной длины волны, а именно зеленого света (максимум поглощения 568 нм), но может присоединиться снова. Важной особенностью бактериородопсина является то, что эти два состояния имеют заметно отличающиеся спектры поглощения. Это позволяет легко определить текущее состояние молекулы с помощью лазера, настроенного на соответствующую частоту. В природе пурпурная мембрана галофильных бактерий представляет собой естественный двумерный кристалл. Молекулы бактериородопсина организованы в мембране в виде тримеров; каждый тример окружён шестью другими так, что образуется правильная гексагональная решётка. В мембранах клеток галофильных бактерий бактериородопсин выполняет функции светозависимого протонного насоса, создающего градиент ионов водорода, энергия которого используется клеткой для

синтеза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Этот механизм синтеза АТФ получил название «бесхлорофильный фотосинтез».

Идея использовать квазикристаллические фотохромные пленки бактериорадопсина для оптической записи информации давно была предложена учеными, однако ее реализации мешала легкая обратимость диссоциации макромолекул. Это ключевое затруднение недавно удалось преодолеть с помощью методов геной инженерии. В. Ренугопалакришнан (V. Renugopalakrishnan) с коллегами предложили технологию записи информации на международной конференции по нано-исследованиям и нано-технологиям (2006 г, Австралия). Группа профессора Ренугопалакришнана изменила ген бактериородопсина таким образом, что после распада под действием света диссоциированное состояние молекулы сохраняется неограниченно долго — по крайней мере, несколько лет. Это позволяет записывать при помощи лазера на молекулы белка информацию в виде двумерной последовательности нулей (целых, ассоциированных молекул) и единиц (диссоциированных молекул), сохранять и считывать ее. Предполагается, что емкость такой молекулярной оптической памяти достигнет 50 терабайт.

На рис. 4.17 представлена схема фотоцикла молекулы бактериородопсина.

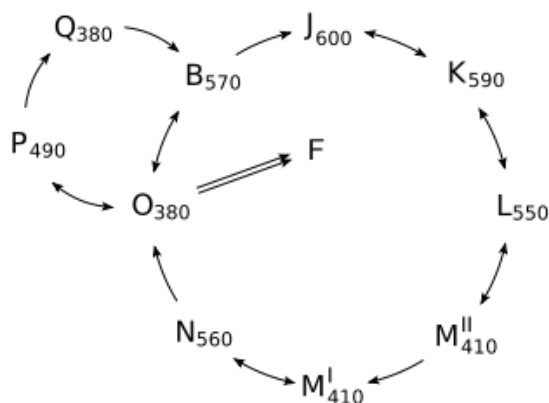


Рис. 4.17. Схема фотоцикла молекулы бактериородопсина

Начальное основное состояние молекулы есть В. Под действием зеленого света молекула переходит в переходное К-состояние за время менее одной пикосекунды, затем релаксирует через несколько микросекунд в промежуточные состояния М и через несколько миллисекунд в О и обратно в В. Полное время фотоцикла порядка 10 мс. Если же в промежуточном состоянии О молекула освещается красным светом, она переходит в состояние Р, которое релаксирует в очень стабильное состояние Q. Синий свет превращает Q состояние в начальное состояние В. Именно стабильные состояния В и Q могут использоваться для записи двоичной информации.

На такой основе может быть создана трехмерная оптическая память. Предложена следующая система (рис. 4.18). Трехмерная матрица представляет собой кювету, заполненную полиакридным гелем, в который помещен бактериородопсин в основном В-состоянии. Кювету окружают батарея лазеров и детекторная матрица.

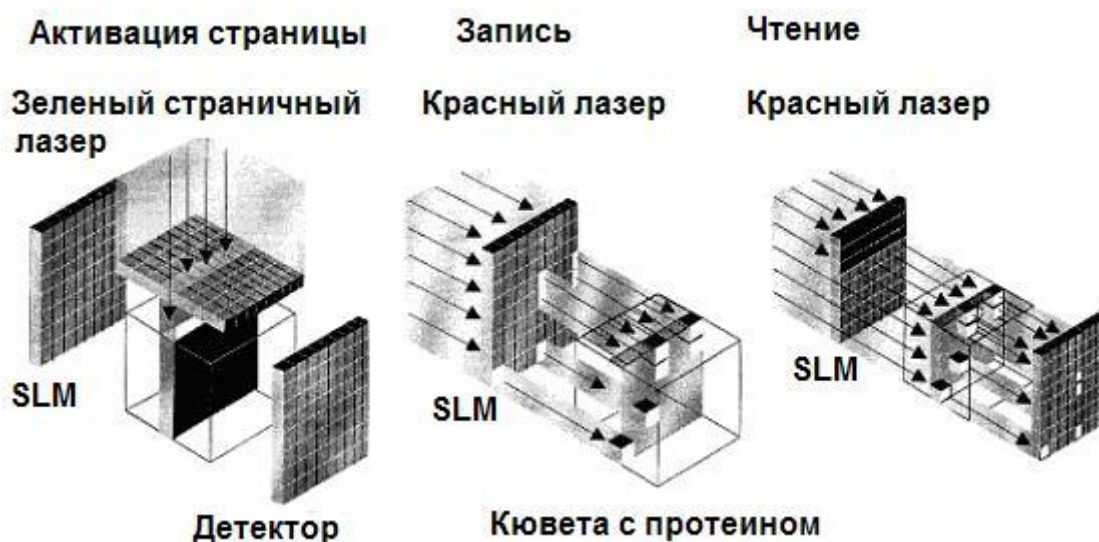


Рис. 4.18. Система записи и считывания информации трехмерной оптической памяти на основе бактериородопсина

При записи данных сначала надо воздействовать на записывающую среду зеленым «страничным» лазером для активации фото-

цикла. Пространственный световой модулятор (SLM), в качестве которого может служить LCD-матрица, создает маску на пути луча и вызывает возникновение активной (возбужденной) плоскости в материале внутри кюветы, т. е. страницы данных. Через строго определенное время, когда возбужденная страница находится в состоянии O , она экспонируется действием красного, записывающего лазера, расположенного под прямым углом по отношению к зеленому. Между красным лазером и кюветой второй пространственно-световой модулятор отображает записываемые двоичные данные и, таким образом, создает на пути луча соответствующую маску, поэтому облучению подвергнутся только определенные пятна (точки) страницы. Молекулы в этих местах перейдут в Q -состояние и будут представлять двоичную единицу. Оставшаяся часть страницы релаксирует в первоначальное B -состояние и будет представлять двоичные нули.

Для того чтобы прочесть данные, надо с помощью освещения страничным лазером активировать читаемую страницу. Это делается для того, чтобы в дальнейшем, с помощью различия в спектрах поглощения, идентифицировать двоичные нули и единицы. Через 2 мс после этого страница освещается низкоинтенсивным световым потоком красного лазера. Низкая интенсивность нужна для того, чтобы предупредить переход молекул в Q -состояние. Молекулы, представляющие двоичный ноль, поглощают красный свет, а представляющие двоичную единицу пропускают луч мимо себя. Это создает «шахматный» рисунок из светлых и темных пятен на приемном детекторе. Для стирания данных достаточно короткого импульса синего лазера, чтобы вернуть молекулы из Q -состояния в исходное B -состояние. Синий свет может обеспечить как избирательное стирание данных (точечное или страничное), так и полное стирание данных всей кюветы. Для этого можно использовать и обыкновенную ультрафиолетовую лампу. Для обеспечения целостности данных при выборочном стирании страниц применяется кэширование нескольких смежных страниц.

При операциях чтения-записи также используются два дополнительных бита четности, чтобы защититься от ошибок.

Предложен и альтернативный подход, использующий двухфотонное поглощение в определенной точке среды для записи информации. В этом подходе для записи информации используются два пересекающихся лазерных пучка, причем энергии фотонов каждого составляет только половину от энергии, требуемой для перехода бактериородопсина из В состояния в требуемое для записи М. В результате активация страницы данных зависит от результатов интерференции двух пучков. После этого освещение всей среды красным лазером приводит к переходу только определенных участков в состояние Q и к записи информации. На этой схеме основаны голографические оптические запоминающие системы.

5. ФУЛЛЕРЕНЫ

Уникальная электронная структура углерода, атом которого имеет на внешней электронной оболочке 2s и 2p электрона, обуславливает возможность существования на его основе многообразных углеродных структур с различными видами связей и, соответственно, различными физическими свойствами.

Структура углеродных нанокластеров сегодня настолько разнообразна, что требует существенно различных и теоретических, и экспериментальных подходов, формируя новые разделы физики твердого тела. Общим среди многообразия углеродных нанокластеров является их элементный состав — чистый углерод и линейные размеры, хотя бы в одном измерении имеющие нанометровый масштаб. В большинстве классификаций принято указывать диапазон от 1 до 10 нм, впрочем, эти значения понимаются только как характерный порядок величин. В зависимости от того, сколько из трёх измерений нанокластера лежат в этой области, различают точечные (нульмерные) кластеры — фуллерены; одномерные кластеры — углеродные нанотрубки; двумерные кластеры — графен.

5.1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ

Фуллерены относятся к самоорганизующимся структурам и являются третьей аллотропной модификацией углерода, кроме известных структур алмаза и графита. Это замкнутые сферические или сфероидальные молекулы, состоящие из пяти- и шестиугольников. Были обнаружены фуллерены, содержащие от 28 до 100 атомов углерода, но наиболее стабильны молекулы C_{60} и C_{70} .

Структура фуллерена близка к структуре графита, поэтому наиболее эффективный способ его получения основан на термическом испарении графита в вакуумной установке. Испарение происходит в атмосфере инертного газа в результате нагрева графитового электрода при дуговом разряде либо лазерного облучения. При умеренном

нагреве графита происходит разрушение связей между отдельными слоями, и из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации, происходит сборка фуллеренов. Полученный угольный конденсат наряду с кластерами C_{60} и C_{70} содержит большое количество более легких кластеров, значительная часть которых переходит в C_{60} и C_{70} при выдержке в течение нескольких часов при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Испарение графита должно проходить в пульсирующей струе инертного газа, в качестве которого обычно используются гелий или аргон. Атомы газа охлаждают фрагменты графита и уносят выделяющуюся при их объединении энергию. Энергия, необходимая для образования молекулы C_{60} из элемента графита с тем же числом атомов углерода, составляет $540\text{--}600$ ккал/моль.

В молекуле фуллерена (рис. 5.1) атомы углерода расположены в вершинах пяти- и шестиугольников, образующих поверхность сфероида. В структуре фуллерена C_{60} имеются два типа связей: связь между шестиугольниками (двойная) и связь между пятиугольником и шестиугольником (одинарная). Электронная оболочка атома углерода состоит из двух спаренных S -электронов и двух неспаренных P -электронов ($2s^2p^2$). Такая оболочка является оптимальной для наиболее устойчивых кластеров углерода. Группа симметрии икосаэдра состоит из 120 элементов симметрии, включая 6 осей симметрии пятого порядка, 10 осей третьего и 15 осей второго порядка. В икосаэдрической структуре молекулы C_{60} все атомы углерода эквивалентны и связаны с ближайшими соседями двойной и двумя одиночными ковалентными связями.

Как следует из результатов различных экспериментов, радиус молекулы C_{60} равен $0,357$ нм, а длина связей составляет $0,139$ нм (sp^2 гибридизация) и $0,144$ нм (sp^3 гибридизация). Результаты исследований процессов с участием фуллеренов свидетельствует об их аномально высокой стабильности. Значения энергии разрыва связей соответственно равны $506,8$ и $416,7$ кДж/моль. Полная энергия разрыва

всех связей С-С в C_{60} равна 40371,75 кДж/моль, энергия на атом составляет 6,98 эВ.

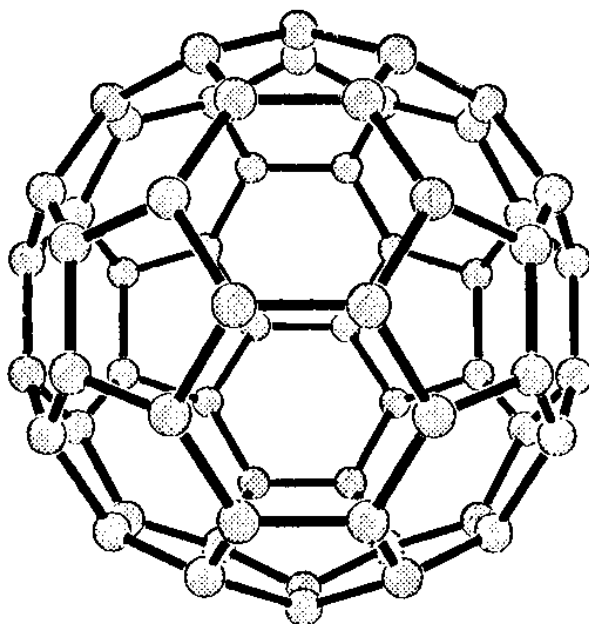


Рис. 5.1. Молекула фуллерена C_{60}

Согласно геометрическому расчету, проведенному Эйлером, для построения замкнутого многогранника необходимо, чтобы число пятиугольных граней было равно двенадцати, а число шестиугольных – произвольно. Однако связи молекул в вершинах пятиугольников, которые граничат друг с другом, чрезвычайно нестабильны. Тем самым молекула C_{60} оказывается наименьшей клеткой, способной замкнуться без примыкающих пятиугольников, что и обеспечивает ее высокую стабильность.

Равновесная твердая фаза фуллерена C_{60} при комнатной температуре представляет собой кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой, в которой отдельные молекулы удерживаются силами ван-дер-Ваальса (рис. 5.2). Такие кристаллы называются фуллеритами. Постоянная решетки кристалла $a = 1,417$ нм. Плотность кристаллов C_{60} невелика: $\rho = 1,69$ г/см³, тогда как плотность графита 2,3 г/см³, а плотность алмаза 3,5 г/см³. Это позволяет легко создавать интеркаляционные соединения, помещая в свободные места кристаллической

решетки примесные атомы. Твердый фуллерен C_{60} без разложения сублимируется при $400^{\circ}C$, что позволяет легко получать тонкие пленки фуллеренов методом термического испарения и использовать в структурах молекулярной электроники.

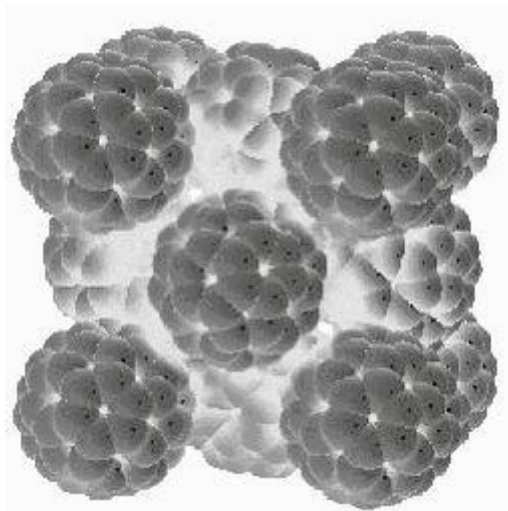


Рис. 5.2. Гранецентрированная кубическая решетка фуллерита C_{60}

Диаграмма электронных и колебательных энергетических состояний фуллерена C_{60} схематически показана на рис. 5.3. Экспериментальные и теоретические работы свидетельствуют о том, что энергия электронных переходов между наивысшей заполненной и наименьшей незаполненной молекулярными орбиталями (НОМО-LUMO) в C_{60} лежит в оптическом диапазоне. Обозначения уровней t , g и h соответствуют кратности вырождения 3, 4 и 5, а индексы g и u относятся к четной (gerade) и нечетной (ungerade) симметрии волновой функции. Число состояний на уровне определяется побочным квантовым числом L ; самый нижний ($L = 0$) содержит одно состояние, следующий ($L = 1$) содержит три состояния и т. д. Уровень с моментом $L = 5$, содержащим одиннадцать состояний, на которых могут разместиться 22 электрона, вследствие икосаэдрической симметрии оказывается расщеплен на три отдельных уровня $h_u + t_{1u} + t_{2u}$.

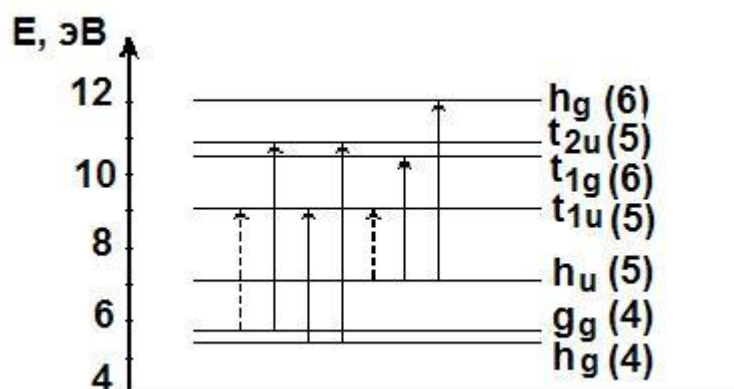


Рис. 5.3. Диаграмма энергетических уровней изолированной молекулы C_{60}

На самом нижнем уровне h_u , находится десять электронов, и это есть наивысшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО), следующий, t_{1u} , называется наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью (LUMO), на нем может располагаться до шести электронов.

Спектр инфракрасного поглощения фуллерена из-за высокой симметрии молекулы содержит только 4 линии: 527, 576, 1183 и 1429 см^{-1} . Спектры ИК-поглощения показаны на рис. 5.4. Спектр поглощения в видимой и УФ областях содержит пики, соответствующие разрешенным оптическим переходам в области 3,5–5,6 эВ, а также экситонам при энергиях меньше 3 эВ. Из положения края поглощения можно определить величину оптической запрещенной зоны, которая для C_{60} составляет 1,8–1,9 эВ. Наблюдаются также плавно спадающие зависимости в области энергий ниже фундаментальных переходов – «хвост» Урбаха и подзонное поглощение на дефектах. Измерения поглощения в видимой области в зависимости от температуры, давления и магнитного поля показали, что структуры в области края поглощения вызваны экситонами. Схема электронных уровней в твердотельном состоянии представлена на рис. 5.5.

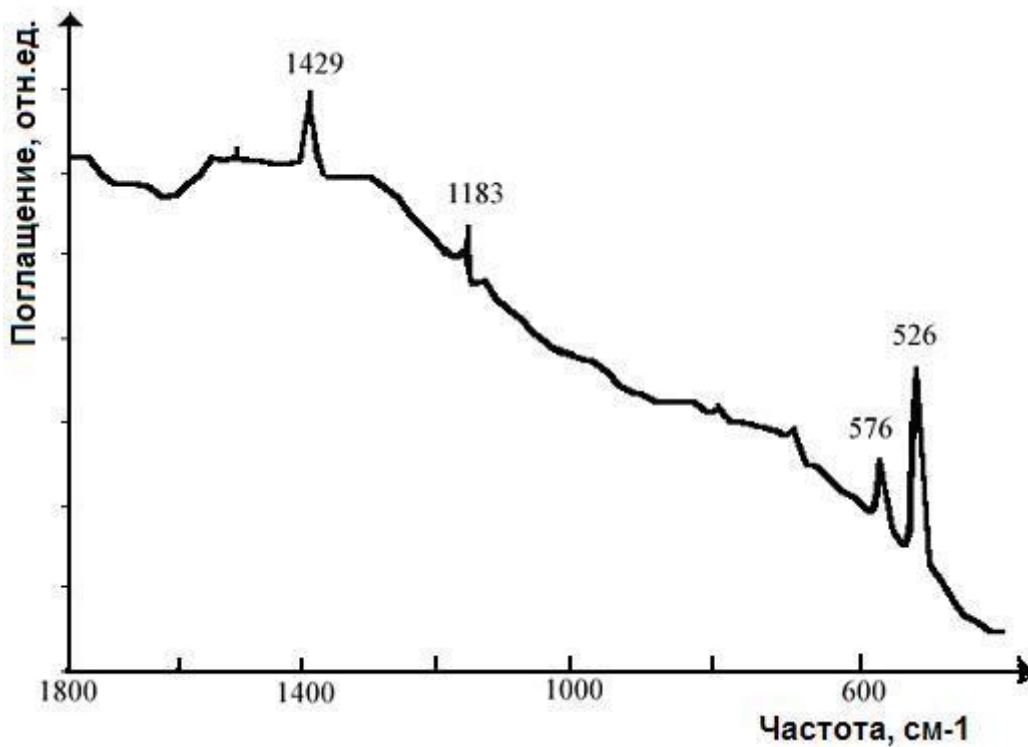


Рис. 5.4. Спектры ИК-пропускания пленки C_{60}

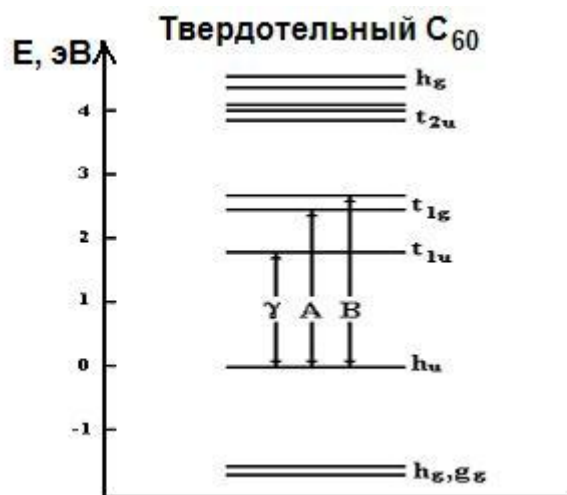


Рис. 5.5. Схема энергетических уровней и возможных оптических переходов в пленках C_{60}

Спектральная зависимость фотопроводимости от энергии кванта имеет те же особенности, что и спектр поглощения. Край фотопроводимости находится при энергии 1,7 эВ. Фотолюминесценция зависит от морфологии пленок и, в основном, представляет собой широкую

спектральную область с максимумом при длине волны 750 нм. Кроме того, наблюдаются сильные различия в спектрах люминесценции в зависимости от присутствия химических или физических дефектов, напряжений в кристалле и других особенностей, обусловленных методами получения образцов. Пик фотоэмиссии сдвигается в низкоэнергетическую область для высококристаллических пленок. На спектры фотолюминесценции и фотопроводимости C_{60} влияют межмолекулярные возбуждения с переносом заряда.

5.2. ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Фуллерен представляет собой органический полупроводник и проявляет сильные акцепторные свойства по отношению к большинству органических соединений. В составе донорно-акцепторных комплексов фуллерен, как показано выше, активно используется в системах искусственного фотосинтеза и органических солнечных элементов на основе высокомолекулярных объемных гетеропереходов (разд. 3). На основе монослойных фуллереновых пленок созданы полевые транзисторы с подвижностью носителей около $6 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что довольно много для органических материалов. Благодаря подвижной π -электронной системе молекула фуллерена легко поляризуется и обладает нелинейными оптическими свойствами. Кроме того, фуллерены используются как компоненты молекулярных электромеханических транзисторов, одноэлектронных транзисторов, элементов на эффекте Кондо и т. д.

Были разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена, который может служить усилителем наноамперного диапазона. Два точечных наноконтакта расположены на расстоянии 1–5 нм по одну сторону молекулы C_{60} . Один из электродов является истоком, другой играет роль стока. Третий электрод (сетка) представляет собой маленький пьезоэлектрический кристалл и подводится на Ван-дер-Ваальсово расстояние по

другую сторону молекулы. Входной сигнал подается на пьезоэлемент (острие), деформирующий молекулу, расположенную между электродами — истоком и стоком, и модулирует проводимость интрамолекулярного перехода. Прозрачность молекулярного канала токопротекания зависит от степени размытия волновых функций металла в области фуллереновой молекулы. Простая модель этого транзисторного эффекта — это туннельный барьер, высота которого модулируется независимо от его ширины, т. е. молекула C_{60} используется как природный туннельный барьер. Предполагаемые преимущества такого элемента — малые размеры и очень короткое время пролета электронов в туннельном режиме по сравнению с баллистическим случаем, следовательно более высокое быстродействие активного элемента. Рассматривается возможность интеграции, т. е. создания более чем одного активного элемента на молекулу C_{60} .

Молекулу фуллерена можно использовать для создания запоминающих устройств. Предлагается размещать ее на поверхности подложки заданным образом с помощью сканирующего туннельного (STM) или атомного силового (AFM) микроскопа с линейным или матричным набором кантиливеров, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации применяется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0,7 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации. Такие эксперименты проводятся на фирме Bell. Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные фуллереновые комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний, диспрозий, обладающих большими магнитными моментами. В таких структурах примесные атомы располагаются внутри фуллереновой молекулы, или «клетки». Этот специальный подкласс производных фуллеренов, уникальный с топологической точки зрения, обозначаемый в общем виде как $M@C_n$, был впервые изучен на примере $La@C_{60}$ и получил название эндоэдральных производных. Металл не может выйти

из углеродной клетки, но сохраняет присущие ему магнитные свойства и влияет на электронное состояние углеродного каркаса. При этом часть электронной плотности от металла передается на каркас, причем осуществляется состояние, близкое к $\text{La}^{2+}@\text{C}_{60}^{2-}$. Фуллерен, внутри которого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы (в виде субмонослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до 10^{12} бит/см².

6. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

6.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НАНОТРУБКАХ

Первые нанотрубки были открыты в лабораториях компании NEC японским исследователем Симио Иияма (Simio Iijama) в 1991 году при изучении осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге. Его внимание привлекла необычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина составляет от одного до нескольких микрометров. Исследовательская группа Иияма обнаружила, что волокна состоят из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита. Во всех случаях расстояние между слоями составляло 0,34 нм, т. е. такое же, как и между слоями в кристаллическом графите, а верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками — их каждый слой составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена. Открытие в 1991 г. углеродных нанотрубок (CNT) привело фактически к появлению новых отраслей физики твердого тела. В отличие от фуллерена, представляющего собой молекулярную форму углерода, углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества.

Идеальная нанотрубка — это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки — сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого углерода образуют локализованные *s*-связи, а четвертый участвует в образовании делокализованной *p*-системы (как, например, в бензоле). Эти *p*-электроны слабо свя-

заны со своими атомами, поэтому именно они могут участвовать в переносе заряда в системе.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности (рис. 6.1). Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

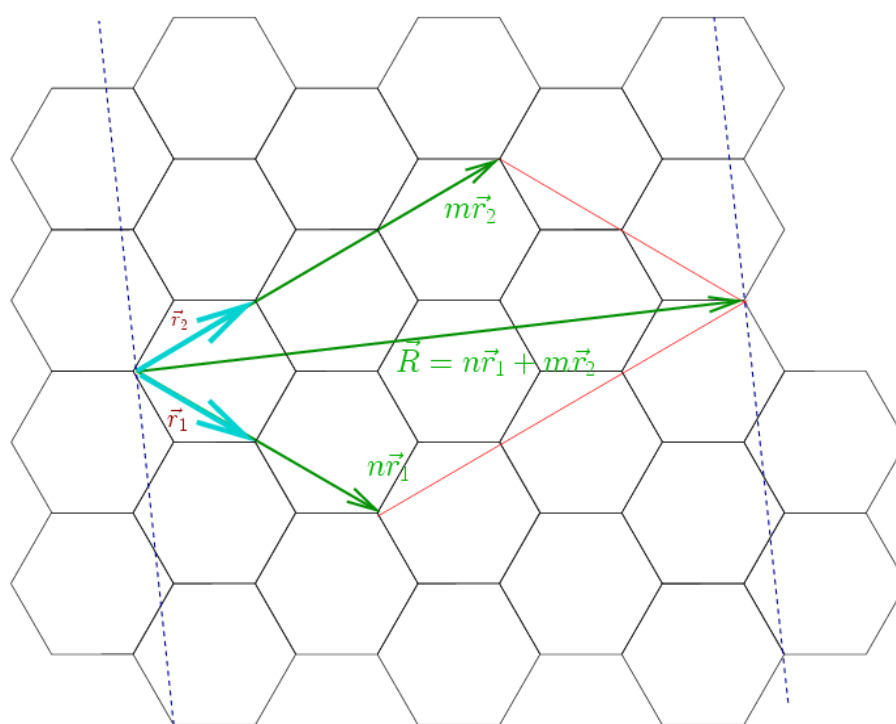


Рис. 6.1. Часть графитовой плоскости, сворачивание которой в цилиндр приводит к образованию однослойной нанотрубки

Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Однако в этом случае для полного описания геометрии нанотрубки необходимо

указать ее диаметр. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр D :

$$D = \sqrt{3(m^2 + n^2 + nm)}d_0 / \pi,$$

где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m, n) с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, в частности, углы $\alpha = 0$ (armchair-конфигурация) и $\alpha = 30^\circ$ (zigzag-конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям $(m, 0)$ и $(2n, n)$ соответственно. Структуры нанотрубок, отвечающие armchair- и zigzag-конфигурациям, показаны на рис. 6.2 (а, б). На рис. 6.2 (в) приведена структура нанотрубки с индексами хиральности $(10, 5)$.

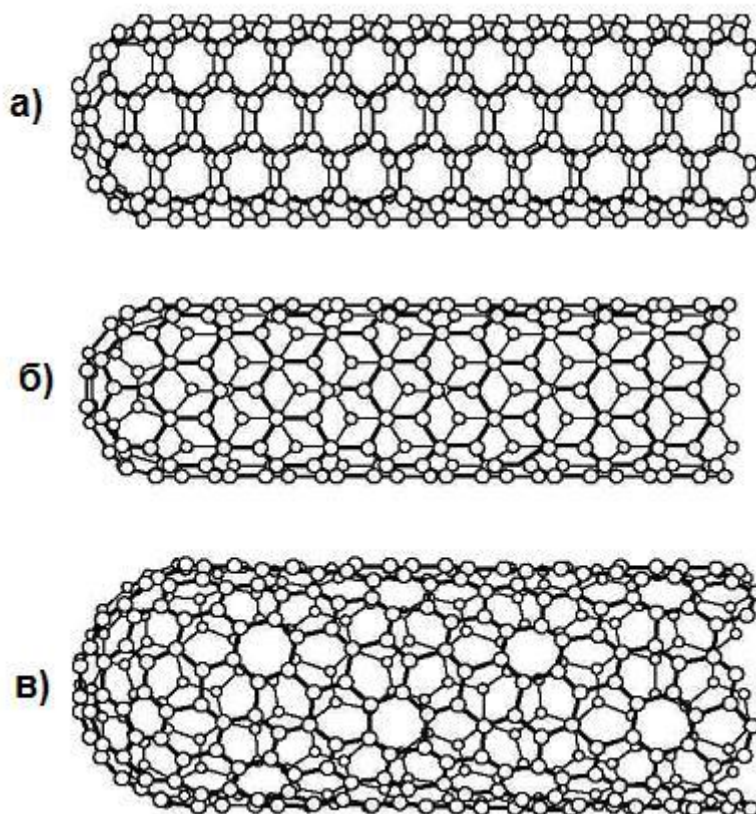


Рис. 6.2. Примеры нанотрубок различной хиральности: а) $\alpha = 0$ (armchair конфигурация), б) $\alpha = 30^\circ$ (zigzag конфигурация), в) трубка с хиральностью $(10, 5)$

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают нанотрубки с хиральностью (10,10), также имеющие armchair конфигурацию ($\alpha = 60^\circ$). В нанотрубках такого типа две из C-C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы параллельно продольной оси трубки. Как следует из расчетов, нанотрубки с подобной структурой должны обладать чисто металлической проводимостью. Кроме того, термодинамические расчеты показывают, что такие трубки обладают повышенной стабильностью и должны преобладать над трубками другой хиральности в условиях, когда преимущественно образуются однослойные нанотрубки. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996 г., когда впервые был осуществлен синтез нанотрубок с $D = 1,36$ нм, что соответствует хиральности (10, 10).

6.2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ПРОВОДИМОСТЬ НАНОТРУБОК

Электронная структура нанотрубки определяется ее геометрической структурой, т. е. хиральностью. Эта зависимость следует из результатов теоретических расчетов плотности заполненных электронных состояний для графитовых нанотрубок (рис. 6.3). Указанные состояния формируются в результате делокализации $2s$ - и $2p$ -электронов атома углерода, причем $2s$ -электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, в то время как $2p$ -электроны — область вблизи уровня Ферми. Уровень Ферми E_F разделяет занятые и вакантные состояния. При этом с изменением хиральности, а следовательно, и радиуса нанотрубки меняется также и ширина запрещенной зоны, которая, как следует из расчетов, оказывается монотонно спадающей функцией радиуса (рис. 6.4). Фактором влияния хиральности на электронные характеристики нанотрубок вместо введенных выше индексов (m, n) удобно выбрать индекс

$k = m - 2n$ ($m > 2n$), однозначно определяющий электронные характеристики нанотрубки заданного радиуса.

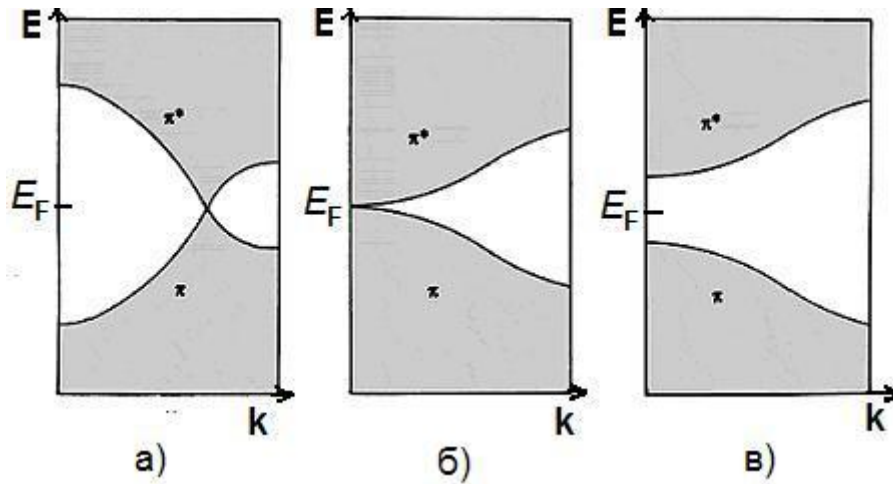


Рис. 6.3. Электронная структура УНТ: а) все трубки (n, n) металлические; б) трубки $(n, 0)$ металлические, если n кратно трем, в) полупроводниковые CNT $(n, 0)$, n не кратно 3.

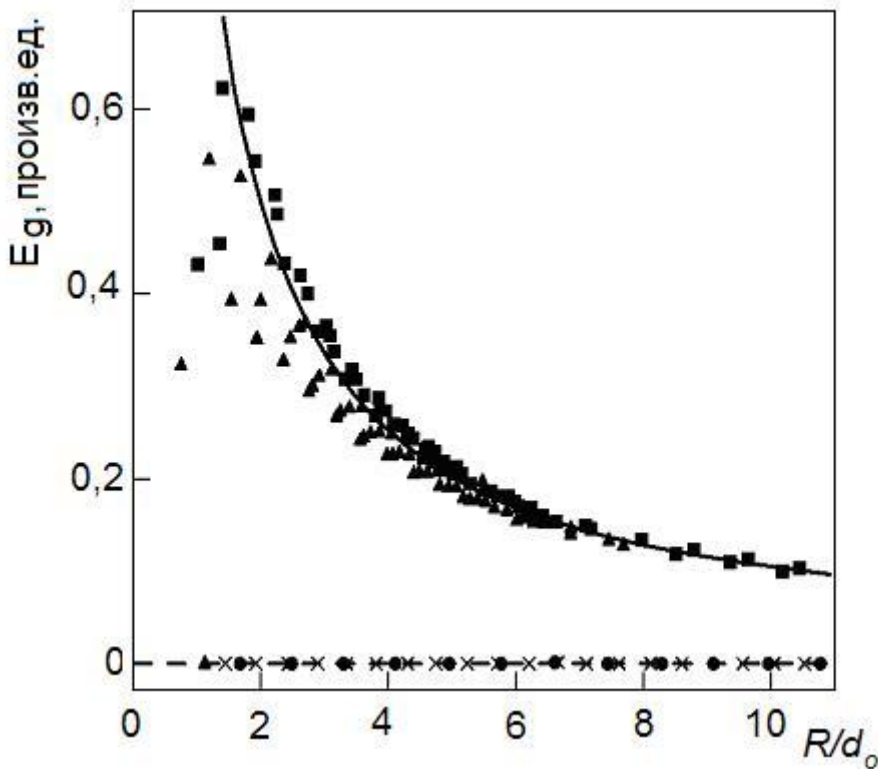


Рис. 6.4. Зависимость ширины запрещенной зоны от приведенного радиуса нанотрубки для трубок с различной хиральностью.

Трубка с $k = 0$, что соответствует углу хиральности $\alpha = \pi/6$, обладает металлической проводимостью; при $k = 3(q + 1)$ она представляет собой узкозонный полупроводник, а при $k = 3q + 1$ и $k = 3q + 2$ ($q = 0, 1, 2, \dots$) — полупроводник с умеренным значением ширины запрещенной зоны. Количественные соотношения, устанавливающие связь между индексами хиральности идеальной однослойной нанотрубки, ее радиусом и шириной запрещенной зоны, могут быть получены лишь на основании модельных расчетов с использованием сильных упрощающих предположений. Поэтому результаты расчетов, выполненных разными авторами, в деталях несколько отличаются друг от друга, однако характеризуются общими качественными тенденциями. Эти тенденции иллюстрируются на рис. 6.4, где представлены вычисленные для различных k зависимости ширины запрещенной зоны E_g длинной однослойной нанотрубки от радиуса нанотрубки R (ширина запрещенной зоны E_g выражена в единицах энергии взаимодействия двух p -электронов, принадлежащих соседним атомам углерода в графитовой решетке, которое приводит к образованию π -связи). Сплошной линией на рисунке показана зависимость $E_g = \nu/R_d$, установленная на основании упрощенного подхода без учета зависимости энергии взаимодействия p -электронов от радиуса нанотрубки. Обратная пропорциональная зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки, как и утверждение о металлическом характере электронной проводимости нанотрубок с $k = 0$, использовались во всех модельных расчетах, предпринятых до настоящего времени. Указанная зависимость экспериментально подтверждена путем измерения вольт-амперных характеристик однослойных УНТ различного диаметра и хиральности в вакууме при $T = 11$ К с помощью сканирующего электронного микроскопа. При этом подтверждена связь между структурой и электронными характеристиками УНТ.

При анализе механизмов проводимости следует различать проводимость индивидуальных нанотрубок (однослойных и многослойных) и проводимость материала, составленного из таких трубок. По-

сколькo CNT представляют собой свернутую в цилиндр графитовую поверхность, можно ожидать, что характерное значение их проводимости в продольном направлении по порядку величины соответствует значению проводимости вдоль графитовой плоскости. Однако, как следует из анализа обширного экспериментального материала, даже значения проводимости индивидуальных однослойных нанотрубок, измеренные разными группами, могут отличаться друг от друга на несколько порядков величины. Это обусловлено различиями структур однослойных нанотрубок, в частности, различиями в их хиральностях. Кроме того, большое влияние на проводимость могут оказывать дефекты поверхности нанотрубок, обусловленные возможным отклонением от идеальной гексагональной структуры и наличием присоединенных радикалов (ОН, СО и т. п.), изменяющих положение валентной зоны и зоны проводимости. Тем самым оказываются, что отличающимися значениями проводимости характеризуются не только нанотрубки, полученные разными экспериментальными методами с использованием различных установок, но также и нанотрубки, полученные на одной и той же установке, но извлеченные с различных участков поверхности экспериментальной камеры. То же можно сказать и о температурной зависимости проводимости нанотрубок, которая обычно служит источником информации о механизме проводимости материала. Результаты разных экспериментов отличаются друг от друга не только характером, но даже знаком подобной зависимости как для однослойных, так и для многослойных нанотрубок.

В то время как проводимость индивидуальных УНТ определяется в первую очередь их геометрической структурой и наличием дефектов, проводимость материала, составленного из УНТ, в значительной степени зависит от степени контакта между соседними трубками, а также от наличия и состава примесей. Тем самым как абсолютные значения, так и характер температурной зависимости проводимости подобных материалов определяются не только методом, используемым при получении нанотрубок, но и степенью их очистки.

Измерения проводимости индивидуальной нанотрубки, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа, показали, что проводимость прямолинейного участка однослойной нанотрубки, не испытывающей внешней нагрузки, составляет при комнатной температуре около 100 мкСм, что соответствует сопротивлению 10 кОм. По порядку величины это значение сопоставимо с величиной единичного кванта проводимости $G_0 = 2e^2/h$ (77,5 мкСм), который соответствует баллистическому механизму переноса заряда.

Открытие квантовой проводимости было впервые сделано у углеродных нанотрубок, когда измеряли зависимость их сопротивления от длины, погружая электрод с выходящими из него в ртуть (рис. 6.6).

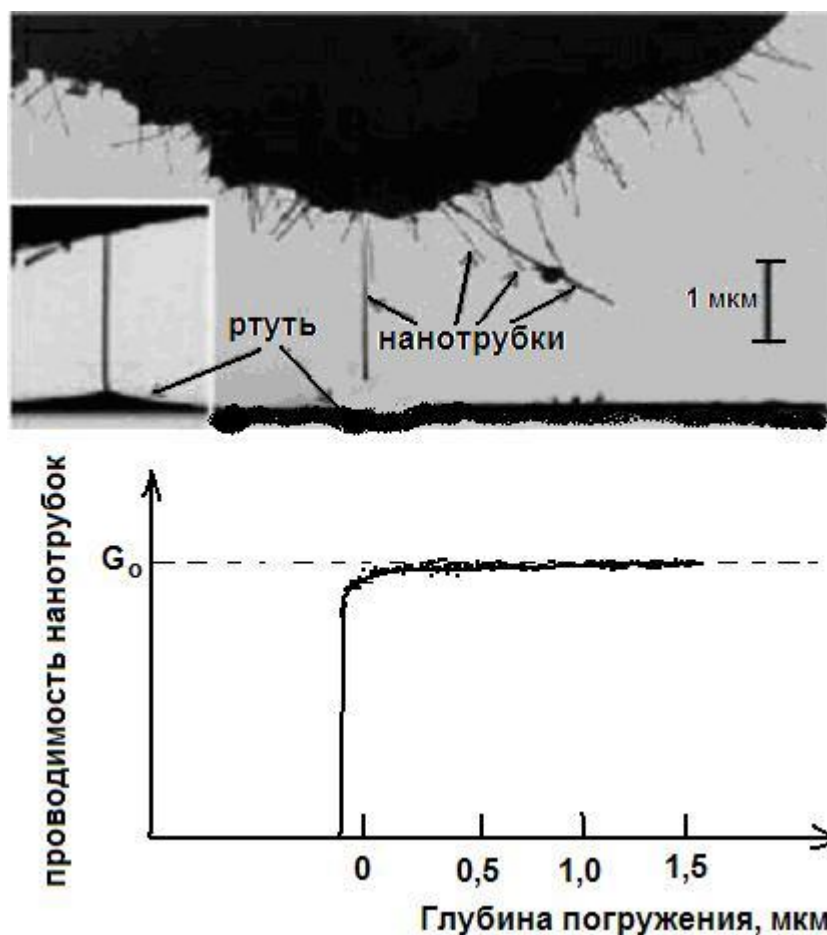


Рис. 6.6. Результаты измерения проводимости нанотрубок в зависимости от их длины

Диаметр нанотрубок составлял от 1,4 до 50 нм, а длина от 1 до 5 мкм. Но, несмотря на такой большой разброс в размерах, сопротивление нанотрубок составляло около 12,9 кОм.

Полученное значение проводимости однослойной нанотрубки указывает на баллистический механизм переноса заряда, согласно которому электроны даже при комнатной температуре преодолевают длину нанотрубки более 1 мкм без рассеяния. Если проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, то в случае нанотрубки она не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины и в идеальном случае равна кванту проводимости. При обычной температуре наблюдаемое значение плотности тока (10^7 А·см⁻²) на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в сверхпроводниках.

Значительно более высокое сопротивление (около 60 МОм) имеет однослойная нанотрубка с полупроводящими свойствами. При этом результаты измерений существенно зависят от точки приложения наконечника. Как следует из анализа результатов измерений, сопротивление полупроводниковых однослойных нанотрубок определяется наличием барьеров, расположенных примерно каждые 100 нм вдоль длины нанотрубки, и связанных, по-видимому, с наличием дефектов.

Для практических применений важна величина сопротивления контакта между нанотрубкой и токоподводами, которая весьма критическим образом зависит от материала токоподводов. Измерения вольт-амперных характеристик жгутов УНТ в контакте с Au, AuPd, Al и Co производились при $T = 4$ К и при 295 К. Согласно результатам измерений, сопротивление контактов однослойных УНТ с Au и AuPd составляет 10 кОм, контакт с Al практически не проводит ток, а контакт с Co имеет сопротивление порядка 100 кОм. Описанные результаты свидетельствуют о важной роли адгезии материалов нанотрубок и токоподводов в формировании контактного сопротивления.

6.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ НАНОТРУБОК

Существует широкое многообразие условий, в которых наблюдается эффективное образование УНТ. В настоящее время наиболее распространен метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под большим давлением. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Максимальное количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален, и его плотность составляет около 100 А/см^2 . В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15–25 В, ток разряда — несколько десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов — 1–2 мм. В процессе синтеза около 90 % массы анода осаждается на катоде. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре 750°C в течение пяти минут. В результате такой обработки получается достаточно легкий пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Наряду с дуговым разрядом для получения нанотрубок использовались процессы термического распыления поверхности графита в атмосфере инертного газа под действием лазерного облучения. Еще один эффективный подход к синтезу УНТ основан на химических процессах, происходящих при высокотемпературном взаимодействии углеводородов с металлическими катализаторами. К таковым относятся процессы термокаталитического распада уг-

леводородов, химического осаждения паров из плазмы, содержащей углеводороды, и т. п. Среди других способов получения УНТ можно упомянуть электролитический метод, основанный на пропускании электрического тока через графитовые электроды, помещенные в жидкий электролит; метод, основанный на химическом превращении твердого полимера в материал, содержащий УНТ; твердотельный пиролиз тугоплавких соединений углерода; прямое каталитическое превращение композитных порошков.

6.4. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Малые размеры, возможность при синтезе получить необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки весьма желанным материалом для производства рабочих элементов в микроэлектронике. Рассмотрим реальные и гипотетические структуры молекулярной электроники, использующие нанотрубки.

Разработаны способы синтеза нанотрубок преимущественно заданной хиральности и, как следствие, заданной электропроводности, придуманы способы легирования нанотрубок и управления концентрацией носителей заряда p - или n -типа. Как видим, есть практически полная аналогия с тем, как это делается для обычных полупроводников — кремния, германия, арсенида и нитрида галлия, только размеры элементов полупроводниковых устройств в случае нанотрубок составляют единицы нанометров (если речь идет о диаметрах одностенных нанотрубок).

Фирмой IBM еще в 1998 г. был создан полевой транзистор на основе полупроводниковой или металлической нанотрубки, работающий при комнатной (в первом случае) и сверхнизкой (во втором) температуре (рис. 6.7). Нанотрубка лежит на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводами, в качестве третьего электрода (затвора) используется кремниевый слой. В

транзисторе на полупроводниковой нанотрубке электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний. В полупроводниковой нанотрубке при обычных условиях концентрация носителей в зонах мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод (затвор) электрического потенциала U в области нанотрубки возникает электрическое поле и изгиб энергетических зон изменяется.

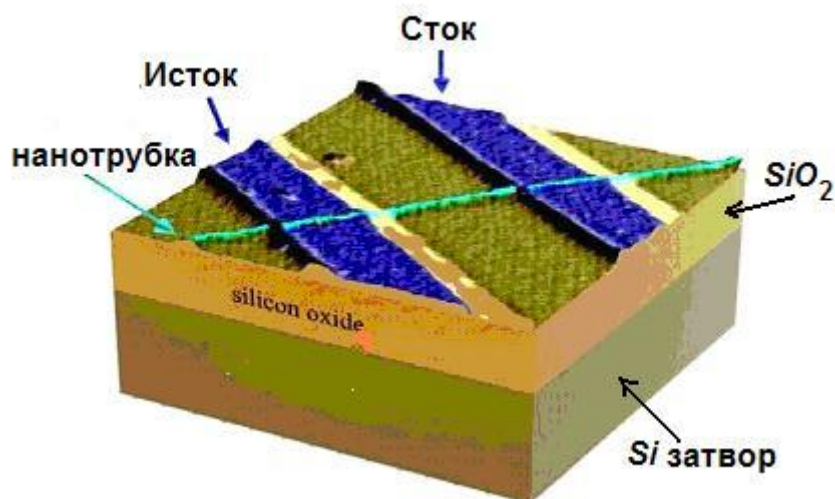


Рис. 6.7. STM-изображение первого полевого транзистора на одиночной УНТ, изготовленного фирмой IBM

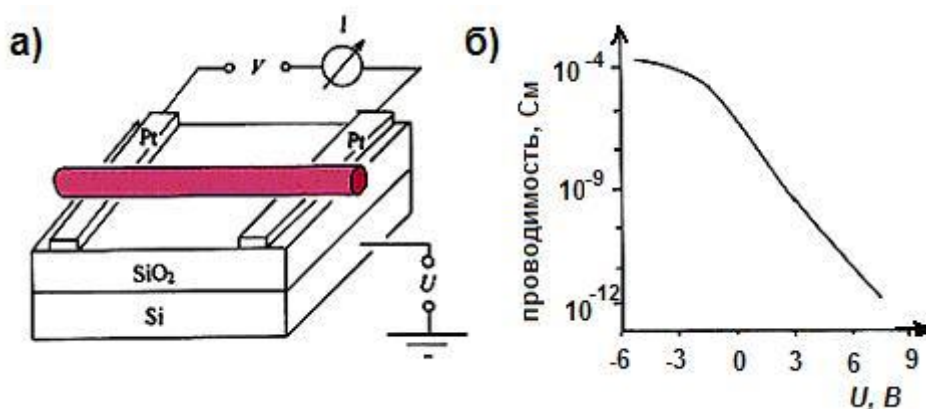


Рис. 6.8. Схема измерения ВАХ (а) и зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б) для полевого транзистор на полупроводниковой УНТ, разработанный фирмой IBM

При этом концентрация дырок в валентной зоне (и соответственно электропроводность) возрастает по экспоненциальному закону со смещением края зоны относительно уровня Ферми. На экспериментальной зависимости проводимости транзистора от напряжения видно, что при потенциале затвора около -6 В концентрация дырок достигает максимального значения, сопротивление – минимального (рис. 6.8)

При создании полевого транзистора на металлической нанотрубке используются эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку по отдельным молекулярным орбиталям. Из-за конечной длины нанотрубки ее электронный спектр, строго говоря, не непрерывен, а дискретен, с расстоянием между отдельными уровнями ~ 1 мэВ при длине нанотрубки ~ 1 мкм (рис. 6.9).

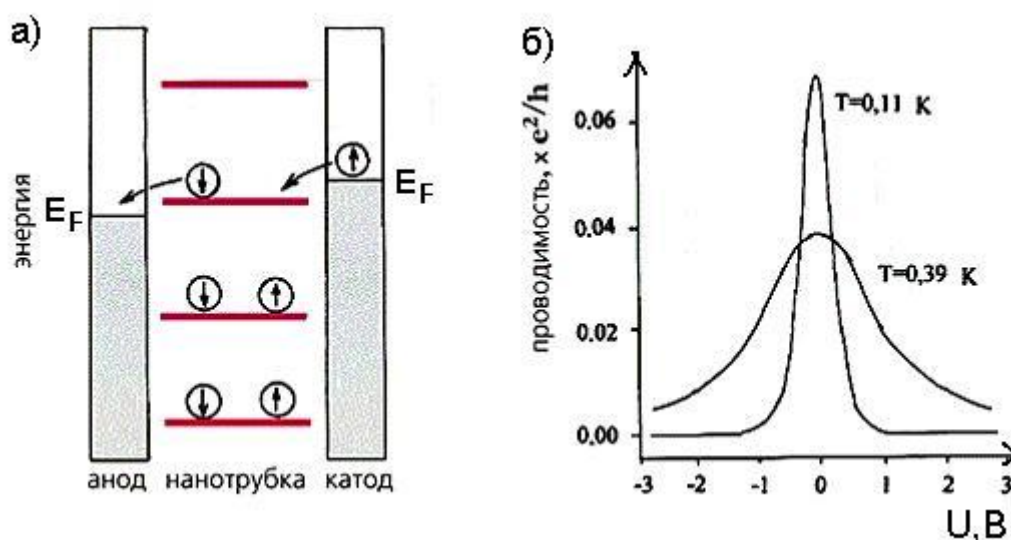


Рис. 6.9. Схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня в полевого транзисторе на металлической нанотрубке (а) и зависимость проводимости в цепи от потенциала затвора (б)

Такой характер расщепления уровней не сказывается на электропроводности нанотрубки при комнатной температуре ($0,025$ эВ), но полностью определяет ее электрические свойства при температуре ниже 1 К. Проводимость металлической нанотрубки в таких условиях обусловлена тем, что электроны туннелируют с верхнего заполненно-

го уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки на нижний незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электрона происходит практически без рассеяния и без потерь энергии за счет π -электронных состояний, делокализованных на всю длину нанотрубки.

Высокая металлическая проводимость в электрической цепи возможна в случае, если также легко осуществляется перенос электронов между нанотрубкой и электродами. В эксперименте это достигается возможно более точной подгонкой уровней Ферми электродов к энергии проводящего уровня нанотрубки. Включение внешнего электрического поля при подаче электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, и ее сопротивление возрастает. К сожалению, практическое использование активных элементов ИС, работающих при температурах ниже 1 К, весьма проблематично. В публикации сотрудников ИВМ утверждалась возможность использования для создания полевых транзисторов как одностенных, так и многостенных УНТ. Помимо этого варианта создания транзистора из нанотрубок между электродами из платины или золота, в 2002 г. был предложен иной вариант полевого транзистора — из двух скрещенных нанотрубок (тоже многостенных).

Разработана и структура, воспроизводящая p - n - p биполярный транзистор на УНТ; структура формируется путем ионного легирования не закрытой фоторезистом части УНТ (рис. 6.10).

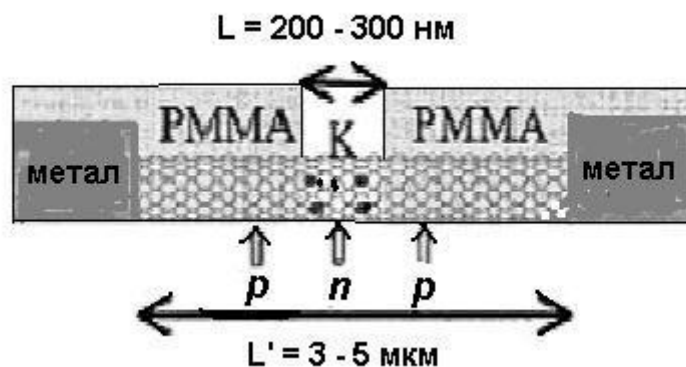


Рис. 6.10. Биполярный транзистор на УНТ, созданный методом ионного легирования

Ввиду использования стандартных методов литографии выигрыш в размерах активного элемента не очевиден, однако возможен выигрыш в быстродействии за счет изменения механизмов транспорта носителей. Как указано выше, сопротивление металлических нанотрубок имеет величину около 10 кОм. При воздействии на нанотрубку острием АСМ получено, что в результате изгиба нанотрубки на угол около 105° ее сопротивление увеличивается примерно в 100 раз, достигая значения около 1 МОм. Следовательно, изгиб нанотрубки, коренным образом изменяя ее проводимость, может служить основой выпрямляющего элемента. Нанотрубка, лежащая на непроводящей (кварцевой) подложке в контакте с двумя сверхтонкими проводниками, имеет ВАХ диодного типа (рис. 6.11).

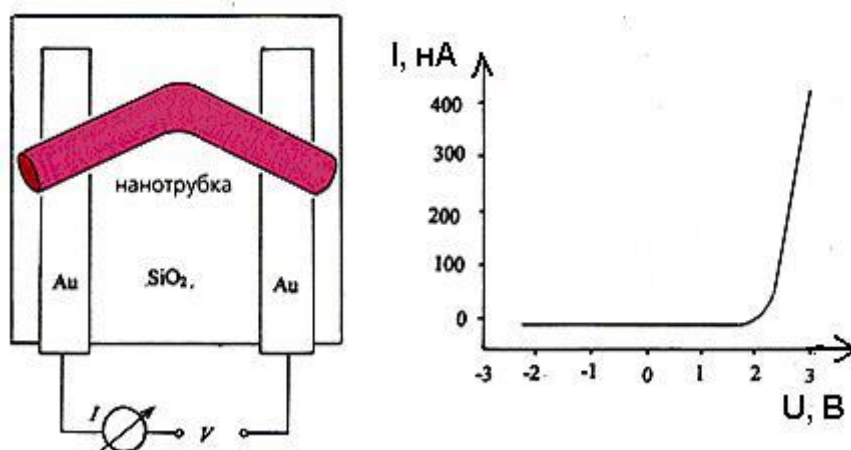


Рис. 6.11. Выпрямляющий диод на изогнутой нанотрубке и его вольт-амперная характеристика. (а); вольт-амперная характеристика для такой системы (б)

Теоретические расчеты показали, что если в идеальной однослойной нанотрубке с хиральностью $(8, 0)$ создать дефект в виде пары пятиугольник – семиугольник (рис. 6.12), то хиральность трубки в области существования дефекта становится $(7, 1)$. Нанотрубка с хиральностью $(8, 0)$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, тогда как нанотрубка с хиральностью $(7, 1)$ является полуметаллом, для которого ширина запрещенной зоны равна нулю. Та-

ким образом, нанотрубка с внедренным дефектом может рассматриваться как молекулярный гетеропереход металл - полупроводник и служить основой полупроводникового элемента рекордно малых размеров.

Наиболее впечатляющим достижением в этом направлении представляется изготовление такого молекулярного гетероперехода с использованием электронного пучка. Нанотрубки были извлечены из тканеподобной сажи, полученной электродуговым методом. При облучении электронным пучком просвечивающего электронного микроскопа точки пересечения двух (11, 11) трубок в течение 10 с в области пересечения появляется соединяющая трубка диаметром 0,33 нм и индексами хиральности (4, 0).

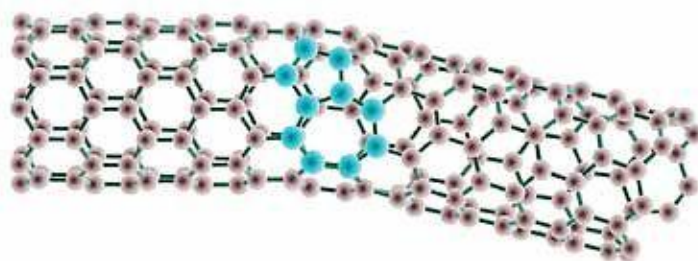


Рис. 6.12. Переход полупроводник – металл – полупроводник на основе дефекта в нанотрубке с хиральностью (8, 0)

Таким способом удалось создать в месте контакта нанотрубок однослойную нанотрубку диаметром 0,33 нм с индексами хиральности (4, 0). Эта трубка входит в состав перехода (11, 11) (4, 0) (11, 11), который представляет собой наименьший из известных на сегодня *p-n* переходов. Кроме того, в публикации Р. R. Bandaru с соавторами (Nature Materials 4, 663, (2005)) описывались синтезированные специальным образом Y-образные одностенные углеродные нанотрубки, представляющие собой готовый полевой транзистор с затвором, истоком и стоком.

Весьма активно ведется поиск путей соединения нанотрубок друг с другом с целью конструирования УНТ-структур для различных наноустройств. Речь здесь идет не только об увеличении длины одной отдельно взятой УНТ за счет последовательного соединения нескольких УНТ, но и о создании достаточно сложных разветвленных сетей, в которых присутствуют Т-образные или Y-образные контакты между УНТ (рис. 6.13). Ученые из National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Цукуба, Япония) в 2008 г. предложили новый способ соединения УНТ путем пропускания через них электрического тока. При этом УНТ располагались между двумя электродами (иглой из W и проводом из Pd), на которые подавалось напряжение. Смещение УНТ по всем трем пространственным направлениям контролировали пьезодатчиком с точностью выше 0,5 нм, а непрерывное наблюдение за процессом формирования контактов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Самым простым оказалось изготовить контакты «шапка-к-шапке» между одностенными УНТ одинакового диаметра (рис. 6.13). Стрелка показывает направление электрического тока.

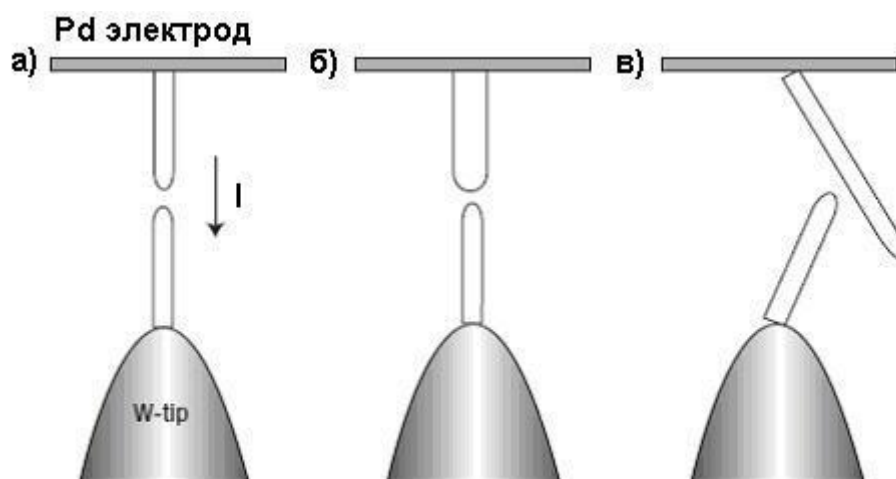


Рис. 6.13. Схематическое изображение трех типов контактов между УНТ: а) контакт «шапка-к-шапке» между УНТ одинакового

диаметра; б) контакт «шапка-к-шапке» между УНТ разного диаметра;
в) контакт «шапка-к-стенке»

Две УНТ сливались в одну при увеличении U и I до 1,6 В и 6 мкА, соответственно, что отвечает плотности тока $J \approx 7 \cdot 10^8$ А/см².

Детали процесса слияния остались невыясненными. Это связано с тем что оно происходит за время менее 0,5 с, недостаточное для получения изображения. Тем не менее, наличие воспроизводимых пороговых величин U и I указывает на его активационный характер. Действительно, пятиугольники из связей С-С, имеющиеся на шапках УНТ, при слиянии должны преобразовываться в шестиугольники за счет цепочки последовательных трансформаций Стоуна-Уэльса, энергия активации которых составляет несколько электронвольт. Источником этой энергии является джоулев нагрев до (600 – 1200) К и, возможно, процессы электромиграции. После формирования контакта на некотором удалении от него были обнаружены локальные дефекты (рис. 6.14), которые образовались, по-видимому, из-за миграции пятиугольников с шапок УНТ.

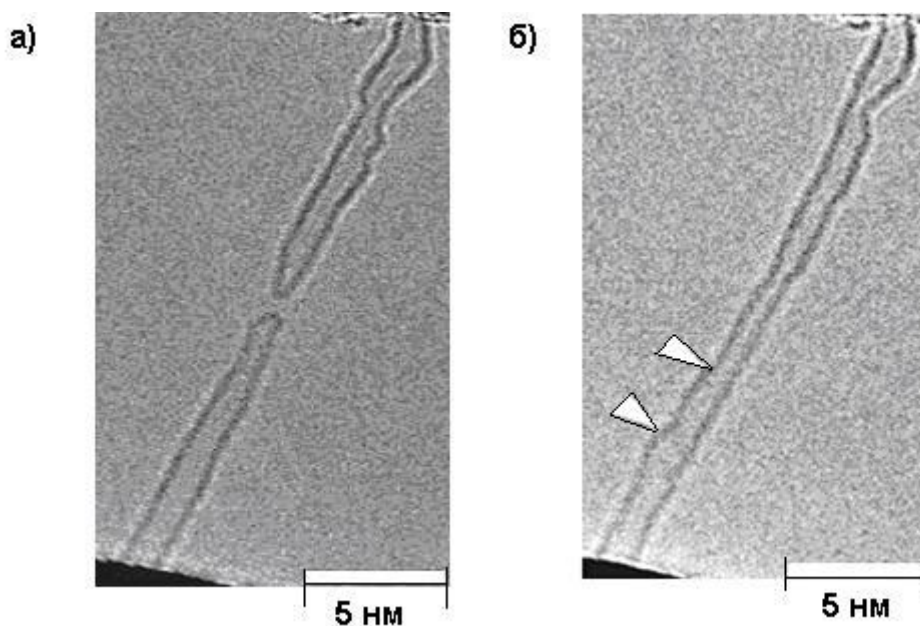


Рис. 6.14. Соединение «шапка-к-шапке» двух однослойных УНТ одинакового диаметра. Изображены исходная (а) и конечная (б) кон-

фигурации. Стрелки указывают расположение локальных дефектов (выступов), образовавшихся в процессе формирования контакта

Для «шапка-к-шапке» соединения УНТ с различными диаметрами (например, 2 и 3,2 нм) пропускать через них ток оказалось недостаточно. Поэтому в УНТ были внедрены наночастицы W, которые, двигаясь под действием тока к области контакта, способствовали переориентации сетки связей С-С на шапках и формированию гладкой «перемычки» между УНТ, т. е. фактически играли роль катализаторов, понижающих активационный барьер.

Сами частицы W при этом оставались в твердом (или квазитвердом) состоянии. Добиться воспроизводимых результатов при изготовлении контактов «шапка-к-стенке» не удалось: из 8 попыток только одна оказалась успешной. И все же развитая в методика существенно расширяет возможности по созданию разнообразных УНТ-структур. В 2001 г. в журнале Science (Henk W., 2001) опубликована работа, в которой реализован одноэлектронный транзистор на одиночной изогнутой углеродной нанотрубке, работающий при температуре 260 К. На рис. 6.15 показаны этапы его создания (а–г) и зависимость проводимости от напряжения на затворе.

Однослойная нанотрубка первоначально располагается между двумя золотыми электродами на подложке Si/SiO₂ (рис. 6.15, а). Первоначальное сопротивление нанотрубки не зависит от напряжения на затворе и составляет 50 кОм. Затем путем воздействия острием АФМ в двух разных направлениях ((а) и (б)) на нанотрубке создаются 2 изгиба, разделенные промежутком длиной 20 нм (в, г). При этом изогнутые участки играют роль изолирующих барьеров, отделяющих проводящий участок нанотрубки, и сопротивление нанотрубки увеличивается на порядок. Характеристики электронного переноса изучались при подаче напряжения смещения на верхний электрод и измерения тока на нижнем электроде. Дифференциальная проводимость dI/dU осциллирует в зависимости от напряжения затвора, в роли которого выступает кремниевая подложка.

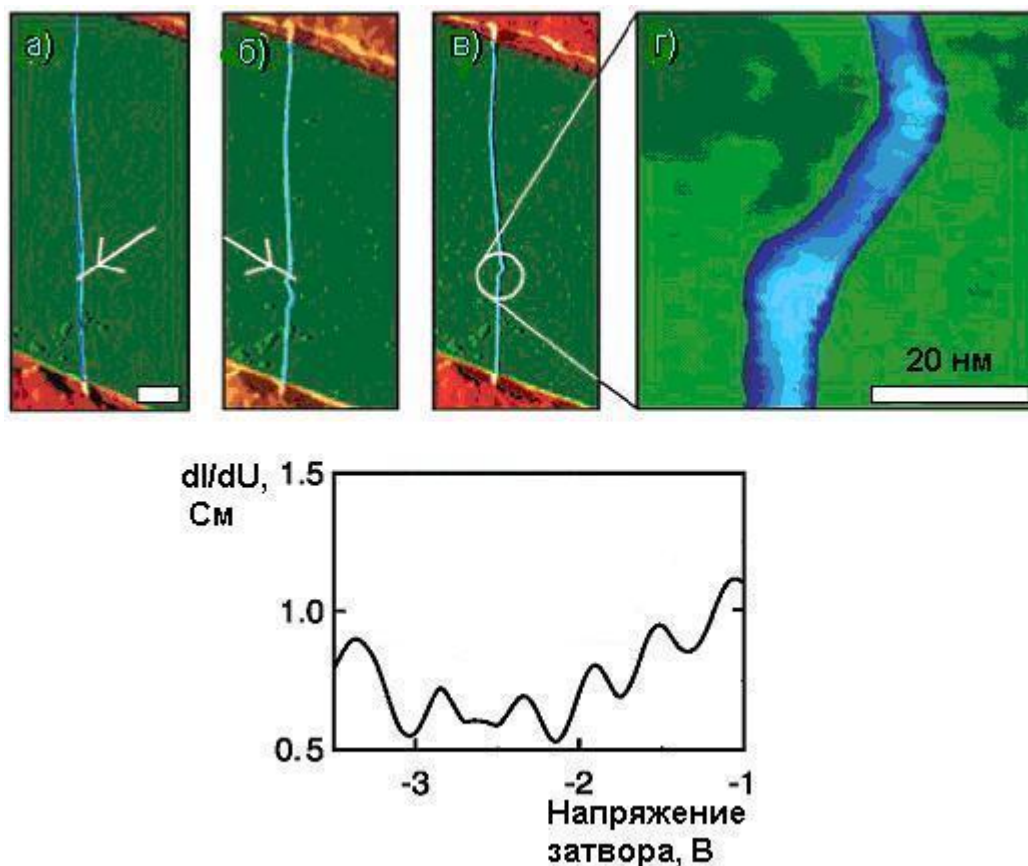


Рис. 6.15. Изображение этапов получения (а–г) и осцилляций проводимости одноэлектронного транзистора на УНТ

Еще ряд эффектов, которые связаны с квантовой природой переноса заряда в молекулярных проводках, могут быть использованы в электронных устройствах. Например, нанотрубка, которая находится при температурах около 1 К в контакте с двумя сверхпроводящими электродами, сама становится сверхпроводником. Этот эффект связан с тем, что куперовские электронные пары, образующиеся в сверхпроводящих электродах, не распадаются при прохождении через нанотрубку. При низких температурах на металлических нанотрубках наблюдали ступенчатое возрастание тока (квантование проводимости) при увеличении напряжения смещения, приложенного к нанотрубке: каждый скачок отвечает появлению очередного делокализованного

уровня нанотрубки в промежутке между уровнями Ферми катода и анода.

Кроме того, нанотрубки обладают ярко выраженным магнито-сопротивлением: электропроводность сильно зависит от индукции магнитного поля. Если приложить внешнее поле в направлении оси нанотрубки, наблюдаются заметные осцилляции электропроводности: колебательный характер зависимости последней от потока магнитной индукции Φ через нанотрубку объясняется эффектом Аронова - Бома (зависимостью фазы электронной волны от Φ). В случае перпендикулярной ориентации поля наблюдается возрастание электропроводности, которое отражает модификацию энергетического спектра — образование уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости, что дает рост плотности состояний на уровне Ферми.

Отметим также и такое перспективное использование нанотрубок в молекулярной электронике, как искусственный фотосинтез (рис. 3.9). Для искусственного фотосинтеза необходима система, способная поглощать кванты видимого света и одновременно высвобождать несколько электронов, а кроме того, содержащая приемник электронов. Ранее существовали донорно-акцепторные системы, способные выделять и сохранять только один электрон одновременно. Углеродная нанотрубка запасает один электрон на каждые 32 атома углерода. Хотя это число кажется не таким большим, даже короткая нанотрубка обладает достаточными возможностями для хранения электронов. В качестве молекул, поглощающих свет и выделяющих электрон, были использованы обладающие хорошими донорными свойствами фталоцианины. Каждая молекула пигмента способна выделить только один электрон, нанотрубка длиной в 1 мкм позволила ковалентно присоединить 120 фталоцианинов. Таким образом, только 25 % генерируемых при облучении такой структуры фотоэлектронов поместились в углеродном скелете. Пока эта система используется для эффективной трансформации солнечной энергии в электричество,

но авторы планируют использовать свою разработку в качестве ключевого компонента для систем искусственного фотосинтеза.

Возможности использования нанотрубок в молекулярной электронике неизмеримо возрастают при переходе от чисто углеродных к химически модифицированным нанотрубкам. Например, благодаря наличию цилиндрической полости внутри углеродных нанотрубок удастся внедрить различные элементы, включая тяжелые металлы. Возможно добавление аддендов (например, атомов фтора) на внешнюю поверхность трубки. Кроме углеродных сейчас умеют получать и бор-азотные нанотрубки. Во всех этих случаях должны получаться материалы с новыми и пока еще экспериментально не изученными свойствами.

Как показывают теоретические расчеты, внедрение переходных металлов в углеродные нанотрубки должно приводить к резкому возрастанию проводимости как полупроводниковых нанотрубок (за счет появления в запрещенной зоне электронных состояний металла), так и металлических (за счет повышения плотности состояний вблизи уровня Ферми). Гетеропереход может образоваться и при фторировании УНТ. Учет стерических и π -электронных взаимодействий при расчетах полной энергии фторированных нанотрубок показал, что присоединение атомов F с внешней стороны нанотрубки более выгодно, чем с внутренней. При этом атомы фтора должны присоединяться сначала к открытым концам нанотрубок, а затем выстраиваться вдоль образующей (рис. 6.16).

При добавлении фтора на внешнюю поверхность трубки меняется сетка π -связей, а значит — электрические и другие физические свойства. Как следует из расчетов, все нанотрубки F-(n, n) — полуметаллы, у которых на краю зоны Бриллюэна щель отсутствует. Так как все нанотрубки (n, n) металлические, наполовину фторированные нанотрубки будут представлять собой молекулярные гетеропереходы металл-полуметалл, независимо от их диаметра.

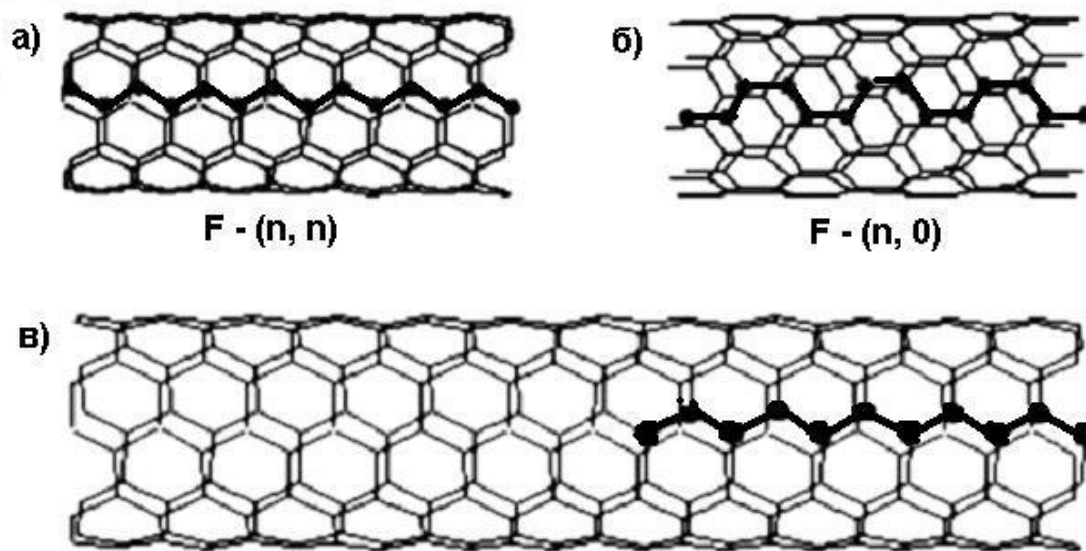


Рис. 6.16. Различные структуры фторированных нанотрубок: а) полуметалл; б) полупроводник; в) гетеропереход металл-полуметалл

Согласно расчетам, щель запрещенной зоны у нанотрубок типа $F-(n, 0)$ исчезает, если $(n + 1)$ кратно трем (рис. 6.17). В остальных случаях модифицированные трубки полупроводниковые. Так как в исходных, чисто углеродных нанотрубках $(n, 0)$ запрещенная зона отсутствует, если n кратно трем, наполовину модифицированные нанотрубки $(n, 0)$ будут, в зависимости от диаметра, образовывать гетеропереходы различных типов. Если $(n - 1)$ кратно трем ($n = 3l + 1$, $l = 1, 2, \dots$), это будет гетеропереход полупроводник-полупроводник, причем ширина запрещенной щели в модифицированной части трубки примерно в два раза меньше, чем в исходной (рис. 6.17). При других значениях n образуется гетеропереход металл -полупроводник, но при n , кратном трем, металлическому концу соответствует немодифицированная часть нанотрубки, а при $n = 3l + 2$ – модифицированная. Таким образом, путем химической модификации различных участков одной нанотрубки будут создаваться сложные многофункциональные электронные устройства, подобные интегральным схемам современных компьютеров.

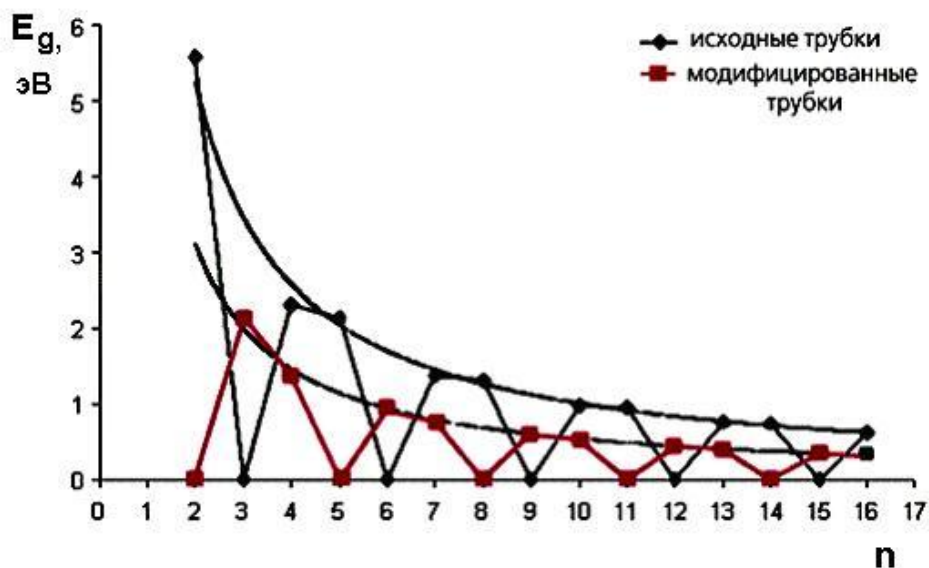


Рис. 6.17. Зависимость ширины запрещенной зоны для исходных и модифицированных фтором нанотрубок типа $(n, 0)$ от параметра n .

Здесь на новом уровне реализуется идея легирования полупроводниковых материалов, породившая современную электронику.

6.5. НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ УНТ

В наноэлектромеханических устройствах, являющихся наноналогами простейших механических переключателей, используются механические свойства нанотрубок, а именно способность изгибаться под действием электрического поля.

В работе проф. Г. Амаратунга (G. Amaratunga) и его коллег из Кембриджского университета, опубликованной в журнале Nature Nanotechnology, описан вариант ячейки памяти наномасштаба, в котором зарядом конденсатора управляет наноэлектромеханическое устройство на основе многослойных углеродных нанотрубок. Нанотрубки расположены вертикально, их нижний конец присоединен к кремниевой пластине, покрытой слоем никеля, который играет роль катализатора в образовании нанотрубок при осаждении CVD методом. Продолжительность этого процесса определяет длину нанотрубки, а она, в свою очередь, задает такие механические параметры, как

жесткость и резонансная частота. Устройство состоит из неподвижной нанотрубки и расположенной рядом колеблющейся нанотрубки. Вокруг неподвижной нанотрубки формируется цилиндрический конденсатор, который служит для хранения заряда. Незаряженный конденсатор соответствует состоянию 0, заряженный – 1, и конденсатор, таким образом, хранит один бит информации. Заряд или разряд конденсатора происходит при соприкосновении колеблющейся нанотрубки с неподвижной, при этом резонансная частота определяет в итоге скорость обмена данных, а жесткость нанотрубки определяет, какой заряд требуется для отклонения нанотрубки до соприкосновения с неподвижным элементом.

Согласно оценкам британских ученых, быстродействие в подобных наноэлектромеханических устройствах выше, а энергопотребление ниже, чем у современных ячеек DRAM-памяти на основе КМОП-транзистора. Вертикальное расположение нанотрубок позволит достичь очень плотной упаковки модулей памяти, так как при создании подобной ячейки памяти не используются процессы фотолитографии. Одно из самых перспективных разрабатываемых применений нанотрубок — это создание гибридной энергонезависимой оперативной памяти NRAM (Nonvolatile Random Access Memory). Первой данный тип памяти реализовала компания Nantero. В предложенной компанией схеме (рис. 6.18) на кремниевую подложку наносится тонкая изолирующая пленка оксида кремния, вдоль которой размещены токопроводящие электроды шириной в 130 нм, отделенные друг от друга изолирующими слоями. Над электродами перпендикулярно к ним расположены массивы нанотрубок, которые замыкаются с обеих сторон на проводящие контакты. В обычном состоянии (состояние ВЫКЛЮЧЕНО) нанотрубки не касаются электродов и находятся над ними на высоте порядка 13 нм. Если к нижнему электроду приложить напряжение, то нанотрубка под воздействием электрического поля начнет выгибаться и коснется нижнего электрода.

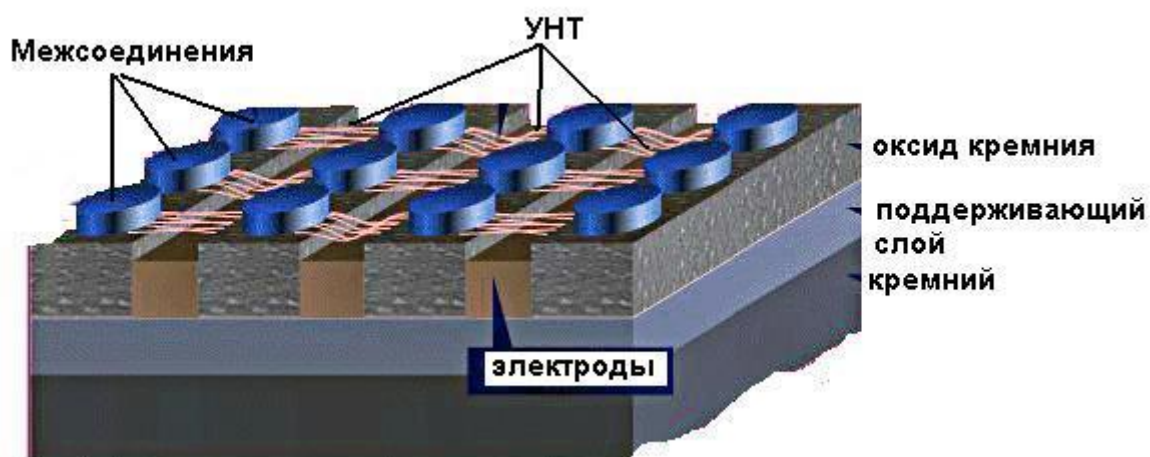


Рис. 6.18. Организация массива гибридной энергонезависимой оперативной памяти NRAM на УНТ

Однако такое состояние (состояние ВКЛЮЧЕНО) оказывается устойчивым за счет баланса между возникающим механическим напряжением и Ван-дер-Ваальсовыми силами (рис. 6.19). В результате даже после исчезновения напряжения форма нанотрубки не изменится. Таким образом, меняя напряжение на электроде, можно переходить между двумя стабильными механическими состояниями нанотрубок, в одном из которых имеется контакт с электродом, а в другом — нет. Одно из этих состояний будет отвечать логическому нулю, а другое — логической единице.

В сравнении с традиционными типами, память NRAM имеет ряд преимуществ. Во-первых, несмотря на то, что это RAM-память, она является энергонезависимой. Во-вторых, по утверждениям компании Nantero, плотность записи информации в устройствах NRAM может достигать $5 \cdot 10^9$ бит/см² (на порядок больше, чем в выпускаемых ЗУ), а частота работы — до 2 ГГц. К настоящему времени компания Nantero выпустила модуль NRAM-памяти емкостью 10 Гбит. Массовое производство модулей NRAM-памяти начнется в 2010 г.

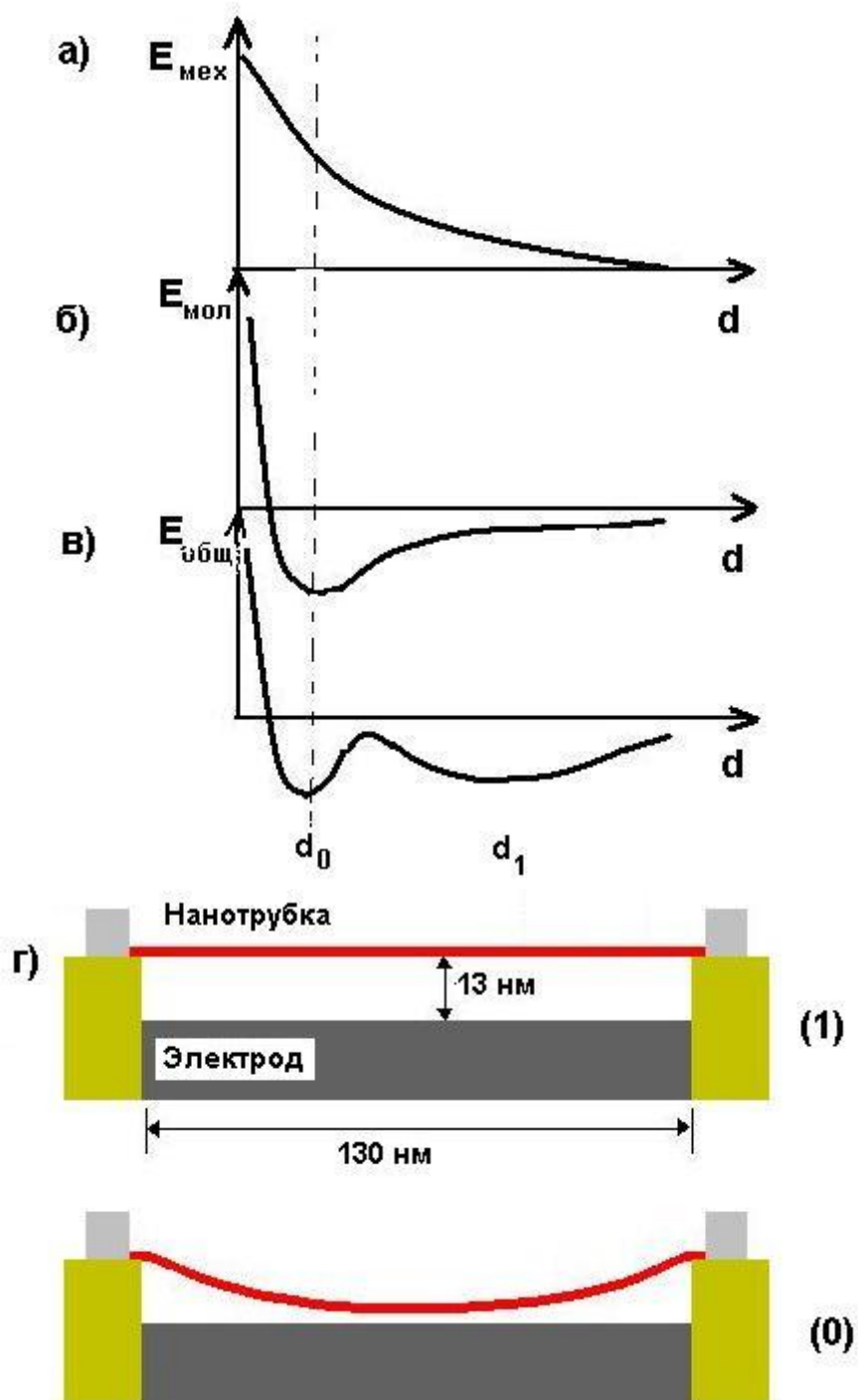


Рис. 6.19. Зависимость механической (а), ван-дер-Ваальсовой (б) и общей (в) энергии изгибающейся нанотрубки от расстояния от подложки, объясняющая наличие двух стабильных состояний системы; схематическое изображение этих состояний (г)

Предложено и пока технически нереализованное решение по созданию электромеханического запоминающего массива только на основе УНТ. Предлагается создать массив параллельных нанотрубок на подложке, а над ним с небольшим промежутком массив нанотрубок, перпендикулярный нижнему. Каждая трубка обоих массивов должна соединяться с металлическим электродом. Когда трубки не касаются друг друга, сопротивление запоминающей ячейки велико. Под действием электрического поля во включенном состоянии трубки касаются друг друга и сопротивление мало. При этом нижний массив трубок должен быть полупроводящим, а верхний — металлическим. Тогда в точке контакта образуется выпрямляющий контакт, пропускающий ток только в одном направлении. Плотность записи информации в такой структуре достигнет 10^{12} бит/см². Технологически реализовать такую структуру пока достаточно сложно. Однако в принципе можно использовать не параллельные массивы, а две хаотически пересекающиеся сетки нанотрубок со случайной сетью контактов. Такая структура будет наиболее близка к нейронным сетям и потребует новых подходов в организации архитектуры вычислительных устройств.

6.6. ПРОБЛЕМЫ, КОТОРЫЕ ТРЕБУЮТ РЕШЕНИЯ

На основе нанотрубок в принципе возможно создание всего спектра активных и пассивных электронных устройств со сверхмалыми размерами. Однако впереди у физиков, конструкторов и технологов много нерешенных проблем. Самый труднопреодолимый и существенный недостаток УНТ — это то, что манипулирование ими затруднено из-за очень маленьких размеров элементов и осуществляется в основном методом АСМ. В отличие от полупроводниковых технологий, за углеродными нанотрубками не стоит более чем 50-летний успешный опыт технической эволюции. До сих пор исследователям не удавалось добиться одновременного регулирования размеров и пространственного положения углеродных нанотрубок, которое тре-

буется для построения на их основе транзисторных цепей. Ниже перечислены основные причины, затрудняющие быстрое введение нанотрубок в промышленное производство:

- невозможность синтезировать нанотрубки четко определенных размеров (хиральности), характеризующиеся определенными электрическими свойствами. Обычно при синтезе образуются нанотрубки с большим разбросом параметров, что не позволяет использовать их серийно;

- производственно-технологические трудности интеграции нанотрубок в серийные микроэлектронные устройства – сложности ориентации, обеспечения определенного месторасположения;

- нагрев и значительные потери энергии в местах соединения «металл - нанотрубка» из-за высокого сопротивления соединения.

Как быстро могут быть решены эти проблемы? Рассмотрим перспективы поиска методов дешевого и массового направленного синтеза однослойных нанотрубок с заданной хиральностью.

Большинство существующих методов синтеза дает большой разброс по диаметрам нанотрубок. Свойства нанотрубок, образующихся в результате электродугового распыления графита, в существенной степени определяются наличием или отсутствием частиц катализатора в области их роста. Для синтеза однослойных УНТ в качестве катализатора используются как индивидуальные элементы (Co, Ni, Fe, Си, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y и Lu), так и их двойные и даже тройные смеси. В настоящее время усилия исследователей, разрабатывающих технологии получения нанотрубок, направлены на модификацию электродугового метода с целью повышения производительности процесса и снижения стоимости конечного продукта.

При лазерной абляции облучение графитовой поверхности в атмосфере буферного газа приводит к формированию в основном многослойных нанотрубок с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм. Использование мишени с содержанием катализатора порядка 1 % дает

содержание однослойных нанотрубок в осадке 90 %. Наряду с нанотрубками осадок содержит наночастицы и частицы аморфного углерода. Характер распределения УНТ по диаметрам сильно зависит от длительности импульса и пиковой интенсивности лазерного облучения, при этом продемонстрирована возможность направленного синтеза УНТ с заданными структурными параметрами. В этом заключается одно из основных преимуществ лазерного метода синтеза УНТ. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность.

Наиболее существенные достижения в технологии получения УНТ основаны на проведении реакций термохимического разложения углеродсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот подход, называемый методом каталитического химического осаждения в парах (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD), использовался для промышленного получения тонких углеродных волокон задолго до открытия УНТ. При осуществлении термокаталитического разложения ацетилена над мелкодисперсными частицами железа при 700 °С на поверхности катализатора образуются протяженные углеродные нити, металлические частицы, заключенные в многослойную графитовую оболочку и многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятком микрометров, внутренним диаметром от 10 нм и внешним диаметром до 100 нм. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями процесса (температурой, давлением и сортом буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора. CCVD метод позволяет выращивать большое количества нанотрубок на поверхности специально подготовленной подложки (шаблона). Это открывает путь созданию крупномасштабного промышленного производства электронных полевых эмиттеров, содержащих УНТ. Выращивание большого числа одинаковых УНТ на подложке значительной площади возможно при обеспечении одинаковых условий протекания процесса на всех участках поверхности. При этом главное из условий от-

носится к размерам частиц катализатора, а также к состоянию поверхности. В результате многочисленных исследований было установлено, что наиболее высокая степень однородности УНТ, выращиваемых методом химического осаждения, достигается при использовании пористой подложки с максимально высокой степенью однородности каналов. Оптимальной является ситуация, когда поры заполнены частицами металлического катализатора, размер которых совпадает с размерами пор. В этом случае диаметр УНТ, отрастающих от частиц катализатора, оказывается близким к размеру частиц и, соответственно, диаметру пор. Наилучшие результаты достигаются в случае применения специально приготовленного пористого кремния, структура которого способствует росту.

Для целей молекулярной электроники важна возможность управления геометрическими характеристиками образующихся нанотрубок посредством изменения параметров процесса. Эта возможность была продемонстрирована при сочетании известных методов механической обработки материала (фильтрование, обработки ультразвуком, центрифугирование) с химическими и термохимическими подходами, основанными на использовании химически активных веществ (кислот, пероксида водорода и др.), а также на нагреве материала в присутствии воздуха либо кислорода. Поскольку химическая стабильность углеродных нанотрубок, не имеющих свободных связей, значительно превышает стабильность частиц графита и металла, в результате описанных процедур содержание примесных частиц существенно уменьшается, и при благоприятных условиях удается получить материал, состоящий практически из чистых и однородных нанотрубок.

Направленное создание трубок заданной хиральности со свойствами или проводника, или полупроводника данным методом требует определенного выбора подложки. На пластине из аминосалила вырастают почти только полупроводники, а на подложке из ароматических соединений появляются трубки с металлическими свойствами. Этот

способ получения нужных нанотрубок более эффективен, чем сортировка с помощью электрических или магнитных полей, плохо применимая в промышленных масштабах.

Другой подход в создании молекулярных устройств с заданным расположением нанотрубок — это не переносить готовые нанотрубки с помощью АСМ, а выращивать их в заданных местах подложки, в первую очередь, для формирования наносоединений между элементами обычной электроники. Группа исследователей компании Fujitsu Laboratories разработала способ выращивания групп многостенных углеродных нанотрубок с контролируемым диаметром вертикально на подложке. Планируется, что нанотрубки, получаемые таким способом, будут связывать MOSFET-транзисторы. От обычного метода создания нанотрубок (при помощи испарения лазером и дугового электрического разряда) Fujitsu отказалась, мотивируя это тем, что процесс плохо управляется — очень тяжело задавать местоположение, ориентацию нанотрубок в пространстве и их диаметр. Компания воспользовалась технологией химического плазменного осаждения, при котором метаново-водородная смесь разлагается в электрическом поле, вызывая рост нанотрубок в направлении электрического поля. Диаметр нанотрубок задается изменением количества никелевого или кобальтового катализатора в силицидном слое — на нем и выращиваются нанотрубки. Рост происходит через отверстия в материале, осажденном поверх силицида, что и позволяет проводить вертикальные соединения транзисторов. Однако метод металлического катализатора неидеален, так как в процессе создания УНТ к ним пристают частицы металла, намагничивающие их и делающие УНТ непригодными для использования в транзисторах. Чтобы удалить металл, их нужно кипятить в азотной кислоте, что приводит к разрушению до 70 % созданных нанотрубок, а значит, эффективность метода Fujitsu Laboratories не столь высока.

Фирма Intel проводит исследования на предмет использования основанных на нанотрубках проводников в межсхемных соединениях

гибридных кремниевых-УНТ ИС, а также как часть системы охлаждения кристалла. В 2004 г. Intel показала возможность ориентации нанотрубок в пучках посредством электрического поля, при этом удалось создать из углеродных нанотрубок прототип проводников, связывающих транзисторы внутри микросхем, и измерить их характеристики.

Для решения проблемы соединения нанотрубок (нанопроводов) и макропроводов (т. е. металлических шин, применяемых в микроэлектронике и формируемых методами фотолитографии) исследователи из Hewlett-Packard предполагают использовать формирование соединений с помощью случайного химического процесса с последующим отбором нужных связей. Граница контакта макро- и микропроводов «засеивается» частицами золота. Экспериментально определено, что оптимальная концентрация частиц золота обеспечивает вероятность 50 % соединения «микроскопических» проводников с «макроскопическими». Случайный набор связей макропроводников с микропроводниками можно определить как кодовое слово, определяющее уникальный адрес нанопровода. В идеальном случае для адресования тысячи нанопроводов необходимо было бы сто макропроводов ($2^{10} = 1024$), однако адреса дублируются, и эффективное адресование существенно хуже. Использование большего числа макропроводов исправляет ситуацию (что вполне соответствует теории кодирования). Специалисты Hewlett-Packard считают, что увеличение числа макропроводников равно учетверенному логарифму числа нанопроводников.

Если стараться все же располагать нанотрубки упорядоченным заданным способом, например, параллельным массивом, то можно использовать способ, предложенный учеными компании IBM. Для создания нанотрубок ученые IBM используют сверхрешетку, образованную нанослоями кремния и углерода на подложке. При нагреве его до 1650 °С кремний испаряется, оставляя только слой углерода. При этом становящийся свободным монослой углерода завивается в

форме трубки. Структура атомов, которая получается в результате, может служить шаблоном для образования углеродных нанотрубок, пригодных для использования в микропроцессорах. Эти структуры нужно расположить в виде сеток из параллельных линий, отходящих от транзисторов.

Фирмой NEC в 2008 г. заявлено о создании процесса, который позволяет решить вопросы, связанные с определением размеров и позиционированием, поскольку специалисты компании сумели добиться увеличения диаметра нанотрубок до стандартной величины непосредственно на микросхеме и научились регулировать их местоположение с точностью до 5 нм. По словам представителей фирмы, используемый NEC процесс, детали которого не раскрываются, в ближайшее время способен дать ответ и на последний вопрос, связанный с пространственной ориентацией УНТ. Фирма NEC, обладающая исключительными правами на коммерциализацию технологии с использованием нанотрубок, сообщает о планах создания первого чипа на нанотрубках к 2010 г.

Как мы видим, гибридные кремниево-углеродные структуры близки к промышленному освоению. Для создания чисто молекулярных углеродных устройств необходимы другие подходы для решения проблемы заданной хиральности, ориентации нанотрубок и их соединения. Для целей молекулярной электроники весьма интересна возможность супрамолекулярного разделения УНТ на основе их хиральности. Задача размещения в заданном месте может решаться химическим путем с использованием самоорганизации систем. На нанотрубках закрепляются химические «бирки», которые самоорганизуют нанотрубки в необходимые конструкции. Данный процесс назван «избирательной функциональностью» (selective functionalization). Бирки притягивают или отталкивают концы нанопроводников и нанополупроводников, создавая функциональные цепи. Однако ряд ученых полагает, что решение такой задачи не под силу современной химии. Они считают, что достаточно для начала хотя бы дополнить существ-

вующие предельные кремниевые технологии нанотехнологиями на основе нанотрубок.

6.7. ГРАФЕНОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Возможно, углеродные нанотрубки — только первая ступень в развитии наноэлектроники. Последние несколько лет активно обсуждается электроника на графеновой базе. Одним из серьезных преимуществ графена перед нанотрубками является относительная простота производства ИС на графеновой основе. Для этого не потребуется сложного оборудования, и устройства на новой основе можно будет изготавливать в больших количествах с помощью уже хорошо известной нанолитографии.

Графен — изолированный кусочек атомарной графитовой плоскости, т.е. *sp*²-углеродной гексагональной решетки представляет из себя как бы развернутую в плоскость нанотрубку (рис. 7.1). Ранее считалось, что двумерная графитовая сетка нестабильна и сворачивается в трубку. В 2004 г. была опубликована работа в журнале *Science* (K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov; *Science*, 306, 666 (2004)), где сообщалось о получении графена на подложке окисленного кремния. Таким образом, стабилизация двумерной плёнки достигалась благодаря наличию связи с тонким слоем диэлектрика SiO₂ по аналогии с тонкими плёнками, выращенными с помощью молекулярной эпитаксии. Впервые были измерены параметры проводимости и эффект Холла для образцов, состоящих из плёнок углерода с атомарной толщиной. Графен стабилен, очень гибок, прочен и проводит электричество. Благодаря уникальным свойствам углерода в пространственной решетке графена, последний характеризуется высокой мобильностью электронов, что делает графен очень перспективной основой устройств молекулярной электроники. Методы получения и свойства графена сейчас активно изучаются.

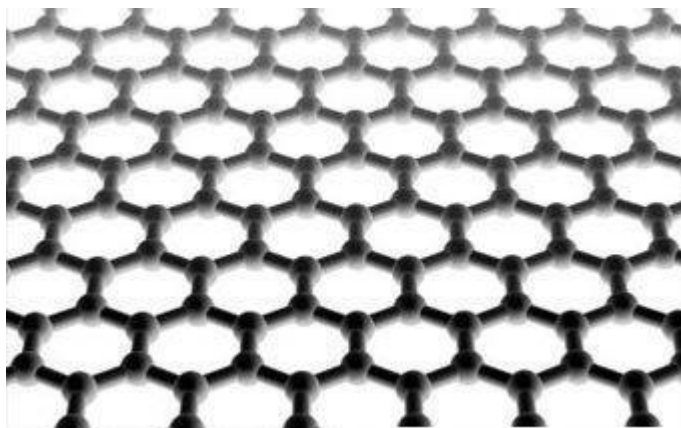


Рис. 6.20. Фрагмент sp^2 -углеродной гексагональной решетки в графитовой структуре

Макроскопические лепестки графена получают при механическом воздействии на пиролитический графит. Сначала тонкие слои графита помещают между липкими лентами и отделяют раз за разом тонкие слои графита. После отшелушивания фрагмент с тонкими плёнками графита и графена прижимают к подложке окисленного кремния. Горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм. Используя электронную литографию, можно задать форму плёнки для электрофизических измерений (холловский мост для магнитотранспортных измерений). Кусочки графена также можно приготовить из графита, используя химические методы. Для этого микрористаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октодециламина в растворе дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита.

Можно упомянуть ещё два метода: радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD) и рост при высоком давлении и температуре, который можно использовать для получения плёнок большой площади. Существует также несколько сообщений,

посвящённых получению графена, выращенного на подложках SiC(0001). Графитовая плёнка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC (этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству), причём качество выращенной плёнки зависит от того, C-стабилизированная или Si-стабилизированная поверхность подложки; в первом случае качество плёнок выше. Показано, что, несмотря на то, что толщина слоя графита составляет больше одного монослоя (т. е. фактически этот слой нельзя назвать графеном) в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от подложки, поскольку на границе SiC - C из-за разности работ выхода двух материалов образуется некомпенсированный заряд. Свойства такой плёнки оказались эквивалентны свойствам графена. Высокая подвижность носителей заряда ($\sim 10^4 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при комнатной температуре — на порядок больше, чем в кремнии) наряду со сравнительно низкой стоимостью изготовления делает графен перспективным материалом для использования в нанoeлектронных устройствах нового поколения. Однако на пути к графеновой электронике предстоит решить ряд серьёзных проблем, одной из которых является отсутствие в графене энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной (графен — бесщелевой полупроводник, рис. 6.21).

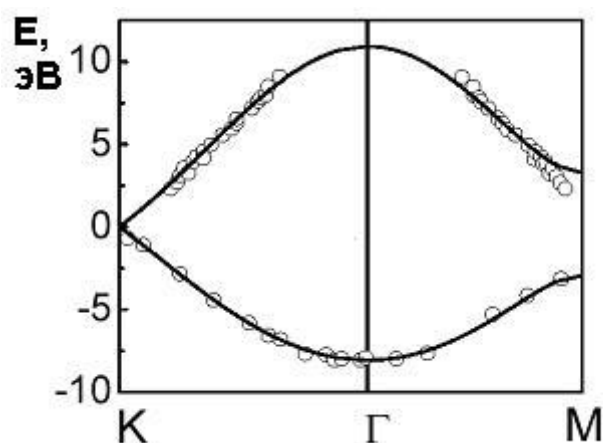


Рис. 6.21. Зонная структура графена

Голландские физики из Delft University of Technology исследовали двухслойные графеновые образцы и показали, что при наличии перпендикулярного к ним электрического поля E в электронном спектре открывается щель (рис. 6.22).

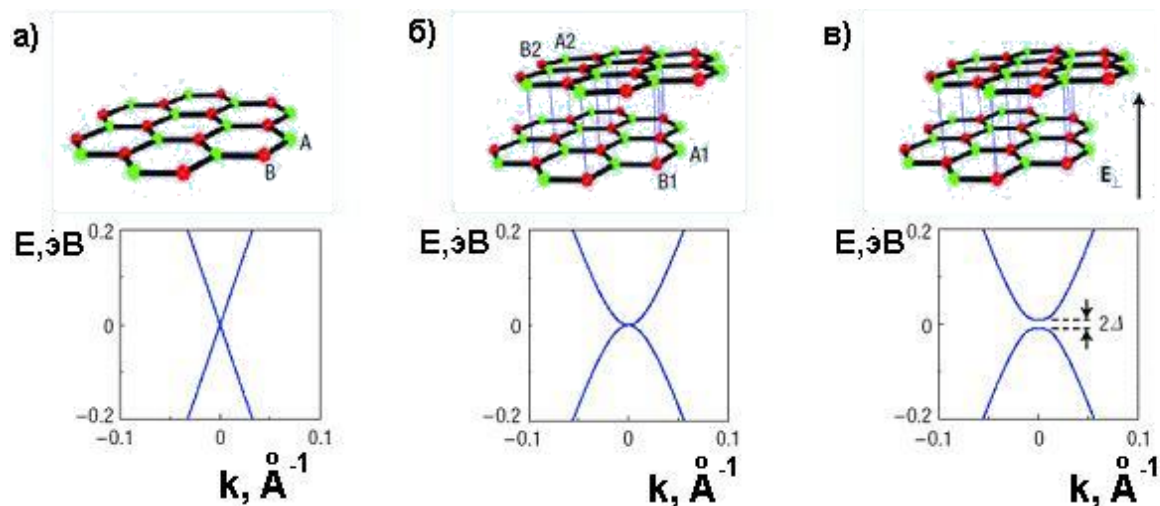


Рис. 6.22. Законы дисперсии электронов в однослойном (а) и двухслойном (б, в) образцах графена; (б) – без поля, (в) – с полем

Этот эффект обусловлен различием (при $E \neq 0$) «узельных» энергий электрона на атомах, расположенных в разных слоях. Таким образом, проводимость можно регулировать за счет изменения электрического потенциала на образце (положение уровня Ферми при этом контролируется другим электродом). Эксперименты проведены при низких температурах. Для практических целей желательно, конечно, научиться манипулировать проводимостью графена при комнатной температуре. В 2008 г. в статье Л.А. Пономаренко с соавторами (Science, 320, 356-358 (2008)) продемонстрировано функционирование при комнатной температуре одноэлектронного графенового транзистора размером всего 30 нанометров.

Манипулировать свойствами графеновых элементов можно и изменяя их форму (создавая графеновые наноленты), а также функционализируя концы углеродной сетки. В узких полосках графена, из-за размера называемых нанолентами, из-за квантово-размерных

эффектов возможно образование запрещенной зоны, ширина которой обратно пропорциональна поперечному размеру ленты.

Международная команда ученых из Университета Альберты (University of Alberta) и Национальной Лаборатории Хефэй (Hefei National Laboratory) математически смоделировала создание программируемого графенового логического массива на основе квантовых точек для создания RAM-памяти и для построения логических цепей компьютеров. В графеновой наноэлектронике для работы RAM-блока не нужно соединять отдельные ключи нанопроводниками – графеновый лист представляет собой полностью функциональное, цельное устройство.

Устройство состоит из двух основных типов Z-образных графеновых нанолент (рис. 6.23), которые характеризуются либо полупроводниковыми, либо металлическими характеристиками.

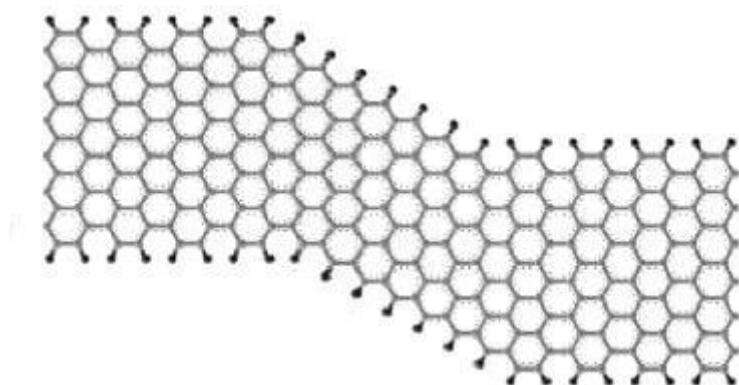


Рис. 6.23. Z-структура графеновой плоскости

Металлические или полупроводниковые свойства структуры зависят от ширины графеновой ленты, а лента-зигзаг, согласно расчетам, имеет только явно выраженные металлические свойства. При этом квантовая точка формируется при изменении энергетического состояния Z-ленты. Таким образом, при подаче внешнего напряжения на массив нанолент, разделенный между собой краевыми разделителями (они формируются на границе раздела графеновых лент разной структуры), может работать как массив RAM-памяти, так как наличие

либо отсутствие квантовой точки на местах пересечения лент будет соответствовать логическому «0» или «1».

В 2008 г. было объявлено, что химики из Стенфордского Университета (Stanford University) во главе с Хонджи Даи (Hongjie Dai) разработали полевой нанотранзистор на графеновой полоске (рис. 6.25), работоспособный при комнатной температуре.

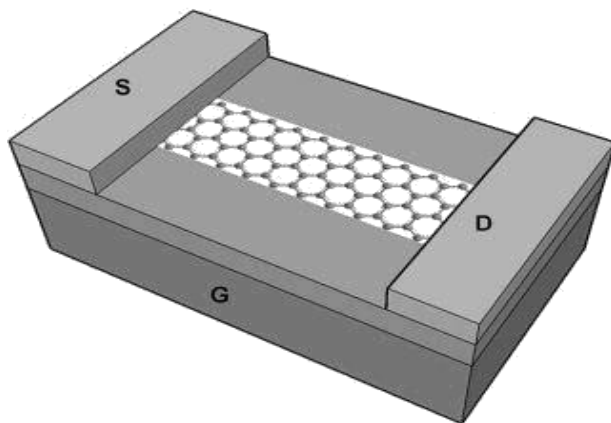


Рис. 6.25. Аналог полевого транзистора наномасштаба с каналом из графеновой ленты

Исследователи Y. Kopelevich и P. Esquinazi из Бразильского государственного университета предлагают заменить графен на многослойную систему из графита с разделителями графеновых пленок, он гораздо дешевле и легче в производстве и не сворачивается благодаря эффекту стабилизации смежных слоев. Такая конструкция может стать основой для будущего графеновой электроники. В целом графен рассматривается как очень перспективный материал. Для потокового производства графеновых ИС требуются подложки порядка 10 см в диаметре. Однако самая большая графеновая подложка, созданная на сегодняшний день, имеет диаметр всего лишь 100 мкм. Если исследователи смогут найти способ увеличения подложек, возможно кремний в чипах будет заменен графеном. По мнению ученых, до появления первых графеновых ИС может пройти не менее 10 лет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Макарова Т.Л.* Электронная структура фуллеренов и фуллеритов : учеб. пособие / Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова. — СПб. : Наука, 2001. — 198 с.
2. Фуллерены : учеб. пособие / Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. — М. : Экзамен, 2004. — 688 с.
3. *Щука А.А.* Функциональная электроника : Учебник для вузов/ А.А. Щука. — М. : Изд-во МИРЭА, 1998. — 674 с.
4. *Вовна В.И.* Электронная структура органических соединений / В.И. Вовна. — М. : Наука, 1991. — 267 с.
5. *Симон Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы [пер. с англ.]/ Ж. Симон, Ж.Ж. Андре. — М. : Мир, 1988. — 344 с.
6. *Петти М.* Молекулярная электроника [пер. с англ.]/ М. Петти. Интеллект, 2008. — 898с.
7. Научные основы нанотехнологий и новые приборы [пер. с англ.]/ ред. Р. Келсалл, И. Хемли, М. Джиогхеган. — М. : Интеллект, 2008. — 800 с.
8. *Рамбиди Н.Г.* Нанотехнологии и молекулярные компьютеры/ Н. Г. Рамбиди. — М. :Физматлит, 2007. — 256 с.
9. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки. Строение, свойства , применения / П.Н. Дьячков. — М. : Бином, 2006. — 293 с.
10. *Пул-мл. Ч.* Нанотехнологии [пер. с англ.] / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2007. — 375 с.
11. *Агринская Н.В.* Молекулярная электроника : учеб. пособие./ Н.В. Агринская <http://edu.ioffe.ru/edu/molecular>

Захарова Ирина Борисовна
Макарова Татьяна Людвиговна

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т.2; 953005 – учебная литература
Подписано в печать .2008. Формат 60x84/16 Печать цифровая
Усл. Печ. Л. 7,63. Уч.-изд.л. 7,63. Тираж 100. Заказ
Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
В цифровом типографском центре Издательства Политехнического
университета:
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел. (812) 540-40-14
Тел./факс: (812) 927-57-76