

УДК 539.2

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА – ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2012 г. В. Ф. Разумов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
E-mail: razumov@icp.ac.ru

Представлен краткий обзор современного состояния исследований и разработок в области молекулярной и органической электроники. Рассматриваются перспективные области применения органических проводящих материалов и их преимущества и недостатки по сравнению с традиционными полупроводниками.

Электроника – это одно из наиболее быстро развивающихся направлений науки и техники, которое определяет прогресс общества в целом. Наглядное подтверждение тому – хорошо известный эмпирический закон Мура, согласно которому число транзисторов на чипе интегральной схемы удваивается каждые 1.5–2 года. Этот закон выполняется уже почти 40 лет, начиная с 1965 г.

Для сравнения, если бы такими темпами развивалось, например, авиастроение, то сейчас “Боинг 747”, который был выпущен 40 лет назад в 1969 г. и до сих пор успешно эксплуатируется, должен был иметь размер спичечного коробка и без дозаправки мог облететь земной шар 40 раз.

Совершенно очевидно, что такой экспоненциальный рост в любой отрасли науки и техники может иметь место только на ограниченном отрезке времени и рано или поздно должен выходить на предел в силу ряда принципиальных ограничений.

Если исходить из того, что научно-технический прогресс невозможно остановить и дальнейшее развитие электроники будет продолжать следовать закону Мура, то переход к электронике молекулярных размеров неизбежен (рисунок). Несомненно и то, что этот переход может быть возможен только при условии смены основной парадигмы электроники.

Современная электроника основана на чрезвычайно простом физическом явлении, а именно особых электрических характеристиках  $p-n$ -перехода, который создается, например, путем приведения в контакт двух слоев кремния, легированных таким образом, что один из них является дырочным проводником, а другой – электронным. Прогресс традиционной кремниевой электроники определяется возможностью миниатюризации ее ключевого элемента –  $p-n$ -перехода. Современные технологические методы изготовления интегральных схем, определяемые возможностями оптической, рентгеновской, электронной и ионно-лучевой литографий, практически не лимитируют необходимый размер элемента чипа

(т.е. размер отдельного транзистора). На сегодня лимитирующим фактором являются принципиальные физические ограничения, которые возникают при уменьшении размера элемента чипа: флуктуация концентрации и поверхностная диффузия легирующей примеси, изменение механизма транспорта зарядов, максимально допустимые напряжения и токи в расчете на единицу объема проводящего вещества, теплоотвод и многое другое. Другими словами, различные классические и квантовые размерные эффекты, которые начинают сказываться при размерах 100 нм и меньше, ограничивают возможность миниатюризации  $p-n$ -перехода.

Итак, если переход к электронике молекулярных размеров неизбежен, то возникает вопрос: что же это такое – молекулярная электроника и насколько она реальна вообще? Наш оптимизм основывается на том, что мозг и органы чувств человека и высших животных по большинству интегральных параметров, определяющих уровень возможностей восприятия и обработки информации, превосходят устройства современной электроники. Нам пока не до конца ясно как работает мозг, но мы точно знаем, что в нем нет ни крем-



Динамика увеличения объема памяти (■) и уменьшения размера элемента чипа больших интегральных схем (▲).

ния, ни германия и что принцип его функционирования никак нельзя свести к парадигме  $p-n$ -перехода.

Под молекулярной электроникой, в широком смысле этого термина, следует понимать научное направление, которое решает те же задачи, что и традиционная электроника, но при этом использует принципы молекулярного конструирования. В молекулярной электронике в настоящее время есть два разных направления: органическая электроника [1, 2] – прикладная область исследований, направленная на создание молекулярных материалов для электроники, которые далее используются для создания электронных устройств, функционирующих по принципу  $p-n$ -перехода, и молекулярная электроника в узком смысле этого термина – пока еще очень далекая от практического применения область фундаментальных исследований, направленных на поиск новых принципов обработки информации с использованием отдельных молекул или их фрагментов, в том числе даже реализация аналога  $p-n$ -перехода или транзистора на основе отдельной молекулы [3]. Однако наиболее трудна задача сборки отдельных молекулярных элементов в функциональное устройство типа интегральной схемы, т.е. соединение микро- и макроуровней организации молекулярных электронных устройств. В этом направлении также намечается прогресс, который связывают с дизайном наночастиц различной структуры, с помощью которых можно осуществлять сборку не только самих наночастиц, но и, с их помощью, соединять между собой отдельные молекулярные устройства.

В качестве таких соединительных элементов могут быть использованы металлические или полупроводниковые квантовые точки [4], квантовые проволоки, наночастицы в форме стержней и тетрапедов [5], углеродные нанотрубки [6], графеновые структуры [7].

Другой не менее интересной альтернативой является молекулярная самосборка, на которой основана принципиальная возможность функционирования живой материи. В самых общих чертах идея состоит в том, чтобы заменить планарную технологию производства интегральных микросхем на принципиально новую технологию, подобную биосинтезу белков, использующую приемы матричного копирования, матричного кодирования и самосборки отдельных молекулярных блоков в протяженные  $1D$ -,  $2D$ - или  $3D$ -структуры. Это направление можно условно назвать биомолекулярной электроникой [8].

Органическая электроника предлагает весьма привлекательную и, самое главное, дешевую альтернативу кремниевым полупроводниковым материалам при разработке транзисторов и интегральных схем, светоизлучающих диодов, солнечных батарей и фотодетекторов, хемосенсорных

устройств. Суть в том, что в органической электронике также используются три типа материалов: диэлектрические, полупроводниковые и металлические, но если традиционная электроника берет в качестве диэлектрика окись кремния, в качестве полупроводника легированный кремний и в качестве металлического проводника медь, серебро, золото, платину, то в органической электронике все эти три типа материалов (диэлектрик, полупроводник, металл) получают путем химического дизайна органических молекул на основе углерода. Принципиальная возможность такого широкого варьирования электрических (и магнитных) свойств органических материалов основана на том, что, благодаря уникальной особенности электронной структуры атома углерода, существует более миллиона природных и искусственных молекулярных соединений, в то время как на основе кремния, в силу той же особенности его электронного строения, едва ли можно насчитать несколько десятков индивидуальных молекул.

Как оказалось, электрофизические характеристики органических материалов ненамного уступают неорганическим. В частности, проводимость некоторых сопряженных полимеров (например, полиацетилена) находится на уровне серебра и меди. Несколько хуже дело обстоит с подвижностью носителей зарядов, она едва приближается к подвижности альфа-кремния [9]. Однако для создания проводящих органических материалов нужно было решить две проблемы: первая это формирование делокализованных электронных состояний, энергетических зон или уровней переноса; вторая – достижение высоких концентраций свободных носителей заряда. Первая задача была решена путем синтеза полисопряженных систем, в том числе полисопряженных полимеров, а вторая задача – путем введения низкомолекулярных допантов, играющих роль, аналогичную роли легирующих примесей в кремнии, однако отличие состоит в том, что легирующие примеси создают донорные или акцепторные уровни в запрещенной зоне кремния, а допанты приводят к изменению энергетического спектра за счет изменения собственных электронных состояний органического проводника, при этом возникают новые поляронные, биполаронные, солитонные состояния, которые определяют транспорт зарядов. Благодаря тому что эти состояния формируются на молекулярном уровне, т.е. на масштабе размеров порядка 1 нм, в органических проводниках отсутствуют те ограничительные размерные эффекты – камень преткновения для кремниевой электроники.

Неоспоримое преимущество органических материалов – простая и дешевая технология производства электронных устройств на их основе. Это в основном жидкофазные технологии, подробное описание которых, а также конкретные примеры

ряда разработок в области органической электроники можно найти на сайтах [10].

На сегодня можно найти много примеров создания полевых транзисторов *n*-типа на основе фуллерена, которые уступают кремниевым только в быстродействии, а в остальном у них много преимуществ [11–14]. Важным достоинством органических транзисторов является их низкая стоимость. Электрические характеристики органических транзисторов уже находятся на приемлемом уровне (подвижности носителей зарядов 1–10 см<sup>2</sup>/В·с) для их широкого использования в различных устройствах. Анализ потенциальных областей использования органических транзисторов и систем на их основе указывает на большие перспективы их коммерциализации.

В настоящее время в супермаркетах активно используются штрих-коды, несущие минимум информации о самом продукте. Но уже сейчас ряд товаров в развитых странах снабжается смарт-метками, представляющими собой вживленные в упаковку классические “жесткие” микросхемы. Технологии, основанные на использовании органических транзисторов, позволяют печатать смарт-метки непосредственно на упаковке (как штрих-коды). Мировой рынок смарт-меток оценивается в ~10<sup>13</sup> штук в год, а объем их продаж оценивается в 10 миллиардов долларов в год. Заметим, что смарт-метки могут быть использованы для защиты товарных знаков от подделок, а также в билетах для оплаты проезда в общественном транспорте. Объем этого рынка, который условно можно назвать рынком “одноразовой электроники”, уже сейчас составляет минимум 5 миллиардов долларов в год.

Оценить перспективу этого рынка пока сложно (так как на сегодняшний день на нем отсутствуют товары-заменители с близкими качествами), но нам кажется очевидным, что его объем будет составлять десятки миллиардов долларов в год.

Перспективная область органической электроники, связанная непосредственно с проблемой энергосбережения, – это органические светодиоды (ОСИД). Основным направлением экономии электроэнергии при освещении в настоящее время является переход на светодиодные источники освещения, прежде всего на основе полупроводниковых светодиодов. По сравнению с традиционными источниками освещения, полупроводниковые светодиоды имеют существенно более высокую эффективность преобразования электрической энергии в световую (в настоящее время 100 лм/Вт) более высокую надежность (срок службы – 100 000 часов), значительно более высокую яркость, экологически безопасны.

ОСИД имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными полупроводниковыми светодиодами. Во-первых, это возможность получать од-

нородно светящиеся поверхности большой площади, любой формы и, кроме того, все это можно делать на гибких носителях. Во-вторых, ОСИД намного дешевле, чем традиционные полупроводниковые светодиоды. В-третьих, возможность точной настройки области люминесценции (например, в ближнем ИК) путем направленного синтеза или модификации молекул эмиттера.

Другая перспективная область применения органических светодиодов – это дисплеи различного назначения. Ряд фирм уже производит небольшие полноцветные экраны на основе ОСИД. Демонстрируются также экспериментальные образцы больших телевизионных экранов, созданных по этой технологии. Переход на гибкую основу приведет к созданию электронной бумаги.

Хорошо известно, что цена солнечной электроэнергии, вырабатываемой кристаллическими кремниевыми батареями, сегодня слишком высока. Сейчас делают ставку на аморфный кремний, что снизит цену в 3 раза. По оценке экспертов, органические батареи позволят снизить цену электроэнергии еще в 5 раз [15–18]. Действительно, за последние несколько лет было достигнуто фантастически высокое значение КПД для органических солнечных батарей – более 6% [19]. Это стало возможно, благодаря одной очень плодотворной идее, которая получила название “объемный гетеропереход” [20]. Суть его в следующем. Если, например, взять два наиболее известных сейчас органических полупроводника, дырочный полупроводник – сопряженный полимер поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) и электронный полупроводник – РСВМ (сложная органическая молекула на основе фуллерена) [21] и сделать на их основе планарный гетеропереход, нанеся на тонкий слой РЗНТ такой же тонкий слой РСВМ, то КПД такого устройства не получается больше чем 2–2.5%. А вот если эти два полупроводника перемешать в одном тонком слое так, чтобы характерный размер разделения двух фаз составлял 10 нм, то эффективность увеличится в 3 раза. Вот это называется объемным гетеропереходом. Заметим, что для кремния этого принципиально нельзя сделать. В этом состоит одно из преимуществ органических проводящих материалов. Все размерные эффекты, которые существенно изменяют их свойства, начинают сказываться лишь на размерах порядка 1 нм, в то время как для неорганики – это 100 нм.

Итак, для получения объемного гетероперехода необходимо, чтобы смешиваемые материалы *p*- и *n*-типа были достаточно хорошо совместимы. Экспериментально было установлено, что для достижения высоких эффективностей работы органической солнечной батареи такого типа необходимо использовать материалы, обладающие близкими растворимостями [21].

Отдельную самостоятельную область органической электроники представляют сенсорные си-

стемы, роль которых стремительно возрастает в современной повседневной жизни человека. В последние годы сегмент рынка сенсорных устройств наиболее стремительно растет по сравнению со всеми остальными товарами и услугами. В ближайшей перспективе этот сегмент рынка в мире оценивается в 50–150 млрд. долларов. Центральное место занимает сенсорика химических и биологических веществ, направленная на контроль состояния человека и окружающей среды и осуществляемая автономными органическими наноэлектронными устройствами, имеющими малый вес и малый размер, состоящими из тонкопленочных систем, включая газовый оптический хемосенсор (хемочип), термо- или фотоэлектрический источник питания, системы запасаения и преобразования энергии, обработки, отображения и передачи информации. Например, в настоящее время разрабатываются различные биометрические сенсоры, представляющие собой комбинацию матриц светоизлучающих диодов и фотодетекторов.

Наряду с несомненными преимуществами органической электроники (дешевизна, малый вес, гибкость) существуют и проблемы, которые необходимо решать: это низкая стабильность органических материалов, влияние на их свойства кислорода и влаги, необходимость инкапсуляции.

Все эти проблемы в настоящее время являются предметом фундаментальных и прикладных исследований, которые интенсивно ведутся во многих лабораториях и фирмах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симон Ж., Андре Ж.Ж. Молекулярные полупроводники (Пер. с англ.). М.: Мир, 1988, 344 с.
2. Organic conductors: fundamentals and applications / Ed. Jean-Pierre Farges. N.Y.: Publ. Dekker, 1994. 854 с.
3. Introduction to Molecular Electronics / Ed. Petty M.C., Bryce M.R., Bloor G.D. L.: Oxford Univ. Press, 1995. 367 с.
4. Alivisatos A.P., Gu W.W., Larabell C. // Annu. Rev. Biomed. Eng. 2005. V. 7. P. 55.
5. Николенко Д.Ю., Разумов В.Ф., Бречкин С.Б. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 360.
6. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006, 293 с.
7. Разумов В.Ф. // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 17.
8. Карасев В.А., Лучинин В.В. Введение в конструирование бионических наносистем. М.: Физматлит, 2009. 464 с.
9. Dimitrakopoulos C.D., Mascaro D.J. // IBM J. Res. Develop. 2001. V. 45. № 1. P. 11.
10. Antopoulos T.D., Singh T.B., Marjanovic N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. 213504.
11. <http://www.oe-a.org/>, <http://www.oled-info.com/>, <http://www.cintelliq.com/>
12. Ramil A.M., Singh T.B., Haber N.T. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 288. P. 123.
13. Vladu M.I., Troshin P.A., Reisinger M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 4069.
14. Vladu M.I., Troshin P.A., Reisinger M. et al. // Organic Electronics, 2010. V. 11. P. 1974.
15. Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 56.
16. Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. // MRS Bull. 2005. V. 30. P. 10.
17. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // Adv. Funct. Mater. 2001. V.11. P. 15.
18. Brabec C., Haugh J.A., Schilinsky P., Waldauf C. // MRS Bull. 2005. V. 30. P. 50.
19. Kim J.Y., Lee K., Coates N.E. et al. // Science. 2007. V. 317. P. 222.
20. Yu G., Heeger A.J. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 4510.
21. Troshin P.A., Hoppe H., Renz J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 779.