
ОГЛЯДИ

УДК 621.3.049.771.12

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Руденко Н.Н., Силакова Т.Т.

Представлен краткий обзор литературы в области молекулярной электроники, который отражает теоретические аспекты проводимости молекул, а также их использование в отдельных приборах и интегральных схемах.

Название «Молекулярная электроника» прочно вошло в научную и техническую литературу наряду с такими названиями как «Оптоэлектроника», «Акустоэлектроника», «Криоэлектроника». В то же время содержание этого слова не имеет до настоящего времени четких границ. Так, если в 80-х годах прошлого века его соотносили с химическими процессами в жидкостях и газах в мембранных системах, с целью моделирования и реализации различных рецепторов, нейронов и даже нейронных сетей [1], то в настоящее время это весьма широкая область, в которой с одной стороны находятся попытки создания приборов на основе отдельно взятой молекулы с последующим объединением в интегральные схемы (ИС), а с другой - использование органических материалов для создания низкочастотных, дешевых ИС, способных заменить дорогостоящие кремниевые ИС.

С этих позиций история развития молекулярной электроники (МЭ) связана с попыткой приблизиться к «великой тайне человеческого мозга», который при невысоком времени переключения (порядка 10 мс) позволяет решать задачи распознавания образов более эффективно, чем ЭВМ с тактовой частотой более 2 ГГц, и при этом одновременно продвигаясь навстречу кремниевым ИС с длиной затвора полевых транзисторов, стремящейся к 25...35 нм, что, по сути, равняется размерам не самых больших органических молекул. Одновременно к МЭ относят любые приборы, реализующие функциональные возможности на одной молекуле, включая неорганические кластеры типа C_{60} или нанотрубки. Таким образом, МЭ вобрала в себя основные аспекты биоэлектроники и функциональной электроники. Число статей в периодической печати, посвященных МЭ, стремительно увеличивается, формируется в монографии и обзоры [2,3,4]. МЭ находит отражение и в учебной литературе, где следует выделить учебные пособия Воронежского и Московского Госуниверситетов [5,6]. Цель данного обзора показать современное состояние этой отрасли электроники и определить вероятные пути ее дальнейшего развития.

Теоретические аспекты

Теория органических соединений тесно переплетается с теорией неорганического твердого тела, но в то же время имеет ряд принципиальных особенностей. Условно органические соединения можно разделить на органические кристаллы, представителями которых являются металлфталци-

онины, и полимеры, к которым относятся полиацетилен [7]. Если первые, как правило, являются хорошими диэлектриками с проводимостью 10^{-17} См/см, то вторые обладают достаточно высокой проводимостью $10^3 - 10^4$ См/см, приближающейся к проводимости металлов. В то же время практически не существует органических соединений, собственная проводимость которых соответствовала бы полупроводникам, хотя именно они являются основой для приборов. В связи с этим в МЭ возникает хорошо понятная проблема очистки и легирования материала примесями.

Экспериментально было установлено, что в большинстве случаев температурная зависимость электропроводности σ от температуры T может быть представлена выражением $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/kT)$, где σ_0 не зависит от температуры, k - постоянная Больцмана, а ΔE хотелось бы соотнести с шириной запрещенной зоны. Однако последнее, как показывает анализ, не соответствует действительности. Процесс переноса заряда в органических соединениях оказывается значительно более сложным, чем в неорганических твердых телах, хотя порой и ассоциируется с токопереносом в кристаллических и аморфных полупроводниках и диэлектриках.

В основе теории молекул лежит адиабатическое приближение, основывающееся на различии времен смещения ионов (10^{-13} с) и характерного перемещения электронов (10^{-15} с), а также последующее одноэлектронное приближение на основе самосогласованного поля Хартри-Фока. Решающим в дальнейшем развитии теории является понятие о молекулярных орбиталях (МО), позволяющее получить картину расположения атомов в молекуле, а также вычислить силу их химической связи [8].

Характер переноса в значительной степени определяется степенью перекрытия МО. При этом перемещение электронов в молекуле может происходить без переноса энергии в случае значительного перекрытия МО. Такой механизм носит название фононно-активационного прыжкового и включает E_{AK} - энергию, необходимую для образования активированного комплекса и E_p - энергию для разделения образующихся электрона и дырки. Выражение для электропроводности можно записать как

$$\sigma = eN \exp(-E_{AK}/kT) (ea_c^2/kT) \nu_h \exp(-E_p/kT)$$
, где e - заряд электрона, N - число образующихся пар электрон-дырка, ν_h - частота "перескоков" и a_c - постоянная молекулярной кристаллической решетки.

При малых перекрытиях МО осуществляется туннелирование - "перескок" между локальными состояниями, а при сильном перекрытии начинает работать зонная теория. Иными словами в первом случае можно говорить о случайных процессах, а во втором о коллективном движении совокупности носителей заряда. Подобно теории полупроводников в молекулярных материалах существенную роль, аналогичную дну зоны проводи-

мости E_C играет нижний свободный энергетический уровень $LUMO$ (*lowest unoccupied molecular orbital*) и верхний, занятый электронами уровень, аналогичный потолку валентной зоны E_v , получивший название $HOMO$ (*highest occupied molecular orbital*).

Еще одной необычной чертой процессов переноса в полимерных цепочках является модельное нарушение связи между зарядом и спином электронов с введением понятия солитонов [9]. При передаче в процессе химической реакции атома водорода от одной молекулы к другой возникает возмущение, меняющее положение МО (так называемых π -орбиталей) между атомами углерода. При этом возникает устойчивое возмущение. Если из валентной зоны удаляется электрон, то одновременно остается электрон в не спаренной химической связи. Дырка в этом случае нестабильна в силу воздействия колеблющихся атомов, но в силу взаимодействия, остается какое-то время на месте, образуя полярон. Через некоторое время электрон и дырка разделяются и становятся полностью независимыми частицами, называемыми солитонами, которые без ослабления могут перемещаться на расстояние в десятки атомов. При этом возникает граница между двумя конфигурациями – "кинк".

Как указывалось выше, одним из основных механизмов переноса электронов является туннелирование [10]. Для описания тока в этом случае обычно используют формулу Ландауера:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot T(E) \left[\frac{1}{\exp(E - F - eV/2)/kT + 1} - \frac{1}{\exp(E - F + eV/2)/kT + 1} \right],$$

где E – энергия, F – уровень Ферми, h – постоянная Планка, V – электрическое смещение, $T(E)$ вероятность туннелирования, которая в случае прямоугольного барьера имеет вид

$$T(E) = \alpha N_m \exp \left[-(2/h) \sqrt{2m(E_m - E)} l_m \right],$$

где N_m – число столкновений электрона с барьером, l_m , E_m – ширина и высота барьера, соответственно. В результате интегрирования получается зависимость электропроводности от вероятности туннелирования при прохождении уровня Ферми вблизи резервуара доноров в энергетическом зазоре. В отличие от квантово-размерных структур с гетеропереходами вольтамперная характеристика (ВАХ) в этом случае имеет вид лестницы со ступеньками, соответствующими положению доноров.

В случае захвата электронов на ловушки вводят понятие дрейфовой подвижности, отличающееся от понятия в кристаллических полупроводниках $\mu_d = \theta \mu_0$, где $\theta = n/(n_t + n)$ – доля свободных носителей заряда n , n_t – доля свободных носителей заряда захваченных на ловушки.

Существенный вклад в "рассеяние" носителей заряда в молекулах вносит их поляризация электроном и последующее его взаимодействие с на-

веденным диполем. Поляризационное облако, связанное с этим зарядом, охватывает примерно 12 элементарных ячеек. Если решетка молекулярного кристалла сжимается, то эта область играет роль ловушки, удерживающей электрон. Если область решетки растянута, то она является антиловушкой, способствующей делокализации электрона. В молекулярных кристаллах наблюдается относительно невысокая концентрация (10^{13} - 10^{14} см⁻³) глубоких уровней (0,5-1,0 эВ), что составляет один центр на 10^7 - 10^8 молекул. В поликристаллических и аморфных формированиях появляется значительно более высокая концентрация мелких уровней. Отличительной чертой молекулярных кристаллов является то, что при переходе от поликристаллического к аморфному состоянию электрические свойства их существенно не меняются. При этом следует отметить, что глубина примесных уровней определяется различием в электронном средстве или потенциале ионизации между матрицей молекулярного кристалла и примесью.

Сложнее обстоит дело с анализом электрических свойств полимеров, которые сложнее очищать. Подвижность и концентрация носителей заряда могут изменяться в них на несколько порядков. У многих подвижность электронов лежит в области 10^{-3} - 10^{-5} см²/(В·с). Однако в ряде полимеров (в полиацетилене) подвижность электронов в направлении цепочки достигает 6000 см²/В·с, но концентрация электронов при этом менее $2 \cdot 10^{-19}$ см⁻³.

Указанные экспериментальные значения были получены давно и относятся к объемным образцам, включающим очень большое число молекул. При всей важности этих данных, принципиальным оставался вопрос о проводимости отдельных молекул, решение которого стало доступным в последнее десятилетие, благодаря открытию сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

Проводимость молекулы

Реализацию измерения проводимости отдельной молекулярной цепочки удалось осуществить в самоорганизующихся мономолекулярных пленках [11]. Предварительные исследования показали, что молекулы *n*-додекантиола при осаждении на поверхность золота прикрепляются к ней одним из концов, образуя непроводящую пленку. В такую пленку в процессе ее нанесения на поверхность свежей слюдяной подложки, полученной расщеплением, покрытой после этого тонкой пленкой золота с ориентацией {111} вакуумным напылением, вносились молекулы 4,4' - ди(фениленэтинилен) бензенэтиолата, которые размещались на ступеньках, образующихся на поверхности слюды. Некоторые молекулы оказывались изолированными среди непроводящей матрицы, по своей длине они на 7 Å выше окружающих непроводящих молекул. Таким образом, зонд СТМ может «контактировать» с отдельной молекулой. В указанной работе использовалось сочетание постоянного смещения на зонде с одновременной подачей высокочастотных сигналов с частотами 5000000000 и 5000000500 Гц и из-

мерением на разностной частоте 500 Гц. Таким образом удалось измерить ток, оказавшийся равным 10 пА, что при смещении на зонде 1 В соответствовало сопротивлению отдельной молекулы равному 100 ГОм. Сразу же за этим сообщением появилось второе [12], в котором проводимость измерялась между несколькими отдельными молекулами в матрице непроводящих молекул, также нанесенных на пленку *Au* и золотым кластером с размерами в пределах 1...2 нм. Подчеркивалось, что впервые при 300 К удалось получить «кулоновскую лестницу» на ВАХ, которая соответствует одноэлектронному туннелированию через цепочку, включающую двухконечную молекулу (молекулы) арил дитиол [α , α' -ксилидидигиол (*YL*)], окруженную непроводящими молекулами 4,4'-бифенилдитиола, которые также как и в предыдущем случае образуют на поверхности {111} *Au* самоорганизующуюся пленку. Для того чтобы получить одноэлектронное туннелирование, было необходимо создать кластеры золота с емкостью $C \approx 0,1e^2/kT$, что соответствует размерам порядка 1-2 нм. Такие кластеры получались в газовой фазе в специальном источнике многократного расширения и затем поток их пропускаться через печь с температурой 1400°С для рекристаллизации и через капилляр впрыскивался в вакуумную камеру на исследуемый образец. Сопротивление молекулы в этом случае лежало в пределах 18 ± 12 МОм, что превышало теоретически полученное из формулы Ландауера значение $4,5 \pm 0,50$ МОм.

Естественно, что указанные методы измерения проводимости молекул требуют больших ухищрений для использования в реальных приборах. И в этом случае интересна реализация СТМ в виде неподвижной иглы с размерами электродов из пленки *Ti/Au* (толщиной 15 нм/35 нм), которые создаются с помощью электроннолучевой литографии и затем сращиваются электролитическим высаживанием золота до расстояния 2...3 нм, которое контролируется по току туннелирования между контактами. Чрезвычайно важно и интересно, что в случае сращивания контактов изменение полярности при электролизе позволяет восстановить зазор [13].

Для исследования проводимости отдельных молекул используются также нанопоры, созданные в мембранах из Si_3N_4 , заполненные одной или несколькими молекулами, и с металлическими электродами. Полученные значения сопротивления молекул лежат в пределах 150 МОм. В настоящее время исследовано достаточно большое число молекул, позволяющих использовать их в качестве проводников и в отдельных приборах и в ИС [2].

Выпрямители

В обзорах и монографиях довольно часто историю возникновения молекулярной электроники связывают со статьей Авирама и Ратнера, появившейся в 1974 году и показавшей впервые возможность эффекта выпрямления в структуре из двух металлических контактов и трех молекул, рас-

положенных между ними [14]. При реализации таких структур на практике одной из важнейших проблем остается создание контакта с металлами. Лабораторным вариантом остается вышеприведенные контакты с золотом. В этом случае структуры могут исполнять роль триггера Шмитта [15]. Органическая молекула, включающая группу бипиридина (*bipy*) легко захватывает и отдает электрон, меняя проводимость цепочки. Оценки показали, что такой молекулярный ключ может состоять менее чем из 60 органических молекул и требует не более чем 30 электронов для переключения. В указанной работе высказывается мнение, что ключи подобного рода вряд ли заменят ИС в связи с малым быстродействием. Однако существует определенная ниша, включающая газовые сенсоры, которые в этом случае способны детектировать отдельную молекулу или химическую реакцию, а также логические устройства и устройства памяти, где быстродействие не обязательно.

Молекулярные полевые триоды (ПТ)

Естественным шагом развития МЭ стали попытки создать ПТ с использованием или на основе молекулярных соединений. При этом, как это можно было и ожидать, разработки шли в двух направлениях. Одно из них было связано с молекулярными кристаллами, пленки которых получают вакуумным напылением. Во втором направлении упор делался на полимерные пленки, которые можно получать из растворов. В первых же работах была четко определена задача создания молекулярных ПТ для плоских, возможно гибких, дисплеев. Причем излучателями в этих дисплеях должны были быть также молекулярные светодиоды. Это требовало обеспечить тактовую частоту на уровне десятков килогерц и напряжения в пределах 10 В, что, как оказалось, было совсем не просто в силу низких подвижностей носителей заряда в молекулярных полупроводниках. Второе направление было более утилитарным и ставило перед собой задачу создание «дешевых» приборов для торговых меток на товарах, благодаря более дешевой технологии молекулярных приборов по сравнению с кремниевой. Задачи эти решались поэтапно, включая гибридную технологию, которая использовала окисленные кремниевые подложки и часть методов кремниевой технологии, такие как вакуумное напыление и фотолитография.

Одним из первых полностью полимерных приборов стал ПТ [16], в котором в качестве подзатворного диэлектрика использовалась 1,5 мкм полистеровая пленка из полиэтилен тетрафталата с удельным сопротивлением $\rho = 10^{14}$ Ом·см и диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 3$. На такую пленку «графитовыми чернилами» наносился затвор толщиной 10 мкм с размерами 5x12 мм. После этого полученная структура приклеивалась к адгезионной несущей пленке с контактом для вывода затвора. Следующим шагом было нанесение теми же чернилами истока и стока размерами 1x10 мм и расстоянием между ними 200 мкм. Наконец, взрывным испарением в ваку-

уме наносился слой полупроводника-канала α , ω -ди(гексил)секситиофена толщиной около 40 мкм и эффективной подвижностью $\mu_{\text{эф}} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Сопротивление между стоком и истоком было около 1 кОм и емкость с полистеровой пленкой 1,5 пФ. ПТ работал при напряжении на стоке -80 В и смещении на затворе ± 40 В, что было неудивительно при указанных размерах. Он обладал хорошо выраженными режимами обогащения и обеднения с токами в пределах 4 мкА. Удивительной его особенностью было сохранение работоспособности при сгибании под прямым углом. Несовершенство конструкции было достаточно очевидным, хотя при изготовлении использовалась технология "inking" (нанесение чернилами). Уже через год появилась статья о новой конструкции [17]. Для улучшения параметров прибора использовалась подложка из кремния, покрытого оксидом, на котором формировался поликремниевый затвор шириной 0,35 мкм, закрытый оксинитридом толщиной 100 нм с нанесенными после этого истоком и стоком. Последние изготавливались нанесением вакуумным испарением с последующей фотолитографией пленки золота с длиной канала L в пределах 8-26 мкм и шириной $W=10$ или 30 нм. Активный слой полупроводника из сопряженных полимеров пентацена и поли(тиениленивинелена) (PTV), наносился из растворов с прекурсорами при 140°C в течение 1 часа. Для пентацена $\mu_{\text{эф}}=10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что на порядок хуже известных значений, а для PTV $\mu_{\text{эф}}=10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Соответственно, проводимость пленок равнялась 10^{-5} и $2 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$. Созданные на основе указанных ПТ схемы инвертеров и схемы "или" хорошо работали при смещениях $(-15) \div (-20)$ В, но имели гистерезис в передаточных характеристиках, который связывался с наличием ловушек в оксинитриде. Созданный кольцевой генератор обладал в случае пентацена частотой от 100 до 500 Гц, а в случае PTV от 10 до 50 Гц. Необходимо отметить, что указанные приборы при отсутствии защиты (корпуса) работали на воздухе около 24 часов, что соответствовало 10^7 операций переключения.

Вопросы выбора полупроводникового материала чаще всего отрабатывались, как это указывалось, с использованием кремниевой технологии, включая и использование кремния в качестве подложки, в которой формируется затвор. Примером этого [18] служит сообщение о двухмерном канале на основе тиофеил олингомера α -гексатиэтилена (α -6T), полупроводника p -типа с достаточно высокими значениями эффективной подвижности ($0,03 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). При длине канала 12 мкм проводимость его лежала в пределах $2 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^9 \text{ См}$ при варьировании толщины напыленной пленки в пределах от 2,5 до 150 нм. Рабочие напряжения для указанного ПТ были также достаточно велики и лежали в пределах 100 В. Отжигом выращенных пленок удавалось увеличить размеры кристаллитов в них от 100 нм до 5 мкм, что позволяло говорить о монокристаллическом материале в облас-

ти канала. В результате отношение токов в режимах включено/выключено достигало 10^6 .

Вторым примером подобных исследований является использование самоорганизующихся пленок алкилтрихлорсилана толщиной всего 2 нм в качестве Диэлектрика в кремниевых полевых приборах с длиной канала 25 нм [19]. В то время, как при использовании для этих целей традиционного SiO_2 , плотность токов утечки достигает 10^{-3} - 10^{-1} А/см², для вышеуказанных органических пленок она составляла всего 10^{-8} А/см². Характерным для указанных пленок является высокая предельная температура их стабильности ($350^\circ C$) и малые механические напряжения (20,5 мН/м) Недостатком же слоев является низкая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_i=2,5$.

Вопросы стабильности приборов всегда были одними из основных. Поэтому в следующих работах на это обращалось специальное внимание. Этому требованию удовлетворяли приборы с металфталционинами [20]. Как и в предыдущих работах в качестве подложек использовался окисленный кремний на котором формировались затвор, и исток-сток, отделенные от него слоем оксида толщиной 300 нм (емкость 10 нФ/см²). Длина канала варьировалась в пределах от 25 до 1,5 мкм. Гексадекафлюорофталционин (*F16CuPc*) после синтеза и предварительной очистки напылялся в вакууме. Полученная структура представляла ПТ с *n*-каналом и обладала $\mu_{эф} = 0,03$ см²/(В·с) при отношении токов открытого к закрытому состояний $5 \cdot 10^4$ в режиме обогащения и $3 \cdot 10^5$ в режиме обеднения. В это же время были сделаны попытки использовать такие ПТ для решения задач питания и включения светодиодов на основе органических пленок для будущего использования в плоских дисплеях [21]. В связи с этим в качестве подложек использовалось стекло, на котором напылением и фотолитографией формировались затвор и отделенные пленкой Si_3N_4 (толщиной 180 нм) исток-сток, на которые из раствора высаживалась пленка региорегулярного поли(3-гесил тиофена). При длине канала 5 мкм и отношении $W/L=200$ ПТ работал как в режиме обогащения, так и обеднения и найденное из его характеристик $\mu_{эф} = 0,03$ см²/(В·с).

Следующим значительным шагом в разработке молекулярных ПТ была реализация комплементарных ПТ, позволяющих создать простейшие ИС с малым потреблением мощности [22]. Ранее схемы кольцевого генератора были опробованы на сочетании слоев олигомера α -секстиофена (α -6T) (*n*-канал) и C_{60} (*p*-канал), а также (α -6T) и гидрогенизированного аморфного кремния. Но в первом случае пленки C_{60} были нестабильны, а во втором не реализовывалась полностью молекулярная основа. В указанном случае для *p*-канального транзистора использовался олиготиофен и для *n*-канального *F16CuPc*. Для изготовления использовалась стандартная *Si*-технология в том числе для изготовления омических контактов 20 нм *TiN*/100 нм *Pt* и в качестве подзатворного диэлектрика двойной слой 200 нм Si_3N_4 и 100 нм SiO_2 . Была достигнута частота

та 2,63 кГц для 5 ступенчатого кольцевого генератора, что было недостаточно для реализации в плоских дисплеях. Кроме того, напряжения смещения достигали 100 В. Попытка увеличить частоту и уменьшить напряжения смещения за счет уменьшения размеров приборов до длин канала 30 нм была осуществлена [23] при одновременном использовании самоорганизующихся слоев [19], нанесенных на поверхность сильно легированного кремния, который выступал в качестве затвора. Ранее в качестве таких слоев был опробован *n*-алкилтрихлорсилан, который при толщине 1,9-2,6 нм и высоте туннельного барьера 4,5 эВ имел туннельный ток утечки 10^{-8} А/см² при напряженности 4 МВ/см. Однако в данном случае сложности сочетания указанных пленок с фоторезистом РММА вынудили перейти к тетрадециленилтрихлорсилану $\text{SiCl}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}_2$ (TETS), у которого конечные группы винила ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) были заменены на карбоксильные (COOH). Полупроводниковый слой секстиофена (α -6T) наносился напылением в вакууме и на нем напылением золота и последующей электроннолучевой литографией формировались исток и сток с зазором 500 и 30 нм. В полученных приборах плотность тока утечки была менее 10^{-6} А/см². При длине канала 500 нм триод имел выходные характеристики со слабым насыщением при напряжениях на стоке 0-2 В, токи варьировались от 0 до 7×10^{-9} А при напряжениях на затворе (-2) ÷ (-0,7) В. При длине канала менее 200 нм и до 30 нм характеристики отличались от обычных и соответствовали туннельной проводимости согласно Фаулеру-Нордгейму, но управлялись смещением на затворе. Приборы с длиной канала 200 нм имели частоту отсечки 20 кГц и значение эффективной подвижности около 10^{-4} см²/(В·с). Таким образом удалось перейти в область смещений порядка 2 В и реализовать геометрию малой длины канала, хотя предельная частота осталась относительно низкой.

Попытка решения проблемы получения слоев с высокими значениями эффективной подвижности носителей заряда для ПТ была сделана с использованием создания гибридных органических и неорганических перовскитных материалов [24]. Известно, что такие материалы, как правило - диэлектрики. Однако добавка иодида олова превращает их в полупроводники. Так для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ при комнатной температуре получены значения холловской подвижности до 50 см²/(В·с). При изготовлении транзистора на поверхность окисленного кремния, служившего затвором, из раствора наносились слои $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$. ПТ в этом случае работали при смещениях порядка 50-60 В и максимальные значения подвижности дырок достигали 0,62 см²/(В·с). Отношение токов в открытом и закрытом режимах достигало 10^6 . Однако их частотные свойства не обсуждались.

Интегральные схемы

Параллельно с разработкой отдельных ПТ, часто объединяемых в кольцевой генератор для определения предельной частоты делались попытки создания интегральных схем (ИС). Одной из таких полностью полимерных

ИС являлась разработка 15-битового механически программируемого код-генератора. [25] Формирование проводящих соединений использовался полианилин (PANI) легированный камфор-сульфидной кислотой, растворенной в *m*-криозоле. Фотоактиватор 1-гидроксициклогексилфенилкетон добавлялся в этот раствор, который наносился на центрифуге на подложку из полиимидной пленки диаметров 75 мм, закрепленной на несущем диске. Затем в атмосфере азота происходило экспонирование через маску в глубоком ультрафиолете, в результате чего проводящий полианилин превращался непроводящий лейкоэмеральдин, так что сопротивление возрастало от 1 кОм/□ до 10^4 Ом/□. Толщина пленок была порядка 0,2 мкм. Исток и сток транзисторов также создавались на основе PANI. Неактивированное вещество удалялось нагреванием. Затем также центрифугой наносился полупроводниковый слой полиэтиленвинилена (PTV) толщиной 50 нм при повышенной температуре в атмосфере HCl, который выступал как катализатор. На PTV слой наносился слой поливинилфенола (PVP) толщиной 250 нм, который служил подзатворным диэлектриком. Наконец, наносился последний слой PANI, из которого УФ-облучением через маску формировали затвор. Таким образом, использовалось всего три фотошаблона. Надежно получались ПТ с длиной канала 2 мкм, но удавалось формировать и приборы с длиной канала 1 мкм. Характеристики прибора имели насыщение при смещении на стоке -10 В. Транзистор с *p*-каналом работал в режиме обогащения. ИС, включающая 326 транзисторов, работала в частотном диапазоне 40-200 Гц. Достаточно низкая частота определялась относительно невысокими подвижностями, лежащими в пределах $5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-3}$ см²/(В·с). Существенным моментом технологии являлось создание более 200 межслоевых контактов механическим способом, что делало недостаточно совершенной указанную технологию. Как и в случае полимерного транзистора, схема продолжала работать и при небольшом изгибе подложки. ИС такого типа благодаря дешевизне нашли нишу своего применения в качестве ярлыков к товарам розничной торговли, предотвращающих кражу [26]. Важнейшей задачей оставалось повышение предельной частоты работы ИС, которая зависела от подвижности носителей заряда. Конструкция транзистора, где затвор расположен под каналом, позволило сотрудникам лаборатории Филипс использовать для изготовления слоя пентацена, частично-регулярного поли(3-гексилтиофена) (P3HT) быстролегированного O₂ и PTV [27]. Значения подвижности, найденные из линейных участков ВАХ исток-сток равнялись 10^{-3} , 3×10^{-3} и 10^{-3} см²/(В·с) для пентацена, P3HT и PTV, соответственно. ВАХ имели хорошее насыщение при длине канала 10 мкм и стремились к насыщению при длине 1 мкм в интервале смещений -20 В. Инверторы на ПТ с пентаценом обладали усилением 13 при длине канала 10 мкм, которое снижалось до 4 при уменьшении канала до 1 мкм. Семиступенчатый кольцевой генератор обладал частотой 60 Гц при длине канала 5 мкм и

2 кГц при 1 мкм. Частота определялась RC -постоянной нагрузочного ПТ.

Предложенная технология позволяла в сочетании с фотолитографией формировать функциональные логические ИС. Примером их был выбран код-генератор, 5 битовый счетчик, логический декодер, включавший более 300 ПТ и 200 межсоединений. Созданный также 15-битовый генератор кода успешно работал со скоростью 100 бит/сек.

Одновременно появилось сообщение *Bell-lab* о создании комплементарных БИС, что позволяло резко уменьшить рабочие токи [28]. Они использовали в качестве n -полупроводника гексадекафлюоромедный фталоцианин ($F-CuPc$), а в качестве p -полупроводника α -6 T . Однако, применив в качестве подложки PVB , они все же были вынуждены для межсоединений использовать пленки Ni/Au , которые они наносили электролитическим и иммерсионным методами и формировали топологию методами «печати». При длине канала 7,5 мкм пятиступенчатый кольцевой генератор имел пороговую частоту 10 кГц. БИС, включавшая 864 ПТ, представляла 48-ступенчатый сдвиговый регистр с тактовой частотой 500 Гц.

Вопросы планарного формирования структур с уходом от традиционной фотолитографии остаются одними из важнейших. В этом отношении следует подчеркнуть еще раз роль развивающихся методов "printing" и "incing", т.е. использование «продавливания» температурно-размягченных резистов или нанесение их «чернильной печатью».

Указанные методы определяют не только экономическую сторону процессов, но и их техническую перспективность. Методом "printing" изготовлены 256 полимерных транзисторов на подложке с гибким дисплеем с размерами элементов в пределах нескольких микрометров. Ближайшая задача осуществить такой процесс на подложке с размерами $15 \times 15 \text{ см}^2$ [29].

Можно полагать, что МЭ из младенческого состояния переходит в возраст отрочества. Пока еще трудно прогнозировать, чем она станет в зрелом возрасте. Обзоры последних лет [30,31] указывают на проблемы моделирования процессов электропроводности в этой области, уступающие по точности методам квантовой физхимии, которые позволяют весьма успешно рассчитывать структуру и энергии молекул. В данном обзоре почти не затрагивались вопросы формирования «молекулярных реле», которым, вероятно, предстоит сыграть значительную роль в создании молекулярных компьютеров. Ясно, что дальнейшие перспективы будут определяться созданием нового подхода к схемотехнике таких приборов, позволяющей реализовать их уникальные возможности.

В настоящее время высказываются как скептические, так и оптимистические оценки будущего развития МЭ. Ясно, что поиск дальнейших путей будет продолжаться и одним из этих путей может быть «биомолекулярные компьютеры» [4], использующие принципы и методы, приходящие из быст-

ро розвиваючихся досліджень в медицині і біології.

Література

1. Введение в молекулярную электронику / Под ред. И.С. Лидоренко //1984 М. Энергоатомиздат. 320 С.
2. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices/ С. Joachim, J. Gimzewski, A. Aviram //Nature 2000. V.408, N11 3. P.541-548
3. Molecular Electronics: Science and Technology Ed. A.Aviram, M.Rattier// 1998.N.Y. Annals of the N.Y.Aс.of Sc.
4. Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices /1993 CRC Press
5. Молекулярная электроника. Учебное пособие/И.С. Суровцев, В.Ф. Сыдоров, Л.А. Битюцкая, Р.П. Пивоварова //1994. Воронежский Госуниверситет. 153 С.
6. Плотников Г.С, Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. Учебное пособие// 1995 МГУ
7. Симон Ж., Андре Ж. Молекулярные полупроводники // 1988. М.: Мир. 342 С.
8. Ab Initio Methods for the Study of Molecular Systems for Nanometer Technology: Toward First-Principles Design of Molecular Computers. J.Seminario, J.Tour /P.68-94
9. Towards Polysilane-Based Molecular Devices/ A.Herman [4] P.31-83
10. Theory of Electron Conduction Trough a Molecule E.Emberly, G.Kirczenow /[3]p.54-67
11. "Coulomb Staircase" at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanos-structure/R. Andres, and others//Science 1996 V.272P.1323-1325
12. Are Single Molecular Wires Conducting?/L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan and others // Science 1996 V.271 N.3 P. 1705-1707
13. Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation/ A.F. Morpurgo, С.М. Marcus, D.B. Robinson / Appl.Phys.Lett. 1999. V.74 N. 14 .2084-2086
14. Aviram A., Ratner M. Molecular rectifiers /Chem.Phys.Lett. 1974 V.29 P.277-283
15. Feldheim D. Flipping a molecular switch / Nature 2000 V/408 N.2 P.45-46
16. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques / F.Garnier, R Hajaoui, A. Yassar, P.Srivastava// Science (94)v.265.P. 1684-1686
17. Logic Gates Made from Polymer Transistors and Their Use in Rinfng Oscillators/A.R. Brown, A. Pomp, С.М. Hart, D.M. de Leeuw// Science (95) V.270. P.972-974
- 18.Organic Transistors:Two-Dimensional Transport and Improved ElectricalCharacteris-tics/A.Dodabalapur, L.Tors, H.E.Katz// Science (95)V.268.P.270-271
19. Nano-field effect transistor with organic self-assembled monolayer as gate insula-tor/J.Collet, D.VuiUaume//Appl.Phys.Lett. 1998 V.73.N18.P.2681-2683
20. New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors/ Z.Bao, A.J.Lovinger, J.Brown//J.Am.Chem.Soc. 1998.V. 120 P.207-208
21. Organic Smart Pixels / A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija and oth-ers//Appl.Phys.Lett. 1998. V.73.N.2.P.142-144
22. Organic complementary ring oscillators/Y. Linn, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar and others/ Appl.Phys.Lett.!999.V.74 N.18 P.2714-2716
23. Low-voltage 0.1 im organic transistors and complementary inverter circuits fabricated with low-cost form Of near-field photolithography /J.A.Rogers, A.Dodabalapur, Z.Bao, E.Katz//Appl.Phys.Lett. 1999. V.75 N.7 P. 1010-1012
- 24 Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors /C.RKagan, D.B.Mitzi, C.D.Dimitrakopoulos // Science 1999 V.286 P.945-947
25. Low-cost all-polymer integrated circuits/C.J.Drury, С.М.J.Mutsaers, CM.Hart and others/Appl.Phys.Lett. 1998 V.73.N.1 P. 108-110
26. Cheap and cheerful circuits / D. Voss //Nature 2000 V.407 P.442-444
27. High-pomance all-polymer integrated circuits/G.H.Gelinck, T.C.T.Geuns, D.M. de Leeuw // Appl.Phys.Lett. 2000 V.77 N.10 P. 1487-1489
28. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors / .Crown, A.Dodabalapur, Y.-Y.Lin and others// Nature 2000 V.403 N.3 P.521-523
29. New Printing Technologies Raise Hopes for Cheap Plastic Electronics /B.G.Levi //Physics Today 2001 N.2 P.20-23
30. Overview of Nanoelectronic Devices /D.Goldhaber-Gordon, M.S. Montemerlo, J.C.Love and others // Proc. of IEEE 1997 V.85.N.4. P.521-540

31. Technology Roadmap for Nanoelectronics /Ed/ R.Compano //2000 European Commission 1ST programme Future and Emerging Technologies 104 P.

Ключові слова: молекулярна електроніка, напівпровідникові вироби, інтегральні схеми	
Руденко Н.М., Сілакова Т.Т.	Rudenko N.M., Silakova T.T.
Молекулярна електроніка: теперішнє і майбутнє	Molecular Electronics: Present And Future
Наданий огляд літератури в галузі молекулярної електроніки відображує теоретичні аспекти провідності молекул та їх використання в приладах та інтегральних схемах	Brief review of the literature is submitted in the field of molecular electronics, which reflects theoretical aspects of conductivity of molecules, and also their use in separate devices and integrated circuits.