

# Наноэлектроника

## Лекция 4

к.т.н., доц. Марончук И.И.

**Молекулярная  
электроника  
(макромолекулярная,  
органическая,  
полимерная)**

# Макромолекулярная электроника

В молекулярной электронике выделяют два основных направления: микромолекулярная электроника (или просто молекулярная электроника) и макромолекулярная электроника (или органическая электроника).

Макромолекулярная электроника – это электроника в которой в качестве элементов схем используются тонкие (20–200 нм) пленки органических материалов.

# Что такое органическая электроника?

Электроника на уровне 1 молекулы



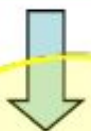
# Органическая электроника



Материалы  
(organic materials for electronics)



Электроника  
единичных молекул,  
молекулярных  
ансамблей и других  
наноразмерных  
объектов  
(molecular-scale  
electronics)



Полимеры  
(BMC)  
*/plastic electronics/*

а) б) в) г)

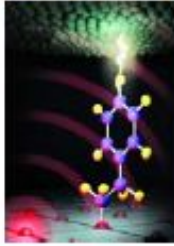
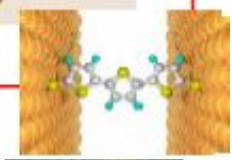
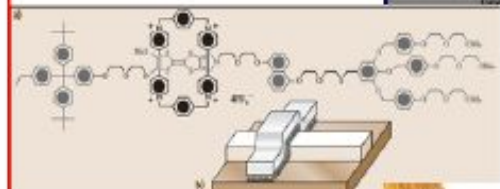
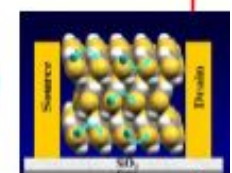
Низко-  
молекулярные  
соединения  
(комплексы)

а) б) в) г) д) е) ж) з) и) я) а-2

Другое:  
фуллерены,  
нанотрубки,  
гибриды (NCs)

Молекулярная электроника  
В нашем случае

Биоматериалы (ДНК, хлорофилл...)





**Микромолекулярная электроника (молекулярная электроника или молетроника) – это электроника в которой в качестве элементов микроэлектронных схем используются отдельные органические молекулы или даже их фрагменты.**

Молекулярная электроника – наука об электронных свойствах молекулярных материалов и возможности их применения в электронике, как элементов и приборов ...

*(Молекулярная электроника, Н.В.Агринская, ФТИ РАН 2002)*

Молекулярная электроника – **междисциплинарное** направление связанное с **исследованием** и **использованием электрофизических свойств** (элементо-)органических материалов...

*(Г.Л. Пахомов, 2008)*

Теоретические работы (<5%)  
Эксперименты, технология

Основная мотивация работ,  
их относительное количество:  
99% - прикладной интерес

**C,H** + гетероатомы: N, O, S, Si, а также металлы и пр. Например – фталоцианиновые комплексы (Pc), кремнийорганические полимеры, тиофены, биомолекулы

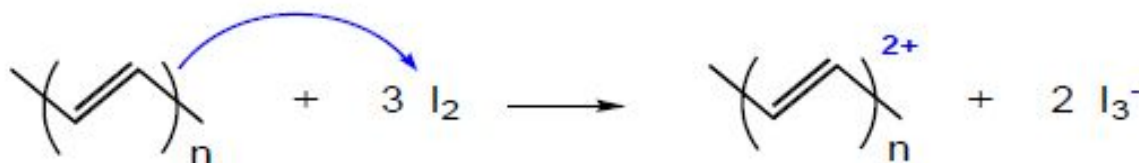
электрооптические,  
фотовольтаические,  
люминесцентные,  
магнитные,  
механические,  
акустические...

# Органическая электроника – с чего все начиналось

1940-е гг. – первые органические полупроводники

1965 – электролюминесценция монокристалла антрацена

**1977 – первый полимерный проводник  
(допированный полиацетилен)**



1980-е гг. – активное изучение свойств органических проводников и полупроводников, органические тонкопленочные транзисторы

1990 – электролюминесценция полимерных полупроводников

1995 – полимерные фотовольтаические ячейки



# Органическая электроника сегодня

На сегодняшний день органическая электроника представляет собой междисциплинарную область науки и техники, связанную с поиском новых органических веществ, обладающих рекордными (полу)проводниковыми свойствами, изучением их физико-химических характеристик и разработкой различных (опто)электронных устройств на их основе.

В настоящее время органическая электроника развивается, благодаря тесному сотрудничеству специалистов в области органической химии, химии и физики полимеров, физической химии, металлоорганической химии и катализа, электрохимии, молекулярной спектроскопии, электроники, нанотехнологий и др.



## молекулярные материалы:

*материалы, основные физические свойства которых связаны с химическим строением молекул*

- межмолекулярное взаимодействие (определяемое ван-дер-ваальсовыми силами) в этом случае оказывается гораздо более слабым (расстояние, энергия связи) чем внутримолекулярное взаимодействие и зависит от (внутри-)молекулярного строения

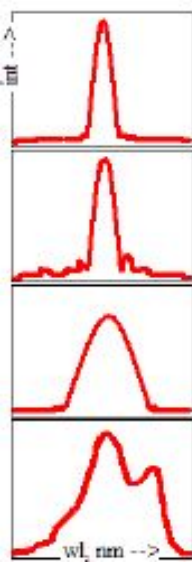
- связь фазовой и молекулярной структуры !!

Максимальное упрощение:

молекулярное твёрдое тело = конденсированный молекулярный газ

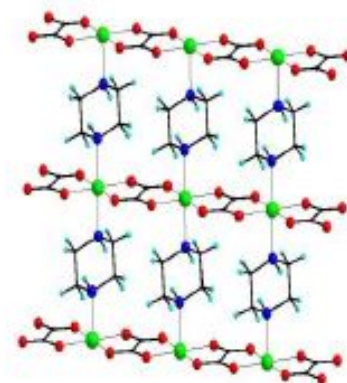
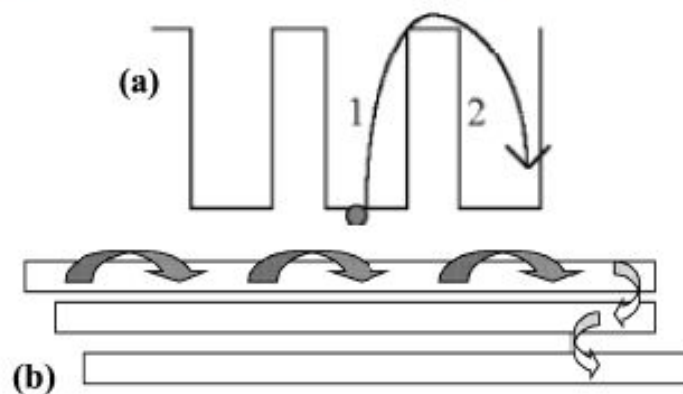
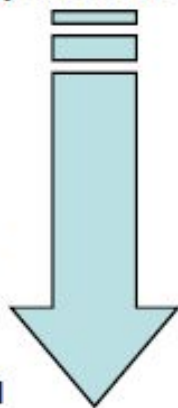
На самом деле:

межмолекулярное взаимодействие может заметно исказить свойства индивидуальных молекул (например, оптические) при образовании твёрдой фазы, особенно в Д-А кристаллах и приводит к появлению различных фазовых свойств, например проводимости



Искажение оптических свойств индивидуальных молекул:

- в парах
  - в растворах
  - в твёрдой фазе
- аморфная  
кристаллическая



# 👉 Организационная иерархия молекулярных твёрдых тел (от простого к сложному – слева направо)

**Внутри (интра-) молекулярная**

**Супра (над-) молекулярная**

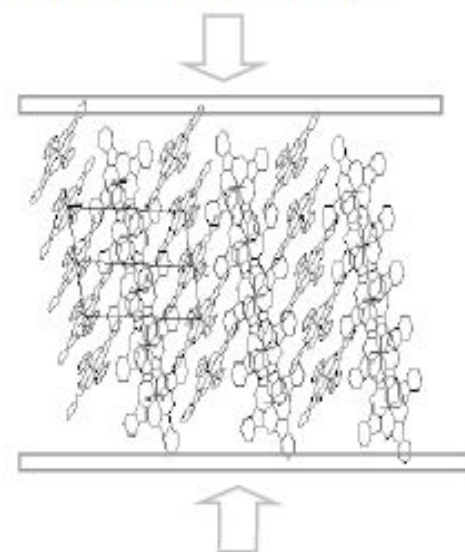
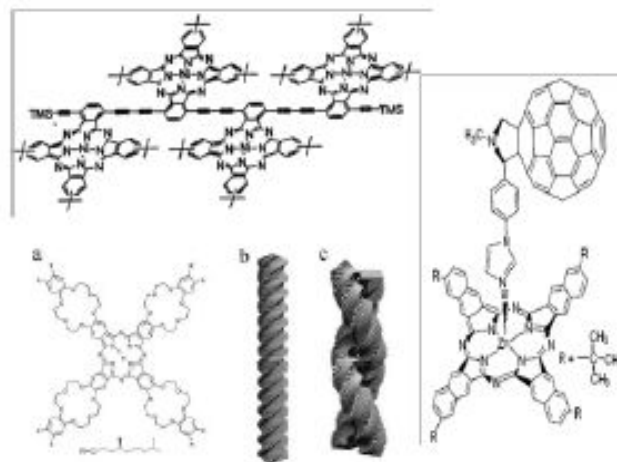
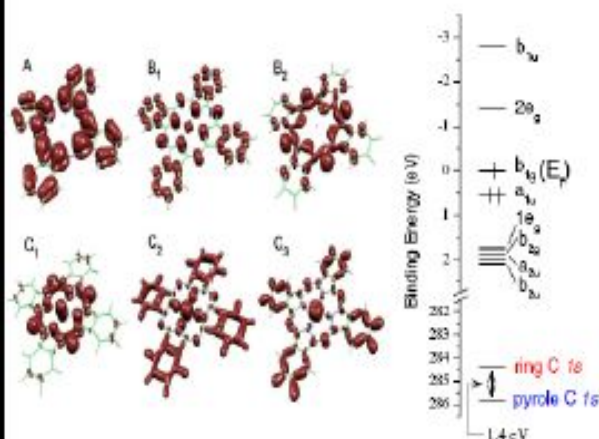
**Объемная (фазовая)**

Ключевые слова, свойства:

атомные расстояния, симметрия молекулы,  $\sigma$ -,  $\pi$ -связи, делокализация электронов (контуры сопряжения), дипольный, магнитный момент, d- $\pi$ , n- $\pi$  взаимодействия и др.

межмолекулярное перекрывание, перенос заряда, агрегация, ди- тримеры и олигомеры, эксимеры и эксиплексы, стопки, ассоциаты, ЛБ-слои, 1D-проводники и др.

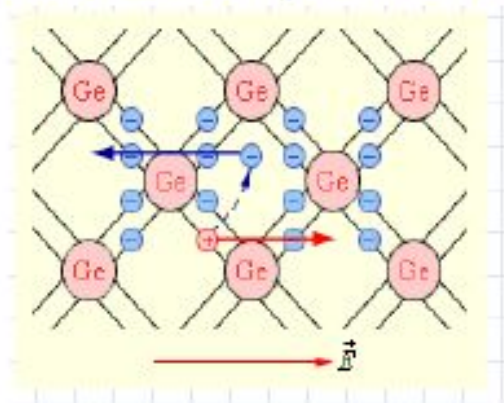
моно- и поликристаллы, домены тонкие пленки, текстуры, фазовые переходы, аморфизация, электро- теплопроводность, сжимаемость и др.





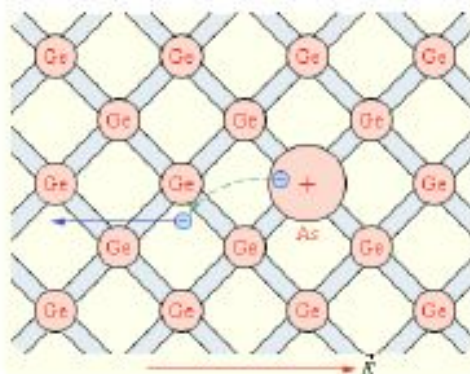
# Традиционная (неорганическая) электроника

Собственная проводимость

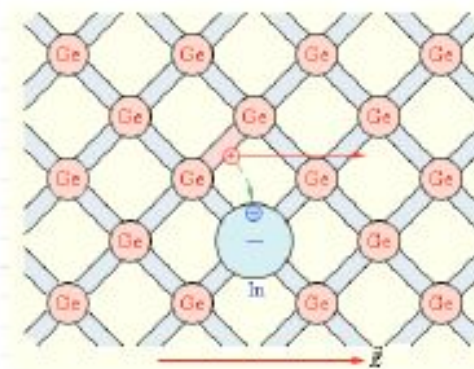


зависит от температуры

Примесная проводимость



донорная примесь  
электронная провод-ть  
полупроводник n-типа



акцепторная примесь  
дырочная провод-ть  
полупроводник p-типа

+

1. Быстродействие
2. Долговечность

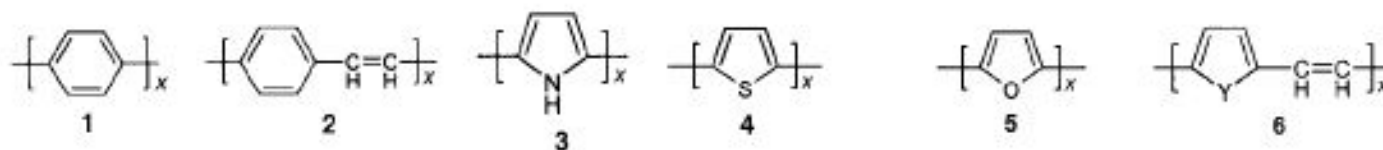
-

1. Высокая стоимость производства:
  - кремния (необходима сверхчистота)
  - устройств (литография/гравировка)
2. Токсичность производства (As, Ga, Te)



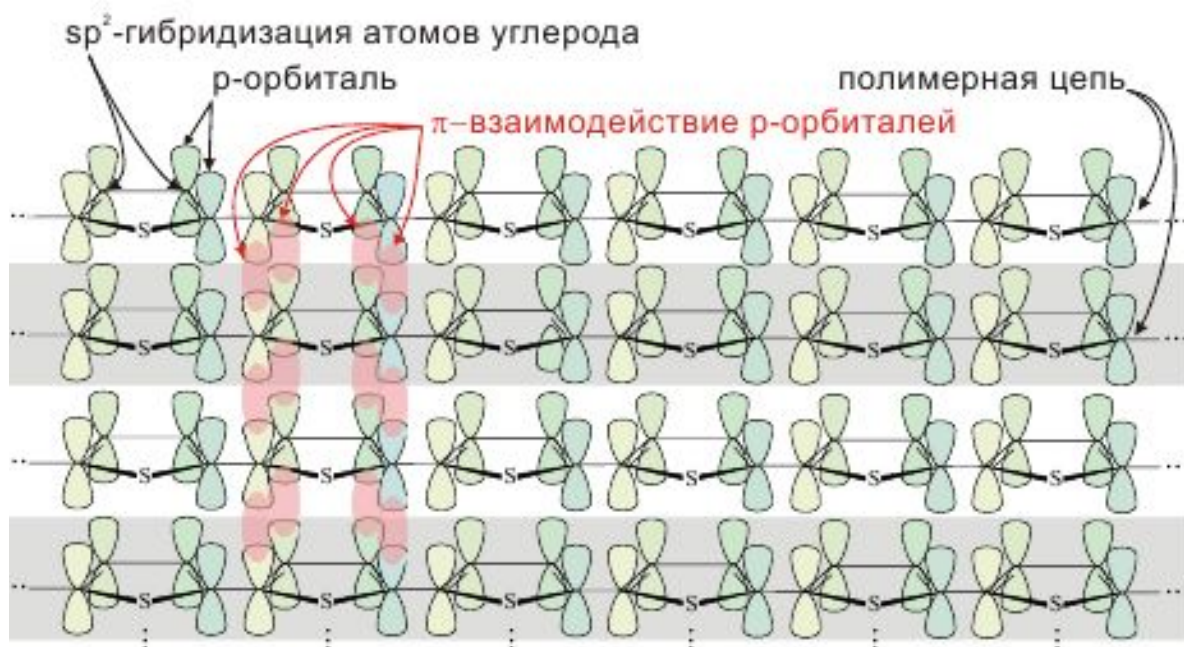
# Органическая (полимерная) электроника

На основе сопряженных олигомеров и полимеров



Собственная проводимость

Примесная проводимость



1. Для полимера идеальная чистота недостижима
2. Существующие примеси компенсируют друг друга, поэтому нужны большие количества допанта (%)
3. Допирование часто проводят за счет инъекции заряда с электродов

# Функциональные материалы для органической электроники должны обладать сочетанием следующих свойств:

полупроводниковые свойства (высокая подвижность носителей заряда)

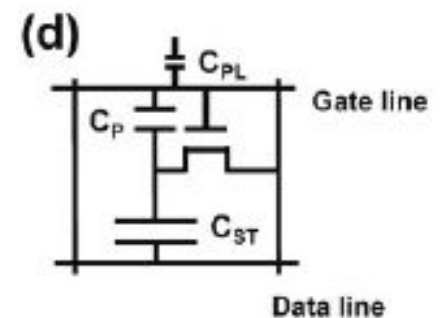
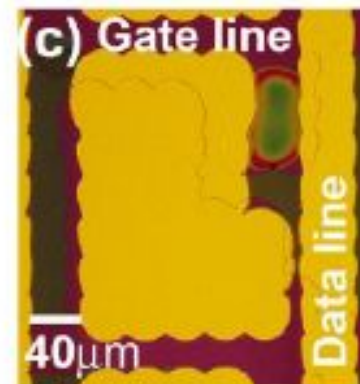
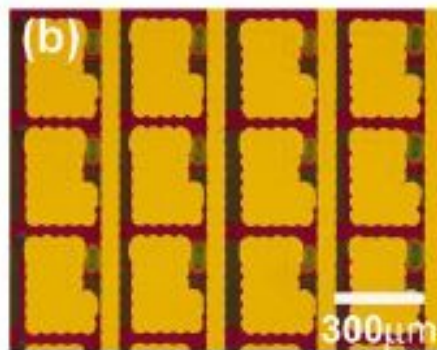
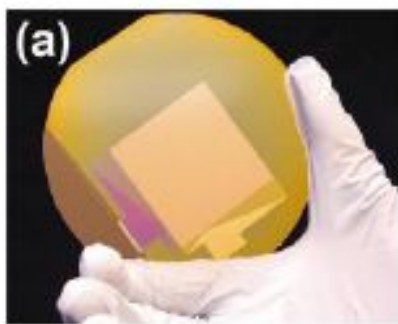
Эффективное поглощения света или люминесценция

высокая растворимость

хорошие пленкообразующие свойства

стабильность при нормальных условиях (на воздухе)

неизменность свойств при хранении и использовании





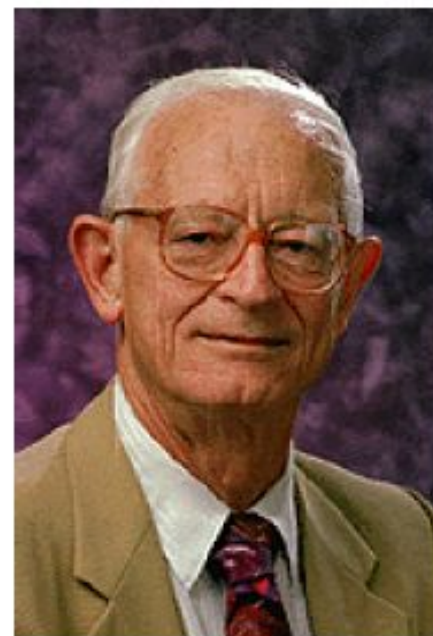
# Нобелевская премия по химии 2000 г.

"For the Discovery and Development of Conductive Polymers"  
(За открытие и исследование проводящих полимеров)



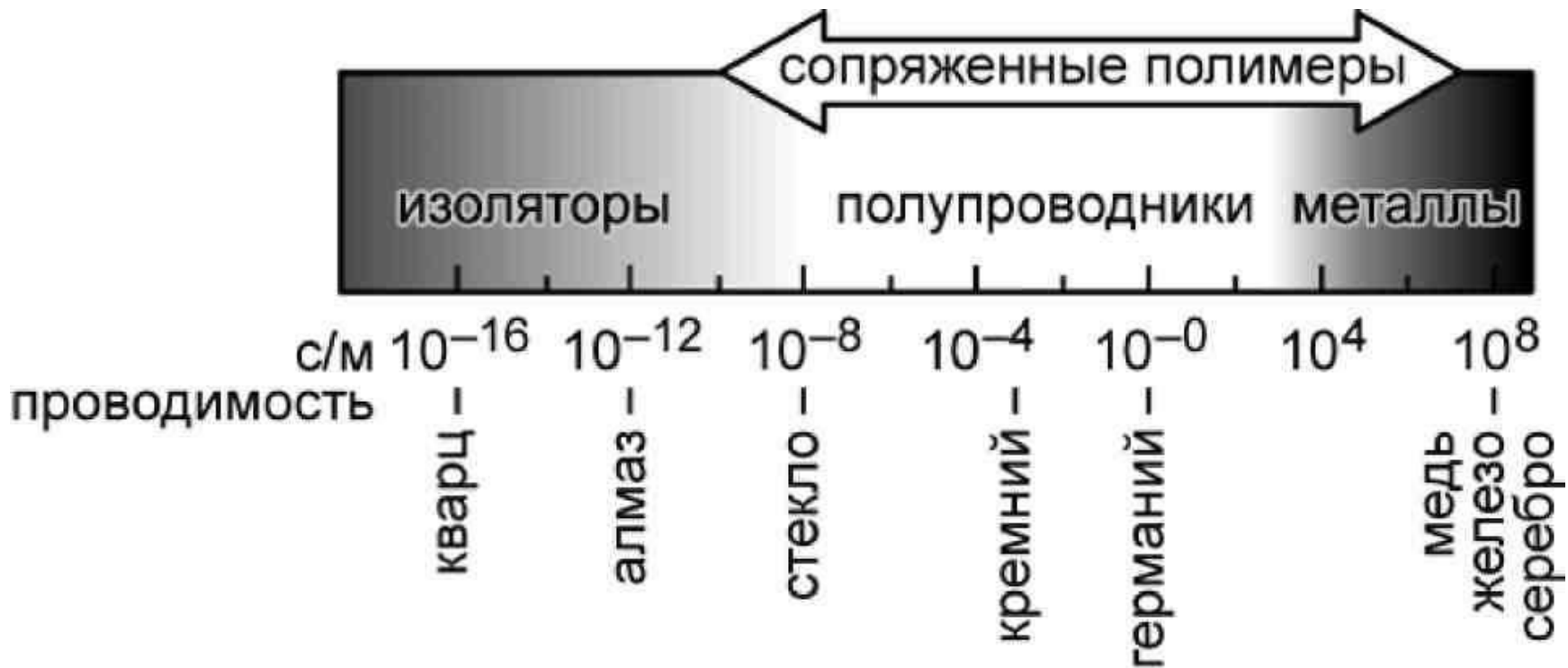
**Alan Heeger**  
(Алан Хигер)  
University of California  
at Santa Barbara  
(род. 1936)

**Hideki Shirakawa**  
(Хидеки Сиракава)  
University of Tsukuba  
(род. 1936)



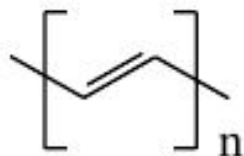
**Alan MacDiarmid**  
(Алан МакДиармид)  
University of  
Pennsylvania  
(1927 - 2007)



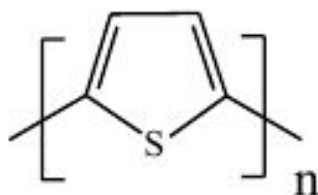


Проводимость сопряженных полимеров по сравнению с другими материалами и полупроводниками

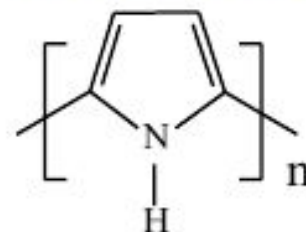
# Основные классы сопряженных полимеров



Транс-полиацетилен (t-PA)



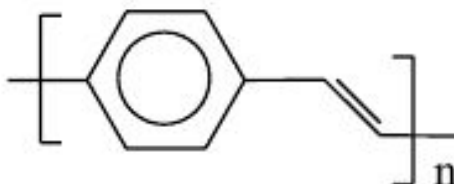
Поли tioфен (PT)



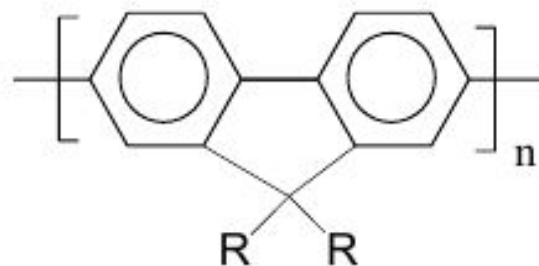
Полипи ррол (PPY)



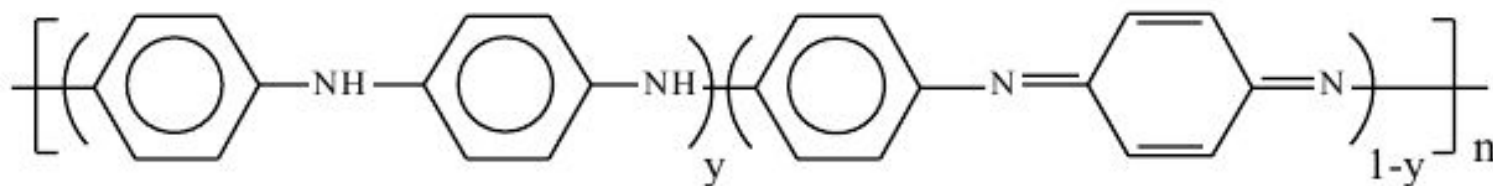
Поли(*p*-фенилен)  
(PPP)



Поли(*p*-фениленвинилен)  
(PPV)



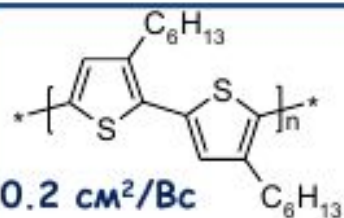
Полифлуорен (PF)



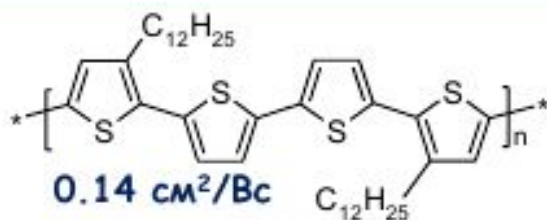
Полианилин (PANI)

# Полимерные полупроводники

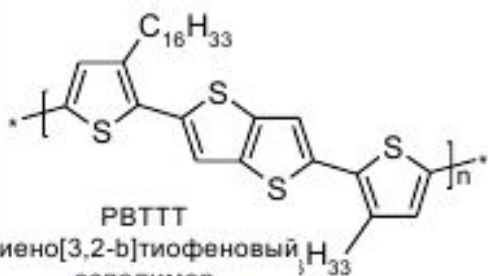
## p-типа



**P3HT**  
региорегулярный  
поли(3-гексилтиофен)



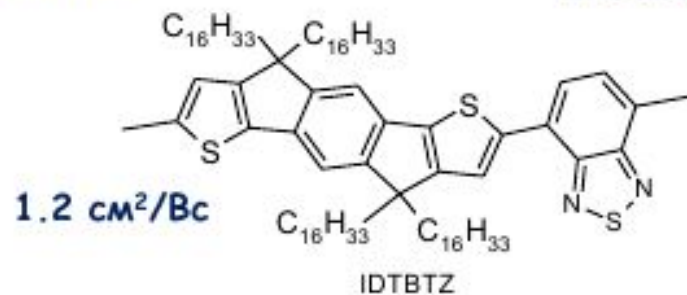
**PQT-12**  
Поли[3,4'-бис(додецил)кватротиофен]



**PBTTT**  
Тиено[3,2-b]тиофеновый  
сополимер  
**1.0 см<sup>2</sup>/Вс**



**CDTBTZ**  
Сополимер Циклопентадитиофена-  
бензотиадиазола  
**1.4 см<sup>2</sup>/Вс**

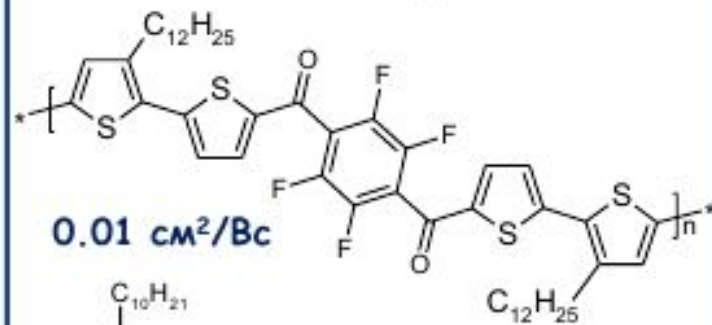


**IDTBTZ**  
Сополимер Инденаценодитиофена-  
бензотиадиазола

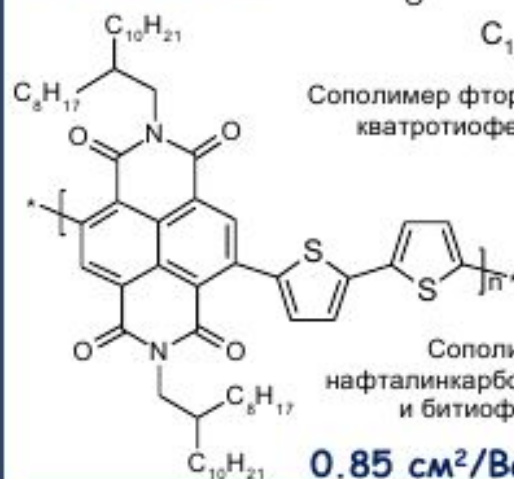
## n-типа



**F8BT**  
Сополимер флуорена-  
бензотиадиазола



Сополимер фторфенацил-  
кватротиофенаола

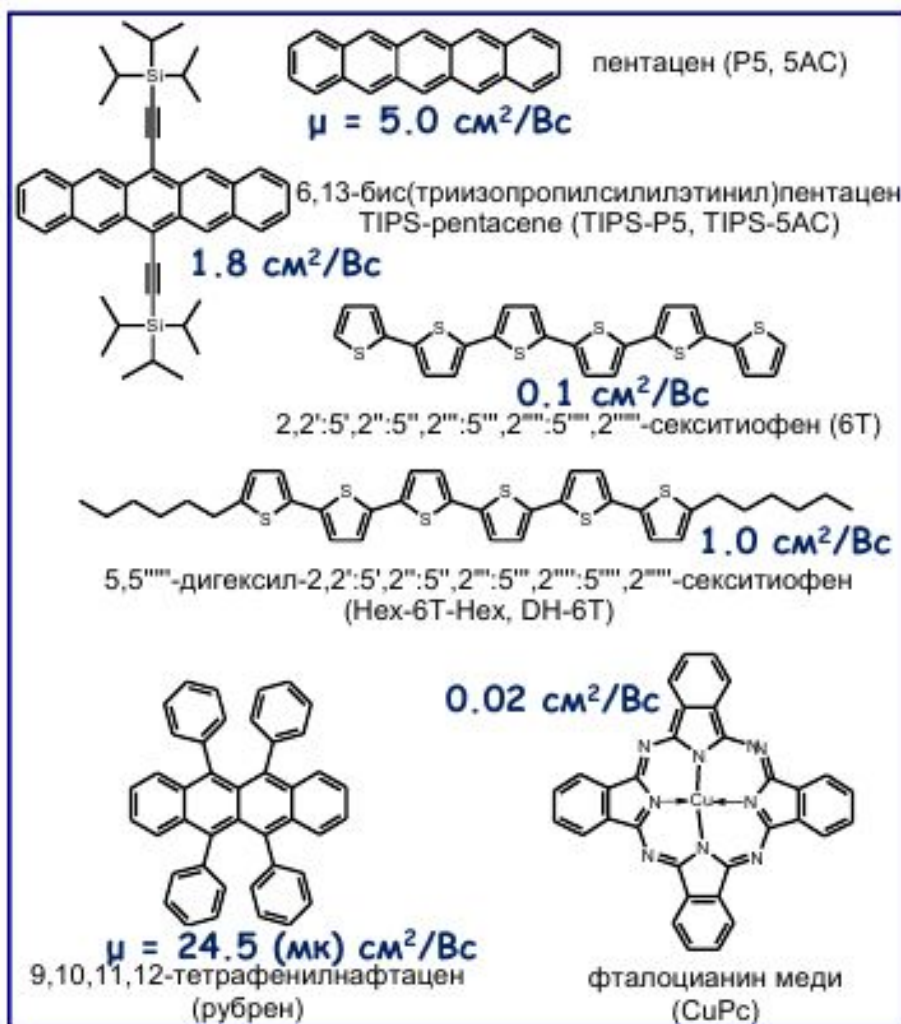


Сополимер  
нафталинкарбоксилимида  
и битиофенаола

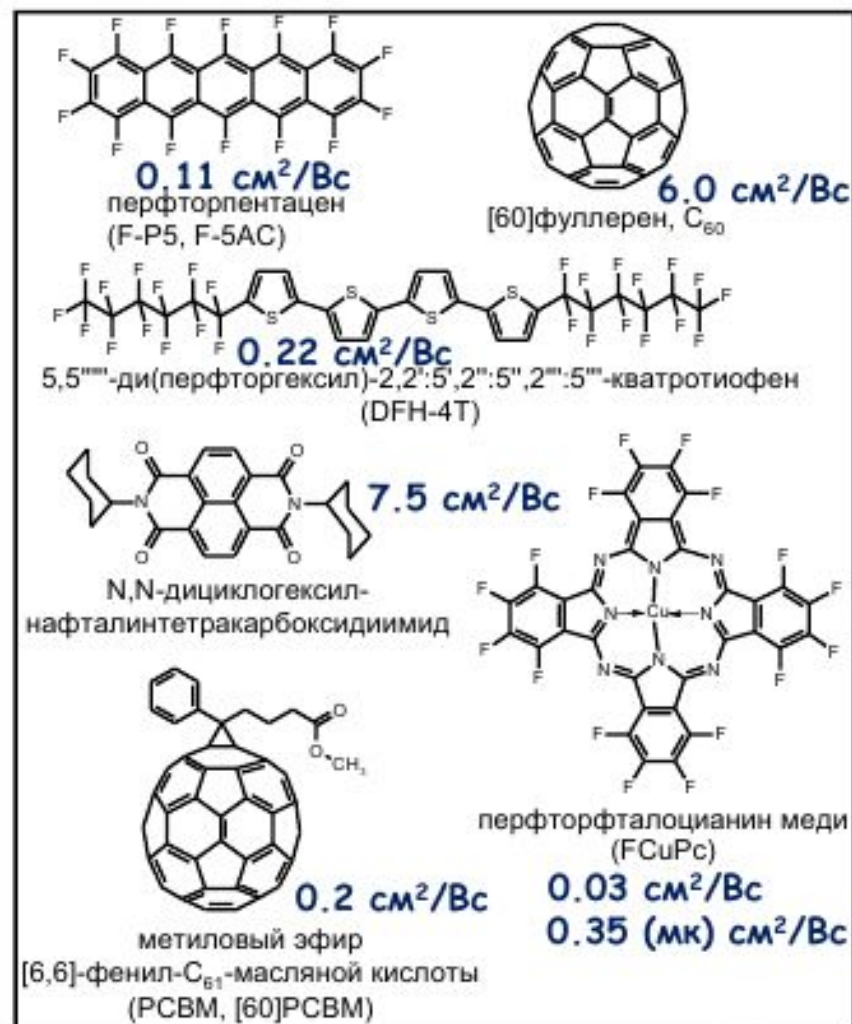


# Органические полупроводники

## p-типа

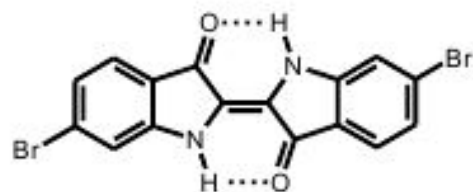


## n-типа



# Органические полупроводники на основе природных красителей

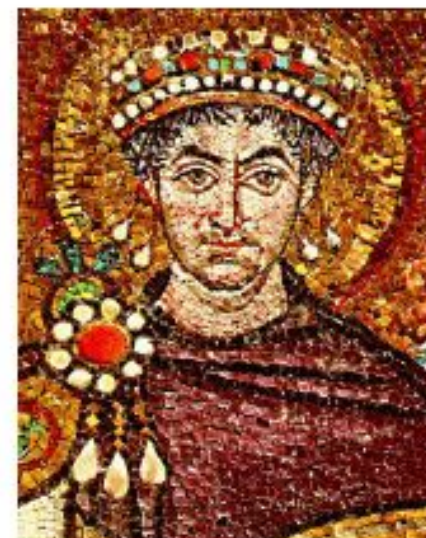
## Тирский пурпур



6,6-диброминдиго

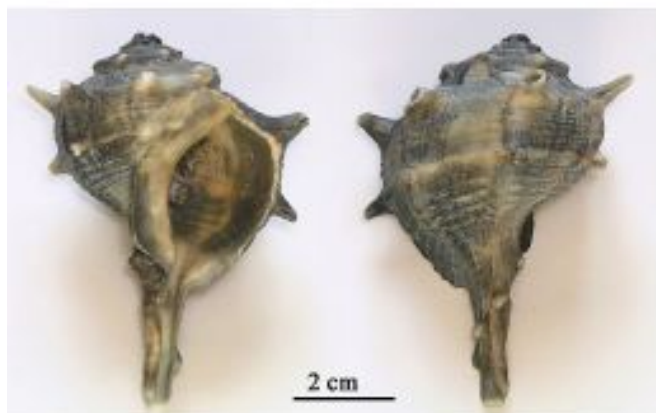


Крашенная пурпуром шерсть



Крашенный пурпуром шёлк

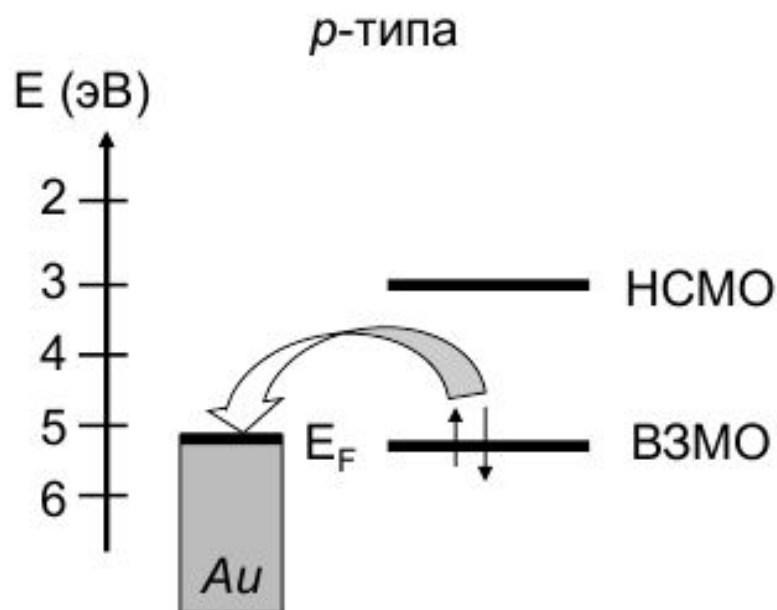
## Раковины *Murex brandaris* L.



Пурпур (от лат. *purpura* — пурпур, греч. *πορφύρα*), также в античных источниках тирский пурпур — краситель различных оттенков от багряного до пурпурно-фиолетового цвета, извлекавшийся из морских брюхоногих моллюсков — иглянок.



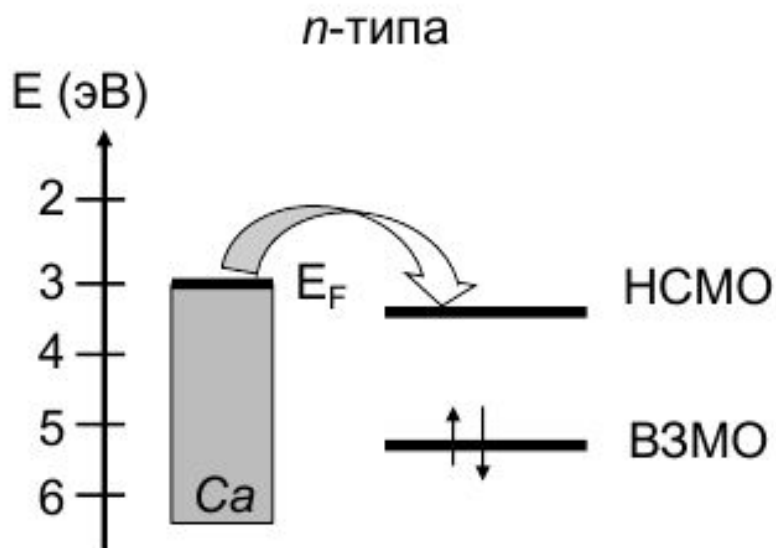
# Органические полупроводники



Органический полупроводник проявляет дырочную проводимость (является полупроводником *p*-типа), если инжекция дырок с электрода происходит легче, чем инжекция электронов.

**ВЗМО** - высшая занятая молекулярная орбиталь (**HOMO**)

**НСМО** - низшая свободная молекулярная орбиталь (**LUMO**)



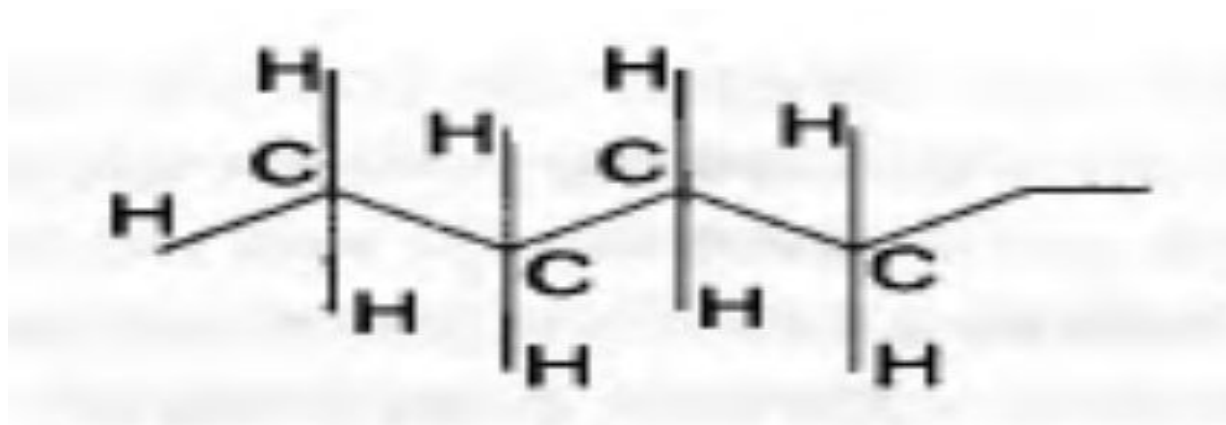
Органический полупроводник проявляет электронную проводимость (является полупроводником *n*-типа), если инжекция электронов с электрода происходит легче, чем инжекция дырок.



## Молекулы-изоляторы

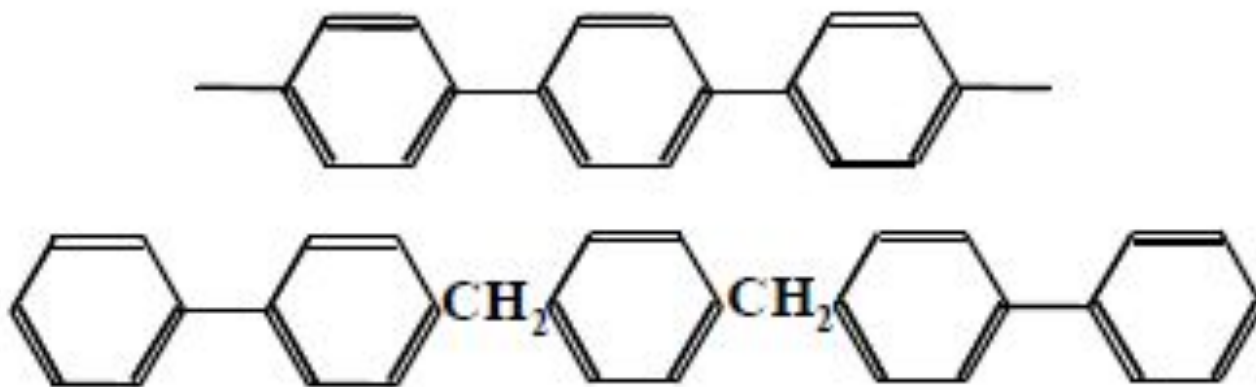
*Отдельные виды молекул и их совокупности могут выполнять функции диэлектриков, проводников, активных элементов – диодов, транзисторов и логических элементов.*

*Примером молекул-изоляторов могут служить алканы  $C_nH_{2n+2}$ . Связи C–C и C–H образованы локализованными молекулярными  $\sigma$ -орбиталями. Такие молекулы ток не проводят.*



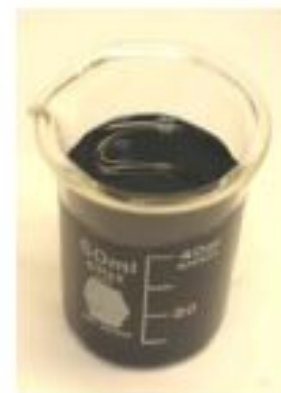
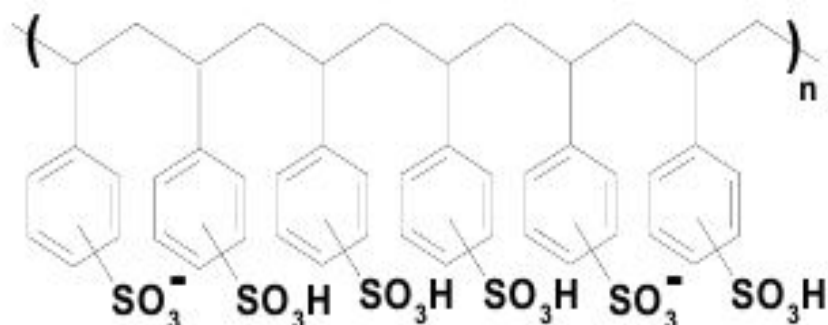
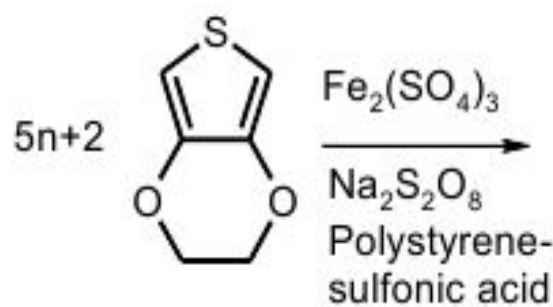
## Молекулы – проводники

*В настоящее время проектирование молекулярных логических устройств основано на использовании молекул полифенилена. Молекула полифенилена состоит из бензольных колец, соединенных между собой одиночными  $sp^2$  связями. За счет наличия в бензольных кольцах и соединяющих мостиках делокализованных  $\pi$ -электронов молекулы полифенилена являются хорошими проводниками.*



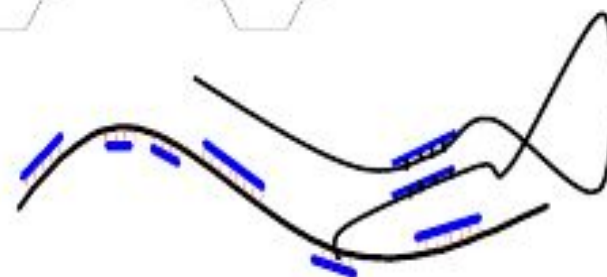
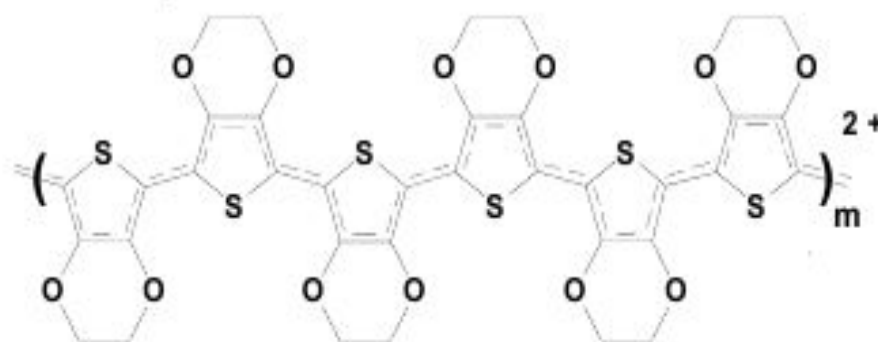
Молекулы на основе полифенилена.

# Проводящие полимерные дисперсии: PEDOT-PSS



Полимерный комплекс PEDOT-PSS

- Темплатная полимеризация в водной среде 3,4-этилендиокси-тиофена (EDOT) в присутствии полистиролсульфо кислоты (PSS)
- Ионообменная хроматография
- Характеристики продукта:
  - Тамно-синяя дисперсия
  - Концентрация 1.3% [или выше]
  - от степень полимеризации сегментов EDOT от 5 до 15
  - Дырочно допирован, примерно 1 дырка на 3 мономерных звена

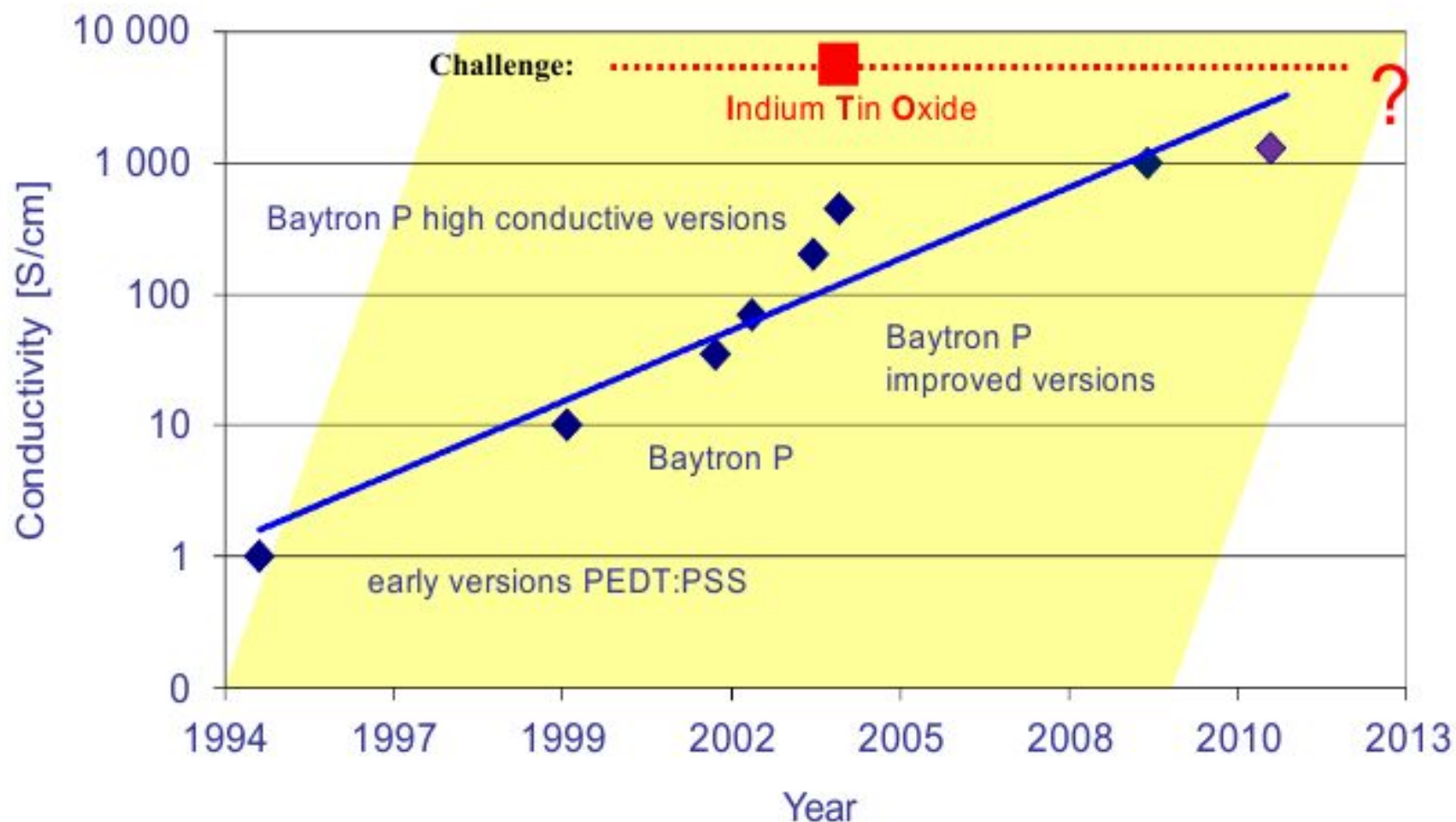


Цепочка PSS с олигомерами PEDOT

**BAYTRON® P (сейчас Clevios™).**

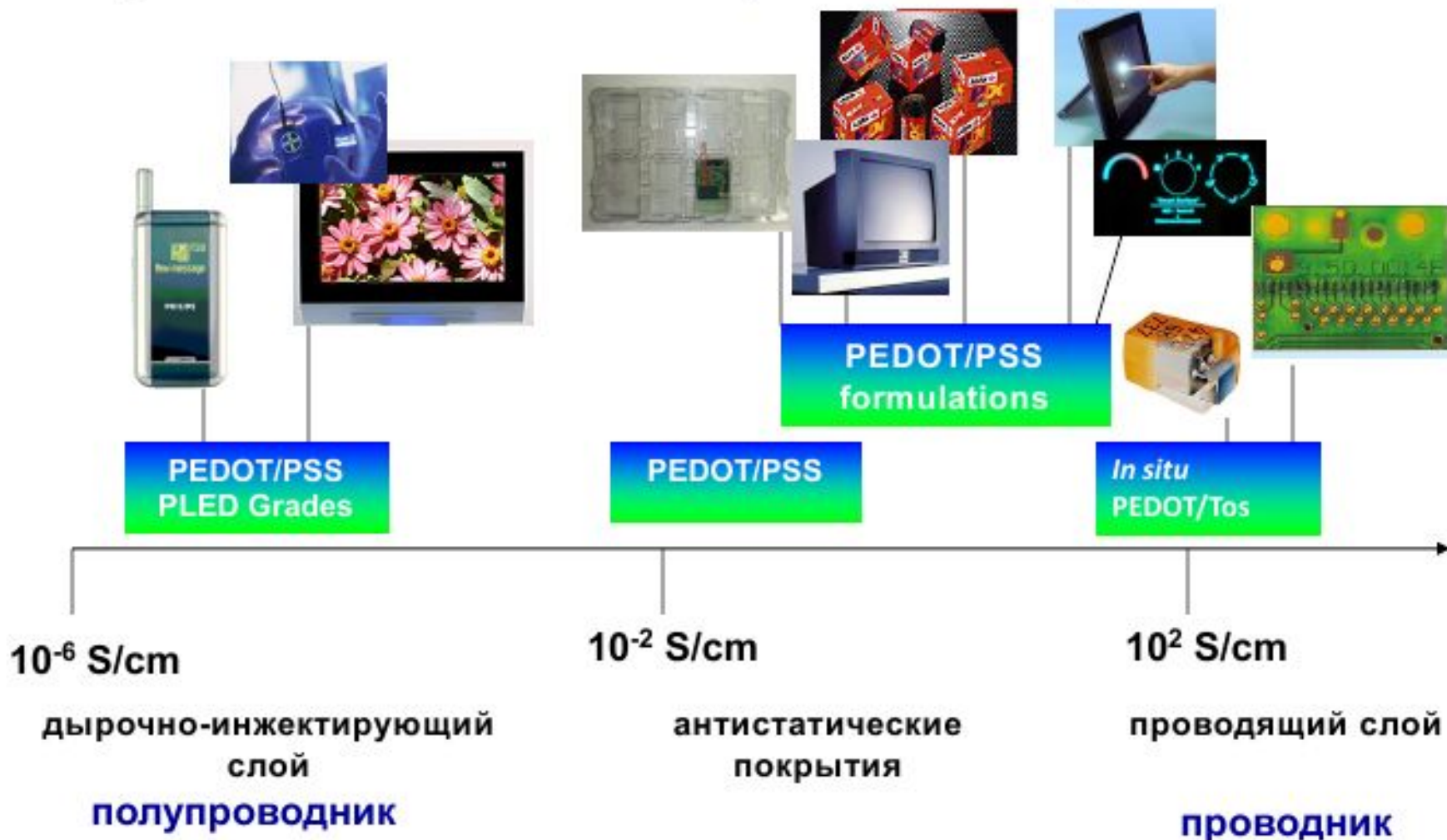


## Улучшение проводимости PEDOT:PSS



С момента начала промышленного производства PEDOT:PSS удалось повысить проводимость более чем на два порядка!

# Применение PEDOT:PSS различной проводимости



В зависимости от условий производства удается варьировать проводимость PEDOT:PSS в широком интервале, и каждая градация находит применение в различных устройствах (не только электронных!).

## Молекулярный сверхпроводник.

Интересно рассмотреть также недавно открытый сверхпроводник - диборид магния ( $T_c=40\text{K}$ ). Его структура показана на рис. Атомы бора (маленькие сферы) упакованы в плоскости, подобные графитовым, при этом атомы магния (большие сферы) располагаются в центре ячеек, сформированных бором.

Можно рассматривать это соединение как соль с переносом заряда. Бор отличается от углерода только тем, что на внешней оболочке имеет один р-электрон вместо двух, т.е. он также способен образовывать молекулярные орбитали с делокализованными  $\pi$ -электронами. Атомы Mg отдают два внешних валентных электрона в слои сильно ковалентно связанных атомов бора, образуя квазиметаллический бор. Высокая температура сверхпроводящего перехода связана с высокими частотами фононов для легких атомов бора.

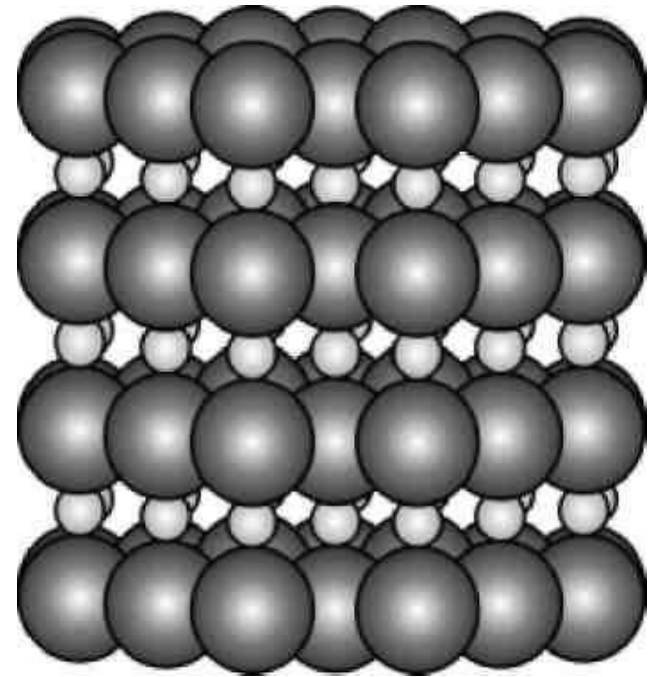


Рис. Структура  $\text{MgB}_2$



# Основные устройства органической электроники

органические тонкопленочные транзисторы и ИС на их основе

Plastic-IC an flexible polymer-foil



органические светодиоды и дисплеи на их основе



NATURE | VOL 421 | 20 FEBRUARY 2003

органические фотовольтаические преобразователи (солнечные батареи)

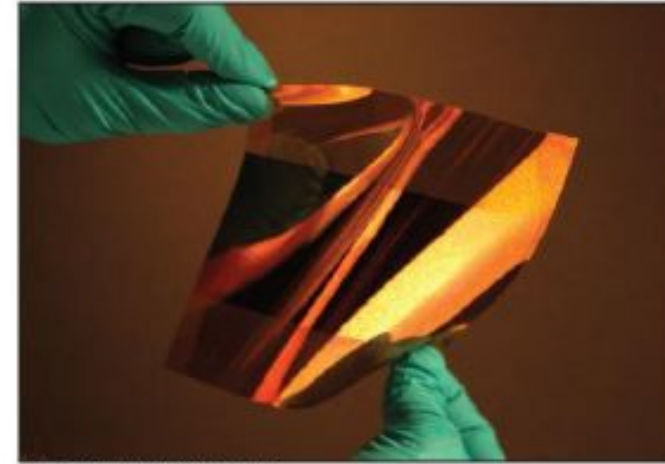
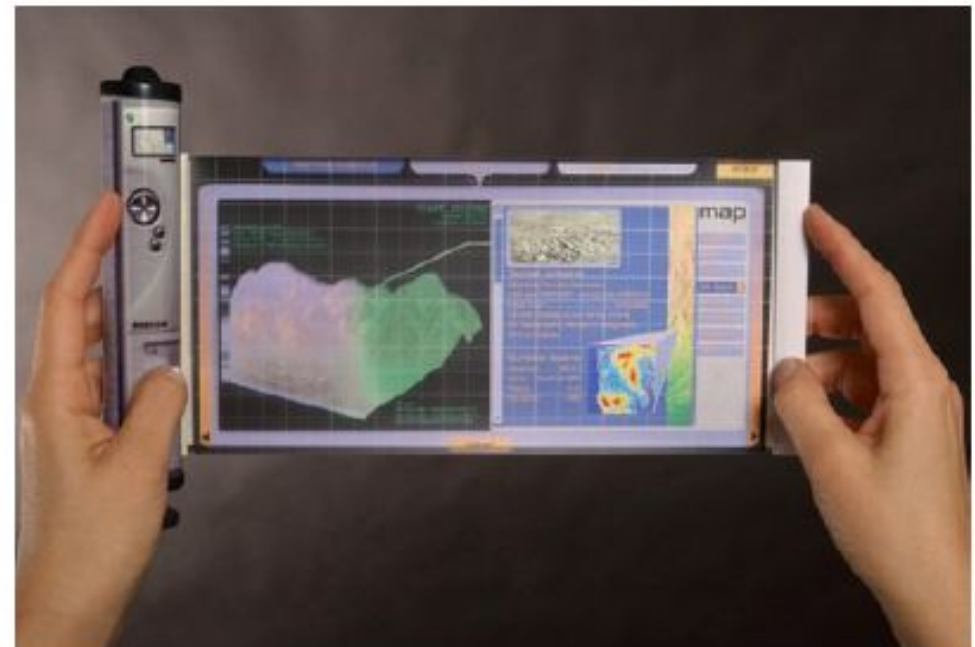


Figure 1. A flexible, organic-based solar cell



NATURE | VOL 428 | 29 APRIL 2004



# Устройства молекулярной электроники

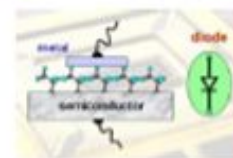
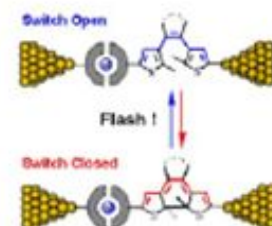
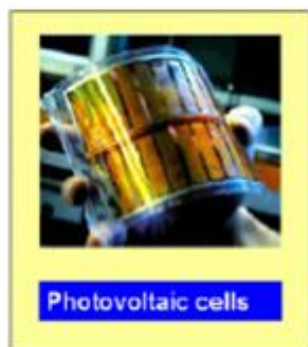
Органические фото-  
вольтаические ячейки  
(OPVC)

Органические  
светоизлучающие  
диоды  
(OLED)

Органические  
полевые  
транзисторы  
(OFET)

Сенсоры  
(CGS)

Другие  
устройства  
(логика, память,  
выпрямители,  
переключатели,  
молекулярные  
провода, магниты,  
сверхпроводники...)



Eley, Nature 1948  
Вартанян, ЖФХ 1949  
Baba et al, Nature 1956

Bemanose et al JCP (Fr.) 1953-60 (Acridine)  
Pope JCP 1963 (anthracene)  
Tang & vanSlyke APL 1987 (AlQ3+Pc)

Simon & Andre, CPL 1987  
Barbe and Westgate *J Phys Chem Solids* 1970  
Петрова и Розеншейн ФТТ 1970 (ChI).

W. Goepel 1980s  
Sadaoka 1980s  
Pauly 1980s

История

Статус

коммерческие образцы в 2007 г. (Konarka, IMEC)

На рынке с 2002 г.: mp3, GPS, Mobile phones...  
Ожидаются: OLED-TVs, general lighting...

Разработка прототипов устройств, оптимизация параметров

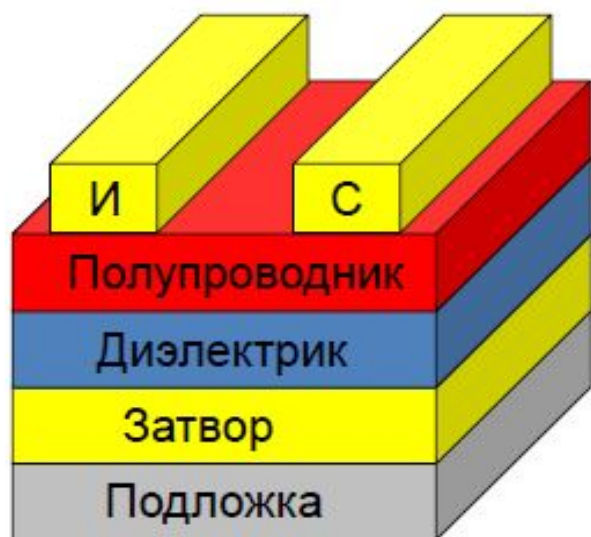
Известны с 80-х. Есть данные о применении

Ведутся лабораторные исследования



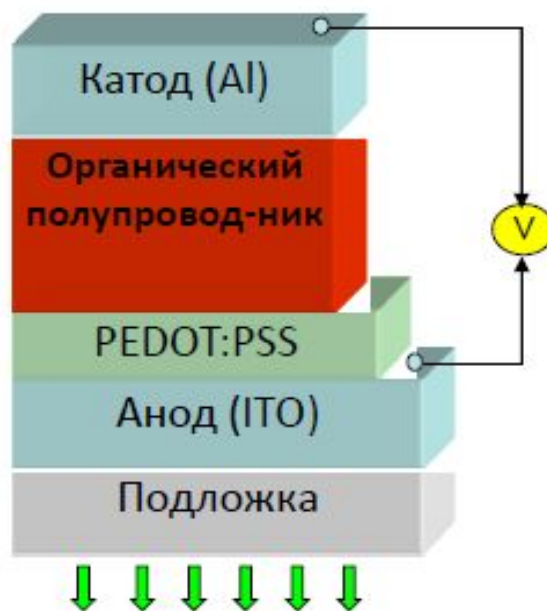
# Основные устройства органической электроники

Органический тонкопленочный (полевой) транзистор (ОТПТ) – **OFET, OTFT** (англ.)

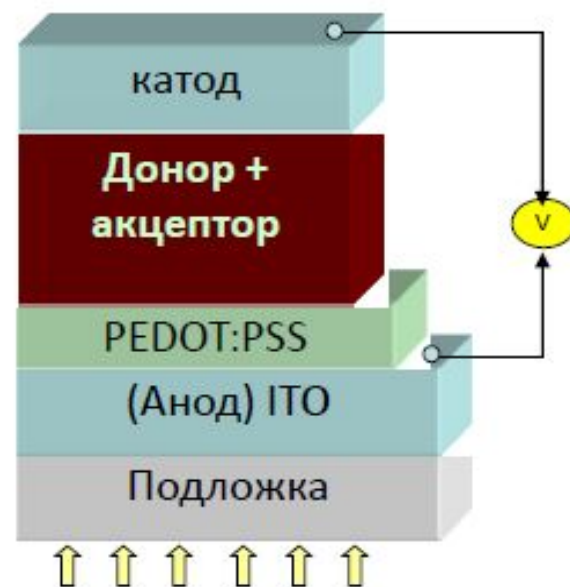


Верхние контакты:  
**И** – исток, **С** – сток

Органический светоизлучающий диод (ОСИД) – **OLED** (англ.)



Органическая фотовольтаическая ячейка (солнечная батарея, фотодетектор)



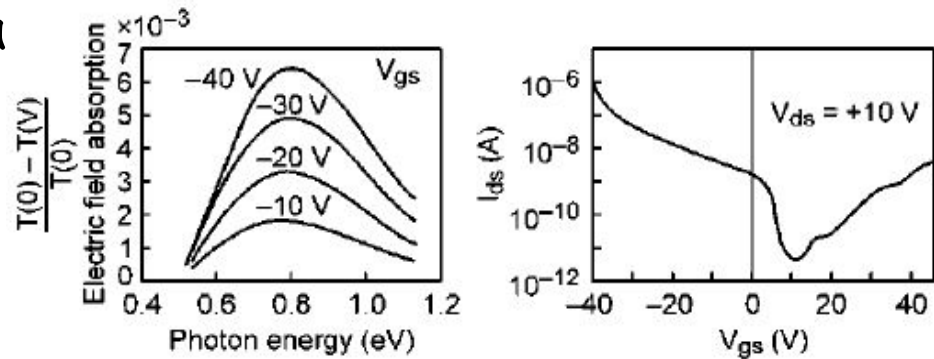
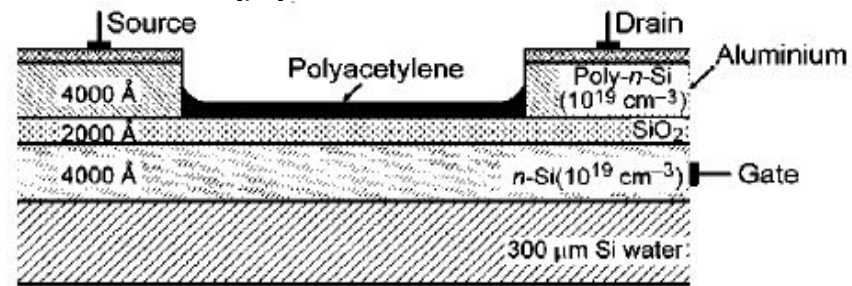
*Толщина каждого функционального слоя – от 10 до 500 нм*



# Молекулы транзисторы

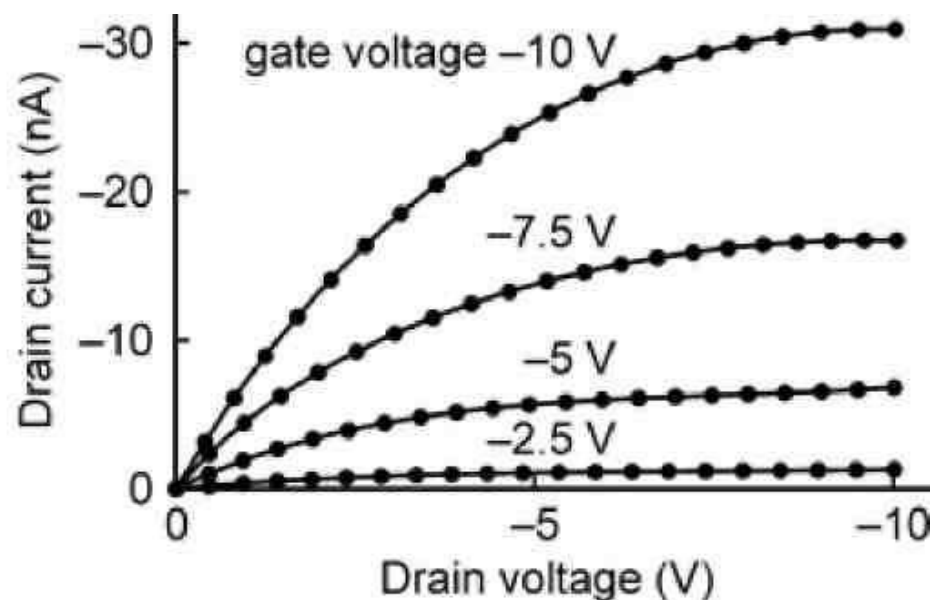
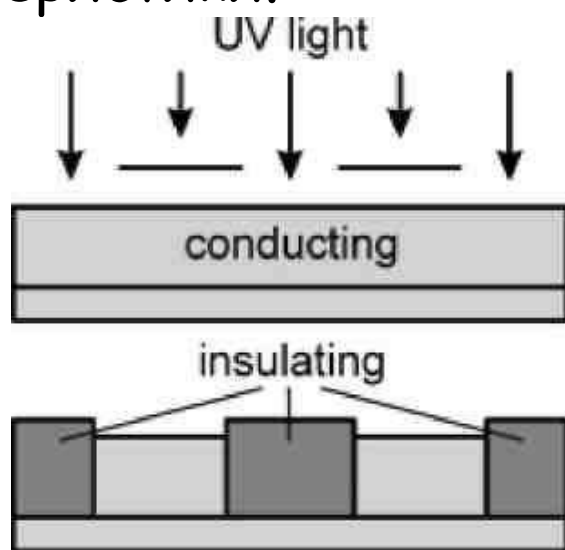
Первый полевой транзистор на основе ПА был создан в 1980 г., его структура и характеристики показаны на рис. Он состоял из неорганических контактов, оксидного слоя, полупроводниковым слоем был транс ПА р-типа. Сопоставляя полученные характеристики с теоретическими можно получить важный параметр полимера, который характеризует его быстродействие. подвижность инжектированных носителей ( $\mu$ ).

Для первого транзистора значения  $\mu$  были достаточно малы  $\mu \sim 10^{-4} - 10^{-2} \text{ см}^2/\text{Вс}$  и частота переключения  $\sim \mu/L^2$  (где  $L$ -длина канала) составляла 100 кГц. Особенностью данного транзистора является его способность модулировать оптическое пропускание (поскольку при инжекции дырок возникает солитонная полоса поглощения).



Полевой транзистор на основе полиацетилена, его ВАХ и спектр поглощения в зависимости от смещения.

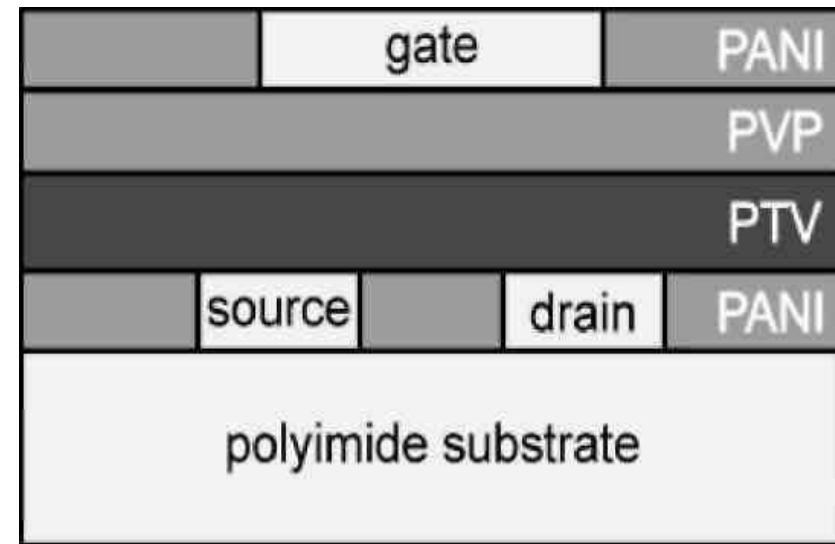
В дальнейшем в 1994 г. был создан полностью полимерный транзистор. Технология его приготовления очень дешева и проста, она основана на технике - spin coating - капля полимерного раствора помещается на подложку, которая быстро вращается, формируя тонкую полимерную пленку. Далее применяется либо печатная технология, либо фотолитография. На рис. показан процесс создания полностью полимерного транзистора на основе полианилина и его характеристики.



Процесс создания и характеристики полностью полимерного транзистора на основе полианилина (PANI).

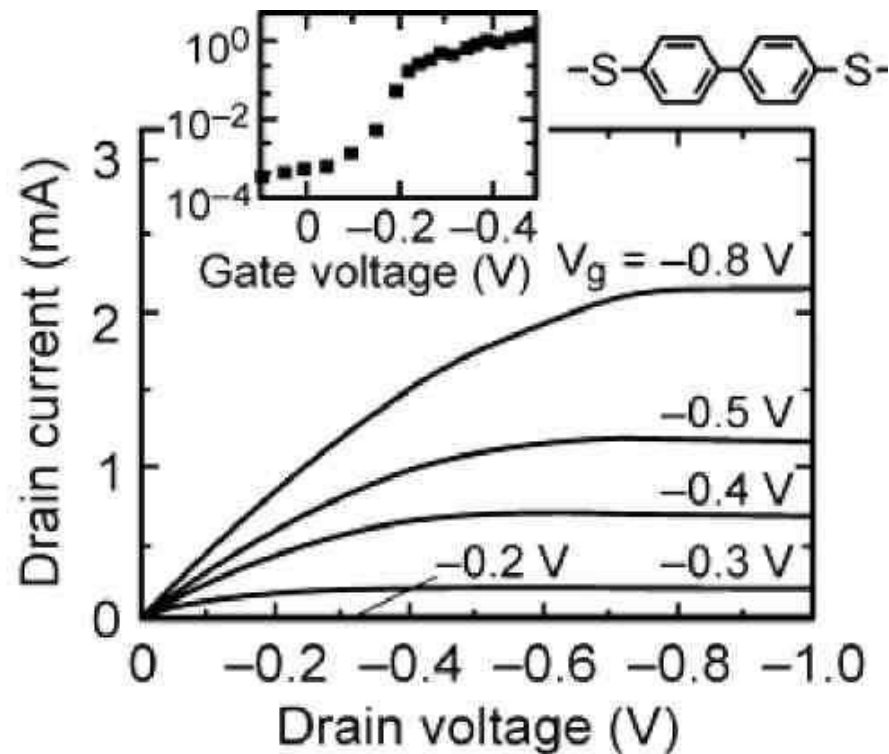
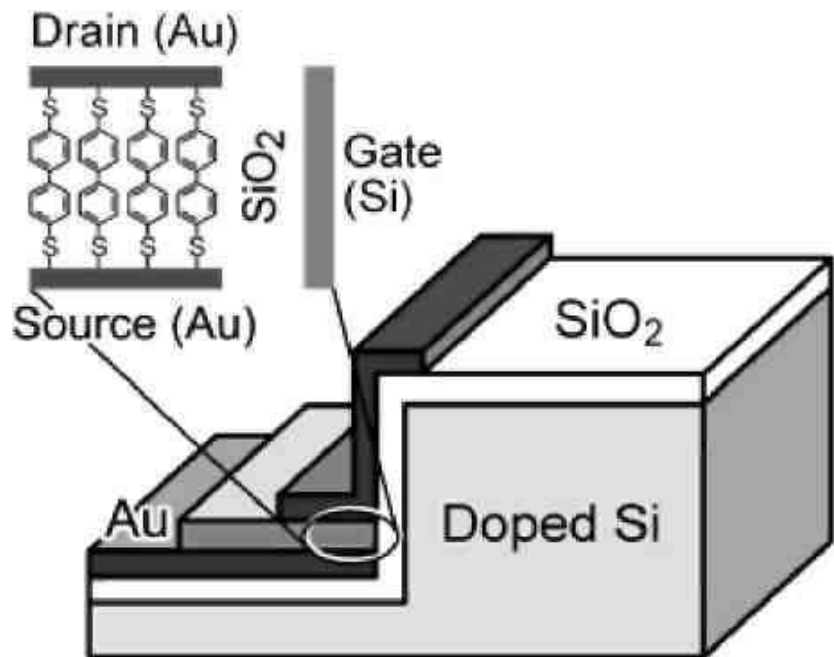
Проводящий PANI нанесен на гибкую полимерную подложку. Освещение УФ светом через маску проводящей пленки PANI приводит к изменению сопротивления на 11 порядков и созданию проводящих путей в изолирующей матрице, которые используются как базовый и токовые электроды. Характеристики на рис. зависимости тока от напряжения на токовых и базовом электродах для транзистора с длиной канала 1мкм и подвижностью  $\mu \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В сек}$ . Характеристики имеют вид типичный для полевых транзисторов. Особенностью транзистора является то, что существует небольшой ток при нулевом базовом напряжении.

Для увеличения подвижности и улучшения характеристик транзисторов в этой же технологии используют сочетание различных полимеров. Политиофен-винилен (PTV) наносится как полупроводниковый слой (50 нм) и поливинилфенол (PVP) как базовый диэлектрик (250 нм).



Полностью полимерный транзистор



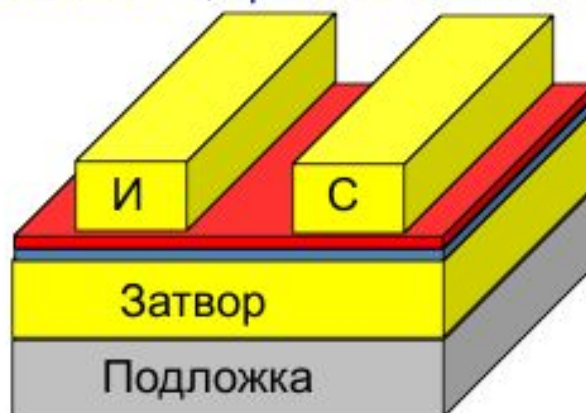


Структура и характеристики молекулярного транзистора на основе молекул 4,4-бифенилдитиола.

# Будущее: монослойная электроника

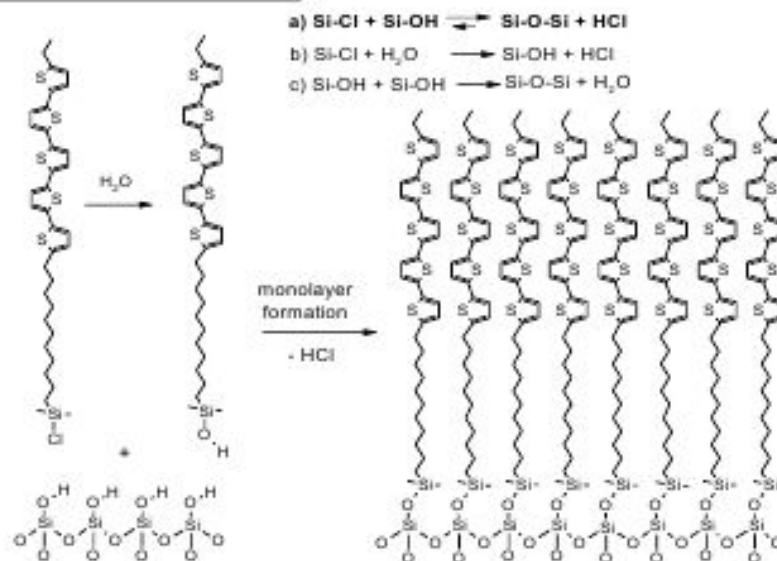
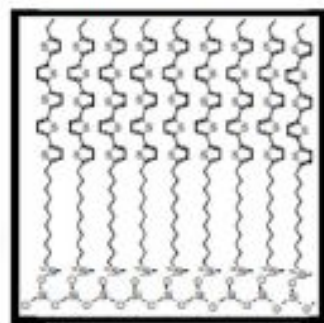
Транспорт зарядов на 90% происходит в верхнем слое пленки, т.е. для монослойных пленок достижимы значения проводимости, сравнимые с блочными пленками.

Идеальная структура (пока недостижимая цель):  
ОТПТ с монослойным полупроводником и монослойным диэлектриком



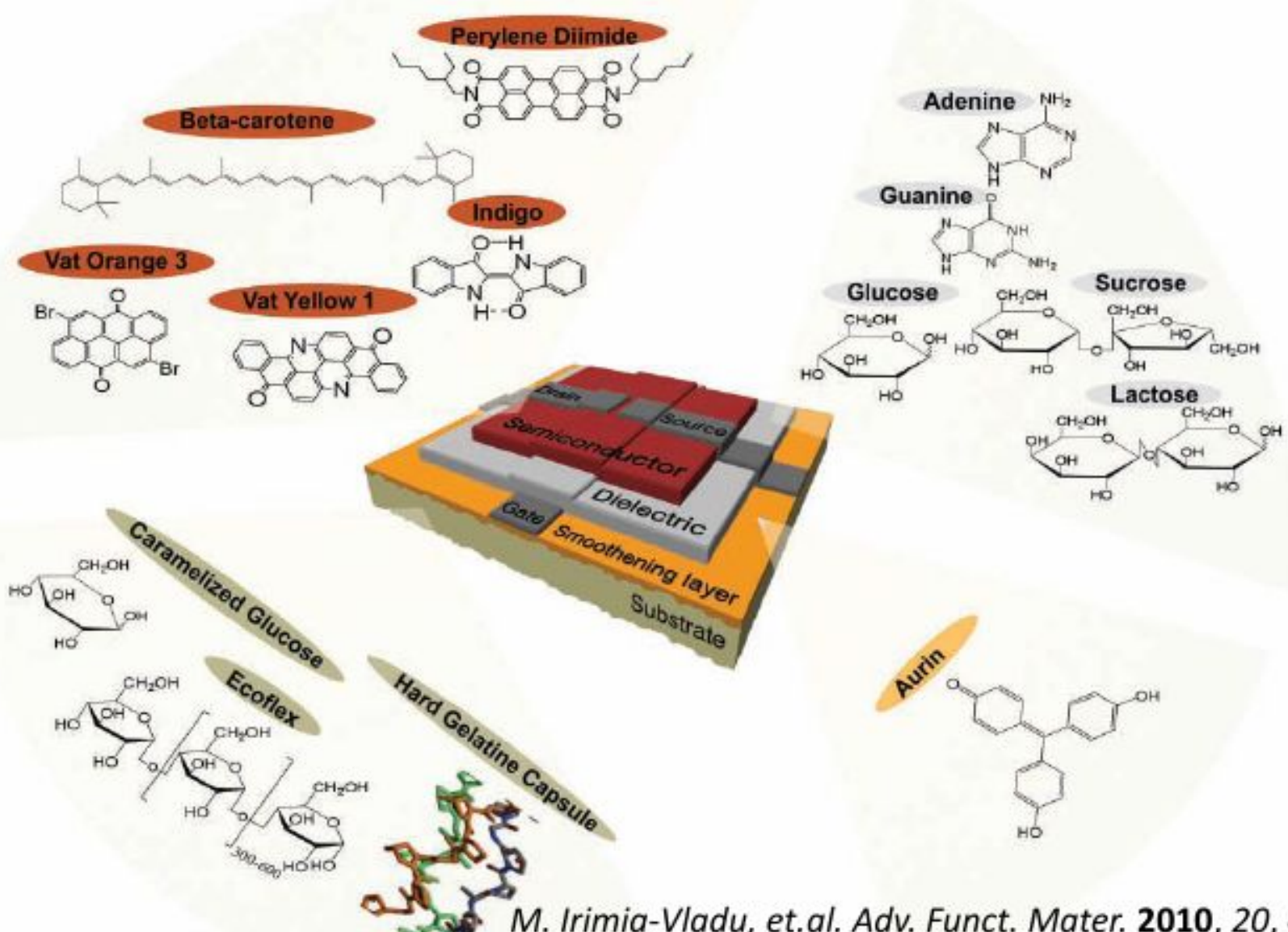
Толщина слоев  
~ 3-5 нм

Самоорганизующийся монослой (SAM)



1. Edsger C. P. Smits et al. *Nature*, **455**, 956-959 (2008)
2. Fatemeh Gholamrezaie et al. *Nano Lett.*, **10**, 1998-2002 (2010)

# Биодеградируемые органические полевые транзисторы





# Электронные метки радиочастотной идентификации



Компанией Philips уже изготовлен полностью полимерный чип площадью  $27 \text{ мм}^2$  с минимальным размером деталей  $5 \text{ мкм}$ . Скорость обработки информации с помощью таких интегральных схем составляет  $10\text{-}100 \text{ бит/с}$ . Этот параметр пока мал, чтобы использовать такие схемы в компьютерах, однако достаточен для использования в кодовых замках, электронных ярлыках для товаров в магазинах и др.

В настоящее время существует несколько вариантов молекулярных транзисторных устройств - аналогов полевого транзистора и способов их изготовления:

- молекулярный одноэлектронный транзистор, в котором квантовым островом служит ион кобальта, между ионом и золотыми электродами имеются туннельные барьеры;
- на основе молекулы C<sub>60</sub> и туннельного микроскопа;
- на основе одностеночной полупроводниковой нанотрубки и кремниевой подложки.
- на основе Si, SiO<sub>2</sub> и упорядоченного монослоя молекул
- полностью полимерный транзистор

# Схематическое изображение различных типов органических светоизлучающих диодов (ОСИДов)

многослойные ОСИДы

простейший  
однослойный  
ОСИД



Органический СИМ – органический светоизлучающий материал

ДТС – дырочно-транспортный слой

ЭТС – электроно-транспортный слой

ДБС – дырочно-блокирующий слой

ЭБС – электроно-блокирующий слой



# Современные панели ОСИД



**Commercial Production OLED Lighting Panels with  
World' s Highest Color Rendering Index of Ra93  
(Lumiotec, 2012)**

**Индекс цветопередачи**, коэффициент цветопередачи (colour rendering index, CRI) — параметр, характеризующий уровень соответствия естественного цвета тела видимому (кажущемуся) цвету этого тела при освещении его данным источником света.

# Белые ОСИДы

**Требования DOE к энергетически эффективному освещению:**

Эффективность панели (168 Лм/Вт)

Время жизни ( $L_{70}$  – 100 000 ч)

Качество цветопередачи (CRI > 85; Цветовая температура 2580 -3710 К)

**Прогресс на лабораторном уровне:**

0.83 Лм/Вт Kido *et al*, *Appl.Phys.Lett.*, 1994

38 Лм/Вт Forrest *Nature*, 2006

90 Лм/Вт Leo *et al*, *Nature*, 2009

99 Лм/Вт So *et al*, *Adv. Energy Mater.* 2011

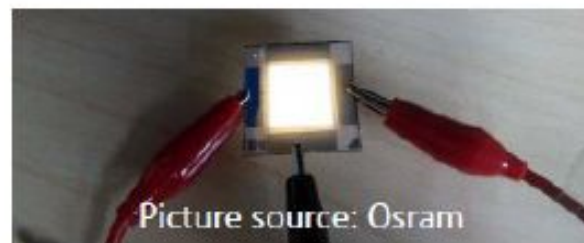
128 Лм/Вт Panasonic 2011

**Белые панели ОСИД приближаются к требованиям DOE:**

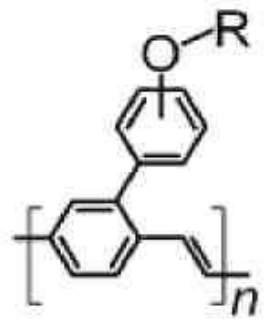
45.7 Лм/Вт Kodak 12/2009

58 Лм/Вт UDC 2011 SID

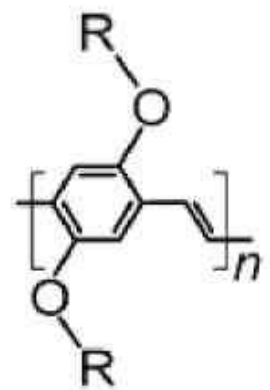
87 Лм/Вт Osram 2011



### Сопряженные полимеры

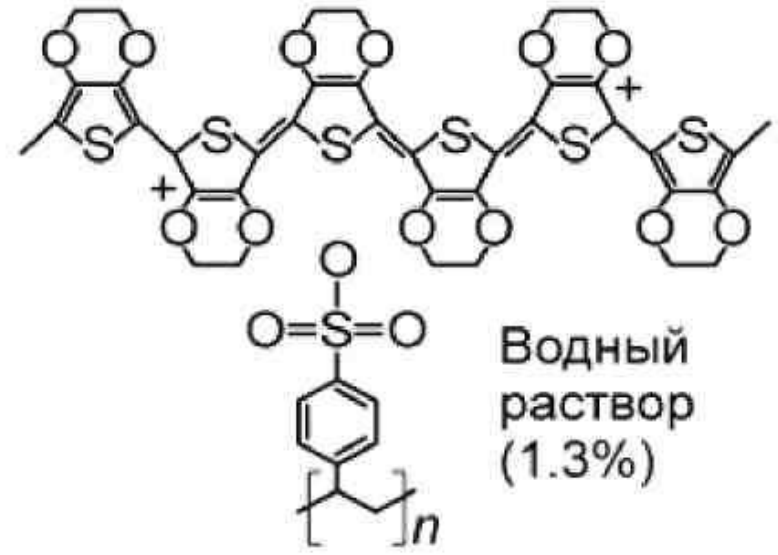


Зеленое излучение



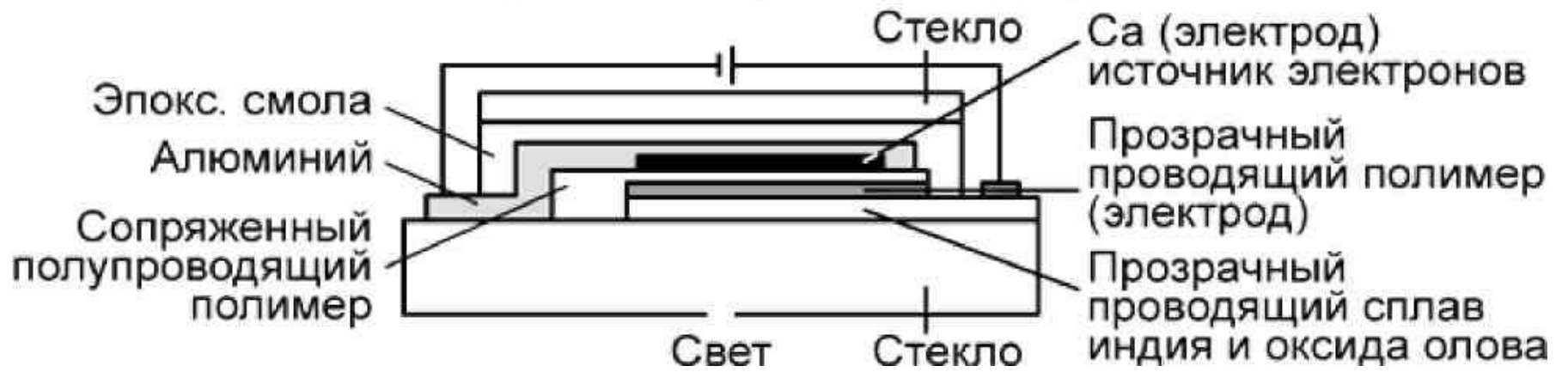
Красно-оранжевое излучение

### PEDOT-PSS



Водный раствор (1.3%)

### Разрез полимерного светодиода



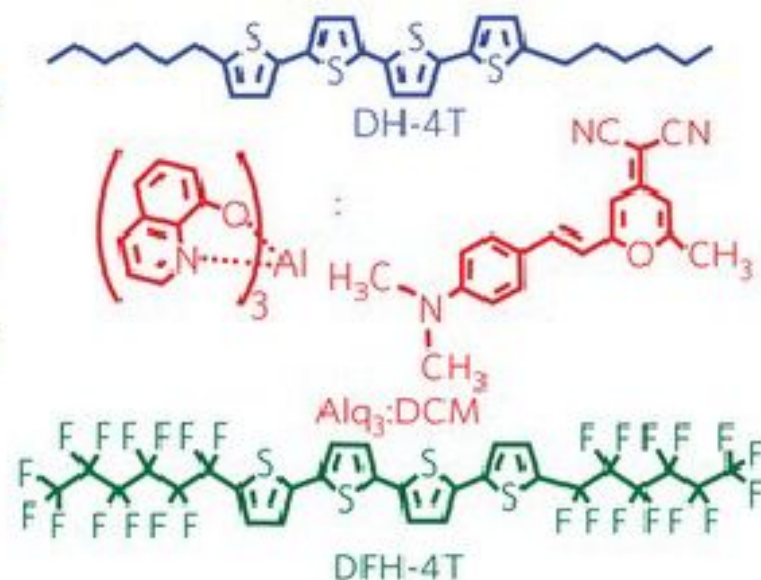
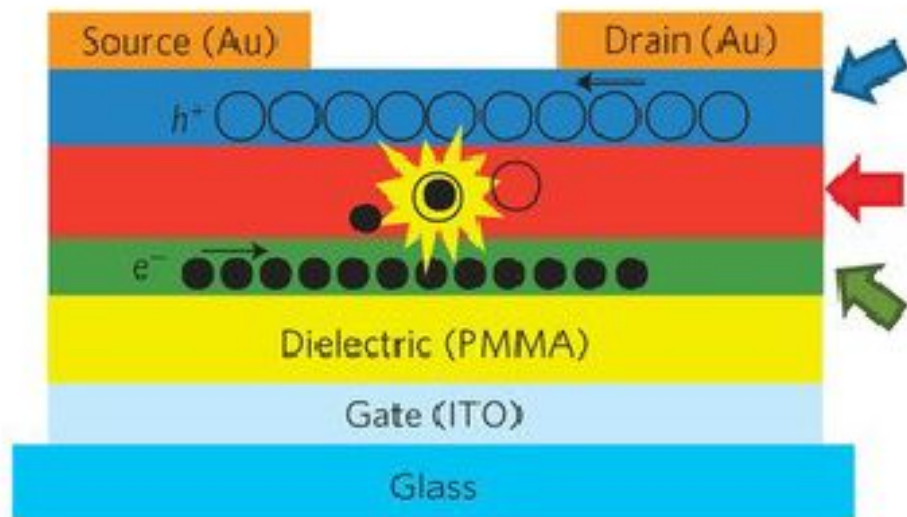
Полимеры, используемые для создания СД, и поперечное сечение полимерного светодиода



# Органические светоизлучающие транзисторы

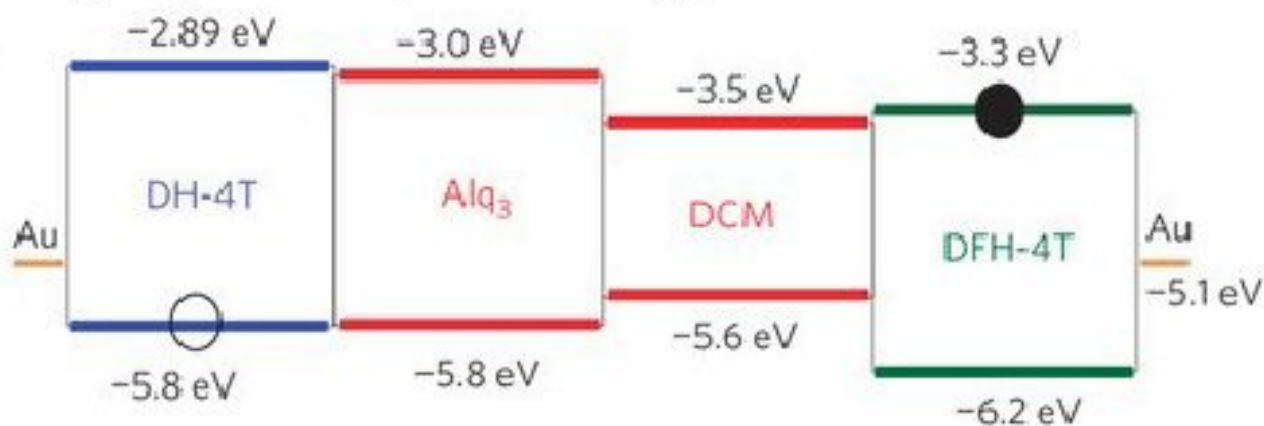
## Трехслойный ОСИТ

a



## Диаграмма энергетических уровней

b

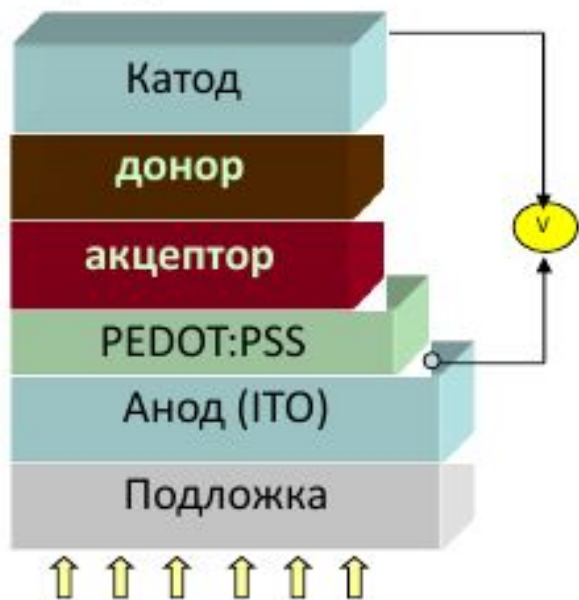


В настоящее время разработаны светящиеся дорожные знаки, плоские дисплеи в различных приборах. В ближайшее время, по-видимому, станут реальностью плоские ТВ экраны на основе полимерных LED, внутренние стены помещений, светящиеся белым светом, и многое другое.

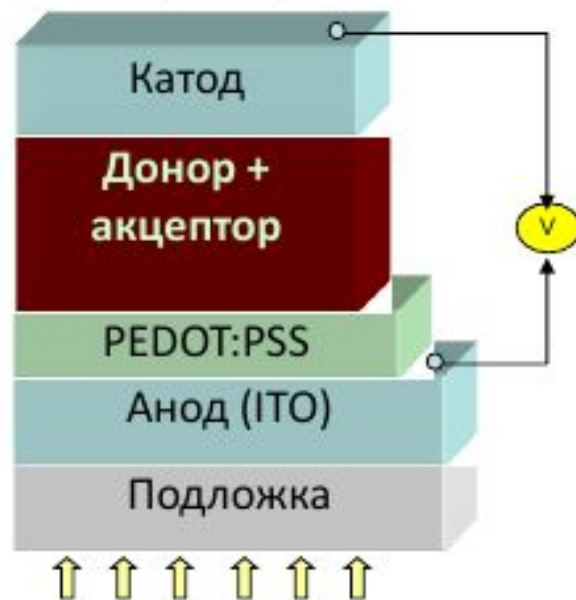
Причины большого коммерческого потенциала органических СД (как молекулярных, так и полимерных) следующие: они могут быть произведены быстро, дешево и в больших количествах; с помощью добавления красителей могут работать во всех областях спектра; низкие рабочие напряжения до 10 В; широкий угол обзора (по сравнению с ЖК мониторами); быстрый фотоответ; легкость конструкции; высокая эффективность излучения.

# Органические фотовольтаические ячейки

Двухслойное устройство

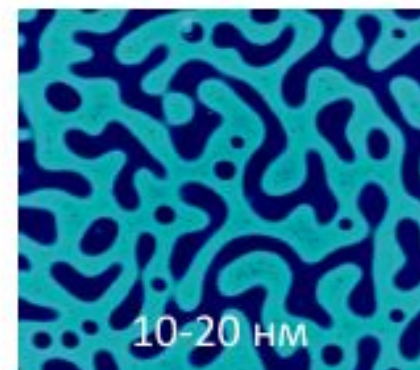
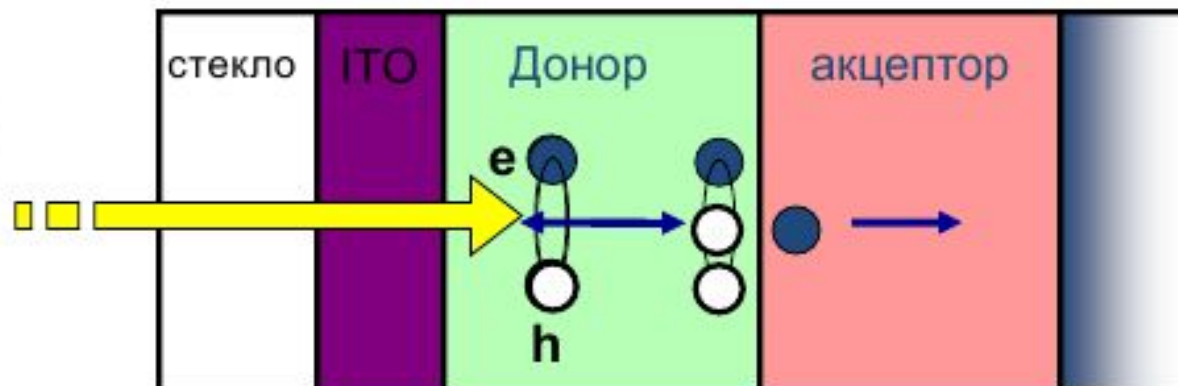


Устройство с объемным гетеропереходом



## Фотоиндуцированная генерация заряда

Нанокompозит доно́р-акце́птор



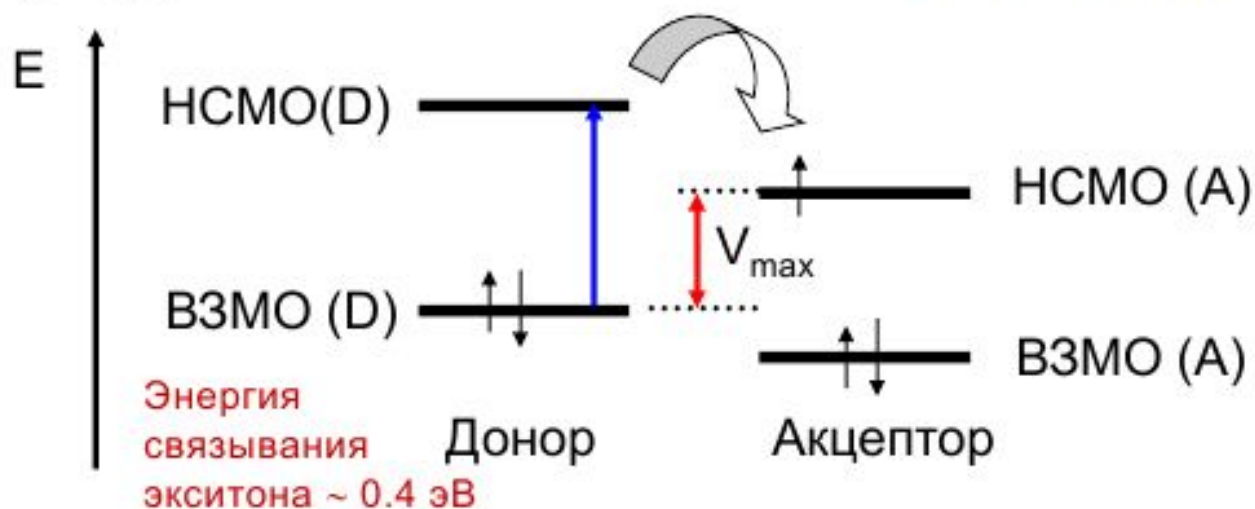
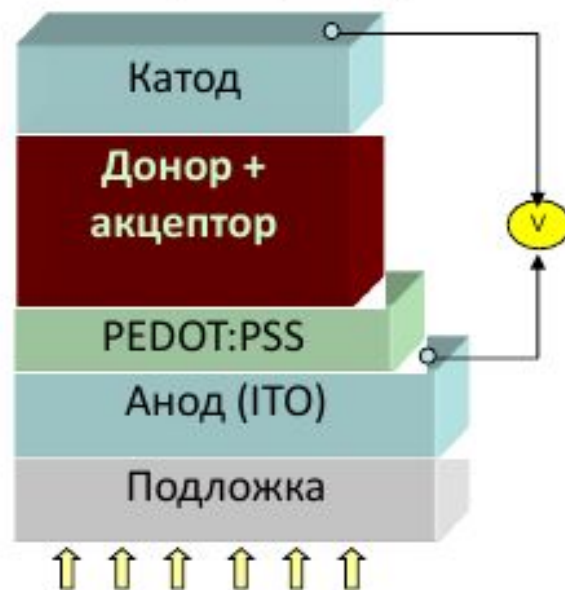


# Органические фотовольтаические ячейки

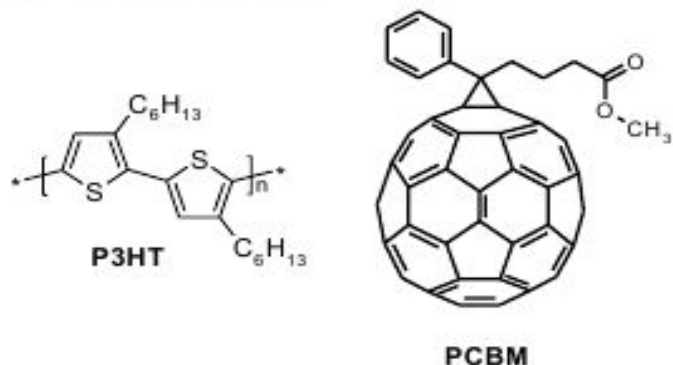
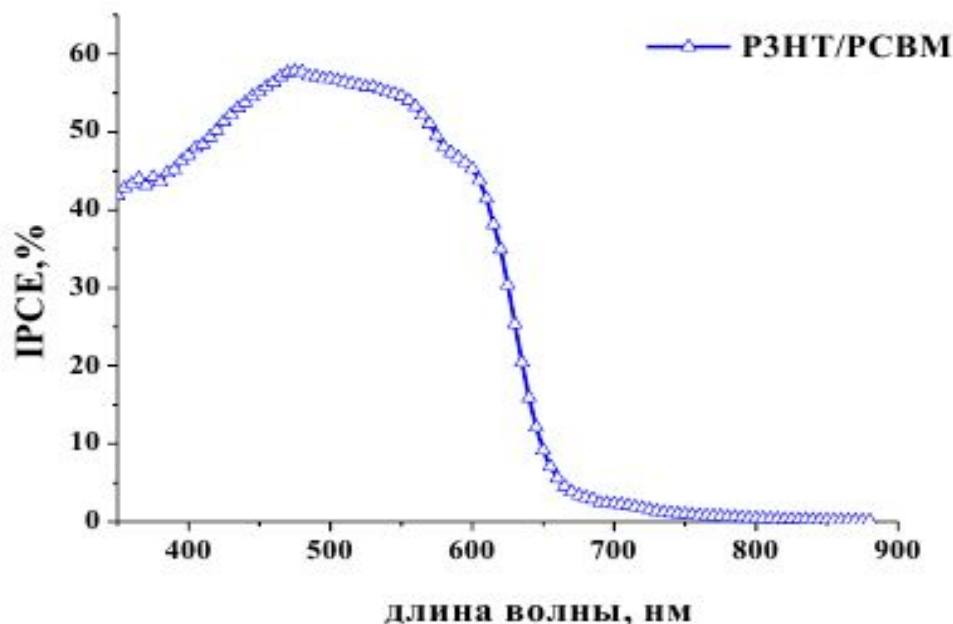
## Параметры:

- Поглощение света
- Перенос заряда
- Растворимость
- Морфология
- Уровни ВЗМО и НСМО донора и акцептора

## Устройство с объемным гетеропереходом



# Основные характеристики органической фотовольтаической ячейки



$$IPCE = 1240 \frac{J_{SC}}{\lambda_i P_{light}}$$

**IPCE** - внешняя квантовая эффективность ,  
англ.: IPCE – incident photon to current efficiency,  
EQE – external quantum efficiency

$J_{SC}$  – ток короткого замыкания,  
 $\lambda_i$  – длина волны,  
 $P_{light}$  – мощность падающего света

Стандартные условия тестирования представляют собой облучение симулятором солнечного света мощностью  $100 \text{ мВт/см}^2$  при 298 K в условиях AM1.5G

AM1.5G - Air Mass 1.5 – воздушно-массовый коэффициент, характеризующий солнечный спектр, проходящий через атмосферу, где 1,5 – толщина атмосферы, при которой работают наземные солнечные батареи.

## Рост эффективности органических солнечных батарей

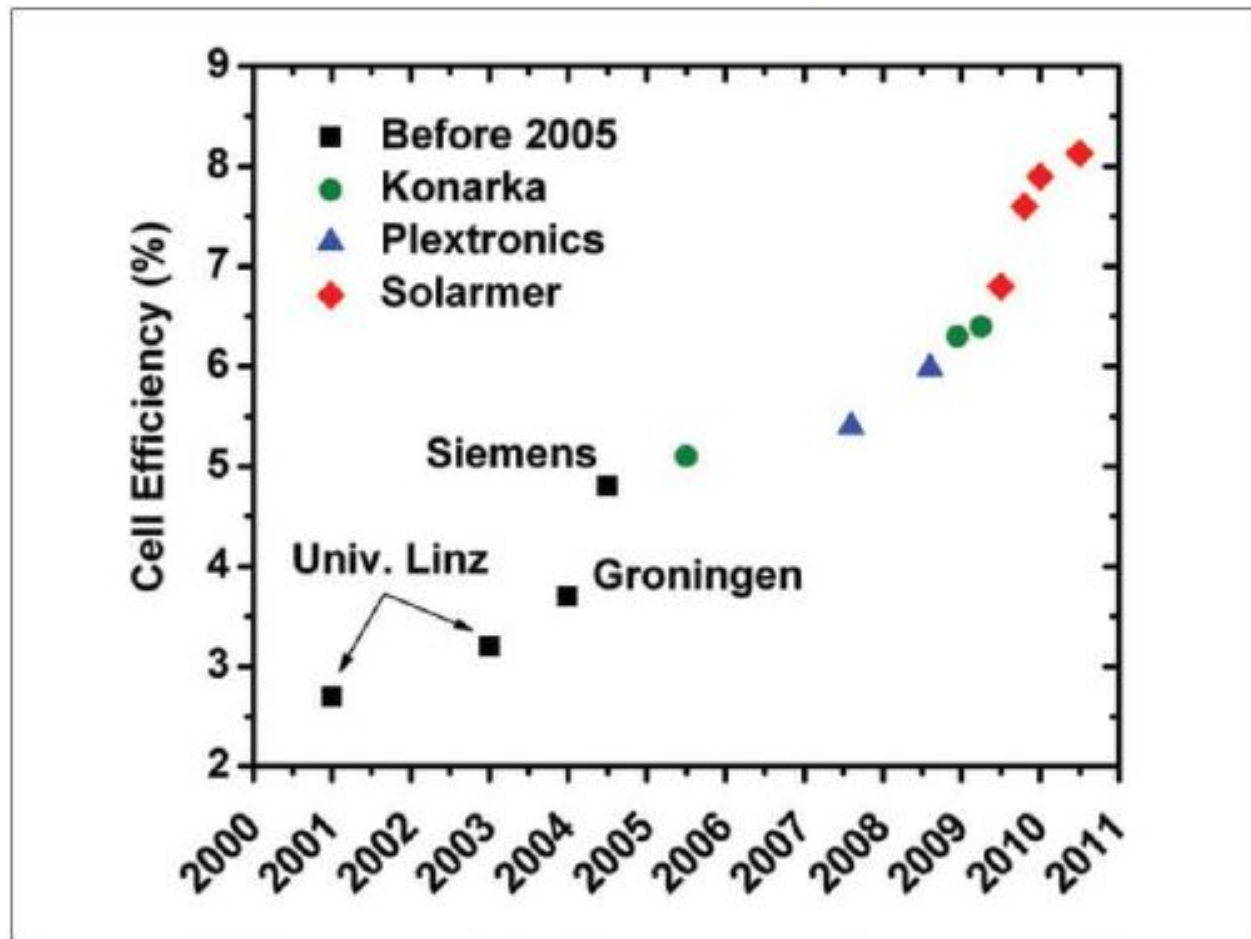
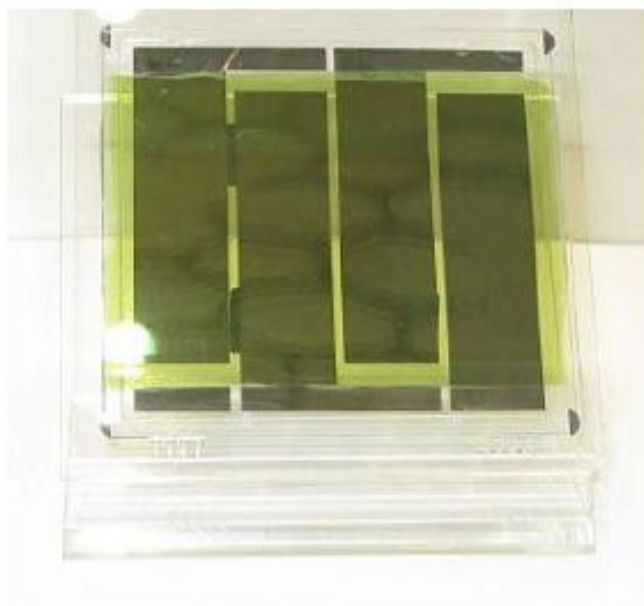


Figure 2. Certified highest OPV cell efficiency from 2001 to 2010. The data was extracted from NREL's compilation of best research solar cell efficiencies, with the exception of one data point which is certified by Newport Corp. for Solarmer in 2009. (Source: Solarmer Energy, Inc.)



# Сегодня органические солнечные батареи находятся на пороге коммерциализации

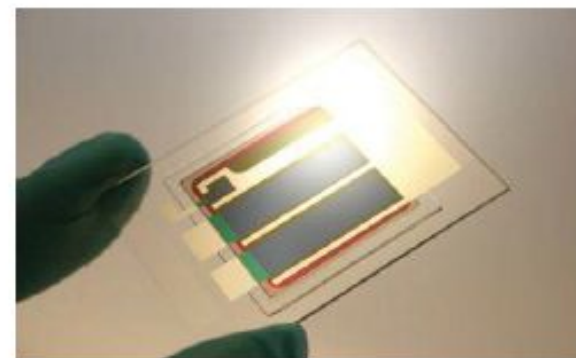


9.0 %

28.2.2012

Konarka (USA)

Polymer/fullerene



10.3 %

11.2011

Mitsubishi Chemical  
tetrabenzoporphyrin



12.0 %

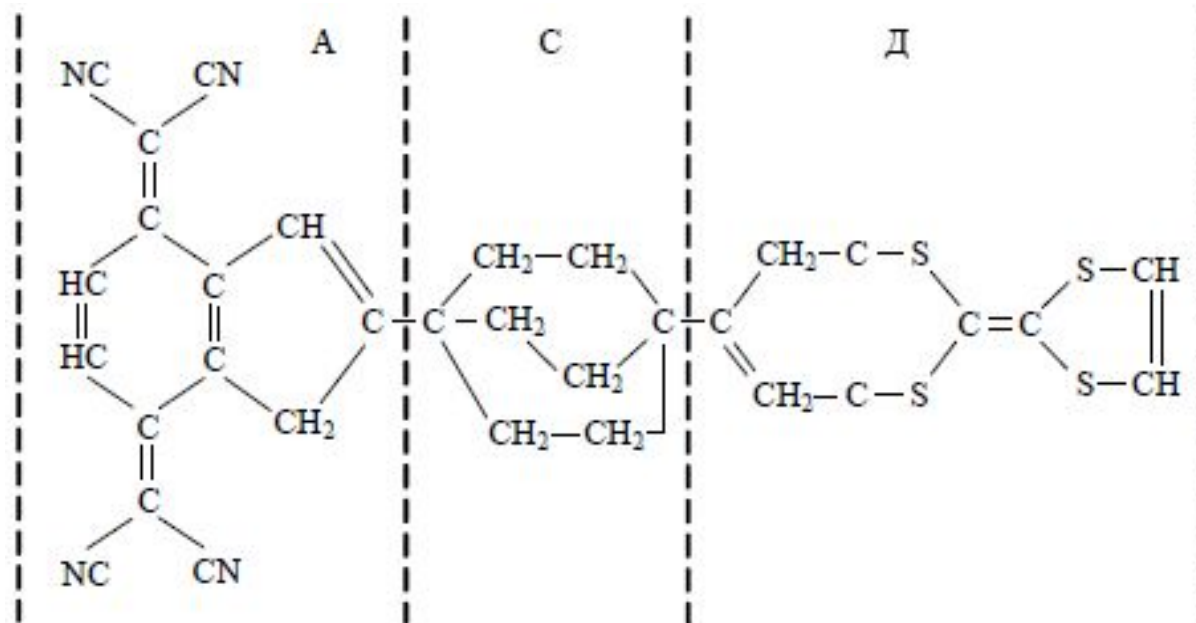
01.2013

Heliatek (Dresden)  
Small molecules/  
sublimation

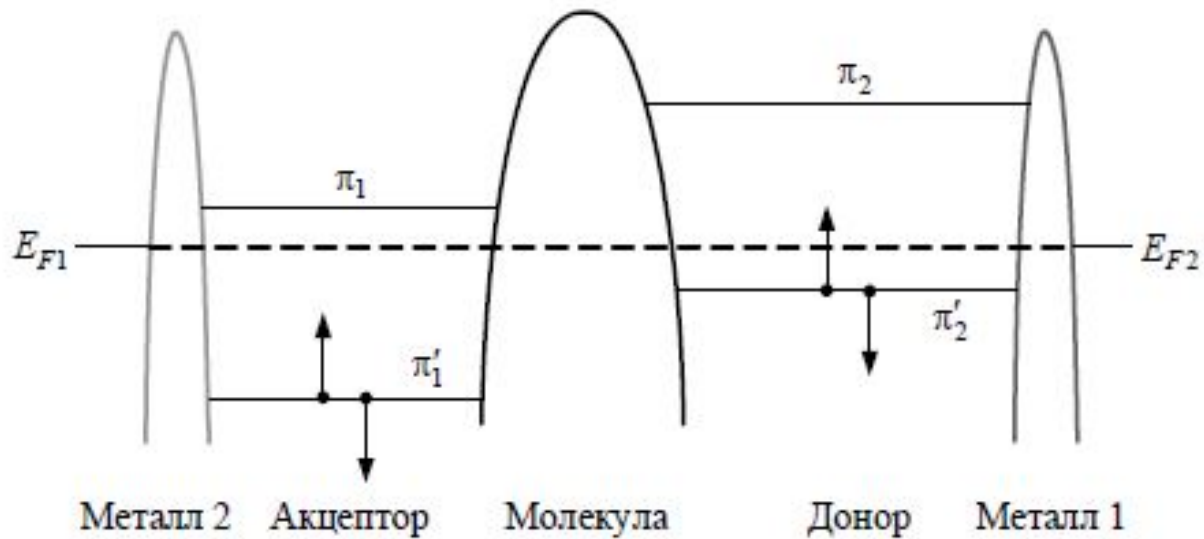
# Молекулы - диоды

В 1974 г. ведущие инженеры фирмы IBM А. Авирам и М. Ратнер предложили модель выпрямителя (диода), состоящего из одной органической молекулы. Две половинки этой молекулы обладают противоположными свойствами по отношению к электрону: одна может только отдавать электрон (донор), а другая – только принимать (акцептор). Если поместить такую ассиметричную молекулу между двумя металлическими электродами, то вся система будет проводить ток только в одном направлении.

Аналогом р–п-перехода в данном случае является донорноакцепторная молекула. на рис. показана модельная молекула, состоящая из: А – акцептора (тетрацианохинодиметан), С – донора (тетратиофульвален) и С – соединительной системы метиленовых мостиков.



Молекула, обладающая выпрямляющими функциями



Энергетическая диаграмма выпрямителя  
в равновесном состоянии

Акцептор  $A$  имеет низколежащую свободную орбиталь  $\pi_1$ , донор  $D$  имеет свободную орбиталь с более высокой энергией  $\pi_2$ . Донор и акцептор разделены изолирующей подгруппой. Молекула помещена между двумя металлическими электродами с уровнями Ферми  $E_{F1}$  и  $E_{F2}$  (рис. 1.81). Если на электрод 1 подать «минус», а на электрод 2 «плюс», то уровень  $E_{F1}$  поднимется, и электроны будут переходить из металла 1 на свободный уровень  $\pi_1$ . Уровень  $E_{F2}$  понизится, на него будут уходить электроны с занятого уровня  $\pi_2$ . На освободившийся уровень туннелируют электроны, перешедшие на  $\pi_1$ . Ток течет от электрода 1 к электроду 2, электроны при движении понижают энергию на каждой ступени.

Если изменить полярность электродов, то на свободный уровень  $\pi_2$  электроны из металла 2 пойдут при гораздо большем напряжении, так как уровень  $\pi_2$  расположен высоко. Таким образом, реализуется односторонняя проводимость, что указывает на то, что рассмотренная структура обладает выпрямляющими свойствами.



## Молекулярные интегральные микросхемы

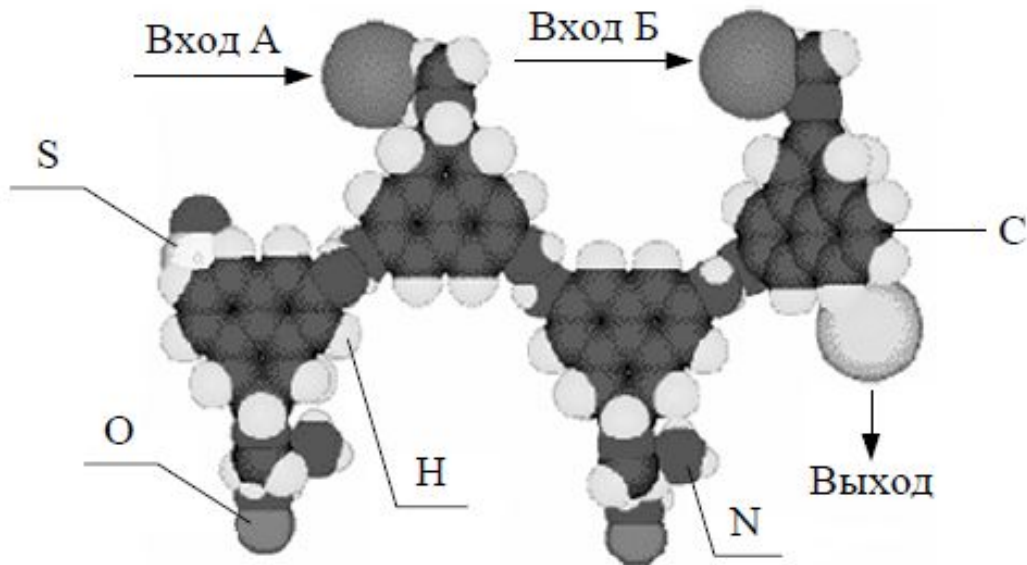
*Имея молекулы – проводники, изоляторы, диоды, транзисторы, логические элементы и переключатели, можно разрабатывать молекулярные интегральные схемы. Размер молекулярного транзистора равен  $\sim 1$  нм. Если создать ИМС из  $10^9$  таких транзисторов, то она будет размером с песчинку. При этом ее производительность возрастет в  $10^2$ – $10^3$  раз, а энергопотребление уменьшится до весьма малых величин.*

## Элементы памяти.

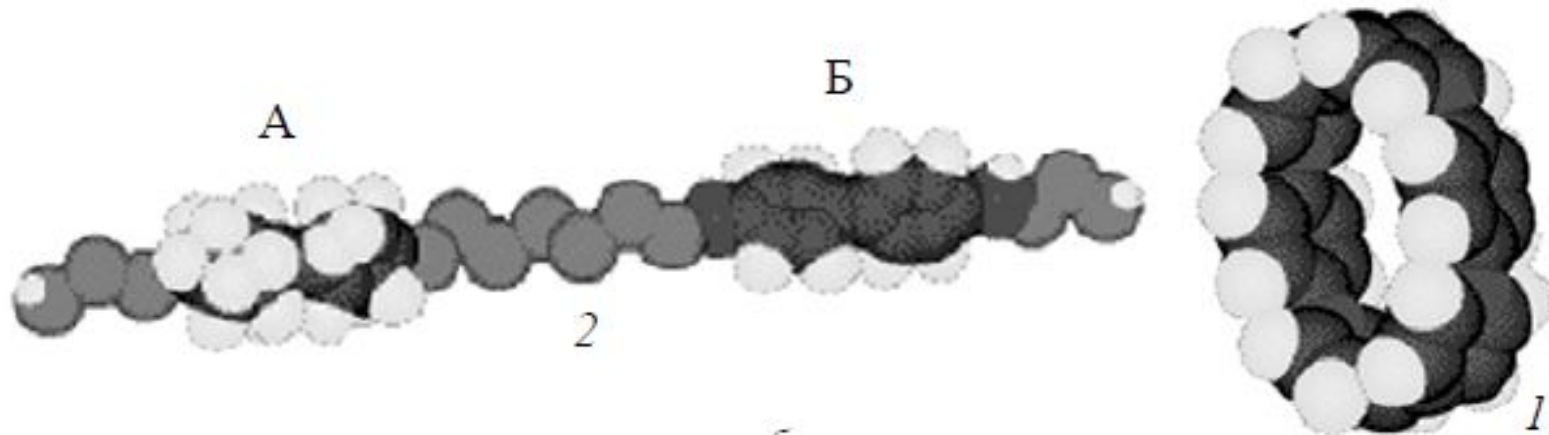
Существуют классы молекул, которые могут находиться в двух стабильных состояниях с различными значениями электропроводности. Такие молекулы могут быть использованы в качестве переключателей, логических элементов или элементов памяти.

На рис. показан молекулярный логический элемент «НЕ-И» с двумя входами. Электрон будет проходить через молекулярную цепочку только в те моменты, когда сигнал на обоих входах отсутствует.

Молекулярный логический элемент:  
С - атом углерода; Н - атом водорода; N - атом азота; S - сера; O - кислород



На рис. представлен логический элемент на основе молекул ротаксана: 1 - циклический компонент, или «бусина»; 2 - линейный компонент, или «нить». В рабочем положении «бусина» нанизана на «нить». Переключение элемента производится за счет перемещения «бусины» из положения А в положение Б (и обратно).

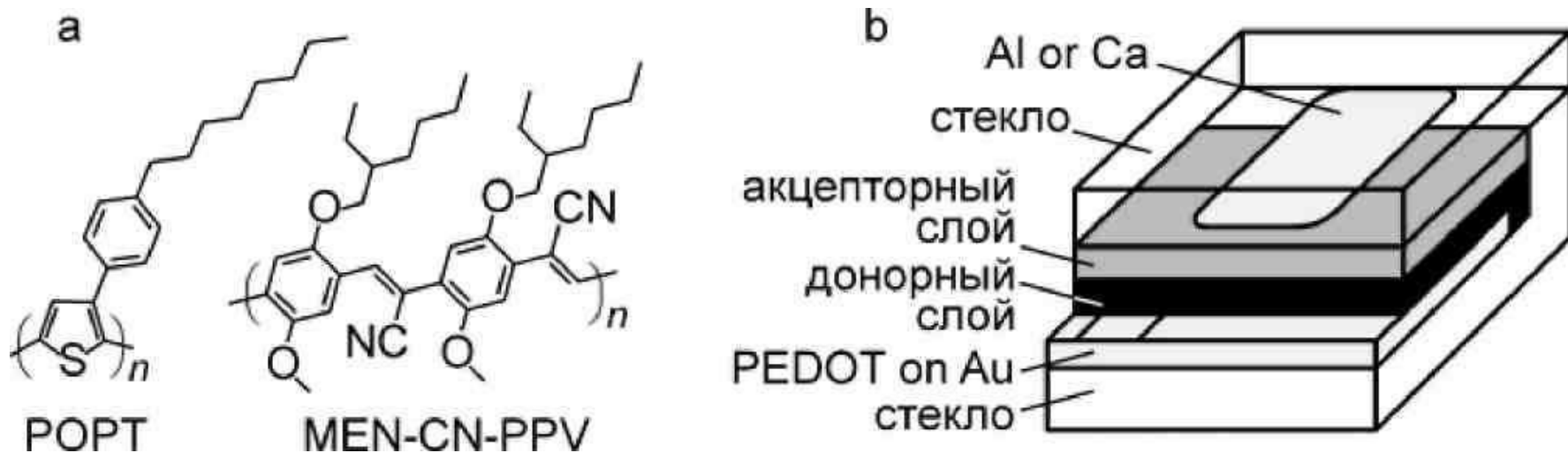


Молекулярный логический элемент на основе молекул ротаксана:  
1 - «бусина»; 2 - «нить»



## Органические фотодиоды.

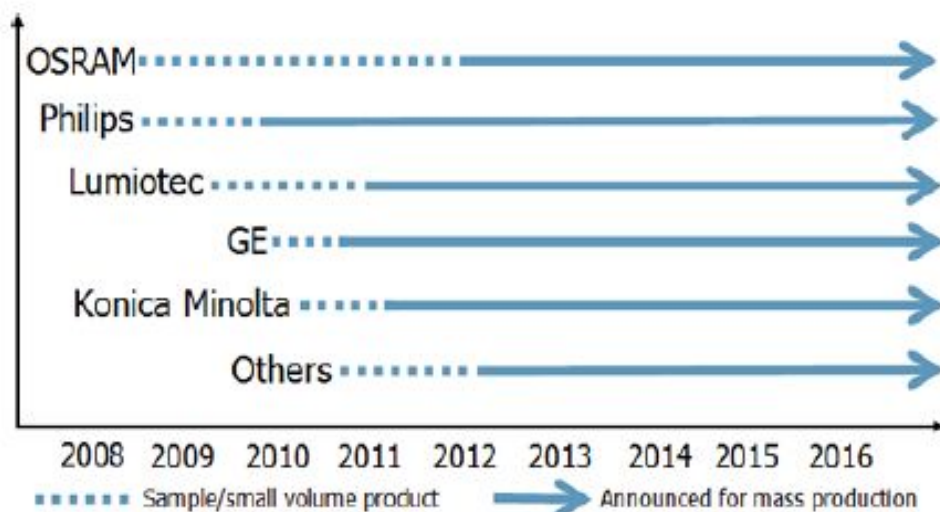
Первоначально в 80-е годы созданные фотодиоды на барьерах Шоттки давали небольшой квантовый выход  $\eta \sim 0.7\%$  (электрон/фотон). В дальнейшем стали изготавливать структуры с полимерными р-п переходами, содержащие р и п органические полупроводники. На рис. а и б показан полимерный многослойный фотодиод, содержащий производную полифенилвинилена в качестве донорного слоя и производную политиофена в качестве акцепторного слоя, в этом приборе в режиме разомкнутой цепи достигается  $\eta \sim 4.8\%$ .



а - производная полифенилвинилена (MEN-CN-PPV) и производная политиофена (POPT). б - многослойный фотодиод

# Рынок органической электроники

Работы в области органической электроники ведут все ведущие мировые фирмы, производящие электронику



Общий бюджет разработок оценивают в десятки млрд. долларов

Рынок материалов для органической электроники растет в быстрыми темпами:

1 млрд. долларов (2010 год) → 35 млрд. долларов (2015 год)  
→ 350 млрд. долларов (2025 год)

# Преимущества органической электроники

- Легкость
- Гибкость
- Энергоэффективность
- Большая площадь
- Прозрачность
- Низкая стоимость производства
  - Отсутствие высоковакуумных процессов
  - Отсутствие литографии
  - Недорогие субстраты (пластик, бумага, одежда...)
  - простота интегрирования в конечные устройства



# Преимущества органической электроники

- Низкая проводимость органических проводников  
⇒ **одежда с подогревом**
- Низкая подвижность носителей зарядов в органических полупроводниках, которая не позволяет производить из них процессоры  
⇒ **дешевые малопроизводительные устройства (например, радиочастотные метки)**
- Короткое время жизни и сильная зависимость от свойств от окружающих условий  
⇒ **высококочувствительные сенсоры**

Органическая электроника открывает возможности новым высокотехнологичным применениям, которые в настоящее время трудно или невозможно реализовать на основе неорганической электроники

# Основные преимущества

1) *Линейный размер активного элемента, по крайней мере, на 3 порядка меньше.*

2) *Расположение молекулярных фрагментов строго детерминировано (как, например, в молекуле ДНК) в отличие от случайного распределения примесей в неорганических материалах.*

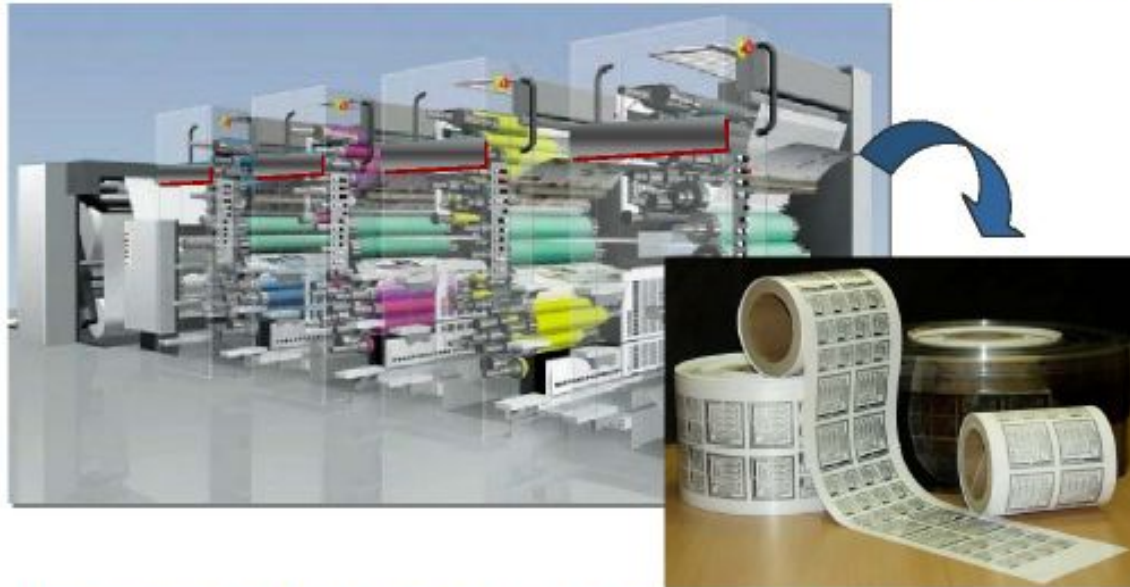
3) *Возможность 3-мерной организации.*

4) *Уменьшение размеров до  $10^{-7}$  см означает увеличение быстродействия . теоретически до  $10^{-7} / 10^8 = 10^{-15}$  с (где  $10^8$  см/с . скорость передачи заряда, т.е. скорость электрона). Заметим, что в ряде случаев более жесткие ограничения связаны с конечностью частоты молекулярных колебаний, ограничивающие время, в течение которого может происходить перестройка молекулы ( $10^{13} . 10^{14}$  с<sup>-1</sup>).*

5) *Наконец, важно отметить возможность многозначной логики и, соответственно, более эффективных способов обработки информации.*

# Преимущества органической электроники

1. Возможность создания сверхтонких и сверхлегких устройств на гибкой основе
2. Совместимость со струйными и печатными технологиями
3. Выход на новые рынки и удешевление технологии производства



*“let’s print electronics like a newspaper”*

## Недостатки:

1. Недостаточно высокие характеристики получаемых устройств
2. Недолговечность в обычных условиях



## Недостатки

Хотя теоретические основы молекулярной электроники уже достаточно хорошо разработаны и созданы прототипы практически всех элементов логических схем, однако на пути реального их использования встают значительные сложности. Главная проблема молекулярной электроники – это интеграция молекул в схему. Молекулярное устройство должно представлять собой сложные разветвленные цепи из атомных группировок. Подходы к созданию базовых элементов схем хорошо разработаны, но проблема их интеграции в порядке, обеспечивающем работу схемы, еще далека от решения. Основным путем решения данной проблемы является процесс самосборки, основанный на молекулярном распознавании взаимно дополняющих структур. В настоящее время разработаны технологии некоторых простых процессов самосборки. Это – формирование упорядоченных самоорганизованных пленок; синтез по методу Мэррифилда, в котором соединяются «выходы» одних молекул с «входами» других; получение трехмерных молекулярных структур типа «решеток», «лестниц» и крестообразных структур (молек. ДНК).



# Основные проблемы современной органической электроники

Повышение эффективности устройств

Повышение стабильности и времени жизни

Снижение себестоимости

## Пути решения:

Поиск новых функциональных материалов

Создание эффективных барьерных материалов

Разработка новых типов устройств и способов их получения