

# Одномолекулярные аналоги электронных компонентов

## Часть 1. Перенос заряда через одну молекулу

Виктор Алексеев

В предыдущих номерах журнала была напечатана первая часть ознакомительного цикла публикаций «Квантовые электронные компоненты», посвящённая квантовым транзисторам. Данная статья знакомит читателей с другим широким классом наноэлектроники – одномолекулярными устройствами (single molecules device – SMD), которые основаны на свойствах органических молекул с двумя внешними электродами проводить туннельный ток.

Разнообразие, универсальность, возможность контроля и манипулирования делают проводящие органические молекулы потенциально важными компонентами наноэлектронных устройств. Сегодня разработка молекулярных полупроводниковых устройств является одним из наиболее перспективных направлений в микроэлектронике.

В то же время существует ряд серьёзных проблем, возникающих на пути к реальным технологическим приложениям.

Прежде всего, эти трудности связаны с необходимостью конструировать, контролировать и манипулировать небольшими молекулярными структурами с высокой степенью надёжности и воспроизводимости.

### 1. Введение

Одномолекулярные устройства (single molecules device – SMD) представляют собой особый тип устройств, которые состоят из одной молекулы, а не из традиционных полупроводниковых материалов. Теоретически эти сверхкомпактные устройства могут работать с беспрецедентной скоростью и эффективностью.

Первые разработки «одномолекулярных полупроводниковых устройств» относятся к началу 1970-х. Отправной

точкой этих исследований был поиск ответов на вопросы, как именно электрон в молекуле переходит с орбиты на орбиту и нельзя ли попытаться управлять этим процессом.

Американские химики из Университета Нью-Йорка Арье Авирам и Марк Ратнер в статье «Молекулярные выпрямители», опубликованной в журнале «Chemical Physics Letters» в 1974 году, впервые предложили концепцию выпрямителя, состоящего из органической молекулы с двумя выводами для подключения внешних устройств. Таким образом, впервые было показано, что органическая молекула в такой конструкции может работать как выпрямительный диод [1].

Кроме того, в этой статье, которая считается базовой в новом направлении «molecular electronics», были рассмотрены также проблемы, связанные с синтезом молекул с заданными электронными свойствами.

Концепция молекулярных устройств, представленная в этой статье, привела к разработке множества различных типов электронных молекулярных соединений и устройств, таких, например, как переключатели, выпрямители и активные сенсоры. В настоящее время

разработка молекулярных полупроводниковых устройств является одним из наиболее перспективных направлений исследований в современной микроэлектронике.

Молекулярная электроника зародилась на стыке физики и химии, объединив физическое понимание переноса заряда с инновационными химическими процессами и технологиями, позволяющими получать молекулы с самыми разнообразными свойствами.

По существу, молекулы в настоящее время являются единственными наименьшими элементами, которые могут быть синтезированы с предварительно заданными физико-химическими параметрами. Кроме того, молекулы являются идеальным вариантом стандарта определённого вещества, гарантированного самой природой. Все молекулы одной и той же формулы имеют абсолютно одинаковые характеристики. По крайней мере, так считает современная наука. С этой точки зрения молекулы могут служить идеальным базовым материалом для создания высокоточных нанополупроводниковых устройств, предназначенных для массового производства (рис. 1).

Производительность одномолекулярного устройства зависит от его способности управлять потоком электронов через молекулу, чего можно достичь, манипулируя химической структурой молекулы.

На электронные свойства молекулы, в том числе на её способность проводить электричество, прежде всего, оказывают влияние функциональные группы, представляющие собой определённые атомы или группы атомов, присоединённые к молекуле и отвечающие за её химические свойства. Поэтому разработка одномолекулярных устройств подразумевает изменение химической структуры молекулы путём добавления или удаления функциональных групп, необходимых для управления её электронными свойствами.

Одной из основных проблем SMD является их стабильность. Молекулы

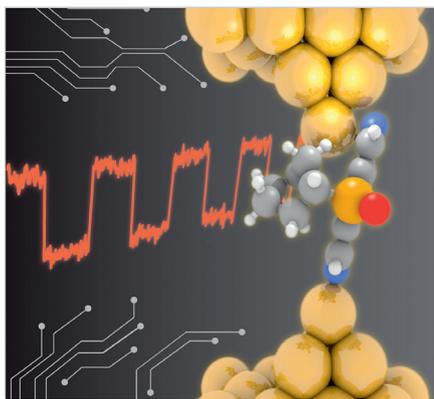


Рис. 1. Молекулы могут служить идеальным базовым материалом для создания высокоточных нанополупроводниковых устройств [2]

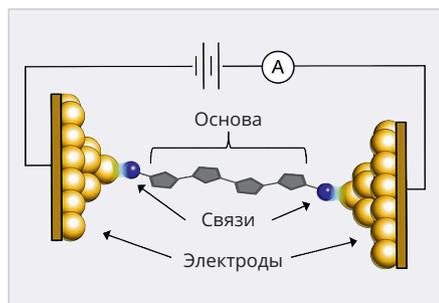


Рис. 2. Структурная схема простейшего электронного устройства на базе органической молекулы с золотыми электродами и выделенными связующими группами [3]

по своей природе динамичны и могут претерпевать изменения, влияющие на их электронные свойства. Существует несколько стратегий, разработанных для решения этой проблемы, такие, например, как использование жёстких каркасов для стабилизации молекул и использование самособирающихся монослоёв для контроля их ориентации.

Ещё одной проблемой SMD является подключение к внешним электродам.

Эти вопросы решаются с помощью использования молекулярных проводов для соединения молекул с электродами, а также использование плазмонных структур, усиливающих взаимодействие между молекулами и электродами.

Интенсивные исследования, проведённые за последние десятилетия, позволили разработать ряд ценных физико-химических методов контроля транспорта зарядов через органические молекулы, благодаря которым впервые был открыт ряд их уникальных свойств.

Среди наиболее значимых достижений молекулярной электроники можно выделить, например, такие как кулоновская и спиновая блокады; запрет транспорта зарядов Франка-Кондона; эффекты Кондо, квантовую интерференцию и декогеренцию электронов; отрицательное дифференциальное сопротивление; эффект молекулярной полупроводниковой проводимости; вибронные эффекты; молекулярный локальный нагрев при прохождении электронов через выводы; молекулярное переключение тока и гистерезис.

Более подробно новые методы разработки одномолекулярных полупроводниковых устройств рассмотрены в следующих разделах статьи.

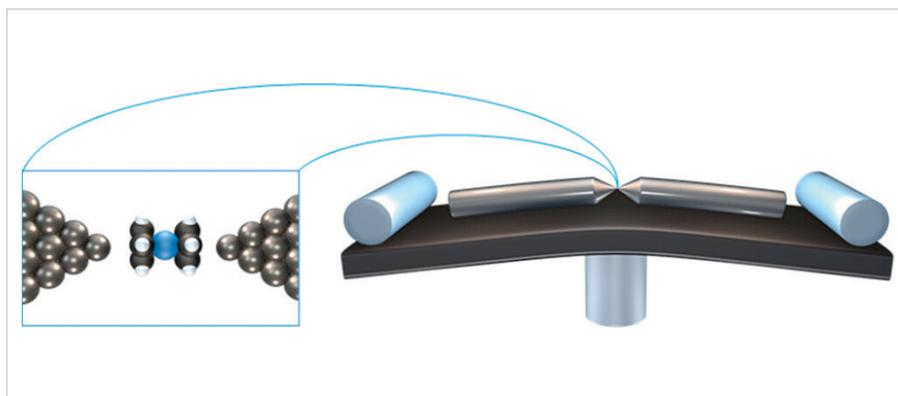


Рис. 3. Схема процесса изготовления разрыва для одномолекулярного устройства с помощью метода MCBJ [4]

## 2. Основные экспериментальные методы исследования одномолекулярных переходов

Структурная схема простейшего электронного устройства на базе органической молекулы показана на рис. 2. В общем случае одномолекулярное полупроводниковое устройство (single molecular device – SMD) состоит из донорной и акцепторной систем, разделённых туннельным мостом (sigma-bonded-methylene). Если к донорной и акцепторной частям молекулы подключить металлические электроды с низкой и высокой работой выхода соответственно (low/high work function), то под действием приложенного к ним внешнего напряжения электроны будут перетекать от электрода с низкой работой выхода к электроноакцепторной химической группе молекулы. При этом в обратном направлении тока не будет. Молекулярная основа SMD синтезируется в соответствии с заранее заданным набором определённых функциональных характеристик. Электроды обычно изготавливаются из какого-либо благородного металла, например, из золота. Соединение молекулярной основы SMD с электродами реализуется с помощью донорно-акцепторных взаимодействий, ковалентных связей или ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Первые попытки создания действующих моделей SMD с использованием приведённой на рис. 2 схемы столкнулись с крайне сложной технологической проблемой внедрения электрических контактов в рабочую молекулу.

Для изготовления лабораторных образцов молекулярных устройств SMD в основном используется несколько базовых вариантов, реализованных

в различных модификациях, включая такие, например, как: механически управляемые разрывные соединения (mechanically controllable break junctions-MCBJ), электромиграционные разрывные соединения (electromigration break junctions – EBJ) или с помощью сканирующих туннельных микроскопов (scanning tunneling microscopes – STM).

На рис. 3 показана схема метода, получившего название «Mechanically controllable break junctions – MCBJ» (контролируемый механический разрыв).

Этот метод, впервые предложенный в 1992 году, в дальнейшем использовался многими авторами.

Например, в работе [5] для образования каркаса молекулярного соединения использовалась проволока Ag (99,997%, 0,1 мм, Alfa Aesar) с насечкой посередине, которая закреплялась поверх гибкой подложки, изготовленной из фосфористой бронзы (phosphorous bronze) толщиной 1 мм, покрытой каптоновой фольгой – Kapton 0.10 mm). Эта конструкция помещалась в вакуумную камеру, охлаждаемую жидким гелием до 4,2K. С помощью высокоточной установки трёхточечного изгиба, работающей под управлением компьютера, подложка вместе с проволокой деформируется, и в месте надреза образуется мостик толщиной несколько нанометров. При дальнейшем увеличении изгиба мостик разрывается. Эти заострённые кусочки проволоки диаметром атомарного масштаба используются в качестве электродов устройства. На следующем этапе в точке разрыва синтезировалась рабочая молекула ферроцена (99,5%, Альфа Aesar). К электродам прикладывалось постоянное напряжение, и измерялся ток через молекулу. С помощью регули-

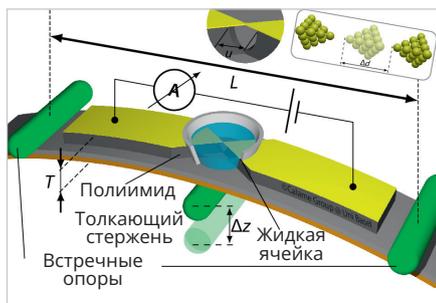


Рис. 4. Схема комбинированного метода контролируемого механического разрыва литографического металлического шаблона – LF MCBJ [6]

ровки расстояния между электродами можно добиться наибольшего тока через молекулу. Полученная в условиях глубокого вакуума конструкция практически не содержала посторонних примесей.

Наряду с методом MCBJ широкое распространение получил модифицированный метод контролируемого механического разрыва, в котором вместо проволоки с надрезом в качестве основы выводных контактов была применена полоска металла, нанесённая литографическим способом на фосфорно-бронзовую подложку. Данный вариант изготовления контактов одноэлектронного транзистора с использованием электронно-лучевой литографии получил название LF MCBJ (Lithographically Fabricated MCBJ).

Металлический проводник электрически изолировался от гибкой подложки с помощью тонкого полиимидного слоя. Схема метода MCBJ – LF MCBJ показана на рис. 4.

Одним из преимуществ метода LF MCBJ является то, что на одной заготовке может быть нанесено множество рисунков отдельных SMD. Так, например, в работе [7] на пластине с размерами  $50 \times 50 \times 0,3$  мм было размещено десять устройств с четырьмя разрывными переходами в каждом. Предварительно очищенные и отполированные с помощью ультразвуковой обработки в ацетоне и изопропанолу (IPA), пластины из фосфористой бронзы были покрыты полиимидной плёнкой толщиной 3 мкм. Затем на них был нанесён двойной слой резиста из сополимера метилметакрилата толщиной 320 нм и полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 110 нм. Оба слоя полимеризовались в течение 15 мин при  $175^\circ\text{C}$ .

Металлические проводники (1 нм Cr и 80 нм Au) осаждались на подложке с помощью электронно-лучевого испа-

рителя при базовом давлении 10 мбар. После процесса отслаивания в горячем ацетоне и этапа промывки в изопропиловом спирте на готовую плату наносился слой защитного лака (ПММА 350 k) толщиной 500 нм. На последнем технологическом шаге процесса изготовления каркаса SMD пластина разрезалась лазерным лучом на отдельные детали.

Разрыв проводника реализовывался методом механического изгиба на специальном оборудовании. При этом сечение моста уменьшается примерно на два порядка по сравнению с проводочным вариантом MCBJ-метода.

Ещё одно преимущество использования метода «Lithographically Fabricated MCBJ» заключается в том, что благодаря небольшим коэффициентам смещения электрические выводы SMT становятся малочувствительными к внешним смещениям.

Метод электромиграционных разрывных соединений (electromigration break junctions – EBJ) основан на известном эффекте диффузии атомов, возникающем в проводниках под действием больших плотностей токов («electron wind»). Например, при токах порядка десятков килоампер на квадратный сантиметр серебряный проводник разогревается до  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , и в нём образуются каверны размера несколько микрон [8].

Этот эффект можно использовать для создания разрывов в проводнике, настолько малых, что его можно заполнить только одной органической молекулой. В работе [9] описан способ создания металлических электродов одномолекулярных устройств SMD с помощью технологии electromigration break junctions – EBJ.

Из нанесённой на кремниевую подложку тонкой золотой плёнки с помощью сфокусированного ионного луча вырезалась тонкая полоска шириной несколько микрон, на которой был тонкий мостик. К концам проводника прикладывалось напряжение, вызывающее ток большой плотности и разогрев провода. При этом атомы золота мигрировали в самую узкую область нанопроволоки, в которой наблюдалась максимальная плотность тока. Под действием «electron wind» нанопроволока становится тоньше в самом узком месте. Дальнейшее увеличение тока вызывало её разрыв и образование двух стабильных металлических электродов, разделённых зазором в

1–2 нм. После завершения процесса формирования электродов в образовавшемся зазоре с помощью технологии «самособирания из раствора» (self-assemble from solution) была синтезирована рабочая молекула устройства SMD [10].

Характерной особенностью данного метода является жёсткое крепление электродов к подложке. С одной стороны, такая геометрия позволяет достаточно точно контролировать процесс с помощью, например, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием прозрачных мембран. Кроме того, жёсткая конструкция допускает циклические режимы работы [11].

Однако электроды, образованные с помощью технологии электромиграции, имеют постоянный нерегулируемый зазор. Поэтому сложно заранее определить наиболее оптимальные режимы синтеза таким образом, чтобы в результате в зазоре оказалась только одна «чистая рабочая молекула» без посторонних примесей металла [11].

Оригинальный способ изготовления заготовок электродов с нанометровым зазором для одноэлектронных устройств предложила объединённая группа разработчиков из Технического университета Делфт (TU Delft) и Шведского технологического института (Royal Institute of Technology) [12]. Процесс изготовления схематически показан на рис. 5. Сначала на кремниевую пластину напыляется тонкий слой нитрида титана (TiN). После этого на титановую плёнку особым способом наносятся отрезки золотой проволоки, которые создают на поверхности TiN-зоны остаточной деформации. На заключительном этапе с помощью процесса, называемого «release etching», плёнка нитрида титана удаляется. При этом напряжение в нитриде титана снимается с образованием разрывов золотой проволоки шириной в одну молекулу. Основное преимущество этой методики авторы видят в том, что её можно в принципе использовать для изготовления мелкосерийных партий одномолекулярных устройств.

В этих разработках одномолекулярных транзисторов широко используются методы, основанные на сканирующей зондовой микроскопии, такие, например, как сканирующая туннельная микроскопия (scanning tunneling

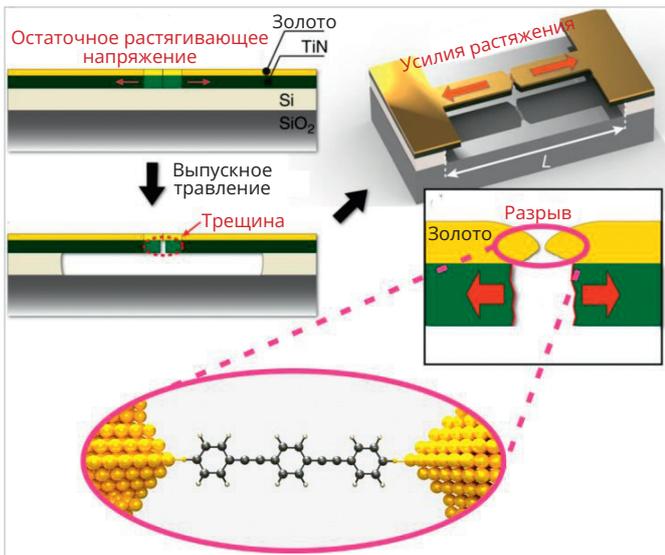


Рис. 5. Схема технологии изготовления металлических электродов для одномолекулярных устройств с помощью технологии [12]

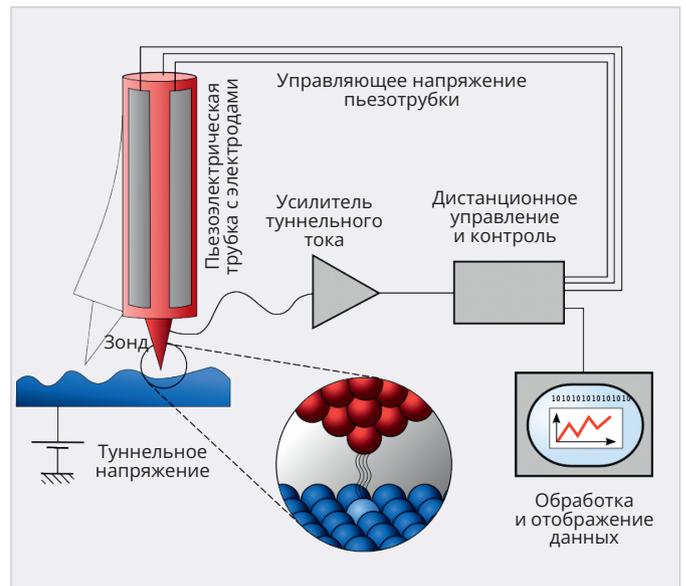


Рис. 6. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа [13]

microscopy – STM) и атомно-силовая микроскопия (atomic force microscopy – AFM).

Упрощённая структурная схема сканирующего туннельного микроскопа показана на рис. 6 [13].

Принцип работы STM основан на туннельном эффекте, возникающем в воздушном диэлектрическом зазоре между ультратонким наконечником металлического зонда и металлическим образцом, к которым приложена разность потенциалов.

Величина этой разности потенциалов много меньше по сравнению с той, которая необходима для возникновения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя проводниками.

В процессе сканирования игла зонда движется вдоль поверхности исследуемого образца. При этом туннельный ток меняется в зависимости от топографии поверхности. На основании измерений туннельного тока вычисляется рельеф поверхности образца. Для различных приложений используются напряжения от нескольких десятков милливольт до нескольких вольт, обеспечивающие туннельный ток в диапазоне от нескольких наноампер до десятых долей пикоампера. Разрешение в плоскости образца зависит от радиуса кривизны кончика острия и его атомарной структуры. Например, один из выступающих атомов может находиться на кончике острия. В этом случае туннельный ток течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим на кончике зонда атомом.

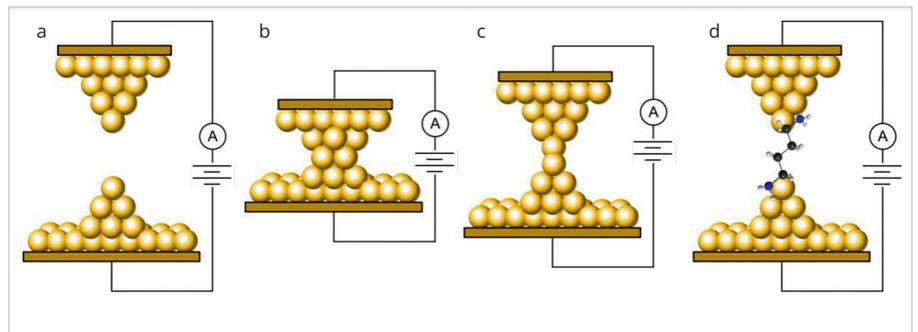


Рис. 7. Принцип действия метода STM-BJ. В качестве золотых электродов используется игла и подложка сканирующего туннельного микроскопа [15]

Современные установки STM позволяют фиксировать как небольшие молекулы, так и одиночные атомы.

Охлаждение рабочей камеры STM до криогенных температур порядка единиц милликельвинов позволяет проводить сканирующую туннельную спектроскопию на атомарно чистой поверхности в режиме сверхпроводимости [14].

Одним из приложений STM, получивших широкое применение в молекулярной электронике, является так называемый метод разрыва проводящего моста с использованием сканирующего туннельного микроскопа (Scanning tunneling microscope-based break-junction – STM-BJ).

Метод STM-BJ считается наиболее оптимальным при исследованиях одиночных соединений металл – молекула – металл. Принцип действия метода STM-BJ показан на рис. 7 [15]. В этом методе непрерывно регистрируется проводимость молекулы по мере разрыва металлического точеч-

ного контакта, находящегося в растворе, содержащем целевые молекулы. В настоящее время существует множество модификаций STM-BJ.

В схеме, представленной на рис. 7, в качестве золотых электродов используются игла и подложка сканирующего туннельного микроскопа (STM). Наконечник (Au) сканирующего туннельного микроскопа, схема которого приведена на рис. 6, многократно перемещается вверх (рис. 7а) и вниз (рис. 7б), контактируя с золотой подложкой на расстояниях меньше нанометра, при которых начинает наблюдаться туннельная проводимость. Каждый такой контакт изменял как форму самого острия, так и подложку в точке касания. При подъёме иглы наконечника вытягивала застрявшие на её конце атомы золота.

Таким образом, на подложке образовывался выступ в форме гантели из атомов золота (рис. 7с). Эта «гантелька» становилась всё тоньше с каждым актом обратного хода иглы STM.

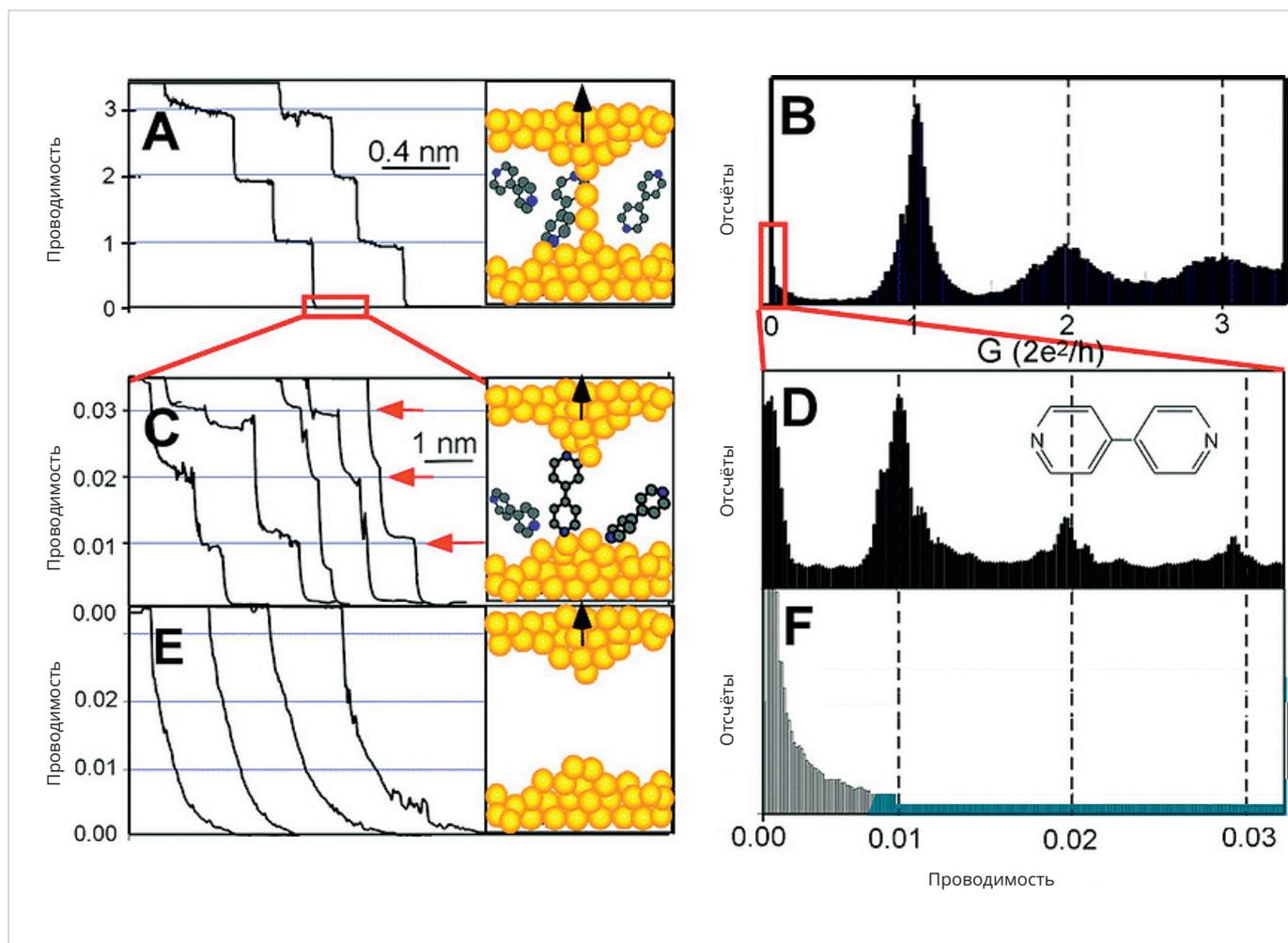


Рис. 8. Структурная схема эксперимента СТМ-ВЛ, проведённого в университете «Arizona State University» в 2003 году [16]: А – проводимость через тонкий мостик золотой подложки уменьшается кратно квантам проводимости  $G_0$  с увеличением расстояния между остриём СТМ и подложкой; В – статистика событий, показанных на рис. 7а, явно указывает на пики, кратные  $G_0$ ; С – золотая перемычка разрушилась, а место атомов золота заняли молекулы раствора 4.4-бипиридина; D – статистические пики, соответствующие проводящим туннелям из одной, двух и трёх молекул 4.4-бипиридина; E – золотая перемычка разорвана, но контакты находятся на открытом воздухе, и между ними нет целевых органических молекул

На каком-то из этапов перемычка разрушалась, и образовавшийся зазор перекрывался целевой молекулой из раствора (рис. 7d). Подобные циклы повторялись многократно, и полученные результаты измерений объединялись в виде гистограмм проводимости.

Результаты, полученные в одном из первых известных экспериментов подобного типа, проведённого в университете «Arizona State University», были опубликованы двадцать лет назад в журнале SCIENCE v 301, 2003 [16].

В этом эксперименте, структура которого проиллюстрирована на рис. 8, подложка находилась в растворе, содержащем молекулы 4.4-бипиридина. При каждом описанном выше цикле измерялась проводимость зазора между подложкой и наконечником.

Здесь уместно отметить, что электрические контакты, расстояние меж-

ду которыми сравнимо с длиной волны электрона (единицы нанометров), получили название «квантовые точечные контакты (quantum point contact – QPC)». Проводимость между QPC измеряется в единицах «Conductance quantum», обозначаемых символом  $G_0$ . Численно эта величина определяется через постоянную Планка ( $h$ ) и заряд электрона ( $e$ ), как:  $G_0 = 2e^2/h$ .

На рис. 8А показана проводимость для случая, когда ток идёт через тонкий мостик в золотой подложке, который фактически представляет собой нанопроволоку толщиной в единицы атомов (рис. 7b). Здесь туннельный ток обусловлен только атомами золота (жёлтые шарики), что подтверждается видом зависимости проводимости от расстояния между «квантовыми точечными контактами (QPC). Эта ступенчатая кривая пол-

ностью соответствует теоретической «лестнице» с квантованными порциями  $G_0$ .

Рисунок 8В иллюстрирует статистику событий, показанных на рис. 8А. Эти гистограммы проводимости, построенные на результатах тысяч измерений, показывают на чётко выраженные пики, кратные «квантам проводимости»:  $1G_0$ ,  $2G_0$  и  $3G_0$ .

На рис. 8С показан случай, когда в результате тысяч колебаний наконечника СТМ золотой мостик разрушился, а место атомов золота заняли молекулы исследуемых растворов органики – 4.4-бипиридин (рис. 7d). Поскольку 4.4-бипиридин – это гетероциклическая молекула, которая имеет два атома азота на обоих концах, то сама молекула может прочно связываться с золотыми электродами с образованием молекулярного соединения.

Средняя ширина ступеней на рис. 8С, обусловленных молекулами 4,4-бипиридина, находилась в диапазоне 0,2–0,9 нм. Эти значения в три-четыре раза больше, чем ступени для атомов золота (рис. 7а).

Рисунок 8D указывает на статистические пики, соответствующие проводящим туннелям из одной, двух и трёх молекул 4,4-бипиридина. На этом рисунке видны ярко выраженные пики вблизи  $0,01G_0$ ,  $0,02G_0$  и  $0,03G_0$ , которые на два порядка ниже тех, которые возникли при квантовании проводимостей, соответствующих атомам золота (рис. 8А).

Рисунок 8Е отражает случай, когда золотая перемычка разорвана, но контакты находятся на открытом воздухе, и между ними нет целевых органических молекул (рис. 7а).

Эти первые эксперименты были взяты за основу метода STM-BJ, который в значительной мере стимулировал дальнейшие разработки одномолекулярных устройств, связанных в основном с теоретическими вопросами, объясняющими механизмы прохождения зарядов через различные молекулы, а также с технологическими проблемами производства SMT. В начале 2000-х годов большинство исследований было направлено на изучение проводимости малых сопряжённых или насыщенных молекулярных мостиков из таких органических соединений, как, например, бензол-1,4-дитиолат, 4,4-бипиридин или другие алкандитиолы [17].

Кроме проводимости одиночных молекул в этот период большое внимание уделялось технологиям соединения металлических проводников с органическими молекулами, необходимым для связи SMT с другими квантовыми электронными устройствами. Так, например, в статье [18] было показано, что  $\pi$ -стэкированная область перехода ( $\pi$ -stacked junctions) может быть получена для олигофениленэтиниленилмонотиолов (oligophenyleneethynylenes – OPE) с двумя тиоловыми контактами (thiol contacts). Кроме того, в этом исследовании была подтверждена возможность существования контактов металл – молекула – металл с участием OPE, в которых второй контакт должен образовываться за счёт взаимодействия  $\pi$ -электронов концевой фенильного кольца с поверхностью металла.

Достаточно подробные обзоры работ этих годов можно найти, например, в статье [19].

Хороший обзор работ по STM, выполненных до 2015 года, опубликован в докторской диссертации, защищённой в Колумбийском университете [20].

Эта работа посвящена изучению переноса заряда через одномолекулярное соединение, возникающее в методе STM.

В частности, в работе приведены результаты измерений зависимости проводимости различных молекул от таких ключевых параметров, как, например: температура, давление, свойства растворителя, напряжение между электродами. Из ключевых результатов можно отметить открытие новых механизмов молекулярной ректификации, при которых ток течёт преимущественно в одном направлении.

Другая проблема устройств SMD связана со структурой самой рабочей молекулы. Эксперименты с молекулярными производными тиафена (thiophene derivatives), имеющими различные пространственные формы молекулы, обусловленные изменениями ориентации её частей вокруг простых связей (conformations), показали, что, в зависимости от ориентации групп-заместителей, присоединённых к основной цепи, изменялась и проводимость между контактами. Эти изменения объяснялись тем, что на проводимость сильно влияет выравнивание энергетических уровней между молекулой и электродами, которое определяется особенностями конкретных структур, обусловленных конформацией [21].

В настоящее время STM является одним из самых распространённых исследовательских методов физики твёрдого тела и молекулярной физики. Новые методики с использованием STM разрабатываются во многих лабораториях мира, в том числе и в российском научном центре СПбГУ.

В то время как STM позволяет работать только с проводниками, атомно-силовая микроскопия (atomic force microscopy AFM) даёт возможность определять микрорельефы на атомарном уровне поверхностей изоляторов.

В основе работы атомно-силового микроскопа (АСМ) используется эффект взаимодействия чувствительного зонда, представляющего миниатюрную балку с тонким остриём на конце (кантилевера), с поверхностью исследуемого образца. В зависимости от назначения и конструкции в атомно-силовом микроскопе (АСМ) с помощью чувствительного зонда измеряются силы Ван-дер-Ваальса, электро-

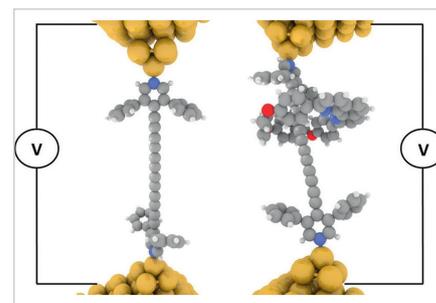


Рис. 9. Схема исследования проводимости олигоиновой молекулярной проволоки с использованием метода STM-BJ. Слева – «гексаиновая гантель». Справа – гексаин-ротаксановый комплекс [23]

статические и магнитные силы, капиллярные силы. Подробное описание работы АСМ можно найти в [22].

Методы AFM и STM позволяют контролировать процесс внедрения рабочих молекул в зазор между электродами устройств SMD намного эффективнее, чем другие доступные методы. Наряду с оценками параметров самой рабочей молекулы эти методы позволяют исследовать характеристики разрыва проводников при изготовлении электродов.

Следует обратить внимание на то, что в последние годы разработчики переключились на изучение молекул со сложной химической разветвлённой структурой, включая бимолекулярные и мультимолекулярные сборки, такие, например, как: карбоновые кислоты, фуллерены, порфирины,  $\alpha$ -циклодекстрин, кукурбит, а также лиганды и тектоны, необходимые для построения органических и координационных супрамолекулярных ансамблей [23, 24].

Особое внимание привлекают направления, связанные с изучением процессов самосборки и самоорганизации в промежутках между квантовыми контактами в растворах, жидких кристаллах и гелях.

С этой точки зрения интерес представляют результаты одной из работ, в которой описываются результаты исследований проводимости надмолекулярной сборки ротаксан-гексаин (rotaxane-hexaune supramolecular assembly), инкорпорированной в форме олигоиновой конструкции (oligoynes constaction). Схема этого эксперимента приведена на рис. 9 [25].

Олигоины можно рассматривать, как некий прототип системы молекуляр-

ных мостиков, состоящих из чередующихся связей типа «CuC» и множества сопряжённых углерод-углеродных «C–C» связей в одномерных молекулярных цепях. Олигоины могут рассматриваться как некие молекулярные проводники, способные передавать заряд на большие расстояния с использованием эффекта когерентного туннелирования.

Для стабилизации состояния «олигоинового провода» в этой работе используется ротаксан-гексаин и экранирующие концевые группы.

Такая надмолекулярная сборка образовывалась в процессе подбора различных параметров STM-VI. Концевые стопоры на основе 3.5-дифенилпиридина выполняли роль хемосорбционных контактов, соединяющих молекулярную проволоку с внешними золотыми электродами.

Использование ротаксинирования (rotaxinating) нестабильного архетипического изолирующего гексина позволило получить «host-guest» комплекс, в котором 3.5-дифенилпиридин, размещённый по обеим сторонам гексаиновой (hexaune) молекулярной проволоки, служит якорем для электродов из золота. Результаты многочисленных измерений показали, что «гексаин-ротаксановый комплекс» не оказывает существенного влияния на профиль проводимости молекулы гексина.

Предложенный метод синтеза молекулярных сборок на основе ротаксана позволяет изолировать олигоиновую молекулярную проволоку от электрических воздействий соседних молекул.

Дальнейшие разработки одномолекулярных устройств и молекулярных проводников были связаны с такими, например, направлениями, как зависимость проводимости от длины молекулярного проводника.

Классической в этом плане считается работа [26], в которой авторы проанализировали данные многочисленных измерений проводимости одиночных алкановых молекул (alkane backbone). В результате был сделан вывод о том, что опубликованные результаты по молекулярной проводимости алканов можно разделить на три группы с различными значениями сопротивления в зависимости от площади устройства молекулярного соединения и характера контактов.

Аналогичные выводы были получены для других классов молекул, например, Si (силаны) и Ge (германы) [27].

В частности, полученные результаты свидетельствуют о том, что проводимость обычно уменьшается экспоненциально в зависимости от длины молекулярной цепи. В то же время вклад сопротивления якорей, с помощью которых молекула крепится к выводным контактам, носит линейный характер.

### 3. Перенос заряда через молекулярные туннельные переходы

Перенос электронов в различных средах, представляющий собой фундаментальный физико-химический процесс, лежащий в основе всех окислительно-восстановительных реакций, изучается экспериментально и теоретически в течение многих десятков лет. Теоретические исследования таких процессов направлены на то, чтобы понять, как их скорость зависит от свойств донора и акцептора, от растворителя и от электронной связи между участвующими состояниями. Процессы, которые преобладают в электронных переходах в молекулярных системах, значительно отличаются от электронного транспорта в металлах и полупроводниках. Электрохимические реакции, в которых участвуют как молекулярные, так и твердотельные донорно-акцепторные системы, представляют собой ещё один класс явлений переноса электронов.

В молекулярных мостках между металлическими проводниками происходит перенос электрона между квазисвободными электронными состояниями, с одной стороны, и связанными молекулярными электронными состояниями, с другой.

Основная проблема, связанная с попытками объяснения проводимости молекулярных проводников, заключается в отсутствии однозначной стройной теоретической базы.

Современная физика имеет два основных раздела – физика микромира (квантовая механика), описывающая объекты атомарного уровня, и физика макромира, знакомая нам из школьного курса.

Объекты квантовой механики имеют размеры, сравнимые с размерами одного атома или с длиной одной химической связи, то есть с боровским радиусом. Основу классической квантовой механики составляют несколько постулатов,

в числе которых: принципы неопределённости, суперпозиции, а также когерентность и запутанность. Эти вопросы мы рассматривали в журнале «Современная электроника» № 7 за 2022 г. [28].

С точки зрения молекулярной электроники нас больше всего интересует волновая когерентность, которая определяется как согласованность волновых свойств электронов во времени. Волновые колебания когерентны, если разность их фаз постоянна во времени и при сложении колебаний получается колебание той же частоты. Характерным проявлением когерентности являются классические опыты по интерференции света и электронов.

Под макроскопическими понимают масштабы явлений и объектов, при которых перестаёт действовать квантовая когерентность и становится невозможной интерференция волновых функций электронов. Такие эффекты происходят из-за неупругих столкновений электронов, например, при их рассеянии на фотонах. В этом случае сбивается фаза электронной волновой функции.

Именно поэтому нельзя описать ни с помощью простых законов классической физики макромира, ни с помощью сложной математики классической квантовой механики микромира, например, проводимость последовательного соединения двух кусочков квантовой проволоки или механизм прохождения тока через молекулу.

Для описания явлений в пограничных областях между микро- и макромирами в начале 1980-х появилась гибридная физика, получившая название «мезоскопическая физика» (mesoscopics).

Одна из задач мезоскопической физики заключается в учёте квантовых поправок в уравнениях классической электродинамики и электротехники [29].

Для учёта интерференции волновой функции электронов учитываются такие эффекты, как слабая локализация, универсальные флуктуации проводимости, эффект Ааронова–Бома и другие.

С другой стороны, мезоскопическая физика учитывает свойства, обусловленные также и макроскопической составляющей системы.

Например, в случае описания явлений в сверхпроводниках принимается во внимание макроскопическая когерентность. В гибридных макроскопи-

ческих системах, включающих в себя вкрапления микрочастиц, рассматриваются также эффекты сильной и слабой локализации, туннелирования и прыжковой проводимости.

Более подробную информацию о мезоскопических системах можно найти на сайте [30].

Для моделирования проводимости отдельных молекул в тех или иных вариациях используются стандартные мезоскопические транспортные технологии. В подобного рода моделях прохождение заряда через молекулу рассматривается как квантовый перенос через мезоскопическое устройство, при котором преобладающим является квантовая когерентность.

Даже одиночные молекулярные соединения, используемые в SMD, состоят обычно из нескольких сотен атомов.

Несмотря на то что их расположение внутри молекулы хорошо известно, точные модельные расчёты с учётом всех орбиталей и параметров представляют настолько сложную задачу, что на современном уровне они просто невозможны из-за отсутствия соответствующих компьютеров и алгоритмов. Поэтому применяются упрощённые *ab-initio* модели, в

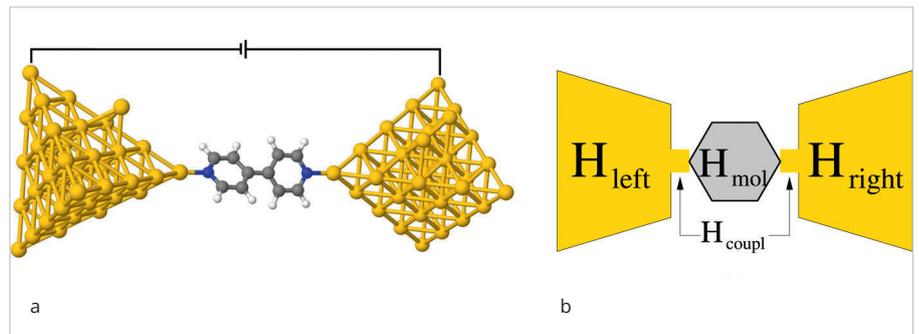


Рис. 10. а. Реальная структурная схема молекулярного мостика между металлическими проводниками и крепящими органическими якорями. б. Упрощённая схема модели молекулярного мостика между металлическими проводниками

которых сложные молекулярные структуры заменены на объединённые функциональные блоки (рис. 10) [31].

Примерами таких отдельных блоков являются фотоэмиссия через молекулярные оверслои, обратный процесс передачи электронов низкой энергии в металлы через адсорбированные молекулярные слои и перенос электронов между металлическими или полупроводниковыми контактами через молекулярные прокладки.

Как правило, донорные и акцепторные участки заменяются виртуальными блоками, которые характеризуются

континуумами задействованных электронных состояний.

Кроме того, молекулярный мостик может быть заменён молекулярным слоем. Каждый блок соответствует определённому уровню, связанному с конкретными молекулярными орбиталями. Каждый уровень описывается своим собственным гамильтонианом, а их векторная сумма определяет гамильтониан всей системы (рис. 10b).

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{res} + \hat{H}_{coupl}$$

Таким образом, в «стандартной упрощённой модели переноса электрона»

## Инфракрасные паяльные станции для корпусов BGA

- Общая мощность до 12200 Вт
- Хранение до 50000 групп термопрофилей
- Оптическая система позиционирования
- Автоматическая установка и снятие чипа
- Гарантия до 3 лет

С 2013 ГОДА НА РЫНКЕ  
ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО И ОПТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

# СУПЕРАИС

От производителей:

ACHI  
WISDOMSHOW  
Dinghua  
Seamark



supereyes.ru 8 800 550-13-57 sales@supereyes.ru



Реклама

молекулярный туннель заменён на мостик, который соединяет донорные и акцепторные частицы, представленные потенциальными поверхностями, связанными с соответствующими молекулярными и ядерными структурами.

Один из дополнительных адаптационных способов заключается в том, что рассматриваются разнонаправленные потоки электронов. В одном случае блок включает электроны с положительной энергией относительно нулевой кинетической энергии в вакууме. Этот тип связан с нормальными процессами рассеяния. В другом случае, как, например, при передаче между двумя проводниками через молекулярный слой, будут задействованы электроны с отрицательной энергией [32].

В основном для транспортных вычислений используются три базовых упрощённых метода. Наиболее распространённым является «Формализм неравновесной функции Грина» (non-equilibrium Green's function formalism – NEGF) [33].

Формализм Ландауэра-Буттикера (Landauer-Buttiker formalism) является расширением метода NEGF для случаев, когда эффекты взаимодействия могут рассматривать на среднем уровне в нелинейных режимах,

Этот метод применяется для построения квазистационарных моделей в тех ситуациях, когда упрощения вводятся в оценке того, насколько они удобны в использовании по сравнению с конкурирующими методами [34].

Для построения линеаризованных моделей используется формула Кубо (Kubo-formula). Эта методика отличается тем, что оперирует только с опережающими и запаздывающими функциями Грина. Поэтому в качестве входных данных можно использовать существующую информацию об электронной структуре в основном состоянии [35].

В одной из последних работ на эту тему представлено программное обеспечение VOTCA-ХТР с открытым исходным кодом, предназначенное для расчёта электронной структуры молекул в возбуждённом состоянии с использованием теории функций Грина. Данное ПО обеспечивает точное описание квазичастичных и связанных электронно-дырочных возбуждённых состояний различного типа.

Модель на основе гауссовых орбиталей включает методы разрешения идентичности и различные подходы к

интегрированию частоты собственной энергии. Для этого применён метод разгрузки матричных операций с использованием графических процессоров в гибридной схеме OpenMP/Cuda. Отличительной особенностью VOTCA-ХТР является возможность связать расчёт электронных возбуждений с классической поляризуемой средой на атомистическом уровне в схеме связанной квантовой и молекулярной механики (QM/MM). Предложенная программная платформа позволяет обрабатывать системы, содержащие до 2500 базисных функций, на обычных рабочих станциях с общей памятью [36].

Независимо от того, какой из перечисленных подходов используется, необходима дополнительная информация об электронной структуре устройства. В действительности молекулярные соединения представляют собой одну из самых сложных проблем в теории электронных структур.

Методика расчёта потенциалов ионизации (IP) и электронной энергии (EA) молекул приведены в работе [37].

Сами по себе сложнейшие вычисления IP (EAs) содержат погрешности, которые затем вызывают ошибки в положении транспортных резонансов, связанных с самым высоким занятым (HOMO) и самым низким незанятым (LUMO) молекулярными уровнями. В целом оценки IP для малых молекул, основанные на различных методиках (KS, DFT и др.), могут отклоняться от оценок более высокого уровня более чем на 1 эВ [38].

Наиболее интересные молекулярные соединения связаны со слабыми подсистемами, такими, например, как «молекулярные квантовые точки», для которых ошибки в рассчитанных уровнях остаются большими, даже если ошибка в общей работе выхода может быть относительно небольшой.

Представляет интерес электронно-индуцированный перенос протона (Electron-induced proton transfer – EIPT), который описывает движение протона в сочетании с присоединением к молекуле низкоэнергетического электрона. Этот процесс можно наблюдать во многих различных системах, например, в кислотно-основных химических реакциях.

Присоединение электрона стимулирует эти реакции благодаря образованию переходного дипольно-связанного анионного состояния или нестабильного валентно-связанного анионного

состояния. Процесс EIPT, например, рассматривается в качестве одной из причин повреждения ДНК при лучевой терапии рака. Приведённые примеры демонстрируют случаи EIPT между двумя молекулами. Аналогичный, по своей сути, процесс может иметь место и внутри одной молекулы.

В статье [39] описаны результаты экспериментов с молекулами 10-гидроксибензохинолина (10-hydroxybenzo[h]-quinoline) и 8-гидроксихинолина (8-hydroxyquinolin). Экспериментальные результаты, полученные с помощью анионной фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии, подтверждают расчётами, проведёнными методами теории функционала плотности (DFT).

В данной работе было показано, что молекулы гидроксibenзохинолина и гидроксхинолина могут переносить внутри себя протоны, индуцированные электронами. Этот процесс был назван авторами внутримолекулярным – iEIPT.

На основании проведённых экспериментальных исследований и модельных расчётов авторы полагают, что для возникновения внутримолекулярного процесса iEIPT необходимо, чтобы молекула удовлетворяла следующим трём критериям:

- молекула должна иметь одну функциональную группу в качестве донора протона (например, -ОН или -СООН) и одну функциональную группу в качестве рецептора протона (нуклеофилы), например, одинокая пара;
- эти функциональные группы должны находиться в непосредственной близости и иметь предсуществующую водородную связь;
- сама молекула должна иметь возможность электронного размещения одного лишнего электрона на подобие разрыхляющей  $\pi^*$ -орбитали.

В качестве хорошо известного примера iEIPT можно привести анион ацетоксусной кислоты, чей нейтральный аналог соответствует трём вышеуказанным критериям.

Детальное рассмотрение даже основных теоретических проблем молекулярной электроники выходит за рамки данной статьи. Подробно вопросы моделирования квантового транспорта в молекулярных соединениях, а также методы описания электронной структуры и динамики молекул в неравновесных средах рассмотрены в обзоре [40].

Краткий обзор приведённых выше результатов экспериментов по исследованию проводимости органических

молекул, а также перечень базовых аспектов моделирования этих процессов позволяют оценить ту огромную работу, которую проделали учёные всего мира для понимания закономерностей электронных и механических взаимодействий на границах раздела металл-молекула. Использование этой теоретической базы и созданных на их основе технологий позволили разработать и изготовить лабораторные образцы целого ряда одноэлектронных молекулярных компонентов. Эти устройства будут рассмотрены в следующей части статьи.

### Литература

- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0009261474850311>.
- URL: [bit.ly/45rxPjr](http://bit.ly/45rxPjr).
- URL: [https://www.venkataramangroup.org/uploads/4/9/0/3/49031895/capozzi\\_columbia\\_0054d\\_12995.pdf](https://www.venkataramangroup.org/uploads/4/9/0/3/49031895/capozzi_columbia_0054d_12995.pdf).
- URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10176572/>.
- URL: [https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.nanolett.3c00043/suppl\\_file/nl3c00043\\_si\\_001.pdf](https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.nanolett.3c00043/suppl_file/nl3c00043_si_001.pdf).
- URL: <https://calame.unibas.ch/research/mcbj/>.
- URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/10/6/065008/pdf>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022369766900163>.
- URL: <https://mceuengroup.lassp.cornell.edu/sites/mceuen/files/publications/EMPaper.pdf>.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41061-017-0149-0>.
- URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/cs/c4cs00143e>.
- URL: <https://phys.org/news/2018-08-problem-mass-molecular-junctions.html>.
- URL: [bit.ly/42AQEyR](http://bit.ly/42AQEyR).
- URL: <https://www.nature.com/articles/s42005-023-01201-4>.
- URL: [http://schroeder.scs.illinois.edu/?attachment\\_id=1300](http://schroeder.scs.illinois.edu/?attachment_id=1300).
- URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1087481>.
- URL: [bit.ly/3IEVoes](http://bit.ly/3IEVoes).
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja103327f>.
- URL: <https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.92.035001>.
- URL: [https://www.venkataramangroup.org/uploads/4/9/0/3/49031895/capozzi\\_columbia\\_0054d\\_12995.pdf](https://www.venkataramangroup.org/uploads/4/9/0/3/49031895/capozzi_columbia_0054d_12995.pdf).
- URL: [bit.ly/3IF5sVc](http://bit.ly/3IF5sVc).
- URL: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4282300>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja103327f>.
- URL: [bit.ly/3OCTAXs](http://bit.ly/3OCTAXs).
- URL: [bit.ly/3IK5hb9](http://bit.ly/3IK5hb9).
- URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/20/01/013001>.
- URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29875407/>.
- URL: [bit.ly/3oo6LBb](http://bit.ly/3oo6LBb).
- URL: <http://lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:01273:article>.
- URL: [bit.ly/3BPt4md](http://bit.ly/3BPt4md).
- URL: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/148/3/030901/195974/Perspective-Theory-of-quantum-transport-in>.
- URL: <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0102/0102300.pdf>.
- URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18643440/>.
- URL: [bit.ly/43qDnc5](http://bit.ly/43qDnc5).
- URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Kubo\\_formula](https://en.wikipedia.org/wiki/Kubo_formula).
- URL: [bit.ly/3qekNFK](http://bit.ly/3qekNFK).
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.8b12213>.
- URL: [bit.ly/43nhf2l](http://bit.ly/43nhf2l).
- URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-09154-5#Fig4>.
- URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29352777/>.



# Ip67

## ПЫЛЕВЛАГОЗАЩИТА

### РЕЗЬБА / ПАЙКА





- Быстрый и простой монтаж
- Прямой или угловой кабельный ввод
- Эргономичная конструкция для безопасного использования
- Предустановленный контакт заземления
- Защитная крышка

# WA22

# SERIES

**3+PE / 6+PE** 




АО «Компонента» — официальный дистрибутор Weipu в России


8 495 150 2 150


www.komponenta.ru


info@komponenta.ru

На правах рекламы