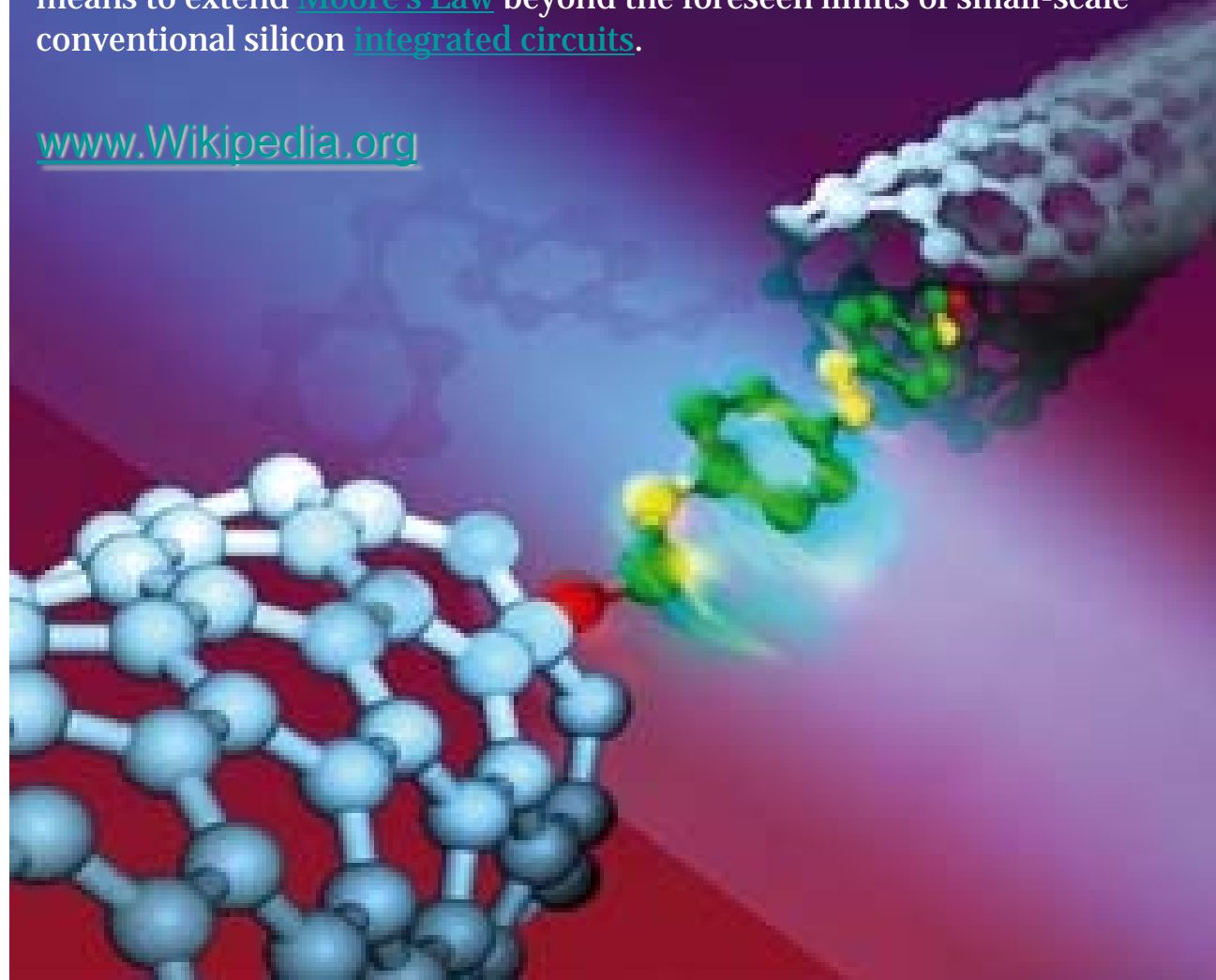


Molecular electronics (sometimes called ***moletronics***) is an interdisciplinary theme that spans physics, chemistry, and materials science. The unifying feature of this area is the use of molecular building blocks for the fabrication of electronic components, both passive (e.g. resistive wires) and active (e.g. transistors). The concept of molecular electronics has aroused much excitement both in science fiction and among scientists due to the prospect of size reduction in electronics offered by molecular-level control of properties. Molecular electronics provides means to extend [Moore's Law](#) beyond the foreseen limits of small-scale conventional silicon [integrated circuits](#).

www.Wikipedia.org



Введение в молекулярную электронику: что это такое, разные определения, возникновение, история развития направления, современный статус, перспективы.

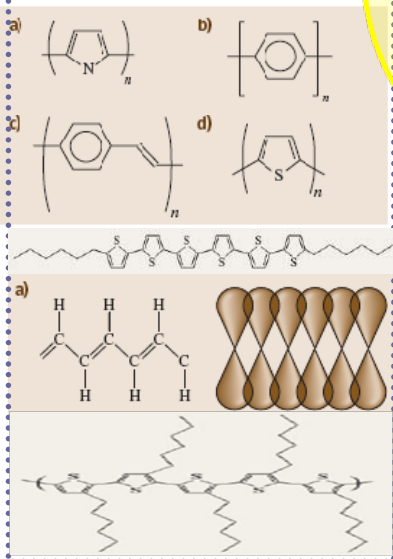
Междисциплинарный характер исследований. Краткий обзор основных классов соединений используемых в молекулярной электронике: полимеры, низкомолекулярные соединения, биоматериалы. Супрамолекулярная и внутримолекулярная архитектура органических соединений, отличия от традиционных неорганических материалов для электроники. Фталоцианины. Возможности тонкого органического синтеза.

Органическая электроника

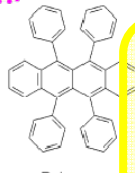
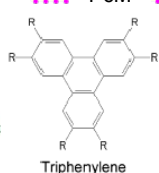
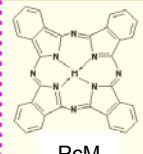
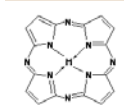
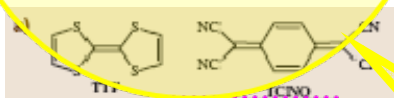
Материалы
(organic materials for electronics)

Полимеры
(ВМС)

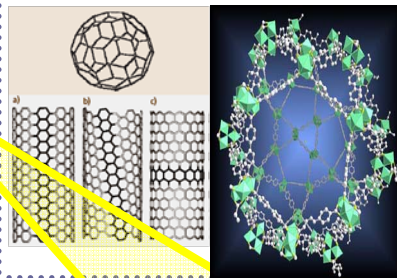
/plastic electronics/



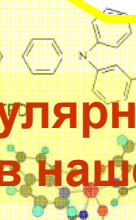
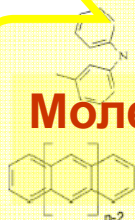
Низко-молекулярные соединения (комплексы)



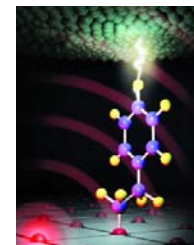
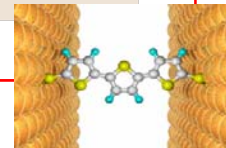
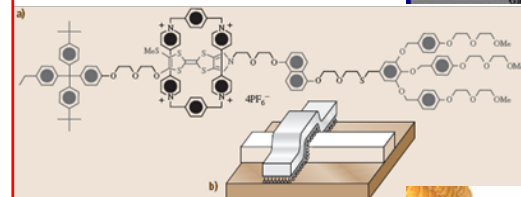
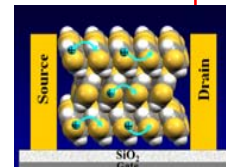
Другое:
фуллерены,
нанотрубки,
гибриды (NCs)



Молекулярная электроника
в нашем случае



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



Биоматериалы (ДНК, хлорофилл...)

...organic electronics has emerged as a vibrant field of research and development, spanning chemistry, physics, materials science, engineering, and technology.

(Chem. Rev. 2007)

The prospects of using organic materials in electronics and optoelectronics applications have attracted scientists and technologists since the 1970s. This field has become known as **molecular electronics**.

(Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer. 2007)

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)

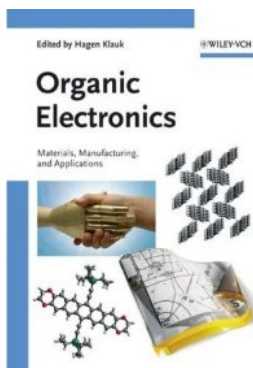
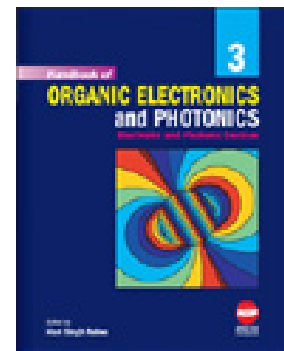
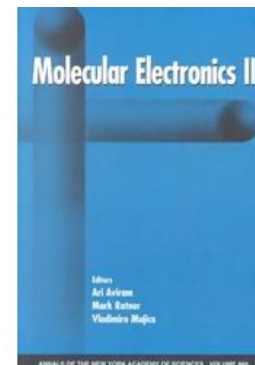
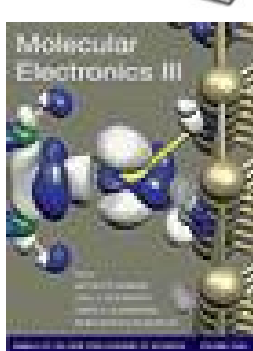
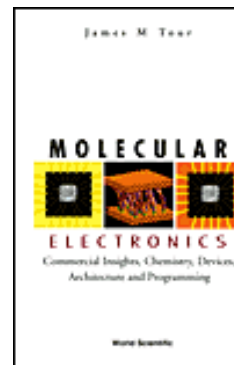
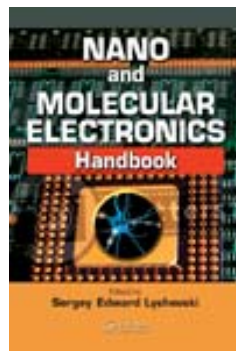
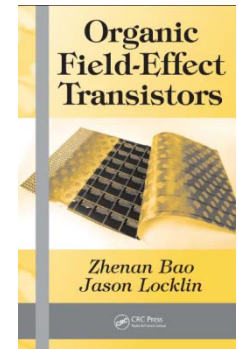
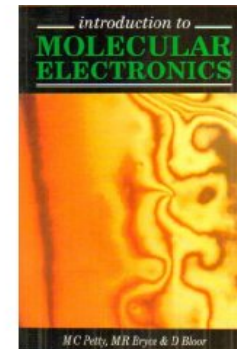
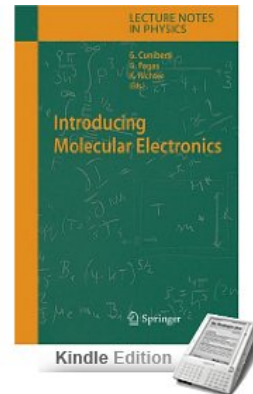
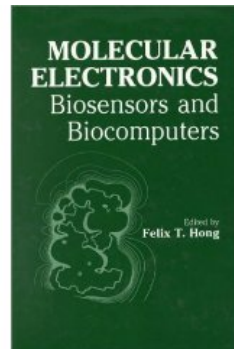
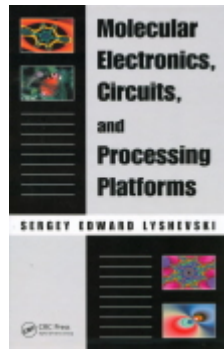
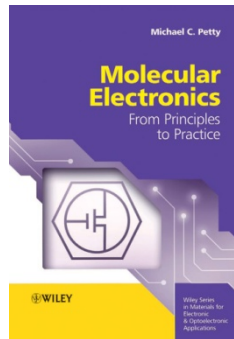
Теоретические работы (<5%)
Эксперименты, технология

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...

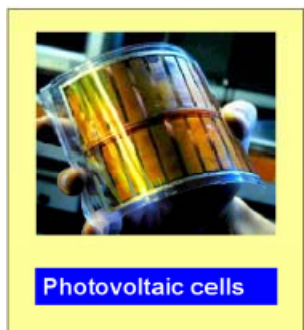
Примеры книг на английском языке (2005-2008)



На русском – курс лекций
Агринской (pdf), 2003 год
+
Ж. Симон, Ж. Андре:
«Молекулярные полупроводники»
(перевод из: Springer 1985 г.)

Устройства молекулярной электроники

Органические фото-
вольтаические ячейки
(OPVC)



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

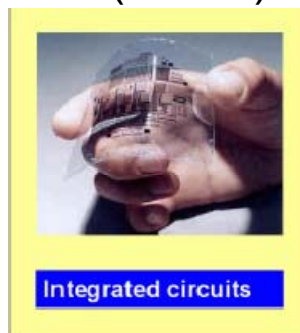
Органические
светоизлучающие
диоды
(OLED)



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

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

Органические
полевые
транзисторы
(OFET)



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

Разработка прототипов устройств, оптимизация параметров

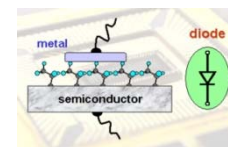
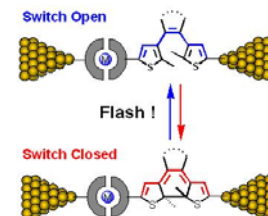
Сенсоры
(CGS)



W. Goepel 1980s
Sadaoka 1980s
Pauly 1980s

Известны с 80-х. Есть данные о применении для мониторинга, в составе AN...

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



Ведутся лабораторные исследования

История

Статус

коммерческие образцы в 2007 г. (Konarka, IMEC)

Некоторые факты (тенденции)

...2000 – Elsevier открывает новый журнал ORGANIC ELECTRONICS (Impact Factor 2007 = 3.9 > APL (3.6) > JAP (2.2)).

...2002 – Philips серийно внедрил первый OLED-дисплей в Philipsave 8894, известную как James Bond shaver.

...<http://www.nanomarkets.net/> projects that OLED lighting sales could reach \$5.9 billion by 2015. (Osram, GE, UDC, Siemens and Philips)

...Первые прототипы OLED TVs появились в 2000, а в 2007 Sony выпустила рабочую версию 11-inch OLED TV за \$2,500. В сентябре 2008 Sony, Toshiba и Samsung заявили рост рынка OLED TVs на 167% до 2015 г.

...2002 – Cintelliq начал публиковать «Organic Semiconductor Industry Journal»

...в мае 2007 Sony продемонстрировала экспериментальный 2.5 inch OLED управляемый OTFT (вертикальная конструкция).

...2007 – Konarka запускает линейку гибких фотовольтаических ячеек (P3HT:PCBM??), а в 2008 – выкупает мощности завода Polaroid Corp. (Massachusetts) для производства OPVC-материала Power Plastic®. Ожидаемый объём – 10 млн. кв. м. материала в год.

...В журнале Applied Physics Letters (APL) – из **20** most downloaded articles в сентябре 2008, **9** – про органическую электронику.

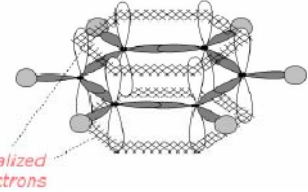
Два уровня структуры молекулярных материалов:

/в отличие от ковалентных полупроводников/

Атом → Молекула → Твёрдое тело

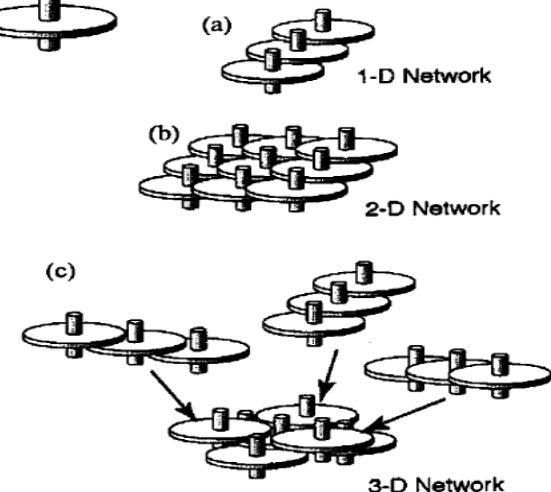
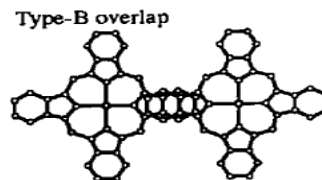
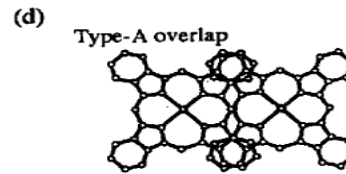
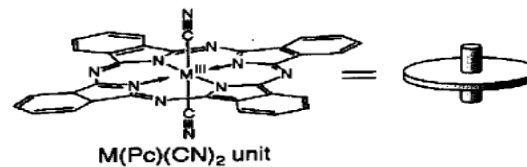
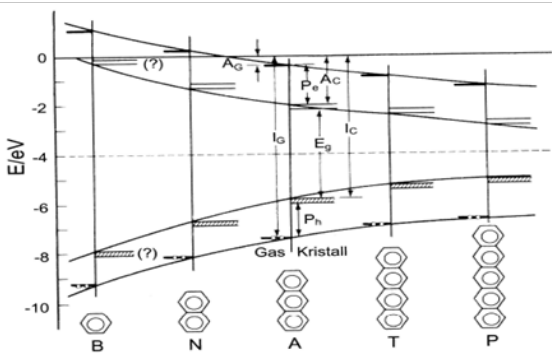
1. Молекулярная структура →

- * атомы жестко закреплены в молекулярном каркасе (например, нет понятия «атомы примеси»)
- * электронная плотность локализована на молекуле (МО-ЛКАО), электроны/дырки не «размазаны» по кристаллу
- * оптические свойства определяются внутримолекулярными переходами на электронах (видимая область) или колебательных (ИК-область) энергетических уровнях, а в парах – ещё и вращательными...



2. Межмолекулярная упаковка →

- * молекулы упорядоченно расположены друг относительно друга образуя ближний или дальний порядок (в случае молекулярного кристалла) и связаны слабыми (ван-дер-Ваальсовыми) связями.
- * электрические (темновые) свойства определяются как строением молекулы, так и межмолекулярным взаимодействием: плотностью упаковки, перекрытием МО, наличием гетероатомов...



Например, бензол и антрацен кристаллизуются в одинаковой кристаллической группе с похожими параметрами решетки, однако электронные параметры, такие как ширина запрещенной зоны E_g оказываются различными. E_g зависит существенным образом от числа π -электронов (пропорционального числу бензольных фрагментов: 1 — в бензоле, 3 — в антрацене). $E_g = a + b^*k^n$, где a, b, k — постоянные, n — число π -электронов.

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 !!

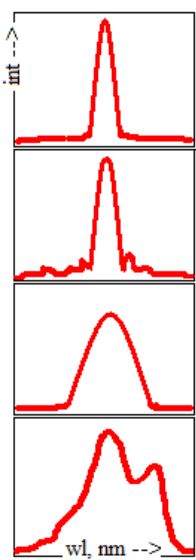
Максимальное упрощение:

молекулярное твёрдое тело = конденсированный молекулярный газ

На самом деле:

межмолекулярное взаимодействие может заметно искажать свойства индивидуальных молекул (например, оптические) при образовании твёрдой фазы, особенно в Д-А кристаллах и приводит

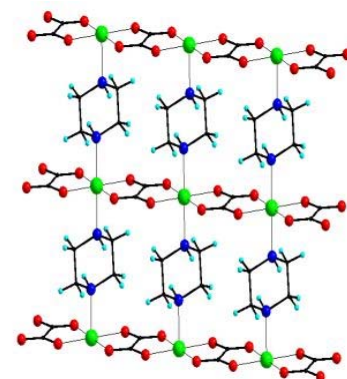
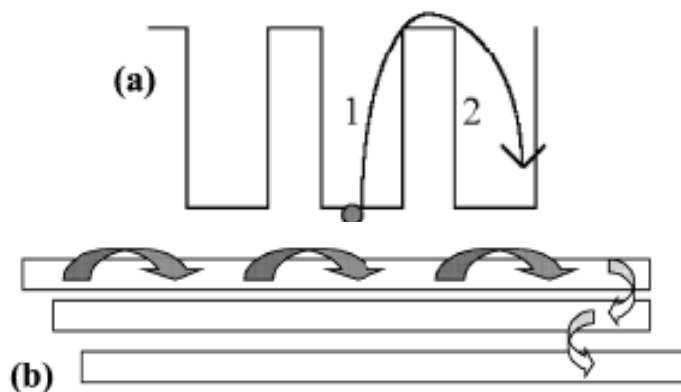
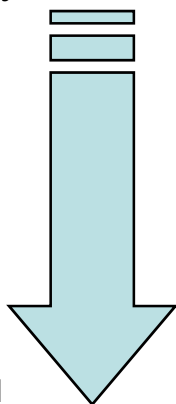
определяет к появлению различных фазовых свойств, например проводимости



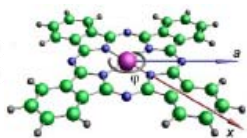
Искажение оптических свойств индивидуальных молекул:

- в парах
- в растворах
- в твёрдой фазе

аморфная
кристаллическая



Фталоцианины:



Макрогетероциклические комплексы,
синтетические структурные аналоги порфиринов

Мономерные

Простые

p-тип

неплоские

планарные

Известно более 70
металлокомплексов

Комплексы с нарушением
4-х-дентантности
(супер-, суб-, и пр.)

Периферийно-замещённые

n-тип

Содержащие экстралиганд(ы)

Двух-, трёхпалубные

Полимерные

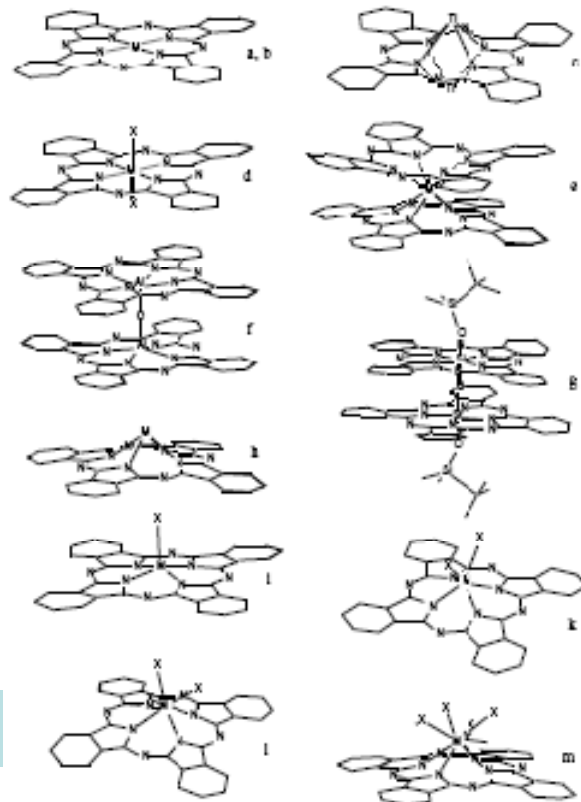
мостиковые
(стопочные)

1D-проводники

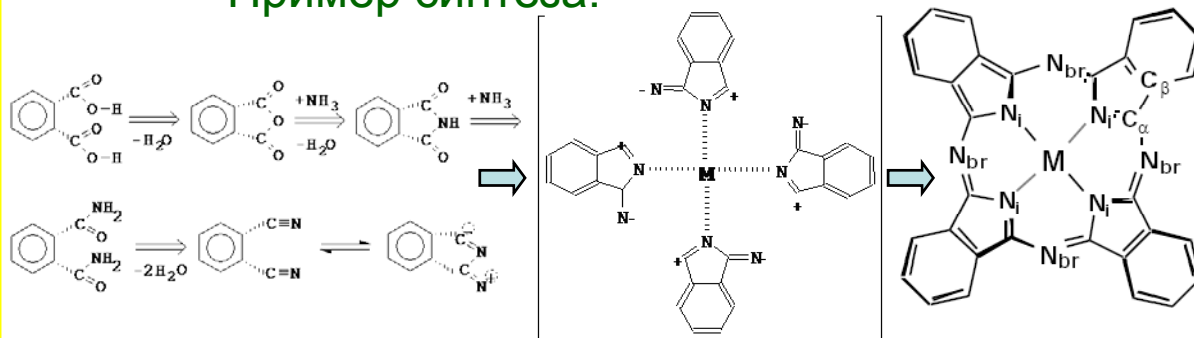
Сшитые (планарные)

изоляторы

Промежуточные (порфириноиды...)



Пример синтеза:



Фазовые состояния (простые):

газ/пар +
расплав/раствор -
кристалл +
аморфное вещество +
тонкая плёнка +
(в т.ч. эпитаксиальная) +

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

Внутри (интра-) молекулярная

Супра (над-) молекулярная

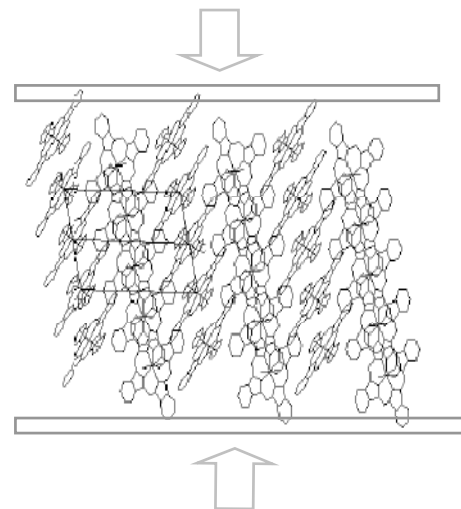
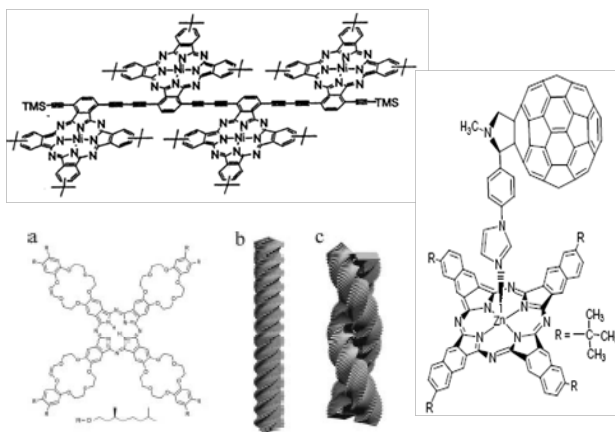
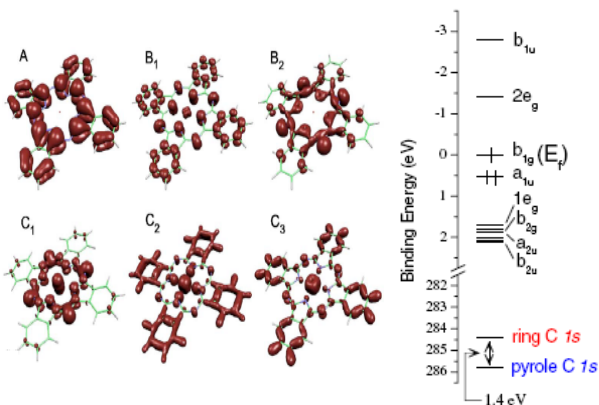
Объемная (фазовая)

Ключевые слова, свойства:

атомные расстояния, симметрия молекулы, σ -, π -связи, делокализация электронов (контуры сопряжения), дипольный, магнитный момент, d- π , n- π 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.



Продолжение темы:

- Виды межмолекулярного взаимодействия, сравнение с ковалентной связью. Силы Ван-дер-Ваальса. Молекулярные кристаллы.
 - Оптические свойства молекул, кристаллов.
- Электрические свойства, проводимость. Экспериментальные подвижности и концентрации носителей заряда. Используемые упрощённые модели.
 - Примесные эффекты, доноры и акцепторы, допирование.

- Взаимодействие со светом: структура молекулярных орбиталей, экситоны Френкеля, фотовольтаический эффект.
- Органические фотовольтаические ячейки (OPVC). Базовые материалы. Принцип работы. Основные оценочные параметры, их экспериментальное определение. схемы прототипов, пути повышения эффективности преобразования.

- Тонкие молекулярные плёнки на примере пентацена, фуллерена, фталоцианинов: методы получения (жидкостные, вакуумные). Структура плёнок.
- Эксперимент: схема, виды измерительных ячеек. Лабораторные технологии изготовления и тестирования.
- Подложки для электрофизических измерений, способы подготовки поверхностей.
- особенности проведения измерений и экспериментов с прототипами устройств на основе органических материалов.