

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ — ПУТЬ К МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ?

Кандидат физико-математических наук
Ю. М. ЛЬВОВ,
доктор физико-математических наук
Л. А. ФЕИГИН

Без электронной техники немыслима жизнь современного человека: электроника — это микрокалькуляторы и ЭВМ, проигрыватели и магнитофоны, наручные часы и электронные игрушки. Но чтобы создать все эти действующие устройства, нужно иметь набор «кирпичиков» — элементов электроники, и чем мельче будут эти «кирпичики», тем более «умную» электронную схему можно собрать в корпусе микрокалькулятора или часов. Так, например, если первые ЭВМ занимали большие залы, заставленные шкафами с электронными схемами, то теперь за счет миниатюризации элементов такая же по мощности ЭВМ имеет размер всего с тумбочку.

На рисунке 1 приводится в виде графика размер электронного элемента в зависимости от года производства. График охватывает 1930—2000 годы. Сначала основным элементом были электронные лампы (размер 1—5 см); создание транзисторов позволило в 10 раз уменьшить размер «кирпичика» электроники; следующий шаг — появление микросхем (интегральных и больших интегральных схем), когда на одном кристалле создаются уже целые устройства, — позволил еще в 10—100 раз уменьшить размер элемента, доведя его до 1 мкм. Такие микросхемы — основной «строительный материал» современной электроники. Дальше лежат пока не достигнутые размеры в десятки нанометров, т. е. $\sim 10^{-8}$ м. Такой элемент микроэлектроники оказался бы размером с большую органическую молекулу. Если считать, что темпы миниатюри-

зации электронных элементов останутся прежними, то к 2000 году можно ожидать создания молекулярной электроники. И очень может быть, что сегодняшние читатели «Кванта» в своей будущей работе будут составлять схемы электронных машин уже из молекул, каждая из которых будет выполнять какую-либо логическую или арифметическую операцию. Другим важнейшим плюсом молекулярной электроники (помимо миниатюрности) является возможность использования в элементах размером в несколько нанометров физических явлений, имеющих квантово-механическую природу.

Буквально в последние годы в физике твердого тела возникла и бурно развивается новая область — мезоскопика, которая изучает вопросы о протекании тока в сверхмалых электротехнических элементах. Сейчас становится понятным, что, по-видимому, есть теоретические пределы дальнейшей миниатюризации. Дело в том, что при очень малых размерах элемента каждый «проводок» имеет свою индивидуальную вольтамперную характеристику (подобно тому



Рис. 1.

как каждый человек имеет свои характерные отпечатки пальцев), и она может существенно отличаться от линейной (соответствующей закону Ома). В будущих разработках элементов молекулярной электроники учет подобных эффектов может оказаться существенным.

Но как же собирать схемы из таких маленьких «кирпичиков»? Уже сегодня разработаны технологические методы, позволяющие «собирать» устройства размером в десятки и сотни нанометров. Это, например, метод молекулярной эпитаксии*), когда молекулы слой за слоем укладываются в тонкие пленки. Мы же хотим рассказать о другом методе, который в последние годы привлек внимание исследователей. Это так называемый ленгмюровский метод, позволяющий получать тонкие пленки органических молекул, содержащие точно 1, 2, 3, ..., 25 и т. д. молекулярных слоев в образце.

История этих пленок началась в XVIII веке с опытов американского ученого Б. Франклина. Франклин вылил малое количество оливкового масла на поверхность пруда, покрытую мелкой рябью, и вскоре рябь стихла, поверхность стала гладкой. Из этого Франклин заключил, что ничтожное количество масла сумело покрыть всю поверхность. Опыт был описан в 1790 году в журнале «Философские записки», издававшемся Лондонским королевским обществом (Академия наук Англии). Через сто лет английский физик У. Рэлей выдвинул предположение, что в таких экспериментах на поверхности воды образуется пленка толщиной всего в один слой молекул. Зная исходный объем масла, можно, поделив его на площадь пленки, вычислить ее толщину (а следовательно, размер молекулы масла). Она оказалась чрезвычайно малой — всего около 10 нм. В дальнейшем в лабораториях были поставлены опыты,

*) Эпитаксия (от греческих слов *επι* — на, над, *σверх*, после и *ταξις* — расположение) — ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого (подложки) (Советский энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1980).

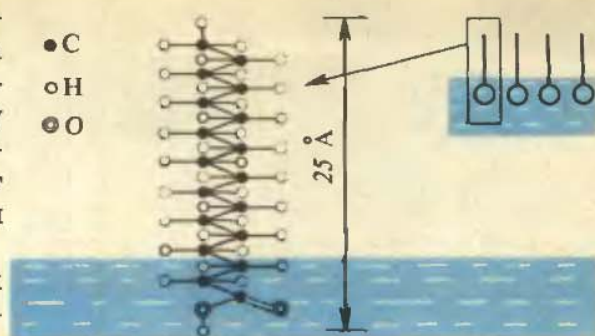


Рис. 2.

позволившие более точно оценить размеры молекул масла.

Подобный опыт можно провести дома в ванне. Для этого следует капнуть в заполненную ванну масла (предпочтительно оливкового, так как оно растекается по поверхности воды лучше, чем подсолнечное). Через несколько минут пленка распространится на всю ванну. Отметим, что довольно трудно определить границу масла (чтобы лучше видеть ее, можно посветить на поверхность фонариком). Кроме того, пленка будет неравномерной по толщине, она будет содержать как бы окошки, где слой масла очень тонкий, и более толстые перегородки. Но, тем не менее, оценить толщину пленки мы сможем. Однако в нашем опыте есть один серьезнейший минус — мы не знаем, сколько молекул по толщине образуют пленку, и не можем добиться однородности пленки по толщине.

На строгий физический уровень такие опыты поставил американский

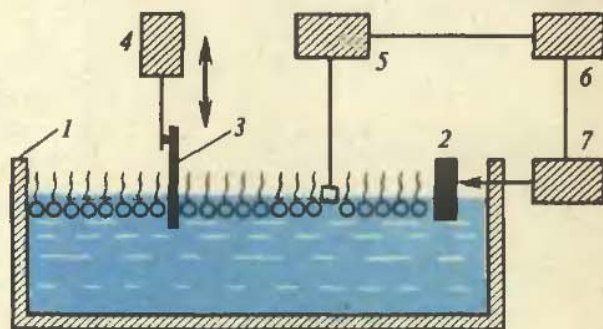


Рис. 3. Ленгмюровская установка: 1 — ванна с водой, 2 — подвижный барьер, 3 — подложка, 4 — мотор, управляющий опусканием подложки, 5 — устройство, измеряющее поверхностное натяжение, 6 — электронная схема, вырабатывающая сигнал для работы мотора 7,двигающего барьер.

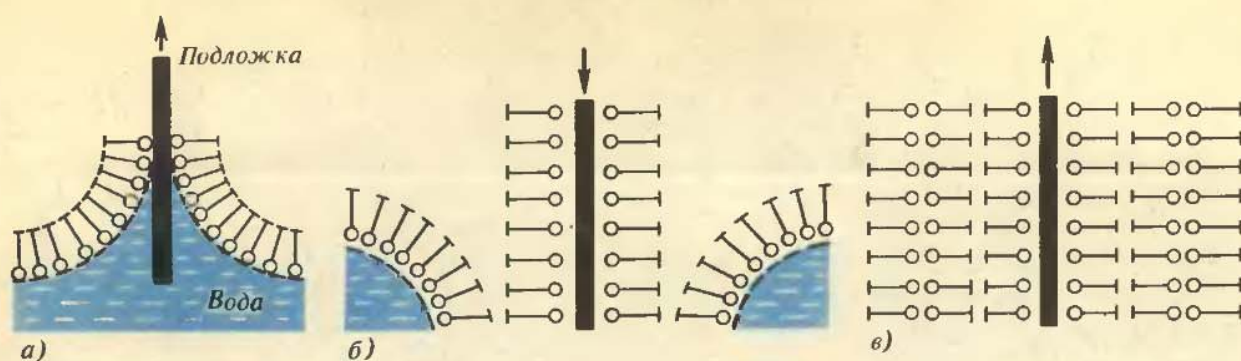


Рис. 4.

физик И. Ленгмюр, получивший за данные работы в 1932 году Нобелевскую премию. Примерно так же, как в свое время Ленгмюр, и сейчас получают молекулярные пленки (их и называют ленгмюровскими). Поэтому опишем этот способ подробнее.

Сначала разберемся, как располагаются молекулы на поверхности воды. Пленки по ленгмюровской методике можно получить из так называемых амфифильных органических молекул, т. е. молекул, содержащих гидрофильную («любящую» воду) и гидрофобную («не любящую» воду) части. Именно такими являются молекулы жирных кислот (масел). На рисунке 2 изображено расположение молекулы стеариновой кислоты на поверхности воды. Гидрофильная «голова» молекулы погружена в воду, а гидрофобный «хвост» расположен на воздухе и не дает молекуле уйти в воду.

Чтобы получить на поверхности воды монослой таких молекул, поступают следующим образом. Масло растворяют в летучем органическом растворителе, например в ацетоне, так, чтобы относительная концентрация молекул масла была малой (около 0,01 %). На поверхность воды в специальной установке, называемой ленгмюровской ванной (рис. 3), помещают каплю такого раствора. Капля быстро «разбегается» по поверхности воды, ацетон испаряется, и на поверхности воды остаются разбросанными одиночные амфифильные молекулы масла.

Эти молекулы надо собрать в однородный масляный слой. Для этого по поверхности воды в ленгмюровской

ванне передвигают барьер (см. рис. 3), с помощью которого сгоняют все молекулы к одному краю ванны и поджимают их так, что на поверхности воды образуется пленка, молекулы в которой расположены в один слой (мономолекулярная пленка). Теперь эту пленку надо перенести на специально обработанную подложку (кремниевую или стеклянную пластинку). Делают это так. Подложку, находящуюся в ванне (см. рис. 3), начинают очень медленно, со скоростью ~ 1 см/ч, поднимать. Подложка хорошо смачивается водой, и гидрофильные «головы» молекул, не желая расставаться с водой, «тянутся» за ней (рис. 4, а) и в конечном итоге оказываются «прилипшими» к подложке. Так на подложке вырастает точно один слой молекул, ориентированных определенным образом — «голова» на подложке, «хвост» наружу. Начнем опускать подложку назад, в ванну. Теперь подложка не смачивается водой (рис. 4, б), за ней утягивается вниз пленка масла — образуется второй мономолекулярный слой, «сцепленный» с первым «хвостами». Наружу, в воду, торчат гидрофильные «головы» молекул, и если мы снова начнем поднимать подложку, вода, вновь хорошо ее смачивающая, «потянется» за ней, а за водой — «головы» молекул. Так что повторно поднятая подложка будет «одета» в три мономолекулярных слоя, ориентированных определенным образом (рис. 4, в). Таких слоев мы можем получить сколько угодно, и всегда будем точно знать, сколько молекулярных слоев расположено на подложке.

В развитие методов переноса таких пленок на твердотельные подложки большой вклад внесла ученица И. Ленгмюра К. Блджетт, поэтому такие пленки на подложках называют пленками Ленгмюра — Блджетт или Л—Б пленками.

Конечно, в реально работающих ленгмюровских установках все не так просто. Во-первых, необходимо строго контролировать процесс собирания одиночных молекул, «рассеянных» на поверхности воды в ванне (такое состояние называют «двумерным газом» молекул). По мере образования пленки «плотность упаковки» молекул меняется: сначала они упакованы менее плотно («двумерная жидкость»), а затем более плотно («двумерное твердое тело»); соответственно изменяется поверхностное натяжение в слое. На этом этапе очень важно не пережать барьером, иначе молекулы начнут налезать друг на друга слоями. Нанесение пленки производят в режиме «твердое тело».

Во-вторых, по мере переноса молекул на подложку в молекулярном слое на поверхности воды будут образовываться дыры. Чтобы избежать этого, барьером поддавливают пленку, все время уменьшая ее площадь; этот процесс отслеживает электронная система. Автоматизировано движение подложек, контролируется температура, степень кислотности среды и т. п.

Естественно, создавая «кирпичики» электроники, для начала надо иметь Л—Б пленки проводники, полупроводники и диэлектрики. В самое последнее время удалось получить такие пленки. Общая схема работ такая: выбирается нужная молекула, например, краситель, затем к ней химически «пришивается» гидрофобный хвост — и теперь можно пытаться наносить пленку на подложку по описанной методике.

С помощью ленгмюровской методики можно реализовать очень привлекательную с точки зрения электроники идею — идею молекулярной архитектуры. Действительно, мы можем перенести на подложку сначала слой молекул вещества А, затем слой молекул вещества Б, затем — вещества

В и т. д. Правда, для этого нужно несколько ленгмюровских ванн, заполненных разными веществами, или же одна многосекционная ванна. Такие установки уже созданы. Итак, мы умеем теперь наслаивать различные молекулы друг на друга, строго контролируя процесс и не ошибаясь ни на один слой. Значит, можно пытаться создавать элементы молекулярной электроники размером около 10 нм, запланированные на нашем графике (см. рис. 1) на 2000 год. Как создавать? На этот счет идей немало. Ну, хотя бы такая: попробуем создать элемент по аналогии с известной электронной лампой — триодом. Принцип работы триода вам знаком: электроны с катода, увлекаемые электрическим полем, летят к аноду, а их поток регулируется изменением электрического потенциала на расположенной посередине сетке. Как мог бы выглядеть «пленочный» аналог триода? Сделаем так: подготовим электрод — он будет аналогом катода; затем нанесем на него один слой молекул диэлектрика; на диэлектрик — один слой проводящих молекул — это аналог сетки; затем — опять один слой диэлектрических молекул; и наконец, сверху еще один электрод — анод. Роль вакуума, обеспечивающего в триоде пролет электронов от катода к аноду, в нашем «приборе» играют тонкие диэлектрические прослойки, через которые электроны могут проходить с помощью туннельного механизма (квантового эффекта «просачивания» электронов сквозь диэлектрическую прослойку толщиной 1—10 нм). Вот и готов триод размером всего в 10—20 нм. Пока этот триод только фантазия, но целый ряд подобных МДМ (металл — диэлектрик — металл) и МДП (металл — диэлектрик — полупроводник) элементов с использованием ленгмюровских пленок уже создан.

Ленгмюровские пленки применяются в качестве сверхтонкого и очень однородного электронного резиста. С помощью электронного пучка на пленке рисуется микросхема. В тех местах, где «прошелся» пучок электронов, молекулы пленки полимери-

зуются и становятся нерастворимыми для органических растворителей, в то время как с остальных участков кристалла-подложки пленка смывается.

Еще одно применение ленгмюровских пленок — молекулярно-упорядоченная смазка. Когда мы капаем масло в подшипник, то между трущимися частями пространство заполняется сотнями и тысячами слоев молекул масла, которые и уменьшают трение — сухое трение заменяется жидким. Однако в современных высокоточных устройствах такая смазка не годится. Например, при считывании информации с дисков магнитной записи, применяемых в современных ЭВМ, используется такая схема: над быстро вращающимся диском движется считывающая головка. Расстояние между головкой и поверхностью диска не должно превышать 20—30 нм. Как же здесь уменьшить трение? Специалисты японской фирмы «Сони» покрыли магнитный диск однослойной ленгмюровской пленкой и показали, что такая «смазка» позволяет почти в 100 раз повысить износостойкость головки и длительность сохранности записи на диске.

Но все же главное, что волнует исследователей, — это создание на основе ленгмюровской технологии принципиально новых элементов электроники. Очень перспективно здесь внедрение в ленгмюровские пленки больших органических молекул, уже «умеющих» выполнять какие-либо сложные операции. Сама природа работала и создала для нас тысячи таких маленьких «заводиков» — это молекулы белков. Например, молекула белка родопсина при поглощении кванта света меняет свое состояние — происходит перемещение протона, которое может быть зарегистрировано. Если с помощью ленгмюровской технологии включить молекулы родопсина в пленку, то получится очень чувствительный датчик света. Уже созданы молекулярные датчики, позволяющие регистрировать мизерные концентрации газов, всерьез обсуждается создание «искусственного носа», представляющего собой «мо-

заик» из молекул, чувствительных к различным газам.

Создание элементов молекулярной электроники требует решения целого ряда задач. Например, как подпаять проводок к такому элементу (устройства «ввода — вывода»)? Как наблюдать, что же у нас получилось в результате молекулярного строительства? Действительно, длина волны видимого света составляет $\sim 0,5$ мкм, а размер элементов — около 10 нм, т. е. в 50 раз меньше. Значит, увидеть отдельный элемент нельзя даже в лучший оптический микроскоп.

Для контроля пробных образцов, изготовленных по ленгмюровской технологии, используются более сложные методы наблюдения — например, рентгеноструктурный анализ. Обычно используется рентгеновское излучение с длиной волны $\lambda = 0,154$ нм. Излучение рассеивается на молекулярных элементах, создавая дифракционную картину, содержащую чередующиеся максимумы и минимумы, в этой картине и зашифровано изображение. Из положения максимумов по углу рассеяния (2θ) на первом этапе обработки результатов по формуле Вульфа — Брегга ($2d \sin \theta = n\lambda$) рассчитывают толщины молекулярных пленок (d) и расстояния между соседними молекулами, а затем с помощью расчетов на ЭВМ удается уточнить расположение в молекулярных элементах более мелких деталей — группировок атомов и даже отдельных атомов.

Итак, методика Ленгмюра позволяет в принципе использовать молекулы в качестве строительного материала для электронных схем. Можно надеяться, что созданные таким методом элементы молекулярной электроники через 5—10 лет будут реально использоваться.