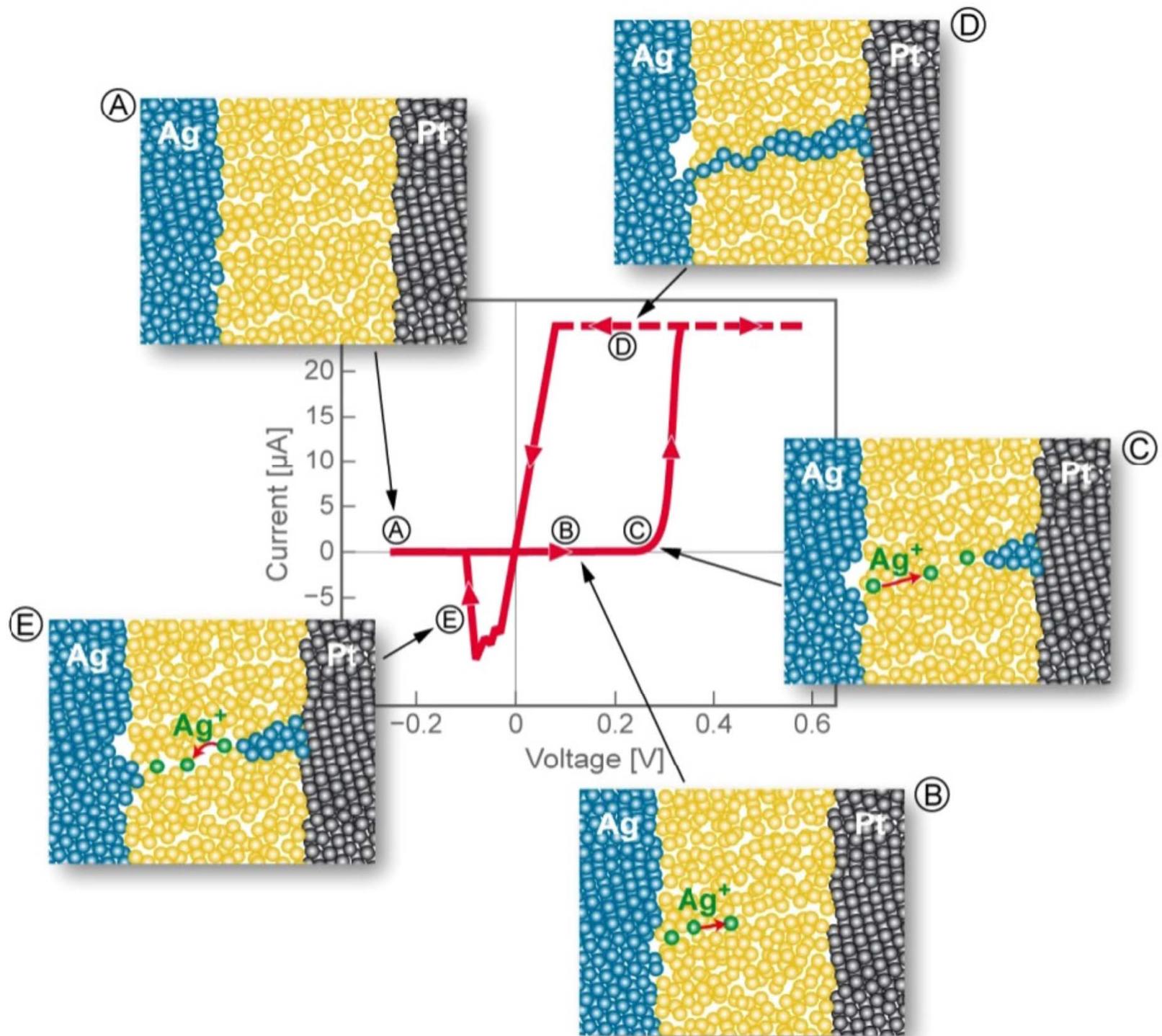
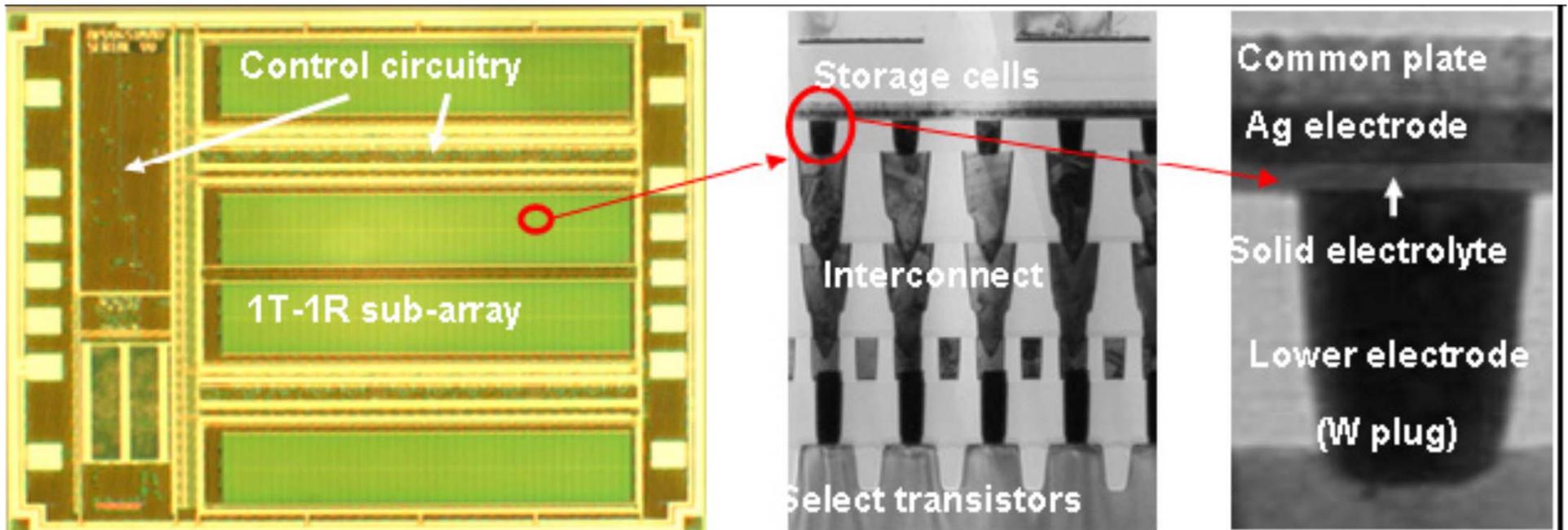


12. Электрохимические преобразователи информации'

- «хемотроника»
- традиционная молекулярная (органическая) электроника
- молекулярная проводимость
- организация контактов к молекулам
- свойства адсорбированных алкантиолов
- дитиолы
- «неттиольные» линкеры

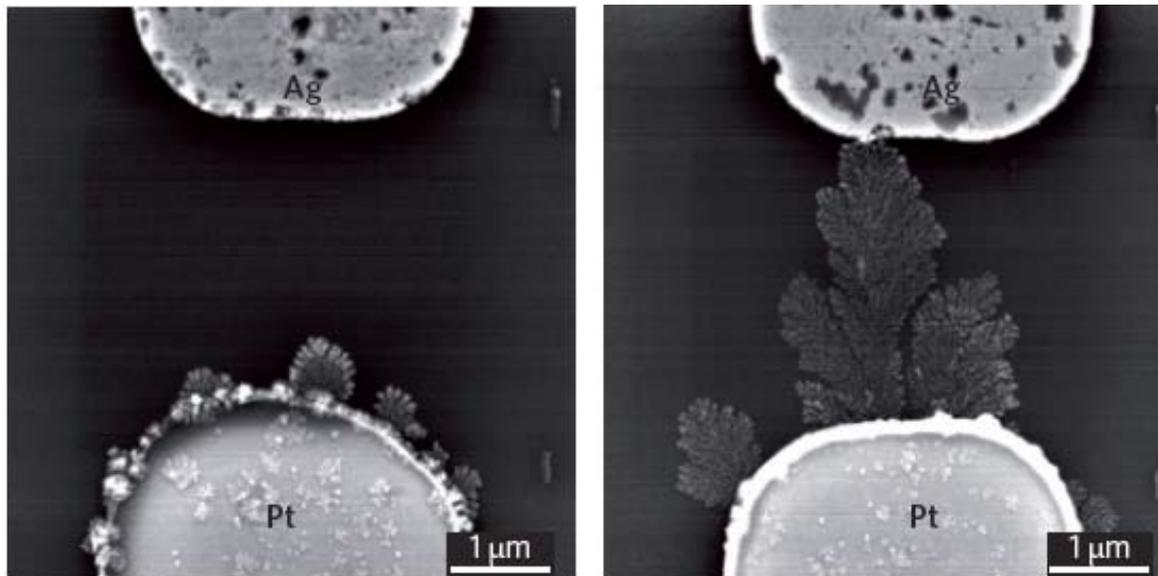




Nanotechnology **2011**, 22, 254003

«Мемристоры»

Nature nanotechnology, **2013**, 8, 13-24



Reciprocal density (F^2)	<4
Energy per bit (pJ)	0.1-3
Read time (ns)	<10
Write time (ns)	~10
Retention	years
Endurance (cycles)	10^{12}

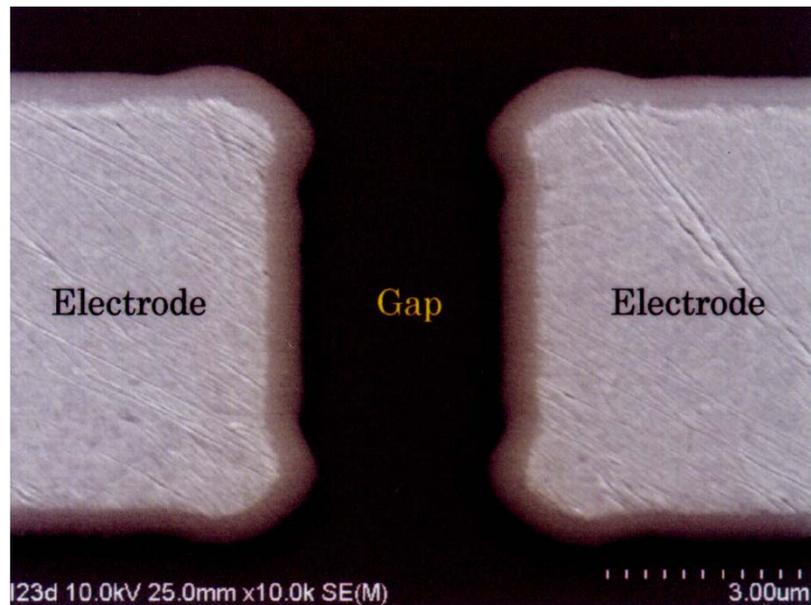
Молекулярные материалы в традиционной технике и электронике

Проводящие полимеры в светодиодах (PLED), полевых транзисторах, солнечных батареях – гибкие устройства, основная технология spin-coating

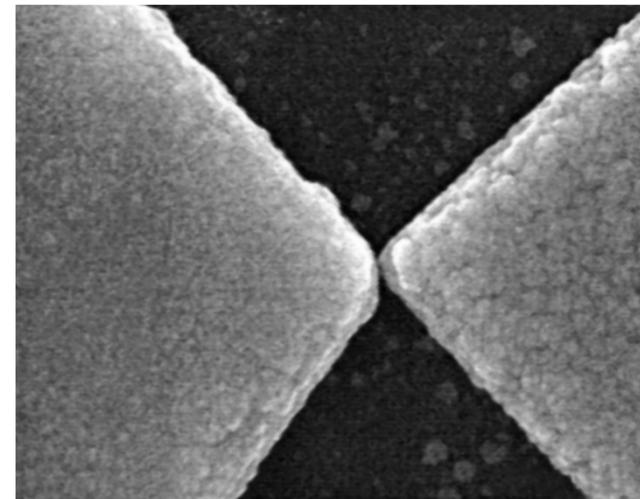
Полимеры в пьезо- и пиропреобразователях

Молекулярные **жидкие кристаллы** в дисплеях

Низкомолекулярные органические вещества в OLED, нелинейно-оптических, фото- и электрохромных устройствах

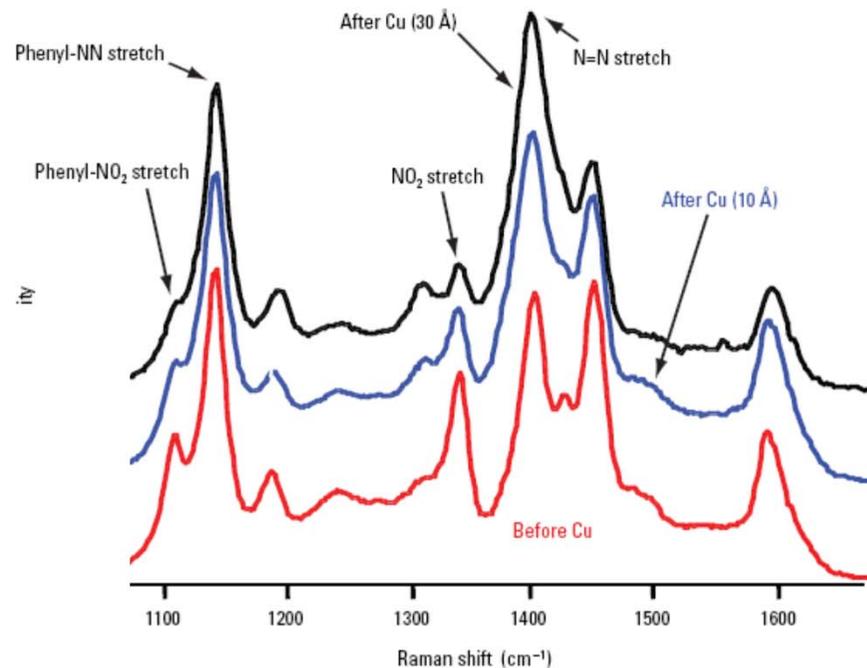
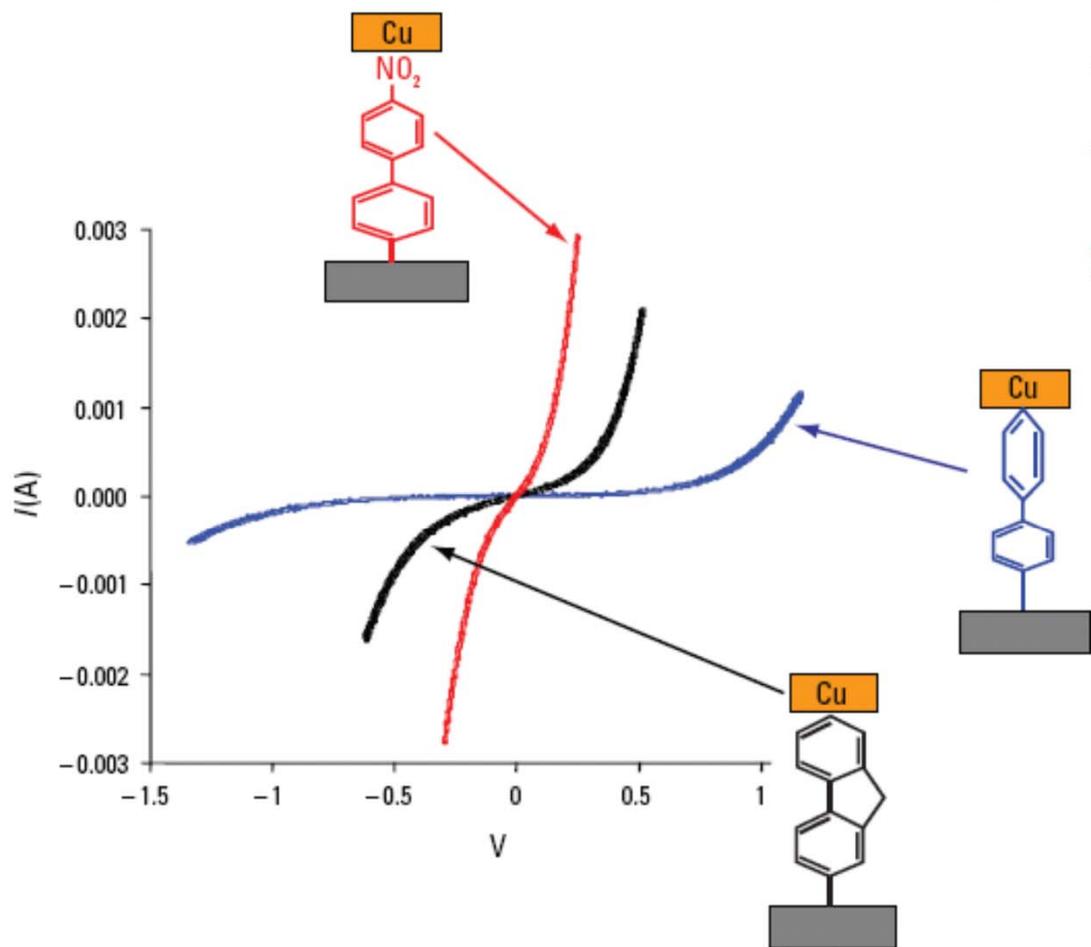


Миниатюризация привела к
-использованию фрагментов с
размерами в десятки нм;
-развивалась техника создания
малых зазоров



«Макро» эксперименты ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2$) с «условно» мономолекулярными слоями (до 5 нм)

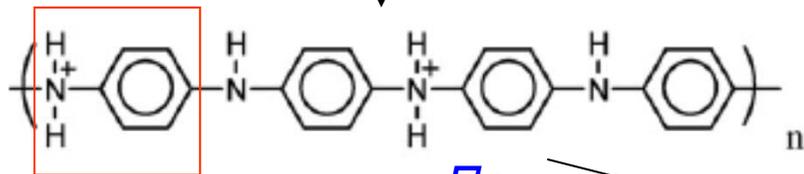
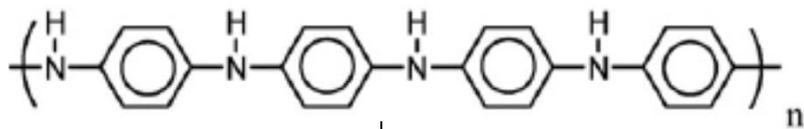
Контроль состояния молекул после напыления Cu контактов: рамановские спектры



Anal. Chem. 78 (2006) 3490

Надежный метод нанесения монослоев – адсорбционная иммобилизация





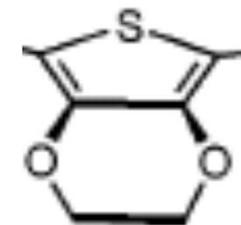
анилин

PANI

При допировании анионами



тиофен



3,4-этилен-диокситиофен (EDOT)

проводящие полимеры

диэлектрики

полупроводники

металлы

10^{-16}

10^{-8}

10^0

10^8

Проводимость материалов, См/м

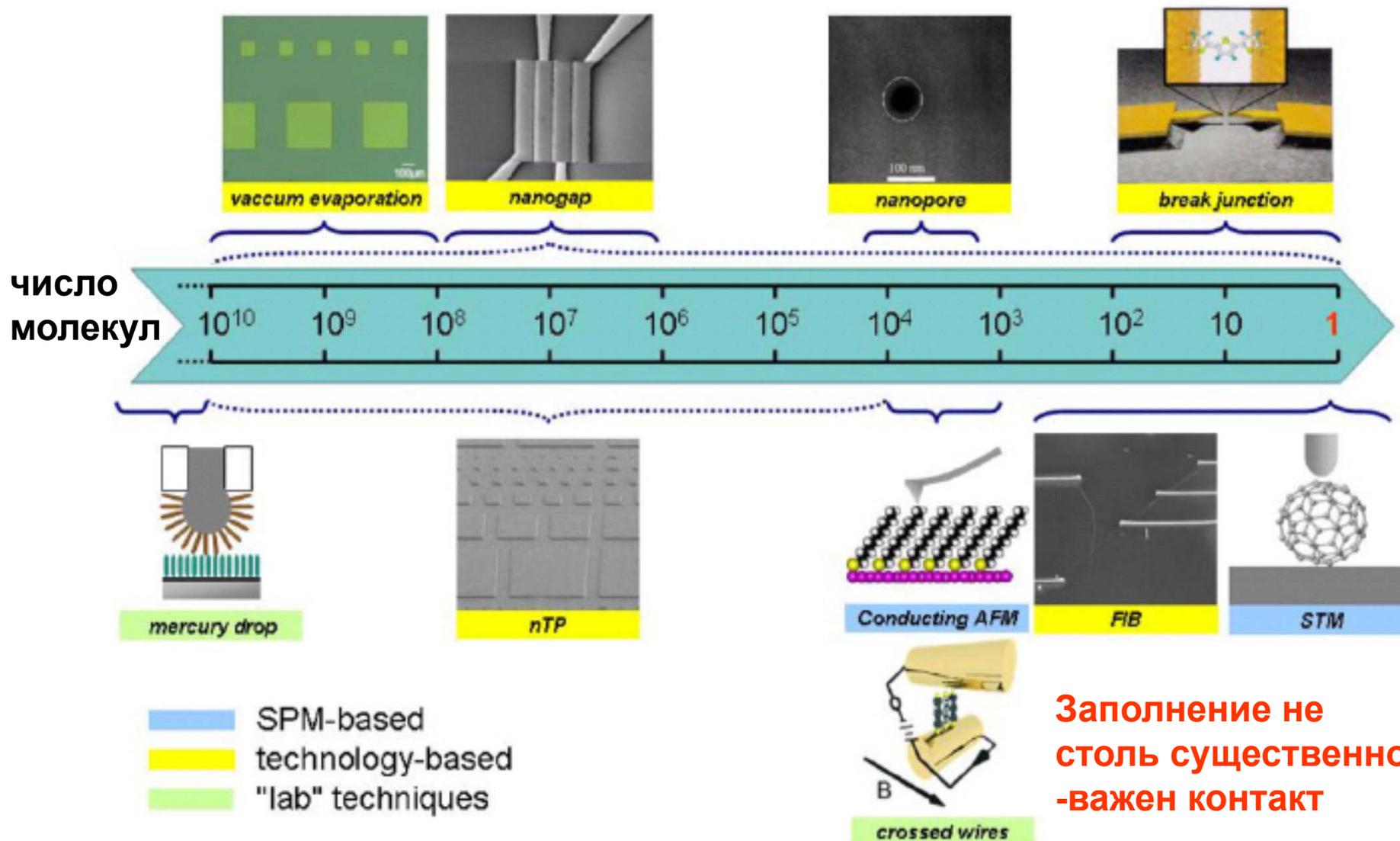
Проводимость молекул?

$$\eta = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$$

Junction	ρ_1 (1/eV)	ρ_2 (1/eV)	η
	0.041	0.041	0.50
	0.042	0.005	0.11

Распределение напряжения между молекулой и «контактами» (alligator clips)

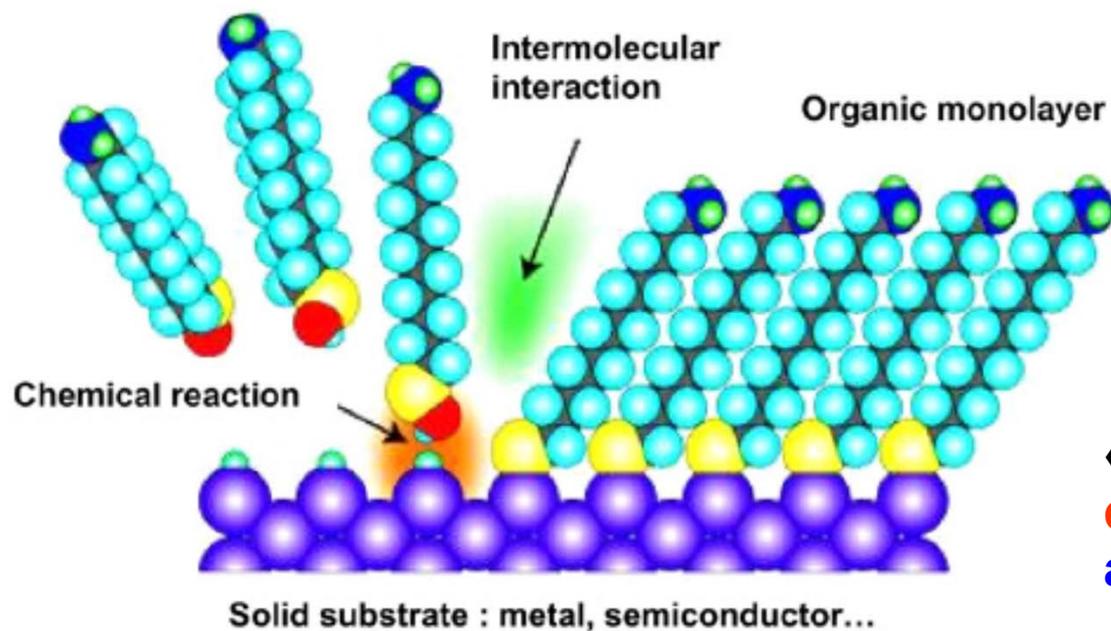
Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)



Заполнение не столь существенно - важен контакт

Важны предельное заполнение и бездефектный монослой

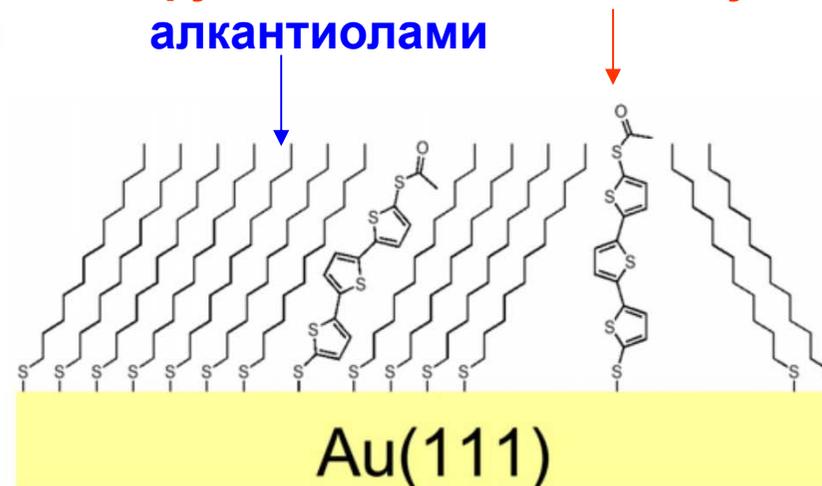
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – необратимая адсорбция



Самопроизвольное осаждение:

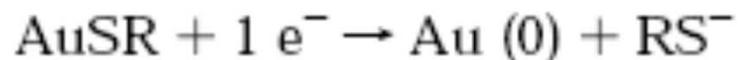
- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление» функциональных молекул алкантиолами



Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

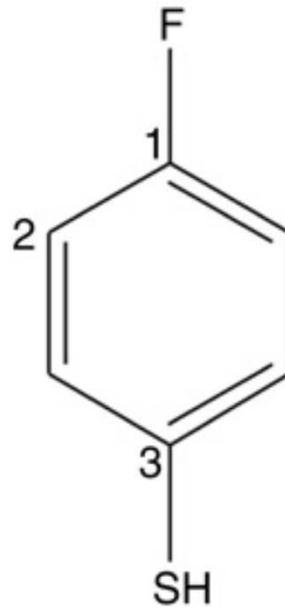
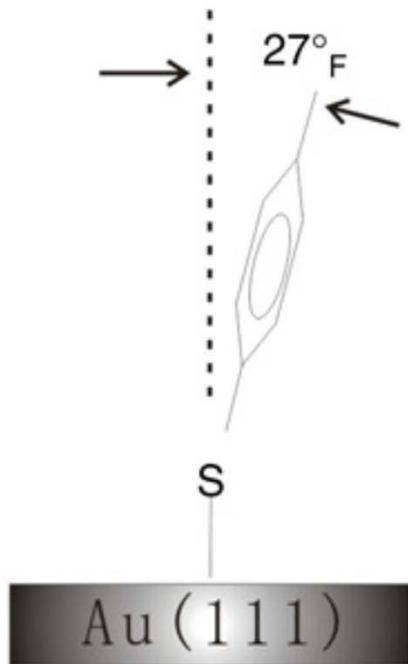


окислительное

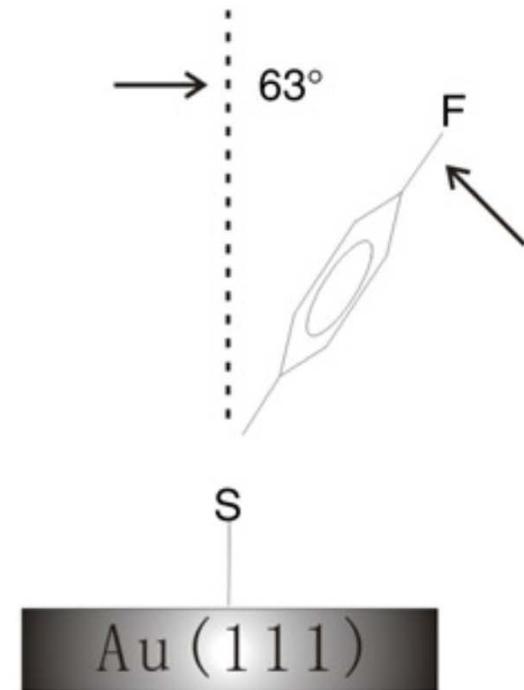


Заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

Плотнупакованный слой (из раствора)



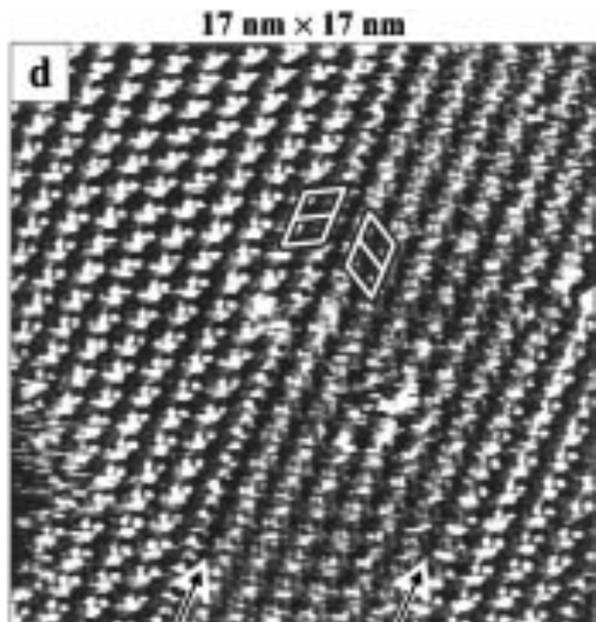
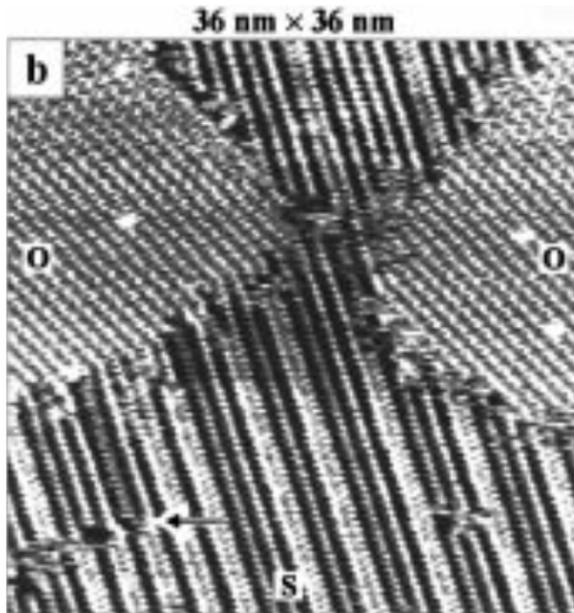
Неплотный слой (из газовой фазы)



Заряды на атомах металла (M) и атомах серы/селена (полярность связей)

	Charge of M			Charge of S(e)		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
<i>MSCH₃</i>						
B3LYP	0.524	0.503	0.267	-0.420	-0.392	-0.175
MP2	0.620	0.605	0.309	-0.505	-0.481	-0.207
<i>MS(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.537	0.515	0.279	-0.434	-0.405	-0.189
MP2	0.635	0.621	0.317	-0.511	-0.488	-0.208
<i>MS(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.534	0.511	0.276	-0.435	-0.404	-0.190
MP2	0.635	0.620	0.314	-0.510	-0.487	-0.205
<i>MSeCH₃</i>						
B3LYP	0.482	0.455	0.229	-0.348	-0.313	-0.101
MP2	0.595	0.580	0.277	-0.458	-0.434	-0.148
<i>MSe(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.490	0.467	0.230	-0.363	-0.333	-0.111
MP2	0.607	0.592	0.285	-0.466	-0.443	-0.154
<i>MSe(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.488	0.461	0.229	-0.364	-0.327	-0.112
MP2	0.607	0.592	0.282	-0.465	-0.443	-0.151

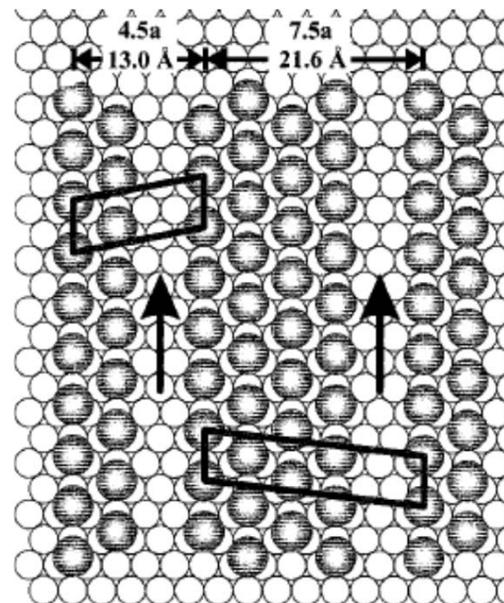
Этантиол на Au(111)



Домены в слоях

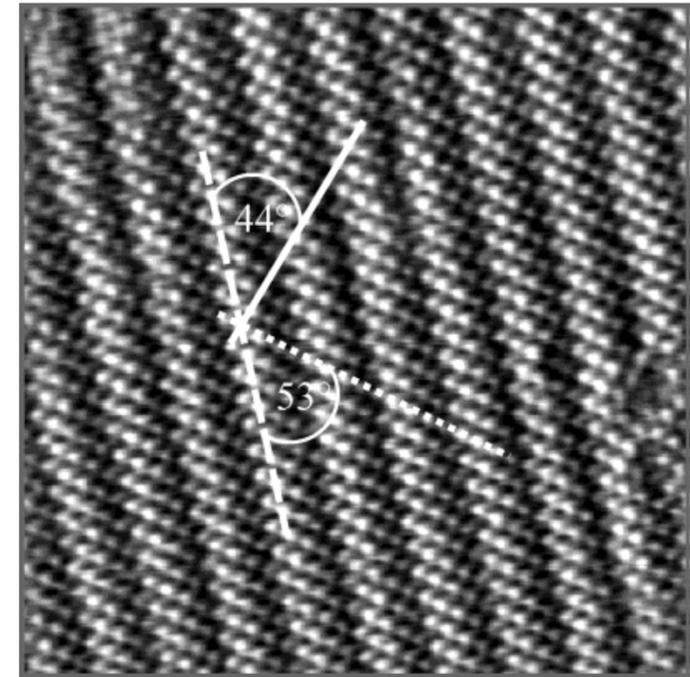
тиолов:

- ступени на подложке
 - разная ориентация
 - рассогласованность с размерами атомов подложки
- зеркальные домены



Бутантиол на Au(100)

15x15 нм²

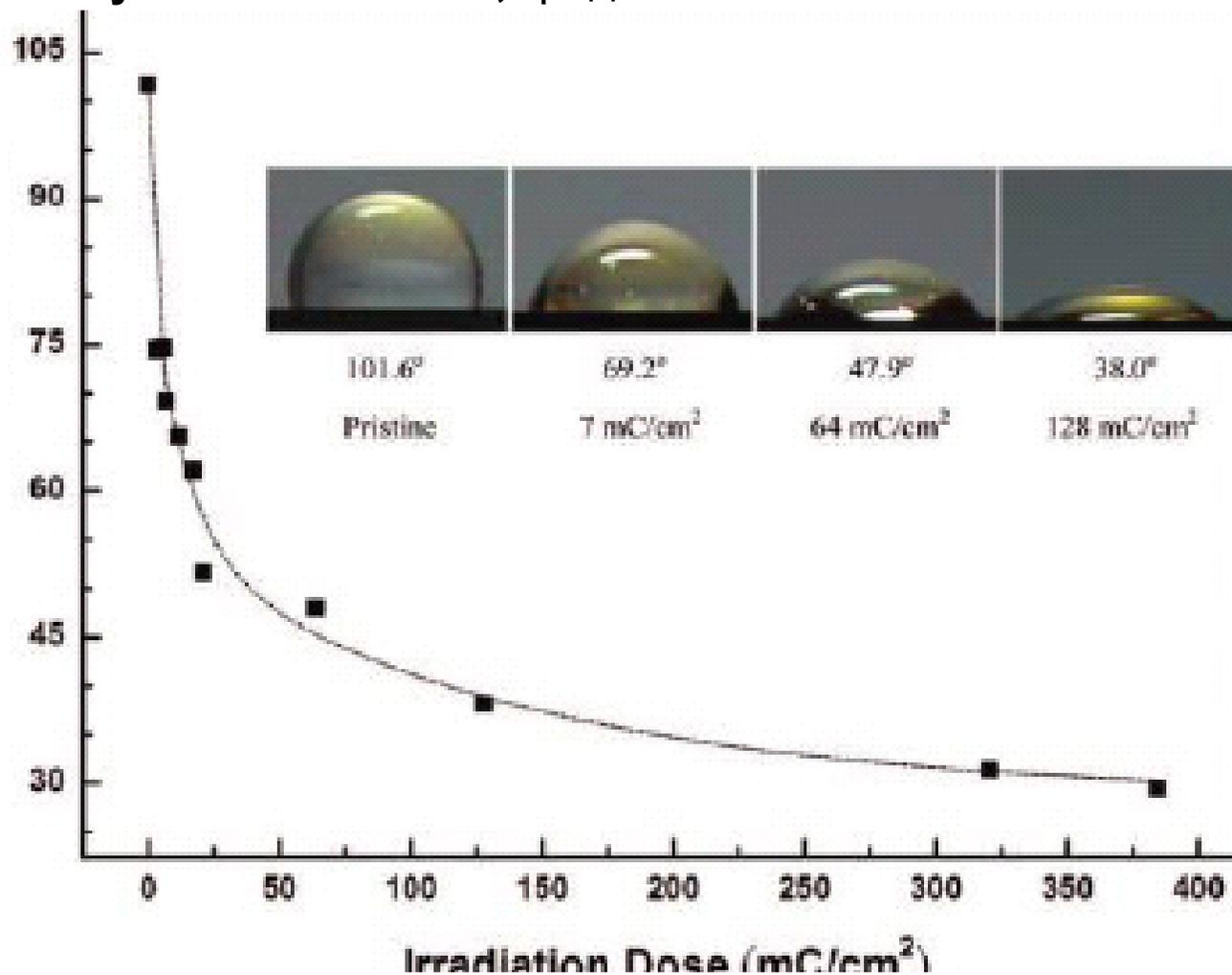


Langmuir 19 (2003) 830

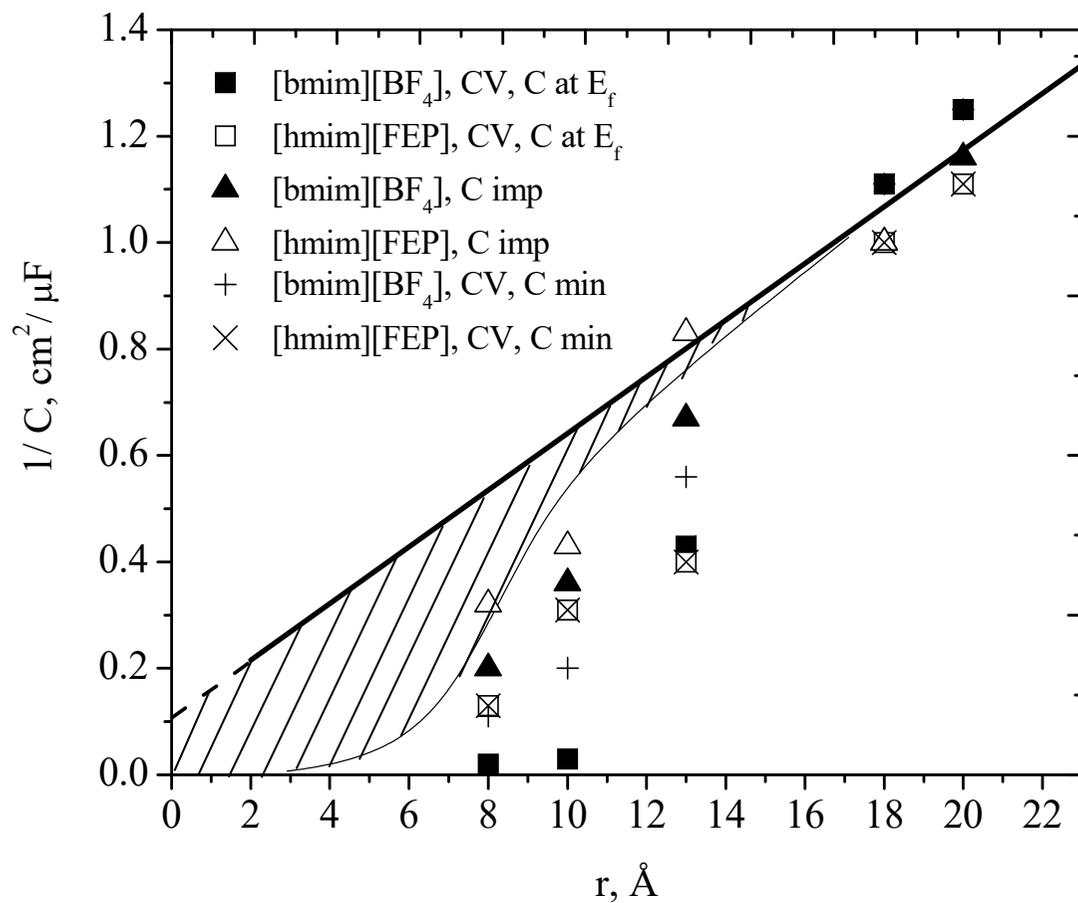
Langmuir 15 (1999) 2435

Контроль заполнения поверхности алкантиололом

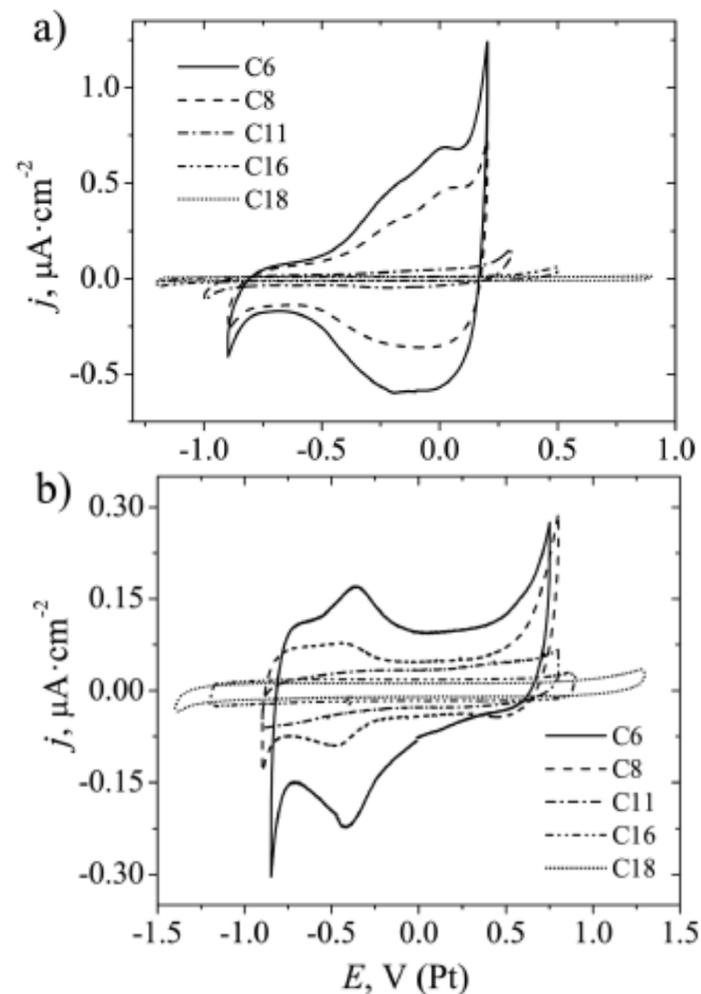
Краевой угол смачивания, град



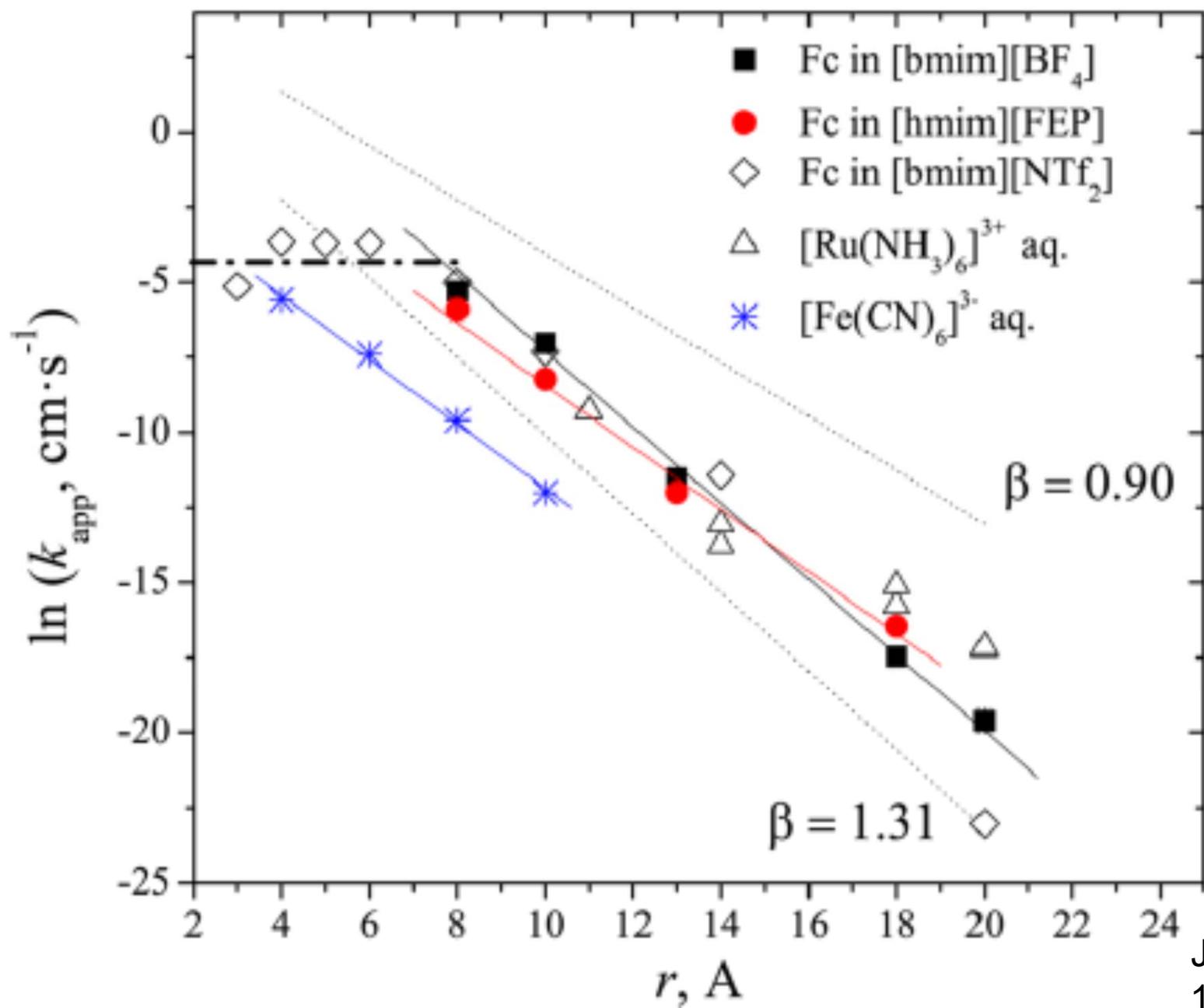
Проницаемость тиольных слоев



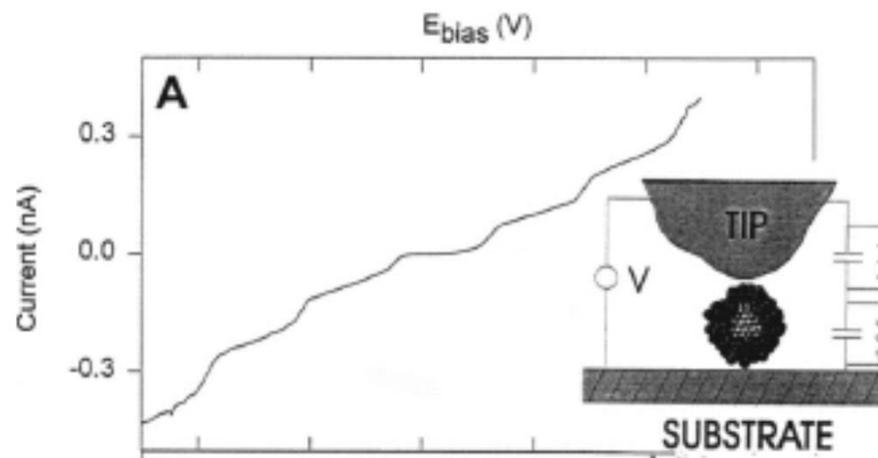
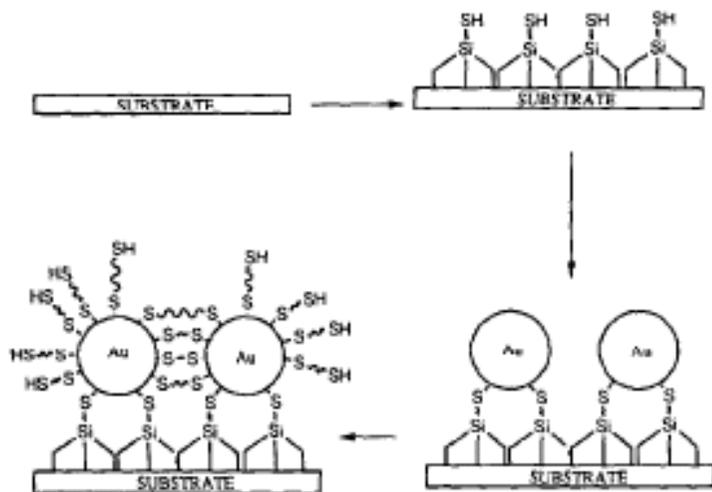
Зависит от фонового электролита



Барьерные свойства тиольных слоев



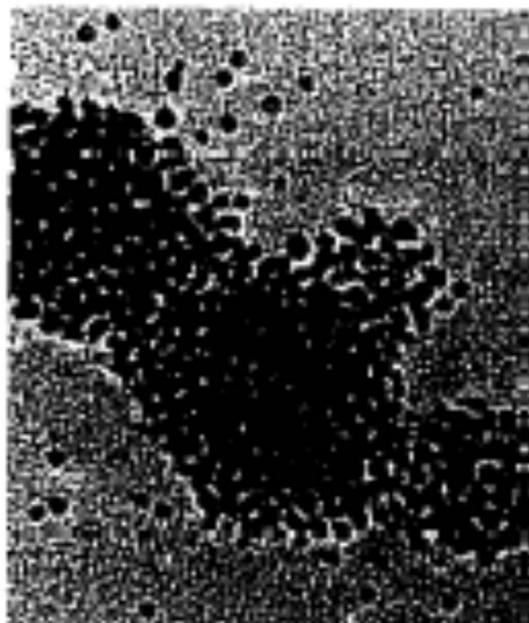
Иммобилизация при погружении подложки в коллоидный раствор. «Пришивка» тиолами.



Chem. Rev. 108 (2008) 2688

Стратегии:

- поверхность - тиол – частица – тиол
- частица – дитиол – поверхность -.....



J. Electroanal. Chem. 409 (1996) 187

Молекулярный одноэлектронный транзистор – LB технология + конфигурация зазора STM

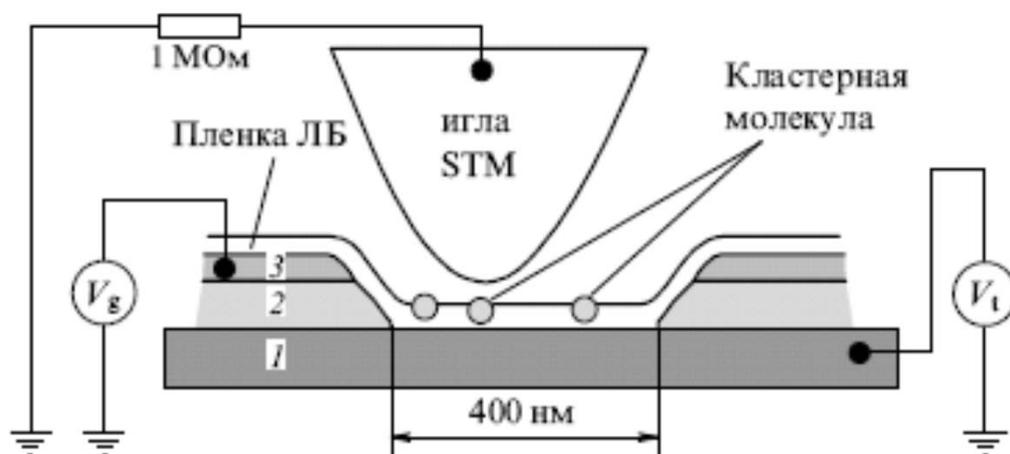
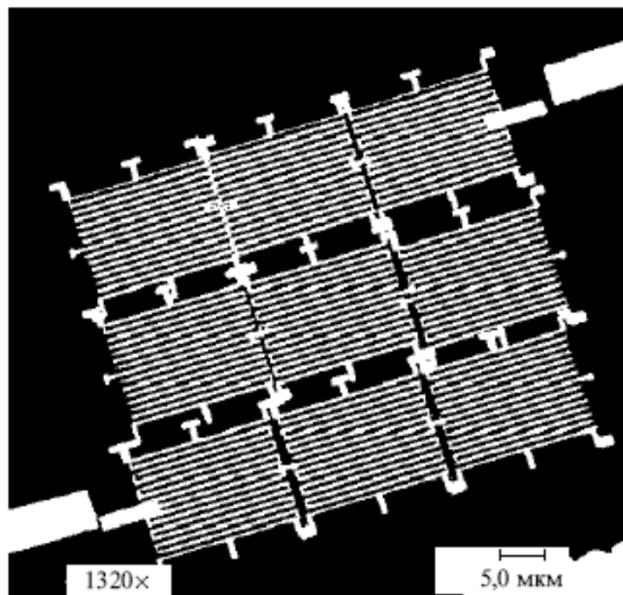
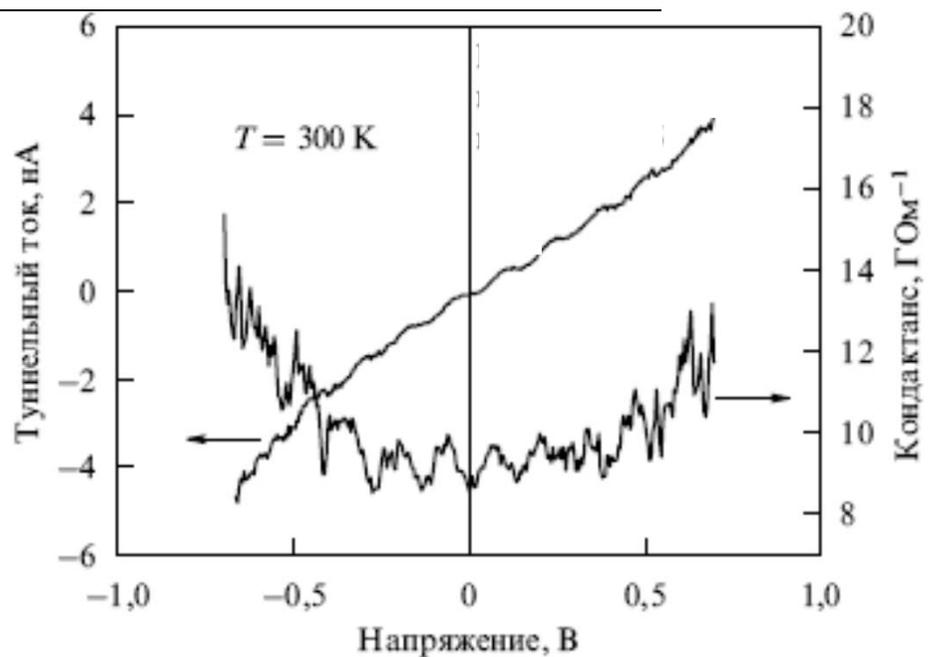
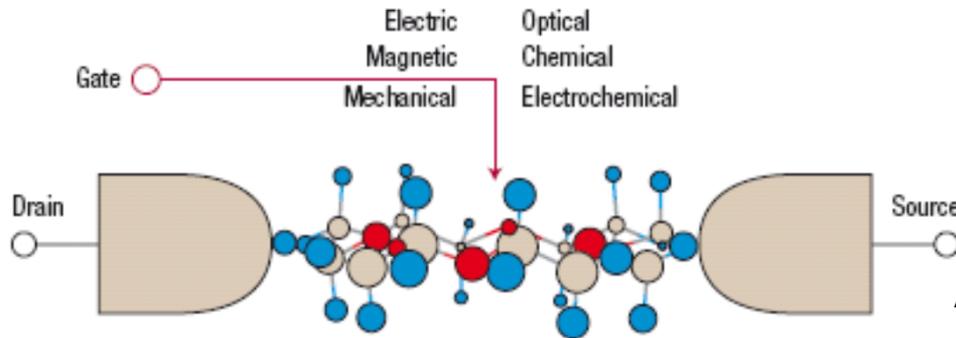


Схема одноэлектронного транзистора на основе единичной кластерной молекулы. 1 — подложка HOPG, 2 — изолирующая прослойка (Al_2O_3), 3 — золотой электрод затвора.



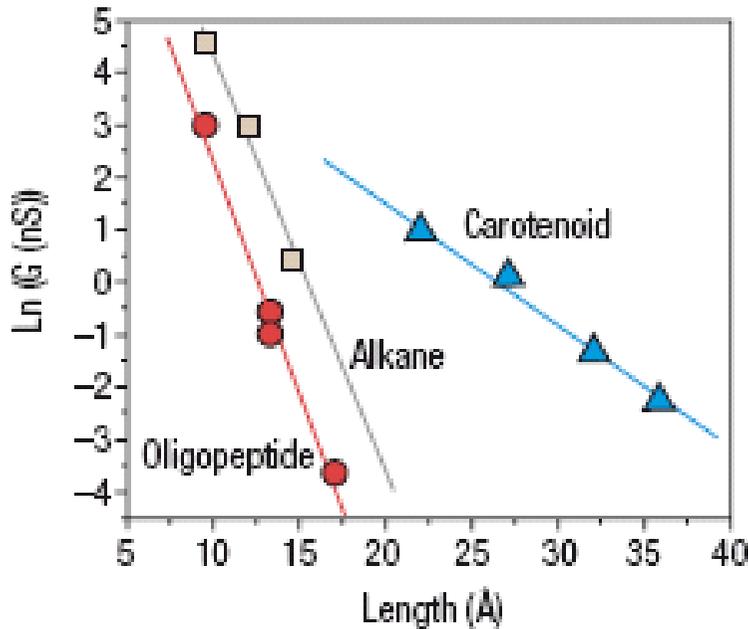
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

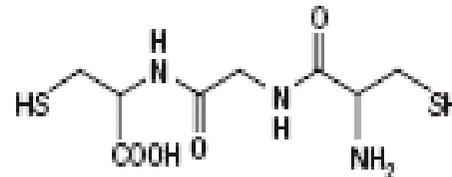
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



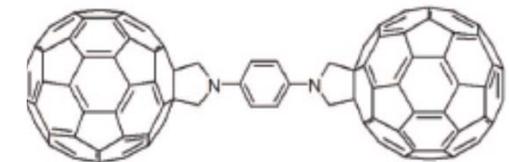
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid

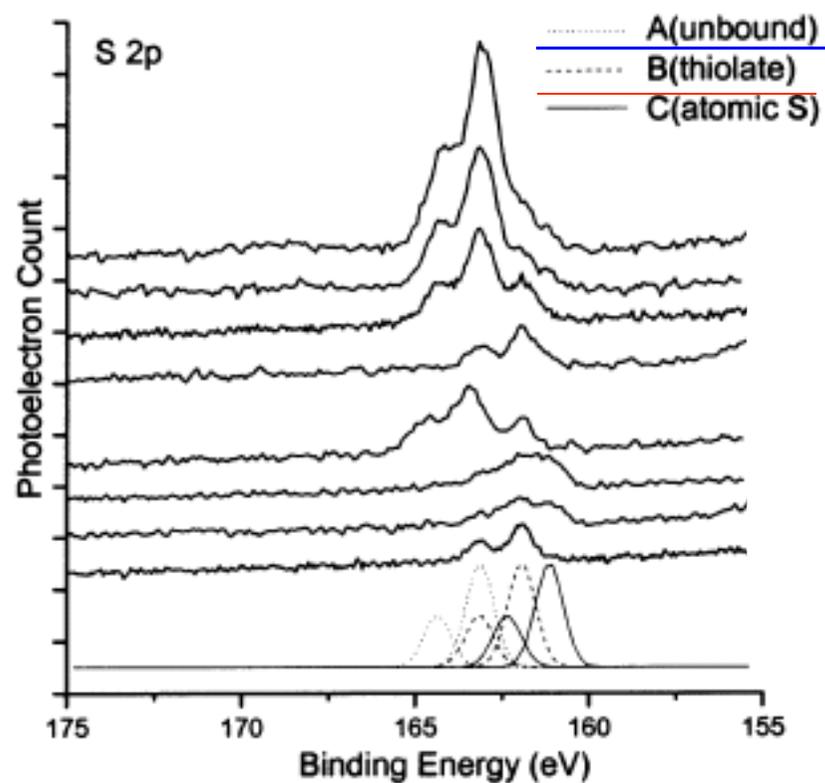
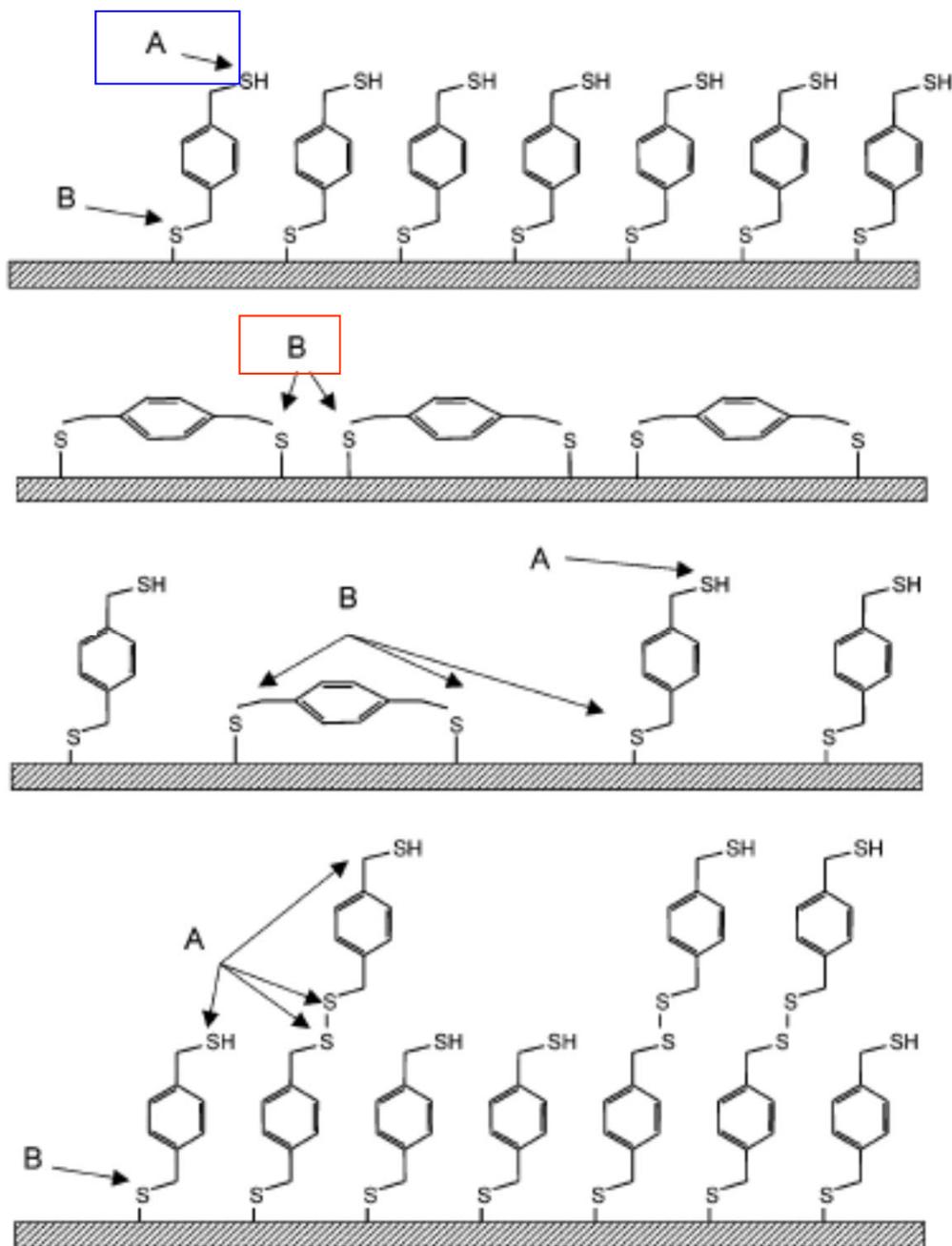


Самоорганизация фуллеренов:

J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

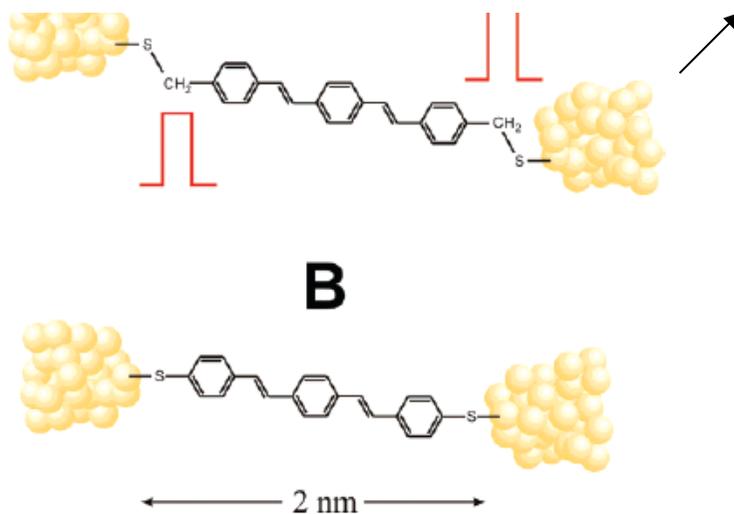
Концевые дитиолы - «неоднозначная» пришивка



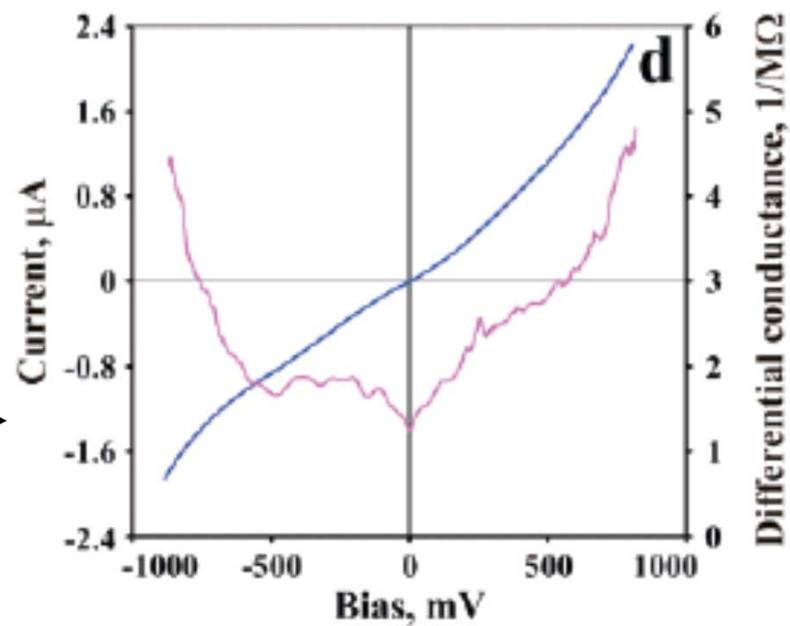
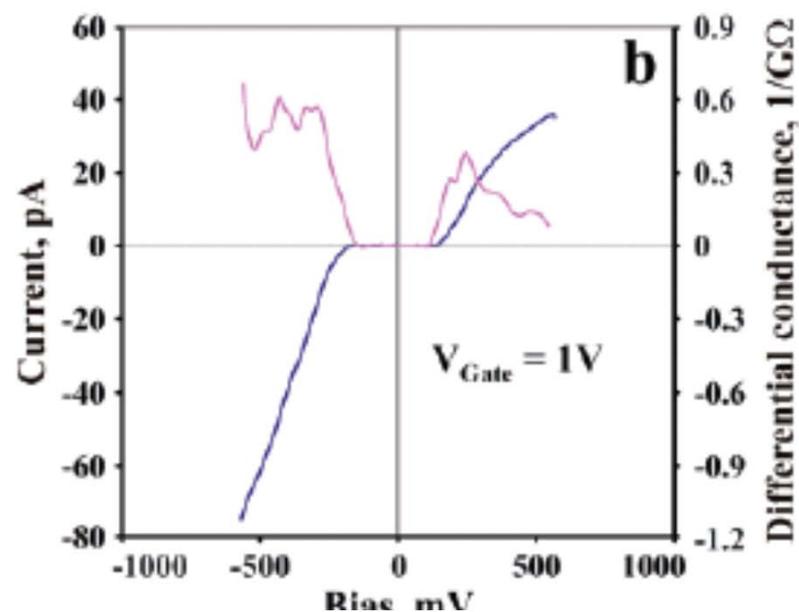
Диагностика состояния серы на поверхности - XPS

Langmuir 19 (2003) 3720

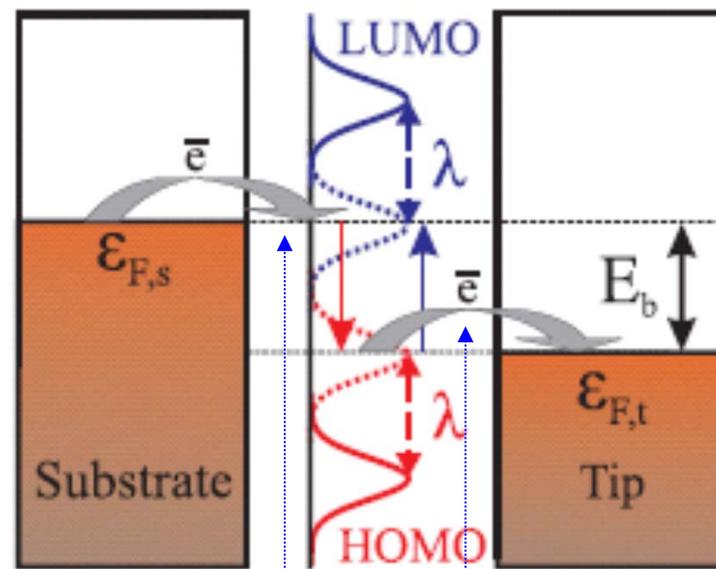
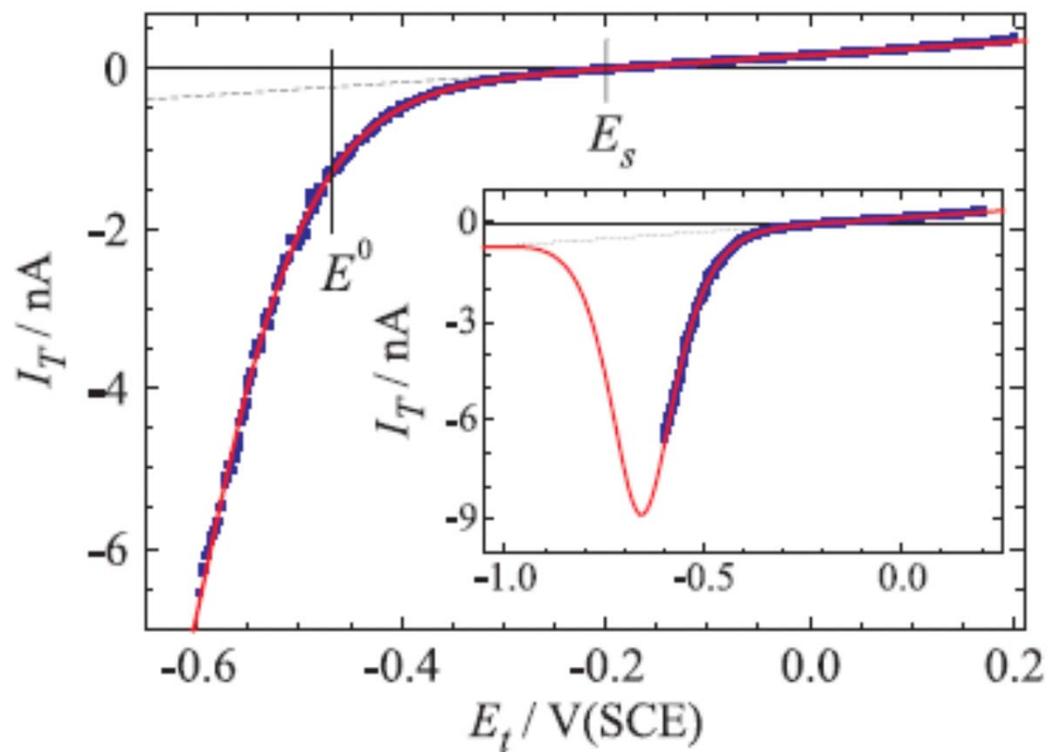
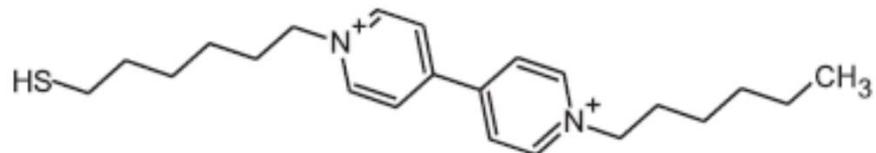
device	$dV/dI(\text{M}\Omega) _{\text{at bias } 50 \text{ mV}}$
5	5.6–6.4
6	4.2–5.8
7*	3.7–3.8
8	1.6
9*	2.3
10*	17–53
11	23
12	2.4
13	0.34–0.38
14	0.43–0.55
15	0.33–0.51
16	0.49



Проблема воспроизводимости



Молекулярная проводимость в зазоре электрохимического СТМ

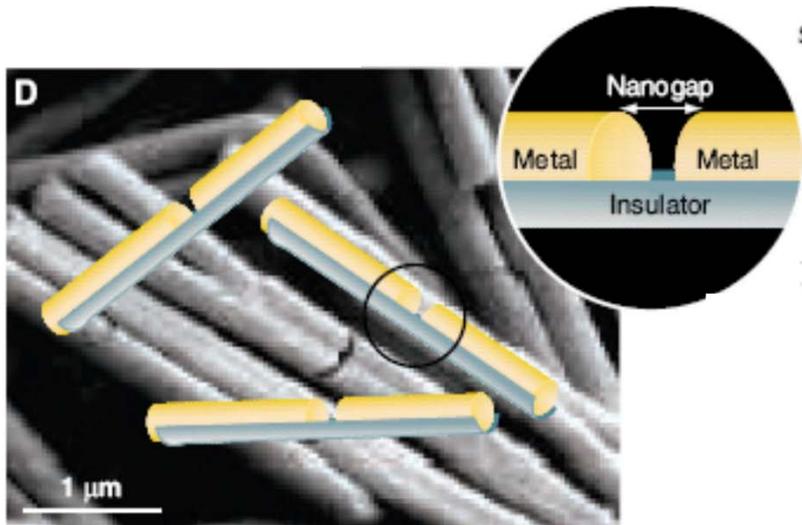


Контролируются потенциалами поверхности подложки и зонда

Скорости (вероятности переноса электрона) могут быть рассчитаны для разных потенциалов

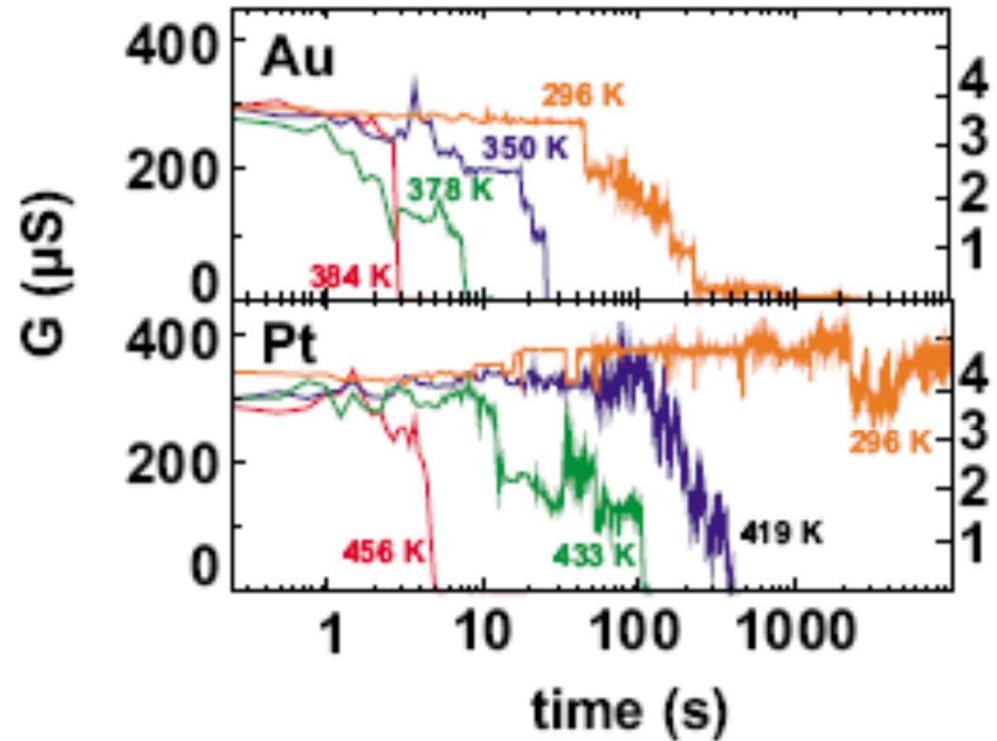
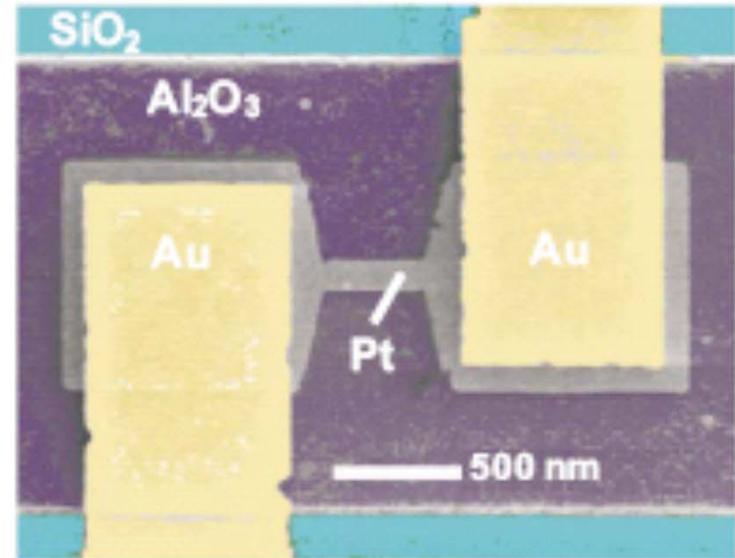
Самопроизвольное образование нанометровых зазоров при электромиграции

Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 12310

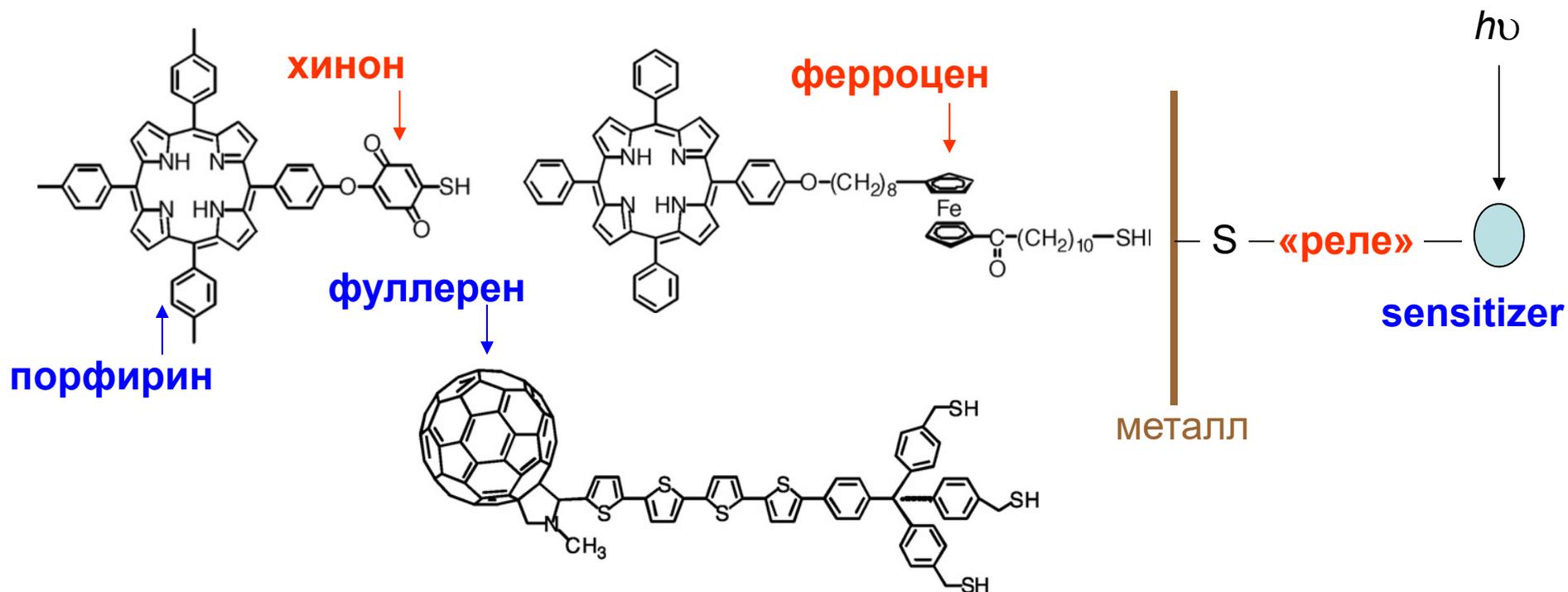


Селективное травление прослойки из серебра в золотой проволоке

Science 309 (2005) 67



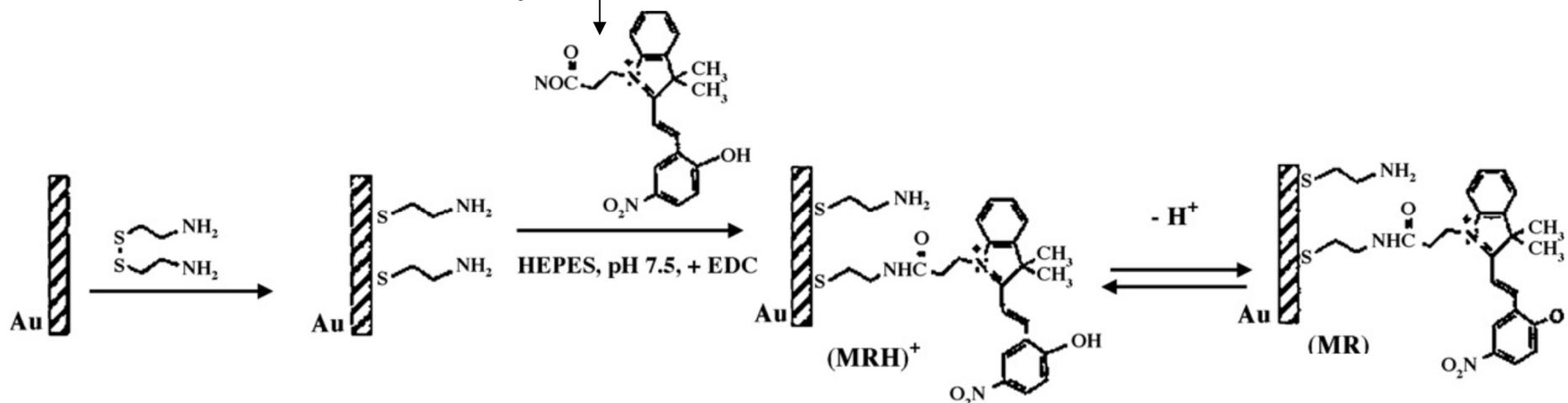
Монослойные фотопреобразователи и люминесцентные устройства



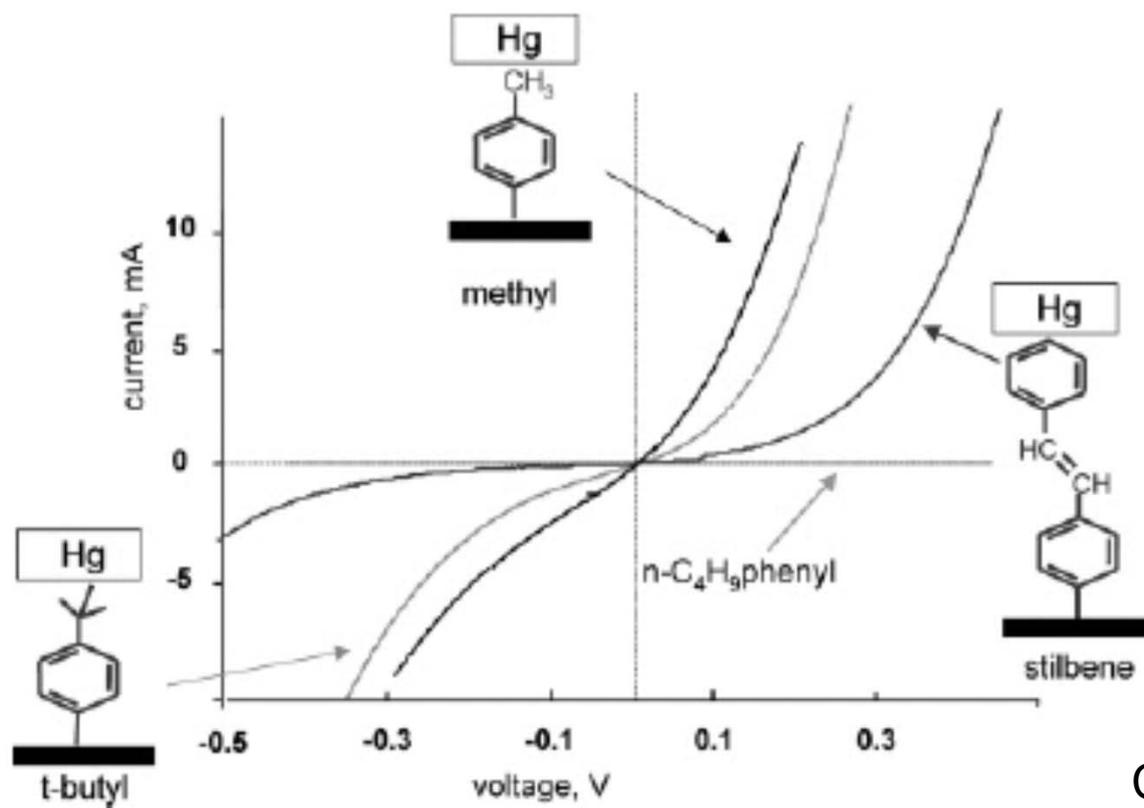
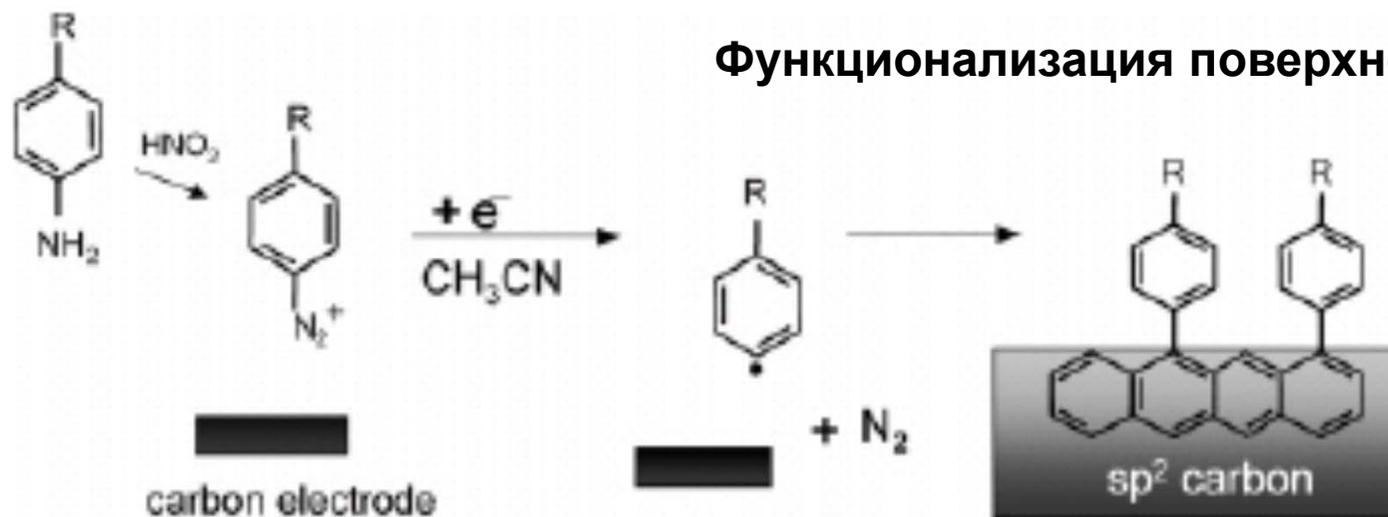
Двухэтапная пришивка

«люминесцентной» молекулы

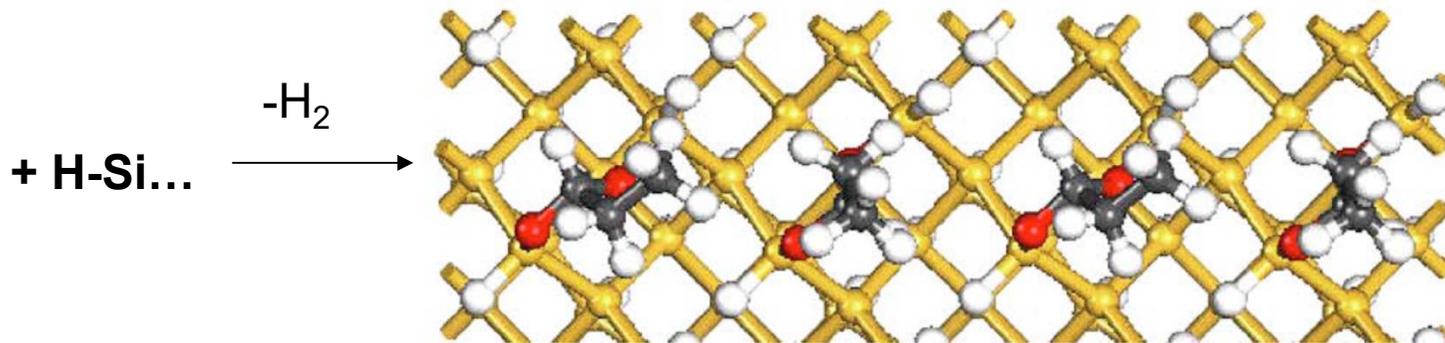
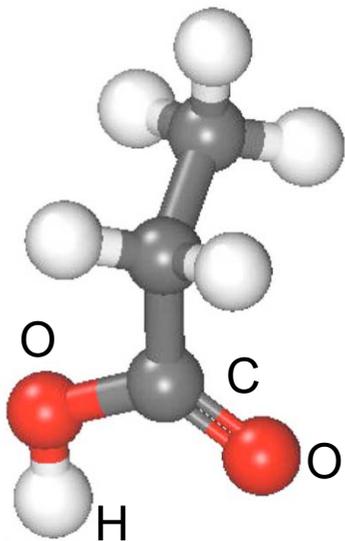
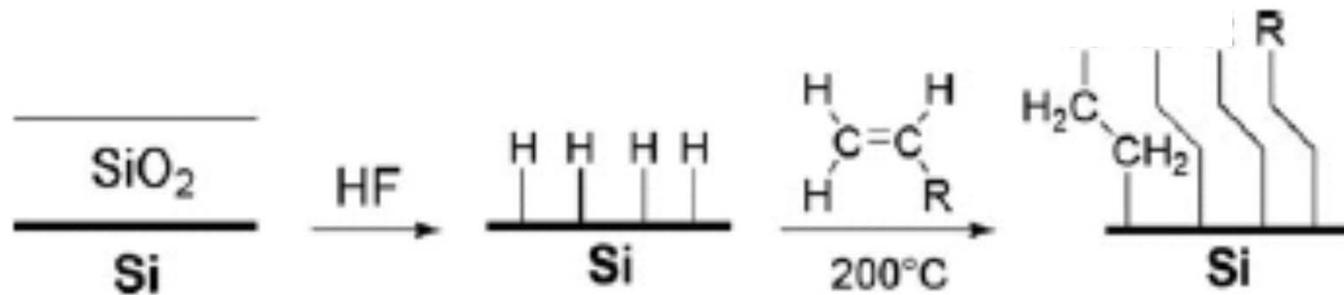
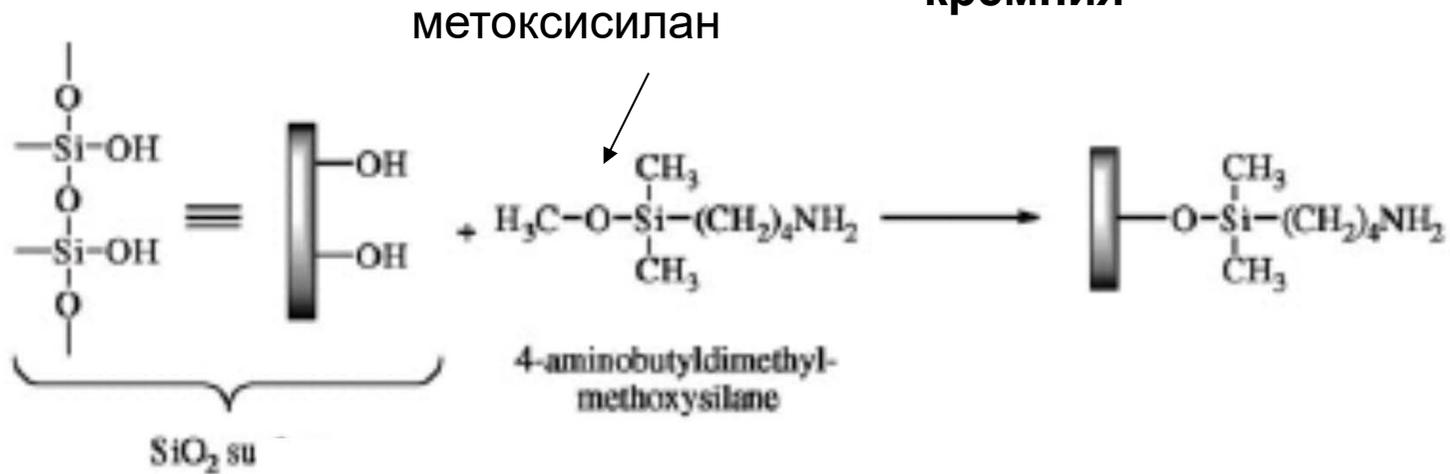
J. Photochem. Photobiol. C 8 (2007) 1–17



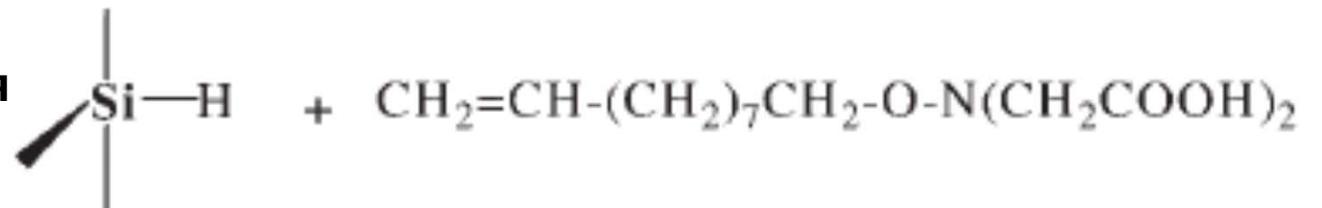
Функционализация поверхности углерода



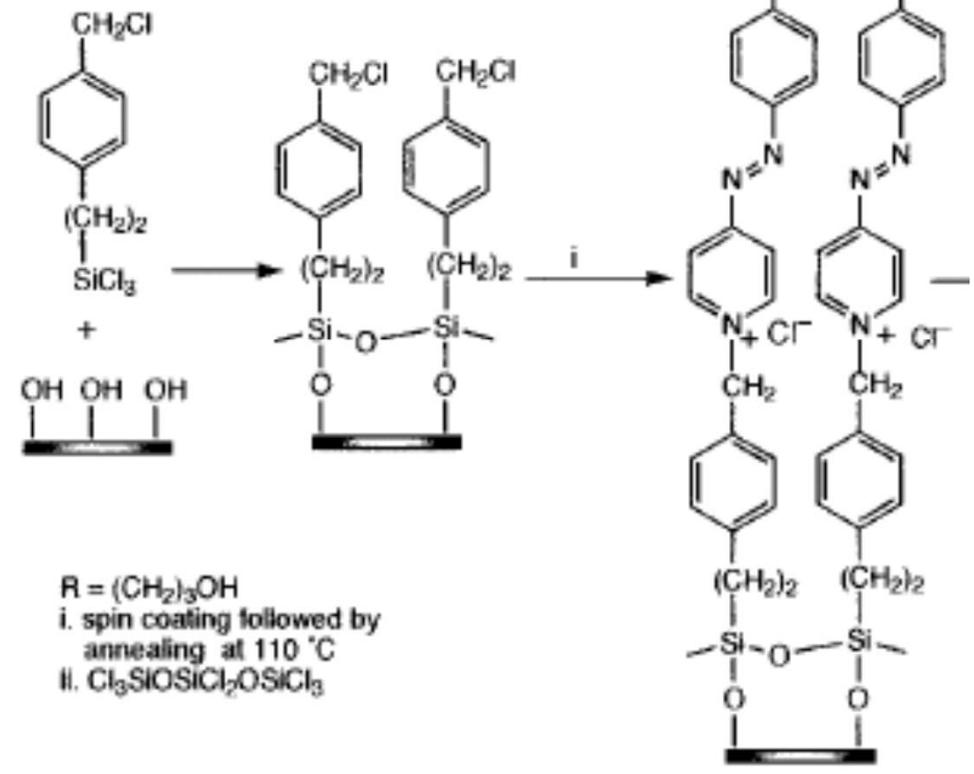
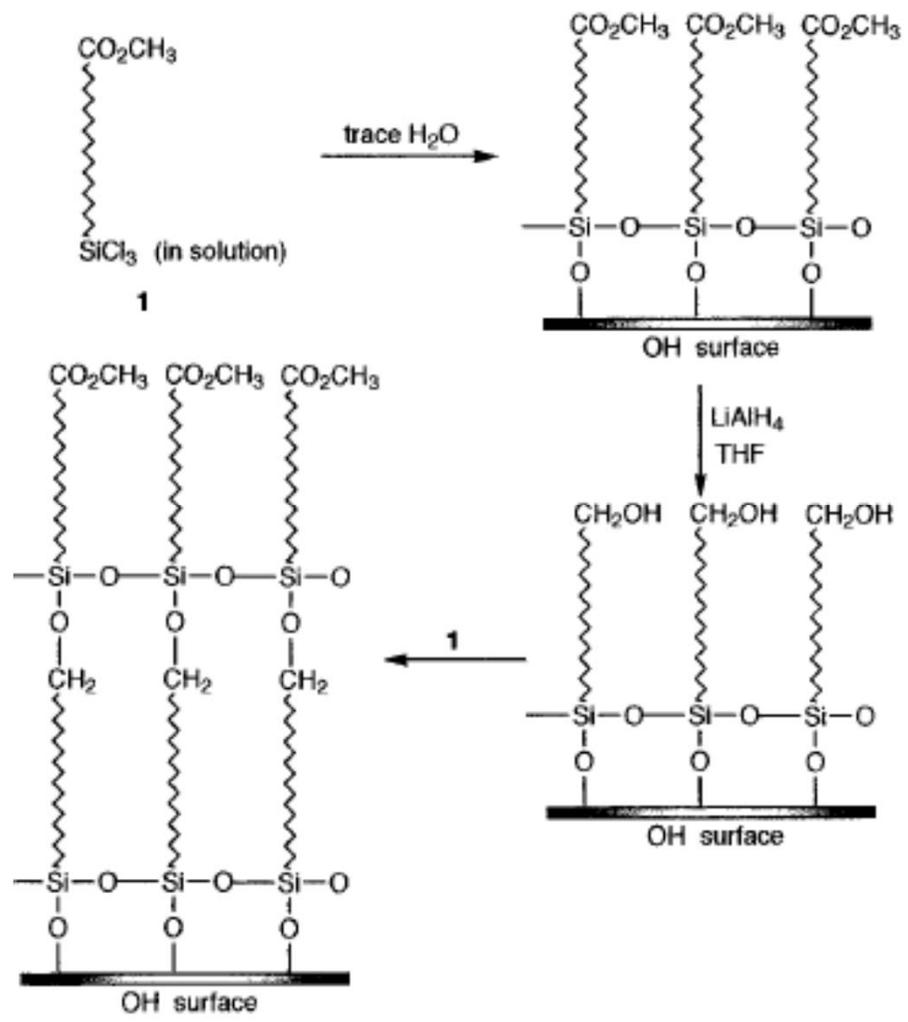
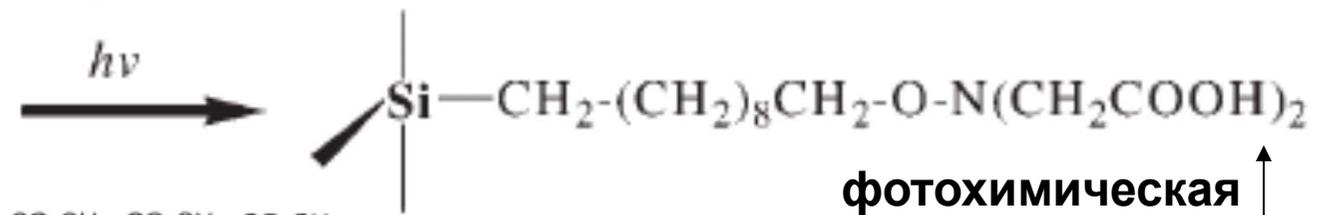
Функционализация поверхности кремния



Функционализация поверхности кремния



↓ гидролиз трихлорсиланов



Полезные ссылки

D.M. Adams et al., Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6668-6697.

N.J. Tao, Electron transport in molecular junctions, *Nature Nanotechnol.* 1 (2006) 173-181.

D. Vuillaume, Molecular-scale electronics, *Comptes Rendus Physique*, 9 (2008) 78-94.

A.L. Eckermann, Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1769–1802.

R.L. McCreery, The merger of electrochemistry and molecular electronics, *The Chemical Record* 12 (2012) 149–163.

Y. Zhang et al., Bottom-Up Molecular Tunneling Junctions Formed by Self-Assembly, *Israel J. Chem.* 54 (2014) 513 – 533.

S. Casalini et al., Self-assembled monolayers in organic electronics, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 40-71.