

# Химия в электронике

**Химия все более и более проникает в электронику и, наоборот, электроника проникает в химию. О некоторых направлениях этого взаимопроникновения и взаимообогащения пойдет речь в данной статье.**

**Владимир Уразаев,  
к. т. н.**

urazaev@yandex.ru

## Вопреки законам Мерфи

Говорят, что химия — это то, что воняет [1]. Это взгляд ироничного пессимиста. Действительно, химические соединения обладают целой палитрой разнообразных запахов, в том числе и не самых приятных.

Восторженный оптимист видит в химии музыку [2]. В музыке из семи музыкальных нот рождаются волшебные мелодии. Не менее волшебные превращения рождаются шестнадцатью простыми атомными орбиталями (одной *s*-орбиталью, тремя *p*-орбиталями, пятью *d*-орбиталями и семью *f*-орбиталями) — своеобразными химическими нотами. Академик А. Л. Бучаченко видит в химии не только музыку, но еще и свой внутренний мир, внутреннюю логику, внутреннюю торжественную красоту.

Атомная архитектура природных и синтетических молекул бесконечно разнообразна и совершенна. Созданы молекулы-ротоксаны (кольцо,двигающееся по стержню с ограничителями на концах), молекулы-катенаны (продетые друг в друга кольца), фуллерены (молекулы — футбольные мячи). Синтезированы органические сверхпроводники и сверхпроводящие керамики, органические ферромагнетики, молекулы-лестницы, молекулы-тороиды и многопалубники, молекулярные «контейнеры» и т. д. Крупным прорывом современной химии стал синтез углеродных нанотрубок. Уже созданы технологии манипулирования этими трубками — реальный путь к молекулярной наноэлектронике.

Электроника — очень широкое понятие. Химия является важной составляющей большей части макро- и микротехнологий, используемых в этой области. Химики уже в течение нескольких веков работают на наноуровне, к которому стремится современная электроника. Поэтому переход химических технологий на наноуровень очень интересен и полезен, но в какой-то степени предсказуем.

А вот словосочетание «химическая радиофизика» воспринимается с некоторым недоверием. Но... радиоизлучение химической реакции в микроволновом диапазоне сначала было предсказано теоретически, а затем обнаружено экспериментально. Более того, оказалось, что химическая реакция может быть не только квантовым генератором, но и приемником микроволнового излучения. В химию плавно перетекают и другие радиотехнические термины. Когерентная химия — новое лицо химии.

Под когерентностью понимается свойство химических систем формировать колебательные режимы реакции. Когерентность вносит в химию такие новые понятия, как волновой пакет, фаза, потеря когерентности, интерференция, бифуркация и другие инородные слова.

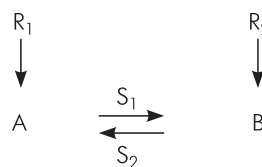
## Твердотельные технологии и закон Мура

Те же ироничные пессимисты говорят, что физика — это то, что не работает [1]. Развитие компьютерной техники дало в руки физиков один, но очень серьезный аргумент. Появилась возможность переадресовать упреки «злопыхателей» на другой адрес — к Биллу Гейтсу. Операционная система Windows по степени ненадежности уже давным-давно оставила позади «железо».

Физика и в какой-то степени химия являются основой микро- и микротехнологий получения изделий электроники. В микротехнологиях мирно сосуществуют физические и химические методы локального травления: травление изотропными и анизотропными травителями (wet isotropic, anisotropic etching), плазмохимическое травление (plasma etching), глубокое реактивное ионное травление (DRIE — Deep Reactive Ion Etching) [3].

А в основе работы современных электронных устройств пока лежат только физические принципы. В статье [4] приведены принципы работы энергонезависимой памяти — обязательного элемента любого современного электронного прибора. Подавляющее большинство электронных приборов используют ныне в качестве энергонезависимой памяти Flash — электрически стираемую программируемую память. Физическую основу технологии Flash составляет «плавающий» затвор МОП-транзистора, находящийся между управляющим затвором и каналом сток-исток.

Принцип работы магниторезистивной памяти MRAM базируется на различной проводимости магниторезистивного материала, помещенного между ферромагнетиками с одинаковой или различной ориентацией магнитных моментов. Если направления магнитных полей слоев ферромагнетика совпадают, то сопротивление магниторезистивного материала невелико, что интерпретируется как логическая 1. При противоположных магнитных моментах сопротивление значительно больше и это обозначает логический 0.



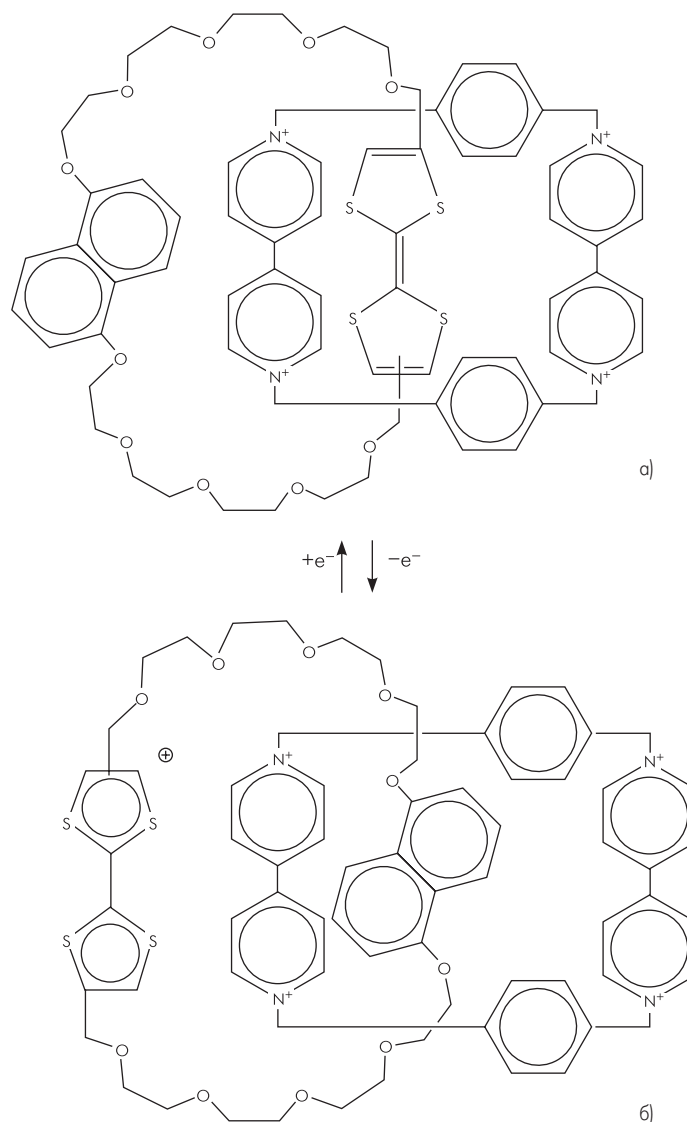
**Рис. 1.** Схема работы молекулярного переключателя (A — состояние молекулы 0, B — состояние молекулы 1,  $S_1$  и  $S_2$  — внешние воздействия,  $R_1$  и  $R_2$  — чтение)

В памяти на ферроэлектрических конденсаторах FRAM информация хранится в поляризованных ферроэлектриках. Работа такой памяти основана на способности ферроэлектрических конденсаторов очень долго (до 10 лет) сохранять заряд без потребности в регенерации. Полярность заряда конденсатора интерпретируется как двоичная информация: 0 или 1.

В основе работы универсальной памяти OUM лежит явление фазового перехода. Принцип действия этой памяти основан на уникальной способности халькогенидных сплавов принимать два устойчивых состояния (аморфное и поликристаллическое) в зависимости от температуры. Нагрев до 600 °C приводит его в аморфное состояние, охлаждение возвращает в поликристаллическую форму. В аморфном и поликристаллическом состоянии сплав имеет существенно отличающееся электрическое сопротивление. Величина сопротивления используется для регистрации 0 и 1 при чтении.

Различные варианты энергонезависимой памяти основаны на различных физических эффектах. Физические принципы составляют основу работы и других электронных устройств. Но все эти технические решения пока объединяет общее — использование твердотельных технологий. С технологической точки зрения изделия современной электроники (кремниевые кристаллы, подложки гибридных интегральных микросхем и микросборок) имеют общие черты. Это плоские, часто многослойные структуры. Их функциональные элементы выполняются в виде микрорельефов в технологических слоях. Связь между слоями осуществляется электропроводящими микропереходами. Процесс создания интегральных схем включает множество (до 20 и более) последовательных этапов. На каждом этапе с помощью масок формируются полупроводниковые, изолирующие и проводящие слои. И так далее.

Когда-то Гордон Мур, один из основателей фирмы Intel, сформулировал знаменитый закон Мура: «Плотность упаковки элементов микроэлектроники должна удваиваться каждые 1,5–2 года. Этот эмпирический закон в течение длительного времени довольно строго выполнялся. В 1960 году на собрании Американского физического общества Ричард Фейнман прочитал пророческую лекцию, где фантазировал на тему вероятности создания и потенциальных возможностей наноразмерных материалов. Он представлял себе гравирование линий шириной в несколько атомов



**Рис. 2.** Принцип работы молекулярного переключателя на основе катенана, изменяющего конфигурацию при приложении напряжения

посредством электронного пучка, предсказав осуществление электроннолучевой литографии, используемой ныне в технологиях изготовления кремниевых чипов. Он мысленно видел создание электрических цепей нанометровых масштабов, используемых в мощных компьютерах. Фантазии Фейнман сбылись. 65-нанометровые технологии стали реальностью микроэлектроники сегодняшнего дня. Специалисты компании Intel, выполняя план Мура, успешно реализовали такую технологию [5]. Однако в последние годы дальнейшая микроминиатюризация классических кремниевых чипов стала сталкиваться уже не с техническими, а принципиальными сложностями. Методы литографии, используемые в технологиях изготовления кремниевых чипов, в плане уменьшения размеров элементов схемы приближаются к своим пределам. И расчеты показывают, что физические пределы роста плотности упаковки при использовании традиционных твердотельных технологий будут достигнуты уже в ближайшее время.

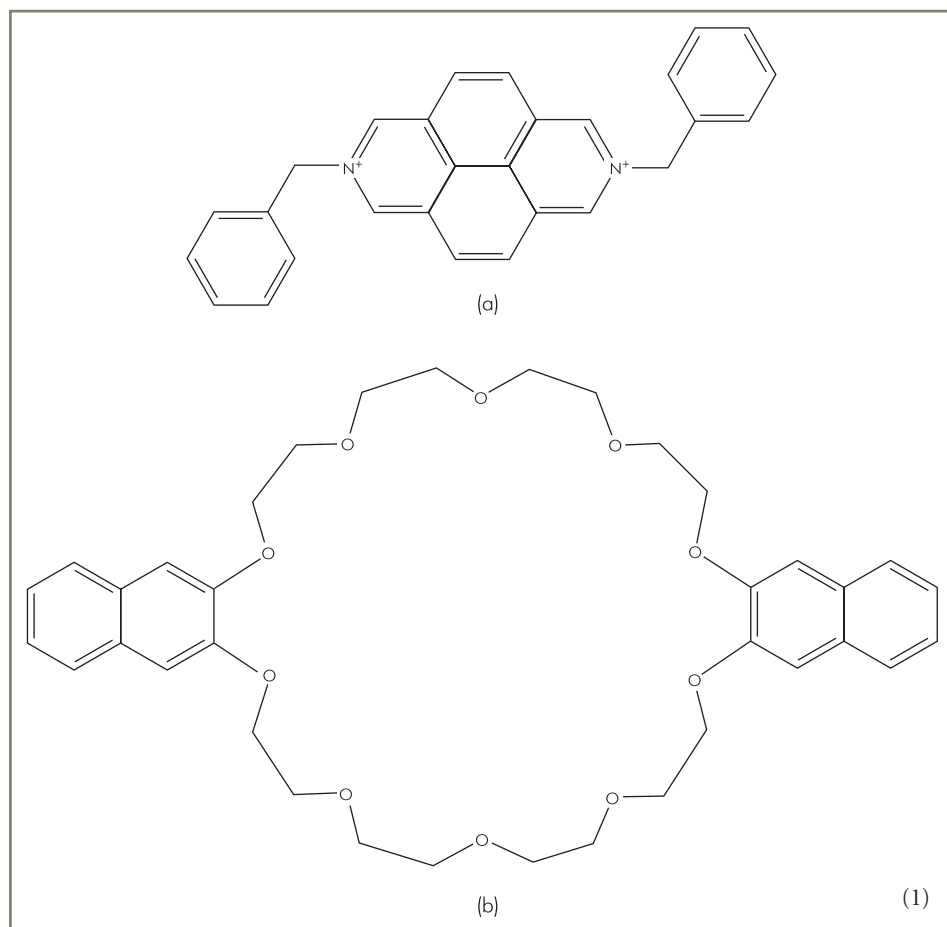
Пока прогресс в микроэлектронике все еще по-прежнему достигается в результате эволюционного улучшения классических твер-

дотельных схем и устройств. Но разработчики электроники мысленно уже давно находятся в других «мирах». Идет интенсивное изучение устройств на квантовых эффектах, биокомпьютеров, структур из так называемых «искусственных атомов» и т. д. [6].

### Чудеса остроумия и изящества

Чудеса остроумия и изящества проявляют исследователи в своих попытках реализовать «химические компьютеры». Молекулярные переключатели могут стать основой устройств хранения информации (памяти) и логических схем устройств, использующих двоичную систему. Принцип работы такого устройства величиной в одну молекулу показан на рис. 1.

Для запоминания информации может служить молекула, которая способна находиться в двух различных состояниях (A и B) и обратно переводиться из одного состояния в другое внешними воздействиями (напряжение, свет и др.). Состоянию A будет соответствовать ноль, а состоянию B — единица. Дополнительное требование — переключе-



ние между двумя состояниями должно быть быстрым и обратимым.

Катенаны — химические соединения, представляющие собой одно кольцо, продетое в другое кольцо. Они были синтезированы любознательными химиками уже давно. Но, поскольку химические свойства катенанов оказались аналогичными химическим свойствам составляющих их колец, они длительное время не находили собственного практического применения. Хотя синтезированные по аналогии с катенанами взаимопроницающие полимерные сетки уже нашли много интересных и полезных применений. Существует вероятность, что в ближайшее время и сами катенаны начнут служить человечеству.

Для изготовления молекулярных переключателей предложено использовать катенаны, состояние которых изменяется при подводе напряжения [7]. Два различных состояния молекулярного переключателя нанометрового размера ( $1 \times 0,5$  нм) показано на рис. 2.

При приложении напряжения изменяется конфигурация этой сложной молекулы. Или молекула? Трудно определенно сказать, сколько молекул в катенане — одна или две? При приложении напряжения происходит окисление (прямая реакция). При этом теряется электрон и тетрагидрофульвалиновая группировка, содержащая серу, становится положительно заряженной. Она электростатически отталкивается от циклофановой группировки другого кольца, содержащего положительно заряженные атомы азота. Это приводит к изменению структуры — повороту одного кольца относительно другого на  $180^\circ$ .

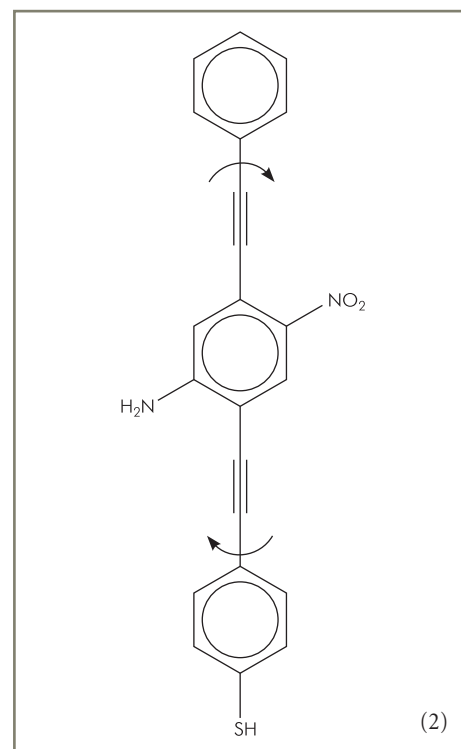
При отключении напряжения происходит обратный переход. Если монослой катенана поместить между двумя электродами, то структура (a) будет соответствовать разомкнутому состоянию переключателя (хуже проводит электрический ток), а структура (b) — замкнутому.

Не менее интересное техническое решение было найдено специалистами фирмы Hewlett Packard при работе с молекулами псевдоротоксана (1).

Молекулу (a) можно представить как ось, а молекулу (b) в как кольцо. Нанотехнологам удалось насадить кольцо на ось. Причем, для того чтобы кольцо не соскакивало с оси, к ее концам прикрепили крупные молекулярные фрагменты, играющие роль «гаек». При реакции с кислотой или основанием кольцо может скользить от одного конца оси к другому, переключая химическое состояние — почти как в обычных счетках. С использованием методов самосборки массивы таких «микродиодов» удалось собрать в монослой одинаково ориентированных молекул на поверхности металла — прототип логических вентиляей.

В журнале «Scientific American» было анонсировано еще одно остроумное техническое решение. Была синтезирована молекулярная цепочка из звеньев бензол-1,4-дителиолат длиной 14 нм (2).

В нее были введены группировки, способные захватывать электроны, если к молекуле подводится напряжение. К среднему кольцу был прикреплен донор электронов (аминогруппа), выталкивающая электроны в кольцо. На другую сторону этого кольца



была введена нитрогруппа (акцептор электронов), оттягивающая электроны с кольца. В результате центральное кольцо стало обладать большим электрическим дипольным моментом.

При наложении электрического поля к концам этой молекулы она приобрела способность закручиваться. При этом изменяется ее электрическое сопротивление и она приобретает способность пропускать электрический ток. При снятии электрического поля молекула раскручивается в обратную сторону и возвращается в исходное состояние. Молекулярный переключатель, работающий по этому принципу, представляет собой линейную цепочку из примерно 1000 молекул нитроаминобензолтиола, расположенную между двумя металлическими контактами.

Экспериментально полученная кривая проводимости такого переключателя имеет четко выраженный провал. Это позволяет изменением приложенного напряжения переводить молекулы из проводящего состояния в непроводящее. Таким образом, был синтезирован молекулярный триод. Обратите внимание на необычное сочетание в этой фразе химического термина «синтезирован» и радиотехнического «триод».

### Нанотрубки

Обычно человек имеет дело с объектами, размеры которых измеряются миллиметрами, сантиметрами, ..., километрами. Свойства таких материалов — усредненные характеристики. Многие свойства твердых тел зависят от их размеров. В микронном или нанометровом диапазоне свойства материалов существенно изменяются и даже становятся уникальными. В некоторых случаях наночастицы демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме. Наночастицы немагнитных мате-



риалов приобретают свойства магнетизма. Обычное золото при комнатной температуре не является катализатором химических реакций, а частички золота размером от 3 до 5 нм становятся отличными катализаторами. Наночастицами считают образования из связанных атомов или молекул с размерами менее 100 нм. Но величина 100 нм является условной, потому что резкой границы между наночастицами и обычными частицами не существует.

Нанотехнологии находятся на переднем крае физики, химии, биологии и технических наук. Их возможности интенсивно изучаются в рамках широких научно-исследовательских программ в области электроники. Молекулярные переключатели (продукты этих высоких технологий) пока еще не вышли за рамки научно-исследовательских лабораторий. Но некоторые изделия этих молодых и модных технологий уже нашли практическое применение в электронике. Например, в головках дисководов уже более 10 лет используется явление гигантского магнитного сопротивления (GMR), наблюдаемое в создаваемых при помощи нанотехнологий структурах [8].

В области электроники максимальные ожидания от использования нанотехнологий связаны с углеродными нанотрубками. Углеродные связи сами по себе уникальны. Это основа органической химии или, иначе, основа всей жизни на Земле. Малые углеродные наночастицы (кластеры) были получены лазерным испарением углеродной подложки в потоке гелия. Таким образом, были получены структуры, содержащие 3, 11, 15, 19, 23, ..., 60 и более атомов углерода. Молекула, состоящая из 60 атомов углерода  $C_{60}$ , оказалась похожей на футбольный мяч. Она имеет 12 пятиугольных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней, и форму, близкую к шару. Эта молекула была названа фуллереном по имени архитектора и изобретателя Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего геодезический свод, напоминающий структуру  $C_{60}$ .

За открытие фуллеренов Р. Керл, Р. Смолли (США) и Х. Крото (Великобритания) получили в 1996 году Нобелевскую премию по химии. А вот углеродным нанотрубкам пока ничего имени не присвоили и с Нобелевской премией вопрос пока еще открыт, хотя их структура не менее оригинальна. И самое главное, с практической точки зрения такие структуры оказались гораздо полезнее. Углеродные нанотрубки получают различными способами. Для организации промышленного производства наиболее пригодным оказался пиролиз паровой фазы. Суть этого метода заключается в осаждении атомов углерода, образующихся при термическом разложении газообразных углеводородов, на охлажденной поверхности. Нанотрубку можно представить как лист графита, свернутый в цилиндр. Обычно нанотрубки бывают закрытыми с обоих концов фуллереноподобными структурами. Известны вложенные или многослойные нанотрубки,

в которых одна трубка находится внутри другой. Однослойная нанотрубка может иметь очень маленький диаметр 2 нм и длину 100 мкм. Углеродные трубки отличаются различной атомной структурой, причем трубки с разной структурой имеют разные свойства.

Самое интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что в зависимости от атомной структуры они могут обладать свойствами металлов (проводников) и полупроводников. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Они способны пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при плотности тока в тысячу раз меньше. Такие уникальные свойства углеродных нанотрубок предполагают бесконечное множество их возможных применений.

При приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки с ее концов происходит интенсивная эмиссия электронов. Разрабатываются плоские дисплеи, использующие электронную эмиссию углеродных нанотрубок.

Показана возможность конструирования полевых транзисторов на основе полупроводниковых нанотрубок, являющихся переключающими элементами в компьютерах. Активно обсуждается идея создания компьютера из нанотрубок. Полевые транзисторы, изготовленные на базе полупроводниковых углеродных нанотрубок, могут быть использованы и как сверхчувствительные газовые сенсоры.

Потенциальные возможности применения нанотрубок поистине безграничны. К сожалению, за многими возможными применениями пока стоит одно большое «но». Для реализации огромного потенциала необходимо разработать технологии крупномасштабного производства относительно дешевых углеродных нанотрубок.

#### Химия — это самая сложная физика

Четкая граница между химией и физикой, скорее всего, существовала только во времена алхимиков. Тогда в современном понимании этого слова химии вообще не существовало. В ней главенствовал метод проб и ошибок. Области интересов обеих наук по мере их развития все более и более перекрывались. Свидетельство этому — успешное существование ныне двух наук: физической химии и химической физики. Интересно, а как будет названа наука, в которой химия и физика смешаны в пропорции 50:50?

Молекулярные переключатели реализуются на уровне химических соединений, но их работа основана преимущественно на физических принципах (механика, электростатические взаимодействия). Для описания моделей работы таких переключателей вполне достаточно знания законов всего лишь классической физики.

Другая более сложная физика — квантовая — сделала химию ясной и предсказуемой

на другом уровне — уровне химических реакций. Химия стала точной наукой. Метрологический уровень «самой сложной физики» обеспечивают три главных постулата квантовой механики [9]:

- уравнение Шредингера, как квантовый наследник уравнений классической механики;
- принцип Паули, организующий электроны по энергетическим уровням и спиновым состояниям;
- понятие о волновой функции электрона, как распределенного в пространстве и времени заряда и спина (углового момента).

С позиции этих трех постулатов химическую реакцию можно рассматривать как физический процесс перестройки электронных оболочек и перегруппировки ядер. Оказалось, что химические взаимодействия не содержат никаких потусторонних взаимодействий, кроме кулоновских: отталкивание электрон — электрон, ядро — ядро и притяжение электрон — ядро. Чистая физика, но не такая уж и простая. Дело в том, что химические системы состоят из множества частиц, а в физике уже задача трех тел не является тривиальной. Если же вспомнить о таких понятиях, как спины, волновые функции и т. д., то эта физика становится все сложнее и сложнее. Не зря Ричард Фейнман сказал, что химия — это самая сложная физика, которую физики отдали химикам.

Горизонты химии постоянно расширяются и удаляются. Ее развитие предсказуемо и одновременно непредсказуемо. Предсказуемы — тенденции, непредсказуемы конкретные технические решения. Современные тенденции развития в области электроники свидетельствуют о том, что благодарные химии возвращают «самую сложную физику» в прежние руки. Или, наоборот, физики вынуждены забрать назад свои дары? Оправдает ли этот триумфальный возврат наши ожидания?

#### Литература

1. Блох А. Законы Мерфи / Пер. с англ. Минск: Попурри, 2004.
2. <http://www.krugosvet.ru/articles/113/1011313/Literature.htm>
3. Цветков. Ю. Микротехнология — универсальная основа производства современной электроники // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
4. Зайцев И. Сравнение новых технологий энергонезависимой памяти // Компоненты и технологии. 2004. № 4.
5. Алферов Ж. И. Полупроводниковая электроника в России. Состояние и перспективы развития // Электроника: НТБ. 2004. № 5.
6. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/chemlife/2001/welcome.html>
7. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. М.: Техносфера, 2005.
8. Макушин М. Становление многорукого бога // Электроника: НТБ. 2003. № 4.
9. Бучаченко А. Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии, 1999. Т. 68, 85–102.