

Den molekulære transistor

Per Hedegård, Niels Bohr Institutet f. AFG og Nanosciencecentret, Københavns Universitet.

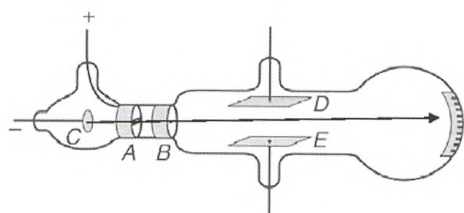
Det drejer sig om kontrol, styring og magt. Den del af videnskaben, Nano, som for tiden nyder stor bevågenhed fra medier, regering og bevilgende myndigheder, beskæftiger sig i høj grad med at manipulere naturen på nanometerskala. Store dele af fysikken og kemien har naturligvis arbejdet med naturen på den skala i over hundrede år, men det har først og fremmest været for at opdage, studere og beskrive, hvordan verden tager sig ud på den skala. Nu er vi blevet så ferme, at vi faktisk kan designe, bygge og udnytte menneskeskabte systemer, der ikke er større end nogle få nanometer – og så kalder vi det Nanovidenskab eller Nanoteknologi. Historien har vist, at sådanne fremskridt har haft enorme økonomiske og sociale konsekvenser.

Et af de bedste eksempler på denne bevægelse fra opdagelse over design og kontrol til økonomi og social forandring er *transistoren*. Vi har for nyligt konstrueret en Molekylær Transistor, der kun er nogle få nanometer stor, og den er seneste led i kongerækken af elektroniske anordninger, der kan styre og kontrollere elektrisk strøm. Jeg skal i denne artikel kort fortælle transistorens interessante historie.

Katodestråler – elektronen

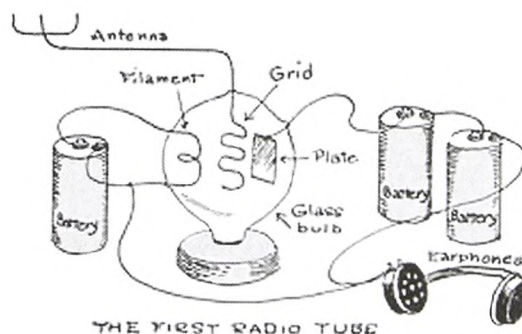
Basalt set er en transistor en elektronisk indretning, der kan styre og kontrollere en elektrisk strøm, der går fra A til B ved hjælp af en tredje elektrode, C.

En forløber herfor er faktisk J. J. Thompsons version af *Katoderøret*.



Figur 1. Thompsons katoderør. Elektriske stråler (elektroner) sendes fra katode (A) til anode (B). Strålen fortsætter igennem røret og styres af to elektroder (D) og (E) og ender på en fosforiserende skærm.

Her sendes elektriske stråler fra katode (med høj negativ spænding) til anode (med høj positiv spænding). Strålerne fortsætter gennem anoden og dens bevægelse kan styres af andre elektroder eller et magnetfelt. Thompsons eksperimenter fra 1897 leder til, at han viser, at strålerne består af negativt ladede partikler. Hovedrolleindehaveren i det 20. århundredes teknologi – *elektronen* – har gjort sit indtog på scenen.



Figur 2. Lee de Forest princip for en radorørs-forstærker

Radorøret

Med Maxwells og Hertz' opdagelse af elektromagnetisk stråling og Marconis og Valdemar Poulsens opfindelsen af radioen blev det nødvendigt at *forstærke* og *ensrette* de noget svage signaler, som transmitteres gennem æteren. Den amerikanske opfinder, Lee de Forest videreudviklede i 1906 katoderøret, så det kunne fungere som en forstærker af et elektrisk signal. I figur 2 er vist, hvordan princippet i den såkaldte *Audion* fungerer. Det elektriske signal, der ønskes forstærket, forbindes til et gitter, der anbringes mellem katoderørets katode og anode. Hvis gitteret gives en negativ spænding, vil elektroner udsendt fra katoden opleve en potentialbarriere på deres vej til anoden. Hvis barrieren er høj, vil kun få elektroner med høj kinetisk energi kunne passere, mens en lav barriere kan tillade mange elektroner at passere.

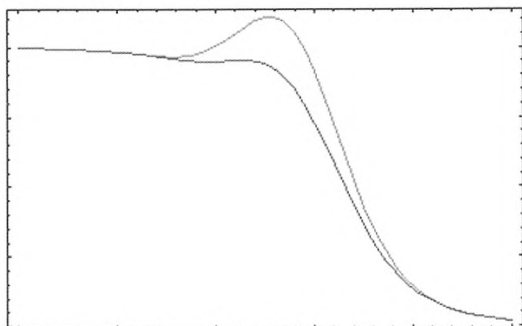
Med stor spændingsforskel mellem katode og anode kan man så med små variationer i spændingen på gitteret få store variationer af strømmen mellem katode og anode og dermed videre rundt i kredsløbet.

I den samme periode blev der desuden opfundet mange andre typer katoderør f.eks. et, der kunne ensrette signaler. Selve konceptet med katoderør dominerede i tekniske anvendelser i første halvdel af det 20. århundrede – ældre mennesker husker, at der indeni deres radio eller fjernsyn var en stor samling af glødende rør. I dag har stort set kun billedrøret til fjernsyn og computere overlevet, og selv de er nu på retur.

Transistoren

Det næste store fremskridt må nu afvente udviklingen af kvantemeknikken og et par verdenskrige. Efter 2. verdenskrig blev der især i USA satset stærkt på videnskab og teknologi. Erfaringerne fra krigen, hvor f.eks. radaren og atombomben blev udviklet i tæt samar-

bejde mellem videnskabfolk og teknikere, inspirerede store firmaer, som f.eks. Bell Telephone, til at investere kraftigt i videnstung teknologi. Man oprettede et forsknings- og udviklingslaboratorium i Murray Hill, New Jersey, og hyrede nogle af de fremmeste fysikere indenfor den nye Faststoffysik, der som bekendt giver en kvantemekanisk forklaring på makroskopiske materialer.

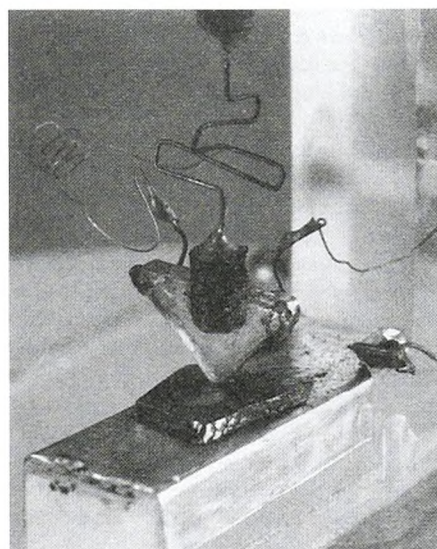


Figur 3. Potentialbarriere, som elektronerne føler i radiorøret. Den øverste kurve angiver forholdsvis høj negativ spænding på gitteret, mens den nederste angiver lav negativ spænding.

John Bardeen, Walther Brattain og William Shockley var tre sådanne fysikere, og de konstruerede den første halvleder-transistor i 1949. For dette arbejde modtog de i 1956 Nobelprisen i fysik (Året efter, i 1957, fandt Bardeen sammen med Cooper og Schrieffer, den korrekte teori for superledning, og han måtte rejse til Stockholm endnu engang, og er den eneste fysiker der indtil dato har modtaget Nobelprisen i fysik to gange). Ifølge kvantemekanikken er en helt ren halvlederkrystal (f.eks. Si) praktisk talt det samme som vacuum. Der findes ingen frit bevægelige ladninger. Ved at introducere sådanne urenhedsatomer (f.eks. Ga eller As), kan man ændre på antallet af ladningsbærere, og disse kan nu styres af elektriske spændinger påtrykt halvlederens forskellige dele. De ideer og begreber Bardeen, Brattain og Shockley benyttede var et mix af den nye kvantemekanik og den elektricitetslære man kendte fra katoderørerne. I figur 4 ses den allerførste halvleder-transistor, som Bardeen og Brattain flikkede sammen efter en ide af Shockley. Der er tydeligvis stor forskel mellem de checkede chips vi ser i dag og denne første transistor, men ideen og princippet har de til fælles.

Al elektronik var i starten af 60'erne anbragt på såkaldte printplader, hvorpå var lagt (eller rettere: ikke fjernet med acetone) kobberbaner, som forbandt enkeltkomponenter (modstande, kondensatorer, spoler, ensrettere og transistorer), der var loddet på. I starten af 60'erne fik Jack Kilby, fysiker ved Texas Instruments den epokegørende ide, at anbringe hele kredsløbet på en enkelt siliciumkrystal. Selve komponenterne, inklusive ledende baner, der forbinder dem, blev lagvis pådampet krystallen i overensstemmelse med et antal masker. Dette koncept viste sig at være så kraftfuldt, at det startede en eksponentiel udvikling, som vi stadig er midt i. Den har ikke set sin lige siden den såkaldte *infla-*

tionsperiode i det tidlige univers. Her udvidede universets størrelse sig eksponentielt i en kort, eksplosiv periode. Udviklingen er karakteriseret ved den berømte Moores lov. Ifølge denne vil antallet af transistorer på et givet areal fordobles ca. hvert andet år. I 1970 var der ca. et par tusinde transistorer på Intels berømte 8008 chip, mens der nu er op mod 100 millioner på den seneste Pentium chip. Den enkelte transistor fylder så mindre og mindre, og vi kan spørge Moore om, hvornår en enkelt transistor i en operationel chip fylder f.eks. 50 kvadratananometer. Vi er gået fra kvadrat-millimeter til kvadrat- μ i løbet af ca. 35 år, så da er der ligeså langt fra kvadrat- μ til kvadrat-nanometer, så vil der altså gå ca. 30 år til vi når denne ultimative grænse. Det er jo ganske lang tid, men når man betænker, at der gik ca. 20 år fra, at den første elektroniske transistor blev konstrueret til den i stor stil blev anvendt i computerchips, så er det ikke for tidligt, at eksperimentere med enkelt-molekyl-transistorer allerede nu.



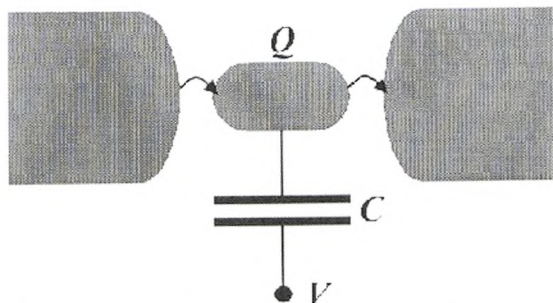
Figur 4. Brattain og Bardeens første transistor. Et vidunderligt eksempel på, at en ide kan være meget stærkere end sin første inkarnation.

Denne artikels klimax er netop konstruktionen af en sådan transistor, som den blev præsenteret i Nature sidste år af den skandinaviske gruppe, hvoraf Nanoscience-centret ved Københavns Universitet er en del. Inden da er det dog nødvendigt, at beskrive en afgørende udvikling af transistorbegrebet, som blev gjort for knapt 20 år siden:

Enkelt-elektron transistoren

Indtil for 20 år siden var det helt almindeligt og naturligt at opfatte strømmen i ethvert elektrisk kredsløb som bestående af en sammenhængende væske. Det faktum, at vi siden Thompson har vidst, at strømmen er bevægelse af ganske små ladede elementarpartikler – elektroner – har ikke spillet nogen væsentlig rolle. I 1985 konstruerede Likharev og Zorin en såkaldt *Single Electron Transistor* (SET), hvis hele virkemåde hviler

på tilstedeværelsen af enkelte elektroner eller, om man vil, ladningskvanter. I figur 5 ses en skitse af princippet i en SET.



Figur 5. Skematisk Enkelt-elektron transistor. Elektroner skal bevæge sig fra venstre mod højre: Først hoppe fra source-elektrode til øen i midten og videre til drain-elektroden. Når elektronen opholder sig på øen øges den elektrostatiske energi. Denne energi afhænger af spændingen på en gate-elektrode (nederst) som er kapacitivt koblet til øen (angivet med C)

Når strømmen løber, er det meningen at elektroner skal bevæge sig fra *kilde* til *dræn* – fra *source* til *drain*. Undervejs skal elektronerne dog passere en lille ø, hvis potentiale er kontrolleret af en såkaldt *gate-elektrode*. Hvis der ikke er noget potentiale på gaten, vil den lille ø foretrække at være elektrisk neutral. Skulle en elektron nu forville sig fra source-elektroden til øen (hvilket kun kan lade sig gøre ved hjælp af tunnel-effekten), så bliver øen opladet, og det koster energi. Faktisk kan man opfatte øen som den ene elektrode i en kondensator, og man kan vurdere størrelsen af opladningsenergien ved at bruge den kendte formel.

$$E_C = \frac{e^2}{2C},$$

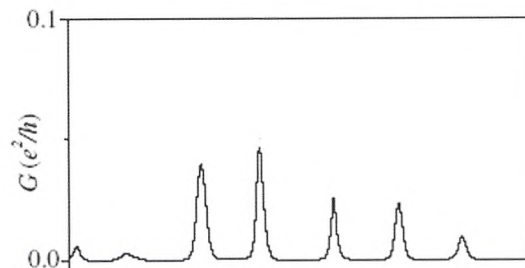
hvor C er kapacitansen af kondensatoren. Denne har en værdi, der kan vurderes med udtrykket

$$C \approx \epsilon_0 a,$$

hvor ϵ_0 er permittiviteten af det omkringliggende materiale, og a er en karakteristisk længde. Hvis a f.eks. er 1μ , så vil $E_C \approx 0.01$ eV, og hvis $a = 1$ nm, så er $E_C \approx 10$ eV, dvs. jo mindre en ø, jo større er opladningsenergien. Hvis E_C er større end en typisk termisk energi – $k_B T \approx 25$ meV for $T = 300$ K (stuetemperatur) – så kan man se bort fra opladningsenergien, og elektronerne kan uden synderligt besvær bevæge sig gennem transistoren. Hvis E_C derimod er meget større end den termiske energi, hvilket den er, hvis øen er nogle få hundrede nanometer stor, så har elektronen simpelthen ikke nok energi med sig til at lade øen op, og al strøm gennem transistoren stopper. Fænomenet kaldes *Coulomb-blokaden*.

Coulomb-blokaden kan imidlertid ophæves, hvis man ved at sætte spænding på gate-elektroden ændrer øens elektriske potential. Ved en ganske bestemt

spænding vil den samlede elektrostatiske energi af systemet med og uden en elektron på øen være præcis den samme, og det er nu muligt for elektronerne en for en at passere transistoren. Hvis man nu øger spændingen yderligere, vil den første elektron, der hopper over på øen forblive der, og hele historien gentager sig: Det er nu ikke muligt for den næste elektron at tage turen, og transistoren blokerer indtil gatespændingen opnår en så tilpas høj værdi, at der igen lykkes op. Hvis man således plottes stømmen gennem transistoren som funktion af gate-spændingen fås en kurve som i figur 6.



Figur 6. Coulomb-blokade. Ledningsevnen af en Enkelt-elektron transistor som funktion af gate-spændingen. Ved en række af magiske spændinger er den elektrostatiske energi af en ø med n elektroner den samme som en ø med $n + 1$ elektroner. Kun ved disse spændinger kan der passere strøm igennem transistoren. Data i figuren er taget af Jesper Nygård og konsorter, og øen er i dette tilfælde en lille stump af et kulstof-nanrør.

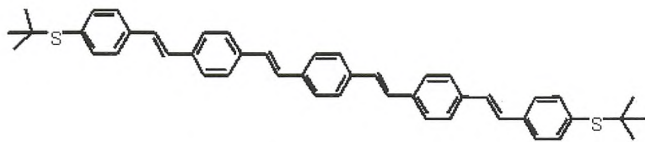
Det er klart at en sådan konstruktion udviser transistor-virkning, idet en meget lille ændring af gatespændingen kan forårsage en endog meget stor ændringen i strømmen, og en dertil hørende forstærknings-effekt. Siden midten af 80'erne er der foregået en voldsom udvikling af SET-konceptet. Man har eksperimenteret med flere øer, med bevægelige øer, etc. og der er opdaget en række nye fysiske effekter, som utvivlsomt vil kunne finde interessante anvendelser i fremtidige elektroniske komponenter.

Den molekylære transistor

De oprindelige Enkelt-elektron transistorer havde en central ø, som var mikrometer stor, hvorfor det var nødvendigt at køle systemet ned til nogle få Kelvin for at få transistorvirkningen. I de allerseneste år har flere grupper eksperimenteret med at konstruere meget små transistorer, hvor den centrale ø er en lille molekyle, der kun er nogle få nanometer stort. Det er ikke så helt ligetil, idet man skal være i stand til lave tre metalelektroder, som er anbragt få nanometer fra hinanden uden at kortslutte. Stor var da også sensationen da en fysiker, Jan Hendrik Schön, fra de legendariske Bell Laboratorier, som stod bag den første elektroniske transistor, i 2001 kunne rapportere, at han havde set transistorvirkning i en komponent bygget på kun et enkelt molekyle. Schön var i det hele taget fantastisk produktiv med flere Nobelpris-klasse opdagelser i disse år. F.eks. kunne han producere superledning ved

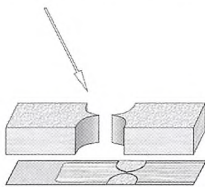
meget høje temperaturer i en materiale lavet af kulstof-fodbolde (C_{60}) og indbygget mellem elektroderne i en felt-effekttransistor! Desværre har det senere vist sig, at alle disse "opdagelser" var fup og svindel – data var simpelthen produceret af Schön selv i hans computer.

Der skulle gå et par år før det faktisk lykkedes for nogle få grupper, henunder den dansk-svenske, at lave en egentlig Enkelt-elektron transistor, med en central ø bestående af et enkelt ikke alt for stort molekyle.



Figur 7. OPV5-molekylet. Det består af 5 benzenringe koblet sammen af to kulstofatomer og med en svovlgruppe i hver ende.

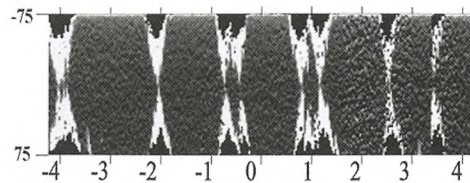
Lad mig her vise, hvordan den skandinaviske molekylære transistor fungerer. Selve molekylet er et såkaldt OPV5 molekyle (se figur 7). Det er et organisk molekyle, der består af 5 benzenringe hver forbundet med 2 kulstofatomer (+ de nødvendige brintatomer til at lukke bindinger). I hver ende sidder et svovlatom + CH_3 , som afslutning på molekylet. Molekylet er 3,2 nm langt er blevet lavet af kemikerne i Nanoscience centret i København. Med så lille et molekyle er udfordringen med at få lavet to ekstremt tætsiddende guldelektroder blevet så meget desto større. Ved at pådampe guld på en isolerende krystal, samtidig med at de målte modstanden mellem de to elektroder, lykkedes det de to russere Sergei Kubatkin og Andrei Danilov fra Chalmers i Göteborg at skabe elektroder med den nødvendige korte afstand. Til slut bringes de københavnske OPV5 molekyler ind på overfladen. Temperaturen hæves en smule og molekylerne begynder at diffundere rundt. Hvis man igen holder øje med den elektriske modstand mellem elektroderne er det muligt at konstatere når et enkelt molekyle har anbragt sig mellem elektroderne, hvorefter temperaturen igen sænkes, og konfigurationen fastfrys.



Figur 8. Guldelektroder pådampes en isolerende krystaloverflade. Kunsten er at gøre gabet mellem de to elektroder så lille som muligt.

Selve Enkelt-molekyl transistoren burde nu være konstrueret, og den udviser da også en flot SET-karakteristik, som vist i figur 6 Endnu tydeligere bevis på, at man faktisk har lavet en SET kan fås, hvis man laver et plot som vist i figur 9. Her er gate-

spændingen ud af x -aksen og source-drain spændingsforskellen op af y -aksen. Endeligt angives strømstyrken mellem source og drain med en farvekode: lyse/gule angiver stærk strøm og mørke/brune svag strøm. Vi ser, at figuren består af en række romber (diamanter), hvor der ingen strøm løber adskilt af kiler af områder med strøm.



Figur 9. Karakteristik for OPV5-transistoren. Langs x -aksen er gatespændingen. Langs y -aksen er angivet source-drain spændingsforskellen. Strømmenstyrken mellem source og drain er angivet med farvekode. Lyse farver angiver stærk strøm og mørke farver svag strøm. De mørke rhomber uden strøm kaldes *diamanter* og er karakteristiske for en SET. Højde og bredde af de enkelte diamanter afhænger af koblingen mellem molekyle og elektroder og af molekylets elektronspektrum.

Det vil føre for vidt i denne artikel at gennemgå teorien for disse diamanter. Hvis man kun skulle tage hensyn til ovennævnte Coulomb-blokade, ville alle diamanter være lige store. Forklaringen på, at de ikke er, skyldes at molekylet ikke kan opfattes som et klassisk system. At elektronerne i molekylet overholder kvantemekanikkens love gør, at diamanterne får uens størrelser, og at disse størrelser er karakteristiske for det givne molekyle, og hvordan molekylet er anbragt i forhold til elektroderne.

Fremtiden

På en vis måde kan man sige, at situationen for molekylær elektronik er på samme stadi som halvleder elektronik var i starten af 50'erne. De enkelte komponenter var under store intellektuelle og tekniske anstrengelser blevet konstrueret, men man havde endnu ikke fundet en effektiv og billig måde at lave små funktionelle kredsløb på. Dette gennembrud skete som sagt først i begyndelsen af 60'erne med de integrerede kredse. I dag udføres der mange forsøg på at lave molekylære kredsløb, men de fleste af dem har et element af tilfældighed over sig. Ledninger, som f.eks. kulstof-nanorør, lægger sig tilfældigt på en overflade, og molekyle forbinder tilfældigt disse ledninger og danner transistorer etc. Det der mangler er et teknisk gennembrud som tillader at lave nanoskopiske kredsløb på meget mere intelligent og kontrolleret vis.

Lad os tales ved om ca. 5 år!

Referencer:

- [1] Den fænerende historie om verdens første elektroniske transistor fra 1949 kan findes i bogen Michael Riordan og Lillian Hoddeson (1997) "Crystal Fire", W. W. Norton & Co.
- [2] Kubatkin m.fl. (2003) *Nature*, bind 425, side 698–701.