

# 分子电子学简介<sup>\*</sup>

付 磊 刘云圻 朱道本

(中国科学院化学研究所 分子科学中心, 北京 100080)

**摘要:** 分子电子学是微电子学发展的一个方向. 文中介绍了分子电子学的发展过程、研究内容、近期的一些主要进展、存在的问题和今后的发展趋势.

**关键词:** 分子电子学; 分子器件; 分子电路

EEACC: 2230

中图分类号: TN4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0022-06

## 1 引言

分子电子学是指用单分子制作信息处理器件<sup>[1]</sup>, 来研究基于分子特定空间构型的电学性能, 例如电荷注入、传递的机理, 分子电子结的物理性质等. 分子电子学是分子层次上的电子学, 因此电子的运动、能量的转换、电荷的传递等过程均会影响其性质. 由于分子(和原子不同)不是球形, 所以有许多不同于传统的半导体电子学的方面. 分子电子器件的特性基于单个的分子, 因此分子结构或器件可以是微米级的, 但基本性质源于分子层次<sup>[2,3]</sup>.

### 1.1 微电子器件的极限

半个多世纪以来电子学的发展对人类社会起到极大的推动作用, 特别是计算机出现以后, 微电子器件被应用于人类社会各个领域. 目前超大规模集成电路的发展面临着一些挑战, 这些挑战既有原理性的物理限制, 又有技术性的工艺限制. 主要表现在:

(1) 波粒二象性. 电子器件的尺寸处于微米量级(大于  $0.1\mu\text{m}$ ) 时, 其中电子呈粒子性, 器件是靠控制流动的粒子数目(即电子流)进行工作的; 但是当器件的尺寸到纳米量级(小于  $35\text{nm}$ ) 时, 电子则以波动性为主, 这些电子器件是通过控制电子波的相位来工作的, 电子器件的工作原理已发生根本性的变化.

(2) 热力学限制. 任何多体系都存在热的统计起伏,

当器件尺寸缩小时, 这种热起伏便会限制器件性能的一致性, 以致集成芯片无法正常工作. (3) 光刻工艺接近限制. 芯片上所能制备的图形的大小与使用的光的波长有关, 波长越短, 图形越小. 当波长小于  $157\text{nm}$  时, 还没有对该电磁波段透明的材料, 以致无法制备作为光聚焦用的透镜. (4) 经济性限制. 结构复杂化, 制作成本上升, 工艺复杂, 设备成本增大将造成对高效益的威胁. 此外还有电流、电压感应击穿、功率耗散和海森堡测不准原理等限制<sup>[4]</sup>.

针对这些问题, 科学家们酝酿了电子学的一场新的变革——分子电子学.

### 1.2 分子电子学发展的历程

分子电子学的概念来源于 Feynman 的著名幻想: “在底部有很大空间”<sup>[5]</sup>.

20 世纪 70 年代初, 国际上分子电子学研究的先驱者已经明确地提出了分子电子学的概念<sup>[1]</sup>. 被誉为“分子器件之父”的 Carter 将有志于此的同行组织起来, 共同讨论分子开关、分子计算机、细胞自动化元件和生物计算机的可能<sup>[6,7]</sup>. 诺贝尔奖获得者 Lehn 教授以其非凡的归纳、推理和想象力描述了分子器件的信号发生、处理、传输及检测, 提出了信息化学和超分子化学等概念. 从此分子器件的研究进入了有实际内容的开创阶段. 但是, 由于当时将单个的分子和任何一种电极相连都是十分困难的, 所以研究进展缓慢.

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划、国家自然科学基金和中国科学院资助项目

进入 20 世纪 80 年代,由于思想和理论上的探索日趋成熟,相关实验技术,如 Langmuir-Blodgett (LB)膜、自组装膜(SAMs)<sup>[8]</sup>、有机分子束外延生长(OMBE)和扫描探针显微镜(SPM)等技术的诞生和应用,使分子器件的研究取得了一些鼓舞人心的初步结果,同时也使分子器件的研究发展成一门新的学科——分子电子学。

直到 2000 年为止,分子电子学的研究基本上局限于分子材料和单个分子器件的研究。

2001 年分子电子学的研究取得了重大突破,科学家们将单个分子器件连接起来,构成了“分子电路”,并具逻辑功能和运算功能,朝着分子电子学的实现迈出了关键的一步<sup>[9]</sup>。

## 2 分子电子学

分子电子学是化学、固体物理、微电子工程以及生物科学的交叉学科。分子器件有可能取代现今的以无机材料为主的微电子器件,甚至纳米电子器件。它的长处是极小的尺寸,材料来源丰富,容易制备,成本低。某些碳基材料有可能直接组装成具有分子尺度的信号加工功能器件的集成电路。这个技术称为分子工程或分子建筑。这种器件中的元件具有极快的响应速度和极大的运算处理能力,具有自修复特性,具有显著的量子统计效应。

用有机分子、聚合物和生物蛋白质材料可制成开关器件,即具有 0 或 1 状态的功能器件。这类器件与现有的电子器件有许多不同之处。真空电子管器件,利用真空中自由电子特性;晶体管和集成电路,利用电子在固体中的运动规律;而有机聚合物分子构成的晶体材料具有低维特征,分子间是范氏力作用,如果作为存储记忆材料,它可以有更小的体积和更高的集成度。基于有机大分子尺寸的功能器件,必须要求在分子尺度上的组装加工技术,也有其特有的运行机制。这类在碳基分子尺寸上组装加工的电学和光学存储记忆器件称为分子器件,阐明分子器件运行机理的学科称为分子电子学。

### 2.1 分子电子学研究内容

(1) 分子中电荷的传递<sup>[2]</sup>:如何构建分子结;如何表征、控制分子结中电子的传输;分子结的结构和功能之间的关系。

(2) 分子光电子学<sup>[10,11]</sup>:与电荷的传递关系密

切,不过同时还包含高频电磁相互作用。应用领域:显示器、传感器、光电存储器、分子开关等。

(3) 分子磁学、分子马达等<sup>[12]</sup>。

### 2.2 分子器件

分子器件是由具有光、电、离子、磁、热、机械和化学反应性能的分子和超分子组装排列而成的有序结构,是在分子或超分子层次上完成信息和能量的检测、转换、传输、存储与处理等功能的化学及物理系统。简单地讲,分子器件就是在分子水平上具有特定功能的超微型器件<sup>[13]</sup>。

非线性特性是电子功能器件的基础。真空电子器件主要是利用真空中空间电子束的单向导电和束流可控制实现非线性;晶体管和集成电路是利用 p-n 结和 Schottky 势垒来实现状态改变,整流和放大;分子器件以氧化、还原过程,孤子、极化子以及电子、空穴,甚至是离子、激子、分子的可控性来实现非线性。

分子器件与固体电子器件相比有很多优点<sup>[4]</sup>:(1)分子芯片将比 Si 芯片小 3 个数量级,而其中元件数量将增加  $10^6$  倍;(2)运算和信息处理速度将明显增加,而成本几乎没有增加;(3)分子尺度电路的高密度可以实现计算机的极高速度的数据处理和运算能力,制造出超级计算机。

分子器件涉及大量的有机和无机材料。当前人们大量研究的有分子晶体、液晶体系、分子微集体(如分子球体、纳米微晶等)、薄膜晶体、生物薄膜和 LB 单分子膜等。关于分子器件的信号传输和分子连接,组装等有关的理论和技术还没有解决,因此人们还没有理由期望分子器件很快会取代传统的固体半导体元件为基础的大规模集成电路。

分子器件的研究目标<sup>[13]</sup>是采用有机和导电聚合物、电荷转移复合物、有机金属和其他分子材料开创出用于信息和微电子学的新型元件,其研究内容主要包括分子导线、分子开关、分子整流器、分子存储器和分子计算机等。这些分子层次的器件通常称为狭义分子器件。除此之外,以有机分子为材料,通过分子层次的成膜技术,如 LB 膜技术、有机分子束外延生长技术制备的光电子器件,这些器件本身并没有达到分子层次,所以通常称为分子材料器件。分子材料器件包括:光电开关、肖特基二极管、发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池、固体电容、可充电电池、光波导和气体传感器等等。

### 2.2.1 分子导线

分子导线是分子器件与外界相连接的桥梁. 有效的分子导线是实现分子器件的关键单元. 作为分子导线必须满足下述条件: (1) 导电; (2) 有一个确定的长度, 足以跨越诸如类脂单层或双层膜; (3) 含有能够连接到系统功能单元的连接端点; (4) 允许在其连接端点进行氧化还原反应; (5) 导线必须与周围绝缘以阻止电子的任意传输. 分子导线中载流子除电子或空穴外还可能是孤立子、极化子、双极化子和光子等.

Reed 将 1,4-二巯基苯自组装到金线表面, 机械拉伸金线得到一对金电极, 电极之间即为 1,4-二巯基苯分子导线<sup>[14]</sup>.

碳纳米管在原子层次上具有完美的化学结构, 既能作为导体, 又能作为半导体, 是最理想的一维分子材料, 可作为分子导线<sup>[15,16]</sup>. 如图 1 所示.

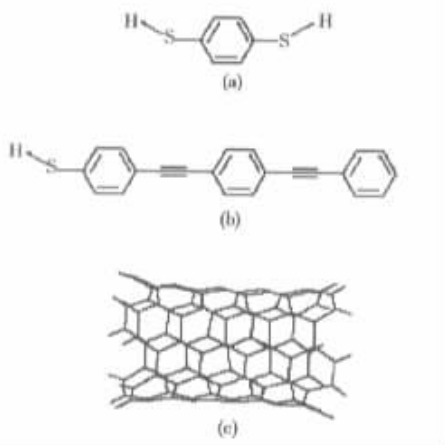


图 1 分子导线 (a)、(b) 单双键交替组成的共轭聚合物; (c) 碳纳米管

Fig. 1 Molecular wires (a), (b) Conjugated polymers composed of alternating single and double bonds; (c) A carbon nanotube.

### 2.2.2 分子开关

所谓分子开关就是具有双稳态的量子化体系, 当外界光、电、热、磁、酸碱度等条件发生变化时, 分子的形状、化学键的生成或断裂、振动以及旋转等性质会随之变化. 通过这些几何和化学的变化, 能实现信息传输的开关功能.

### 2.2.3 分子晶体管

Postma 等用单个金属性单壁纳米管构建了室温单电子晶体管<sup>[17]</sup>, 如图 2 所示. 用原子力显微镜探针使金属性单壁管出现两处弯曲, 这两个弯曲在

25nm 区域之间, 这段区域就成为室温单电子晶体管, 其输运性质是温度的函数.

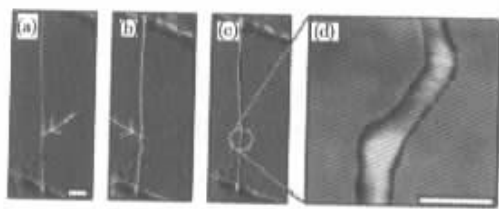


图 2 通过原子力显微镜改变单壁碳纳米管形状而得到的单电子晶体管的过程以及得到的单电子晶体管 (a)~(c) 用原子力显微镜探针改变纳米管形状的过程; (d) 弯折部分的放大图像

Fig. 2 Fabrication of a single-electron transistor within an individual single-wall carbon nanotube by manipulation with atom force microscopy (AFM) (a)~(c) Change of configuration of carbon nanotube by Manipulation with an AFM; (d) An enlarged image of double-buckle device shown in (c)

### 2.2.4 分子整流器

分子整流器是研究最多的分子器件. 通常固态整流器是基于 p-n 结的使用, p-n 结的重要特性之一是单向导电. 一个有机分子要具有整流性能, 大致应该带有 p-n 结的性能. Ashwell 利用 LB 膜技术, 以有机材料做成只有几个分子厚的薄层能像整流器那样, 只允许电流沿一个方向流动, 并从实验上证明这种整流性能的本质是来源于分子的作用<sup>[18]</sup>.

### 2.2.5 分子存储器

分子存储器研究的目的是在很小的面积上采用各种分子器件和加工方法制作大尺度、超高密度的存储器. 分子存储器, 例如交叉的纳米线电路, 理论上能达到的存储密度为 1TB/cm<sup>2</sup> (1T = 10<sup>12</sup>), 预计到 2004 年, 16KB/cm<sup>2</sup> (1K = 10<sup>3</sup>) 的存储器将研制成功.

在分子水平上的电子学存储器应该通过双稳态或多稳态分子来实现. 下述机制为分子存储器的原理: (1) 分子内或分子间的氢转移; (2) 二聚化反应; (3) 顺式-反式异构; (4) 电荷转移; (5) 苯型-醌型转变.

Reed 用聚苯撑自组装构成可擦写的分子存储器<sup>[19]</sup>.

Gryko 合成了由卟啉、酞菁、钨组成的三明治夹心结构的分子, 利用不同的氧化态实现存储功能<sup>[20]</sup>, 如图 3 所示.

### 2.2.6 分子计算机

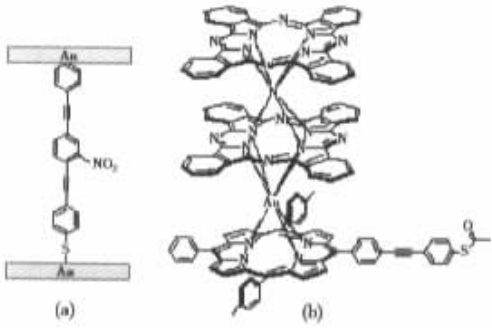


图3 (a)以聚苯撑为母体的分子存储器;(b)三明治结构的分子存储器

Fig. 3 (a) A polyphenylene-based molecular memory cell; (b) A sandwich molecular memory cell

分子计算机是以分子电路为基础的计算机. 分子导线是由共轭聚合物或相关的体系组成. 分子开关是由多稳态分子、分子二极管或相关的化合物组成. 分子计算机除了在设计概念上不同于通常的计算机外, 在信息载流子、体系的技术和组装等方面也存在着差异.

分子电路是分子导线、分子开关、分子电子回路或网络的组合体.

### 3 分子电子学近期主要进展

近几年来, 分子电子学重点致力于单个分子的结构以及传输性能的研究; 分子器件的导电、整流、门控等性质, 器件的集成组装. 主要进展有以下几点:

(1) 用碳纳米管制作的单分子晶体管<sup>[21]</sup>;

(2) 用纳米管和纳米线组成的集成电路. 单根纳米管晶体管和门极<sup>[22,23]</sup>, 纳米尺度的发光结构<sup>[24]</sup>. 在一块芯片上用分子二极管、三极管器件组成阵列, 用于 SRAM 存储器、反向器、交流振荡器<sup>[25]</sup>;

(3) 基于分子材料的可擦写、稳定、多极的存储器<sup>[26,27]</sup>;

(4) 通过自组装制成分子尺度的具有不同发光波段的分子发光二极管(LED)<sup>[28]</sup>;

(5) 利用分子光、电性质制成分子形态识别传感器<sup>[29]</sup>.

2001 年分子电子学研究取得了重大突破, 简单地说是从“分子器件”到“分子电路”的突破. 材料是碳纳米管, 具有组装功能的卟啉、联二苯等衍生物, 无机半导体纳米线(硅、磷化镓和磷化铟等). 解决的

关键技术难点是分子(或纳米结构)与电极的连接和电极的制备. 使用的技术路线为自组装、电子束光刻设备和低温真空镀膜. 获得电路是逻辑门(或、与、与非门电路)以及倒相器和半加法器. 国际上主要的两种方案简述如下:

(1) 美国哈佛大学用交叉的纳米线(nanowire)做成二极管和场效应晶体管(FET). 用二极管可做成逻辑电路中的“或门”和“与门”, 而晶体管可适应其它电路的需要<sup>[30]</sup>. 方法是先制备两根材料分别为单晶 p 型硅和 n 型氮化镓的、直径为 10~25nm 的纳米线, 然后用微射流法使它们交叉放置, 再适当加热, 使纳米线之间产生很薄的氧化物绝缘体. 这样就可自然形成一种纳米尺寸的栅极触点. 这种纳米线既可以做成器件, 同时还起到连接线的作用, 结构非常简单.

(2) 荷兰 Delft 大学的 Bachtold 等制作了以单壁碳纳米管为基础的场效应晶体管逻辑电路. 他们在氧化的硅片上蒸上铝膜, 用电子束刻蚀法做出个

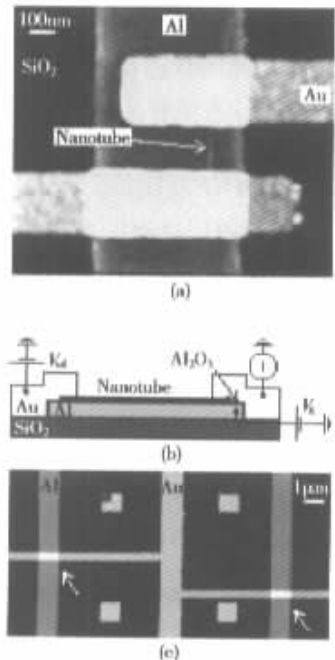


图4 单壁碳纳米管制备的逻辑电路 (a)单个晶体管;(b)晶体管结构示意图;(c)多个晶体管实现逻辑电路

Fig. 4 A logic circuit made of single-wall carbon nanotube-based transistors (a) A transistor; (b) A schematic of the transistor; (c) A logic circuit composed of several carbon nanotube transistors

别的局域栅极触点, 然后暴露在空气中使铝表面自

动形成很薄的绝缘层(厚度估计为几个纳米).再把直径约 1nm 的单壁纳米碳管用悬浮液分布在硅片上.最后用电子束刻蚀金膜做成电极和连接线.单壁碳纳米管构成的晶体管具有高增益( $>10$ )、快速开关( $>10^5$ )、室温可用等特性,而且局部门电路设计可集成多装置到单个芯片上<sup>[31]</sup>.预计可用于制备逻辑电路、静态随机存取存储器(SRAM)和振荡器,如图 4 所示.

以上两种方案都有与以前的分子器件不同的两个特点:一是这些晶体管都可以得到信号放大或功率增益,即输入输出比大于 1;二是每一个场效应晶体管都可被各自的栅极所控制.此外,这些方案在考虑分子器件的同时,还提出了一些可能的组装方法,以便最后达到拼装纳米计算机结构的目标.《Science》杂志的评论员认为:“2001 年内科学家们把分子组装为基本电路,使大家对纳米电子学的新世界提高了希望.”

#### 4 存在的问题和发展趋势

近年来,分子电子学已取得了举世公认的重大突破,然而在称赞这些创新工作之余,我们也应当注意到它们的工艺中尚需光刻或电子束刻蚀,将来可能仍成为实用化的“瓶颈”.其次,严格说来,这些还都是“分子尺寸的器件”而非“单分子器件”.

最后,纳米电子学,包括分子电子学在内,主要的困难还在于同外部世界的连接.实际上即使有了比较可行的方案,如何快速组装、廉价和达到分子高级精度,都是大问题.所以分子计算机的实现还不是短期的事情.有人说过:“纳米电子学是物理学家的梦想,同时又是工程师的梦魇,要早日摆脱那些梦魇而实现梦想,尚需大家不断的努力”.

#### 参考文献

- [ 1 ] Aviram A, Ratner M A. Molecular rectifiers. Chem Phys Lett,1974,29:277
- [ 2 ] Ratner M A. Introducing molecular electronics. Materials today,2002:20
- [ 3 ] Joachim C, et al. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. Nature,2000,408:541
- [ 4 ] Chiabrera A A,et al. Appl Phys,1989,22:1571
- [ 5 ] Feynman R P. There is plenty of room at the bottom. Engineering and Science,1960,23(5):22
- [ 6 ] Carter F L. Molecular electronic devices. New York:Marcel Dekker,INC,1982
- [ 7 ] Carter F L. Molecular electronic devices. New York:Marcel Dekker,INC,1987
- [ 8 ] Huang Chunhui, et al. Ultrathin films for optics and electronics. Beijing:Peking University Press,2001
- [ 9 ] Service R F. Molecules get wired. Science,2001,294:2442
- [ 10 ] Heeger,et al. Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. Reviews of Modern Physics,2001,73:681
- [ 11 ] Sheats J R,et al. Organic electroluminescent devices. Science, 1996,273:884
- [ 12 ] Alivisatos P, et al. From molecules to materials: current trends and future directions. Advanced Materials,1998,16: 1297
- [ 13 ] Zhu Daoben,et al. Organic solids. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press,1999
- [ 14 ] Reed M A, et al. Conductance of a molecular junction. Science,1997,278:252
- [ 15 ] Appenzeller J,et al. Optimized contact configuration for the study of transport phenomena in ropes of single-wall carbon nanotubes. Appl Phys Lett,2001,78:3313
- [ 16 ] Collins P G,et al. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. Science,1997,275:1922
- [ 17 ] Postma H W, et al. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. Science,2001,293:76
- [ 18 ] Ashwell G J,et al. Molecular rectifier. Phys Rev Lett,1993, 70:218
- [ 19 ] Reed M A,et al. Molecular random access memory cell. Appl Phys Lett,2001,78:3735
- [ 20 ] Gryko D,et al. Studies related to the design and synthesis of a molecular octal counter. J Mater Chem,2001,11:1162
- [ 21 ] Yao Z,et al. Electrical transport through single-wall carbon nanotubes. Topics in Appl Phys,2001,80:147
- [ 22 ] Bachtold A, et al. Logic circuits with carbon nanotube transistors. Science,2001,294:1317
- [ 23 ] Zhou C,et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. Science,2000,290:1552
- [ 24 ] Wang J F, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. Science,2001,293:1455
- [ 25 ] Huang Y, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. Science,2001,291: 630
- [ 26 ] Lammi R K,et al. Quenching of porphyrin excited states by adjacent or distant porphyrin cation radicals in molecular arrays. Chem Phys Lett,2001,241:35
- [ 27 ] Chen J, et al. Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. Science,1999, 286:1550
- [ 28 ] Malinsky J, et al. Nanometer-scale dielectric self-assembly

process for anode modification in organic light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2002, 14: 3054

assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, 2001, 291: 851

[29] Taton T A, et al. Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. *Science*, 2000, 289: 1757

[31] Bachtold A, et al. Logic circuits with carbon transistor. *Science*, 2001, 293: 782

[30] Cui Y, et al. Functional nanoscale electronic devices

## Molecular Electronics<sup>\*</sup>

Fu Lei, Liu Yunqi and Zhu Daoben

*(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)*

**Abstract:** Molecular electronics is a developing direction for microelectronics. The developing history, main achievements taken place in recent years, key problems and future trend are introduced briefly.

**Key words:** molecular electronics; molecular devices; molecular circuits

**EEACC:** 2230

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0022-06

---

\* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China, National Natural Science Foundation of China, and The Chinese Academy of Sciences