

来越快,功能越来越强,其微型化的趋势遵从摩尔定律的预测,目前器件的尺寸已经接近传统半导体工艺的加工极限.如果要进一步减小器件的特征尺寸,提高集成度,则需要采用根本上不同的新方法.分子组装为制备新一代的电子器件提供了一种充满希望的途径,即用分子作为基本的结构单元,采用自底向上(Bottom-up)技术组装功能化的结构和器件,实现信号处理和转换,也就是所谓的分子电子器件.因此,分子电子器件的研究也成为近年来分子组装的一个主要的研究内容和方向.

根据分子组装过程中的驱动力是靠外因还是靠内因,分子组装大致可以分成两大类:一是人工分子组装,在组装过程中主要靠人为所加的外力将分子组装成设计的结构和器件;二是分子自组装,是在平衡的条件下,通过共价键或非共价键相互作用,自发地组装形成稳定的有序结构的过程.

人工分子组装是按照人类的意志,利用物理或化学的方法,人工地将分子组装、排列,形成所需要的结构,包括一维、二维和三维结构.在人工分子组装的过程中,人的设计和参与起决定性的作用.

LB膜技术是一种人工制备有序单分子膜的有效方法.一些双亲性有机分子(一端为疏水基团,如烷烃链和芳香烷基等;另一端则为亲水基团,如羧基和羟基等)能够在亚相上铺展成膜,然后在垒的作用下使分子逐渐靠近,最后,在液面上分子趋向于整齐排列,形成取向一致的单分子膜.因为LB技术在制备有序单分子膜方面的很多优点,自Langmuir和Blodgett开创性的工作以来,在这方面人们做了大量的研究<sup>[1]</sup>.

另外一种人工分子组装的方法是用扫描探针显微镜(包括扫描隧道显微镜和原子力显微镜)的探针操纵、组装单个分子,形成特定的结构或器件.最典型的工作是由中国科技大学侯建国教授等人用扫描隧道显微镜的针尖操纵C<sub>60</sub>分子,在扫描隧道显微镜探针的针尖上吸附一个C<sub>60</sub>分子,在基片上再吸附另外一个C<sub>60</sub>分子,用两个C<sub>60</sub>分子组装成一个负微分电阻器件<sup>[2]</sup>.对于生物分子——DNA分子,胡均等人用原子力显微镜的针尖可以操纵单个DNA分子,通过定位、切割,使之排列成网格状或者排列成字母<sup>[3]</sup>.美国西北大学化学系的Mirkin教授首创用原子力显微镜的针尖做“笔尖”,用分子做“墨水”,在基片上“写”出了由分子组成的图案<sup>[4~6]</sup>.尤其是扫描探针阵列的出现,使得用扫描探针组装分子的方

法向实用化迈出了坚实的一步<sup>[7]</sup>.

分子自组装由Bigelow及其合作者于1946年首先提出,第一个自组装单分子膜由Sagiv于1980年首先报道.其基本原理是通过固-液界面间的化学吸附,分子的反应基与基片表面物质自动发生连续的化学反应,在基片表面形成由化学键连接的取向、紧密排列的单分子膜,同层分子间的作用力仍然为范德华力<sup>[8]</sup>.这种类型的分子自组装从二十世纪八十年代以来得到了大量的研究,建立了许多自组装体系,如有机硅烷在硅、二氧化硅或玻璃表面<sup>[9]</sup>,烷基硫醇或烷基二硫醇在金、银、铜表面<sup>[10]</sup>,羧酸在银、铜、铝表面<sup>[11]</sup>,羟肟酸在金属氧化物表面<sup>[12]</sup>,硫醇在砷化镓表面<sup>[13]</sup>,醇和胺在铂表面<sup>[14]</sup>,以及通过氢键缔合的超分子聚集体<sup>[15]</sup>.在这些体系中,烷基硫醇在金表面形成的单分子膜是研究得最广泛和最深入的体系.哈佛大学化学系的Whitesides教授领导的实验组在分子自组装的研究中是最具代表性的研究小组<sup>[16]</sup>.另外一种类型的分子自组装是利用分子与分子之间的弱相互作用力,如范德华力或氢键相互作用,形成自组装分子体系.典型的如中国科学院化学所的高琛和白春礼等人设计合成特定结构的分子,在HOPG表面进行分子自组装能够形成有序结构<sup>[17]</sup>.

### 3 分子组装的应用

分子组装能够在分子水平上对组装的结构精确控制,而且设备简单,操作方便,因此在很多方面,如分子电子学、生物传感器、微接触印刷、微电子机械系统、纳米电子学、化学传感器、光学器件、分子主-客体识别等许多方面都有潜在的应用.这里我们主要介绍分子组装在制备功能纳米结构和器件方面的应用.

在获得功能纳米结构或器件的研究中,根据分子在其中扮演的角色,可以大致分为两类:一是用单个分子直接作为功能单元,形成纳米结构或构成器件,这也正是目前分子电子学研究的热点;二是用组装的单分子膜作为模板,经过进一步的组装得到纳米结构或器件.

器件微型化的发展,使采用单个分子作为器件的功能单元成为研究热点.早在1974年,美国IBM的Aviram和Ratner就已经提出,当具有给体-间隔-受体结构的单个分子放置于两个电极之间时,其电

导行为类似于二极管,并由此提出单分子整流器的概念<sup>[18]</sup>.在扫描隧道显微镜发明之后,他们利用扫描隧道显微镜的探针从实验上验证了开关和整流特性<sup>[19]</sup>.为了研究单个分子的导电性,美国哥伦比亚的南卡罗莱纳大学的 Weiss 和宾夕法尼亚州立大学的 Tour,将乙基取代的 4,4'-二(亚苯乙炔基)-苯硫醇插入到正十二烷基硫醇在 Au(111)表面的自组装单层膜中,用 STM 和高隧道结阻抗的 STM 研究他们的电性能,发现这种分子比十二烷基硫醇高大约 0.7nm,并具有很强的导电性,适合作为分子导线<sup>[20]</sup>.更接近实用化的平面单分子结电导的研究由 Tour 和耶鲁大学的 Reed 通过自组装技术将苯-1,4-双硫醇分子组装到两个金电极之间,形成 Au-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Au 结构,直接测量了通过单个分子结的电荷输运<sup>[21]</sup>.随后,他们又用新的试验方法结合分子自组装技术用带有氧化还原中心的有机分子构成单分子电子器件,*I-V* 特性测量发现该器件呈现出负微分电阻和超过 1000:1 的开关峰谷比<sup>[22]</sup>.另外,碳纳米管和足球烯分子 C<sub>60</sub>及其衍生物的发现,为单分子器件的研究和发展提供了新的机遇<sup>[23]</sup>.试验结果表明,碳纳米管的电导特性按其结构的不同分别表现为导体和半导体性质,为碳纳米管用作分子导线打下了基础<sup>[24,25]</sup>.IBM 的苏黎世实验室的 Gimzewski 研究了由单个 C<sub>60</sub>分子构成的晶体管的物理原理<sup>[26]</sup>.另外,生物分子 DNA 也被用作分子导线研究其电导特性.戴尔夫特技术大学的 Dekker 等人直接测量了 10nm 长的单个 DNA 分子的电导特性,结构表现出宽带隙的半导体性质<sup>[27]</sup>.不论是天然分子还是人工合成的分子,其单分子电导特性及其调控,以及与外部电路的连接问题,都还需要进一步的研究.

分子组装在制备功能纳米结构或器件中的另一方面的应用是作为模板.一般是用双功能分子,其两端都有功能基团,一端可以通过分子自组装与基片连接,另一端可以进一步组装别的物质.美国伯克利大学化学系 Alivisatos 等人用双功能的自组装单分子膜作为模板,利用单分子膜的端基与 CdS 纳米微粒的相互作用,制备了二维亚单层的纳米微粒阵列<sup>[28]</sup>.他们还在纳米间隙的金电极上自组装单层双硫醇分子,然后将其作为模板,又组装金纳米微粒,从而构成由单个纳米微粒组成的纳米电子器件,其电导特性表现出库仑台阶<sup>[29]</sup>.用相同的方法,结合原子力显微镜的局域氧化能力,北京大学化学系的

刘忠范等人制备了金纳米微粒的准一维阵列<sup>[30]</sup>.

东南大学纳米科学与技术研究组在用组装的单分子层作为模板以及在发展纳米器件结构所做的工作,包括基于微细加工结合分子组装制备纳米间隙电极<sup>[31]</sup>,金属纳米微粒的二维有序排列,单电子原型器件的研制与仿真<sup>[32]</sup>,以及采用分子组装进行核壳结构复合材料制备等方面的研究.

为了将制备单电子原型器件的电极间距工艺简化,我们以自组装单分子膜为模板,采用选择性化学沉积与传统工艺相结合的方法,制备了纳米间隙的电极,其制备步骤如图 1 所示.首先利用传统工艺制备出间距为 1~2μm 的双电极结构,在上面分别组装巯基乙氨和三氯硅烷两种分子,得到两种不同的自组装膜.催化剂成核基团 Pb 选择性地化学吸附在 -NH<sub>2</sub> 上,即只能吸附在电极区域上.原位引发化学镀沉积金属以达到缩小间距的目的,最后得到 45nm 左右的间距,得到纳米间隙的电极用原子力显微镜表征,如图 2 所示.这种方法简单易行,适合大批量加工生产.

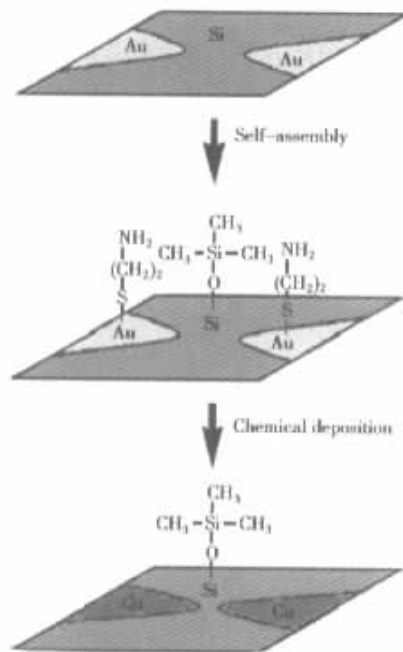


图 1 选择性化学镀制备纳米间隙电极的步骤示意图

Fig. 1 Schematic representation of selective chemical deposition of copper on gold electrode pairs to obtain nanogaps

在制备金属纳米微粒的二维有序纳米微粒阵列的过程中,用分子自组装将十二烷基硫醇分子包覆

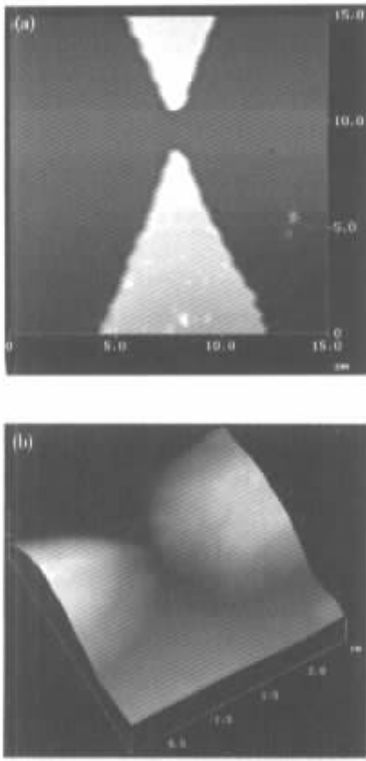


图2 选择性化学镀前后电极的 AFM 照片 (a)传统工艺制备的电极,间距为  $1.7\mu\text{m}$  选择性化学镀后电极间距缩小为  $45\text{nm}$ ; (b)三维立体图照片

Fig. 2 AFM images of gold electrode pairs before and after selective chemical deposition (a) Electrode pairs with a  $1.7\mu\text{m}$  gap before selective chemical deposition; (b) Three-dimensional images of electrode pairs whose gap was shortened to  $45\text{nm}$  by selective chemical deposition.

在金纳米微粒的表面. 十二烷基硫醇分子的一端是巯基,可以吸附在金纳米微粒表面,而另一端是疏水性的甲基,使包覆后的金纳米微粒的表面呈疏水性. 用适当的方法将有机分子包覆的金属纳米微粒排列成有序结构之后,可以构成纳米电子器件的功能结构和单元,金属性的核可以作为电子的位点,而包覆在表面的有机分子可以作为隧穿势垒. 十二烷基硫醇包覆的金纳米微粒可以通过 LB 膜的方法制备得到二维有序的纳米阵列. 制备的二维金纳米微粒有序阵列的透射电子显微镜照片如图 3 所示,由图中可看出,金纳米微粒呈六角密堆排列. 金属纳米微粒有序阵列在纳米电子器件的制备中有极其重要的应用前景,可望通过排列纳米微粒构造有序结构作为

器件的功能单元.

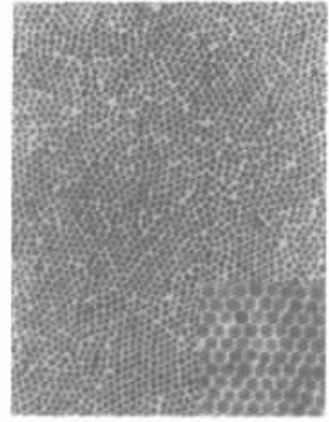


图3 用 LB 方法制备的二维金属纳米微粒有序阵列的透射电子显微镜照片

Fig. 3 A TEM photograph of ordered two-dimensional metal nanoparticle arrays prepared by LB technique

用自组装分子膜作为模板,我们还在光刻加工的金电极的间隙中组装了金胶体颗粒,制备了单电子器件,并测量了其伏安特性,然后根据单电子系统的半经典理论,用 Monte Carlo 法对结果进行了模拟. 结果表明(如图 4 所示),模拟出的伏安曲线与实测的伏安曲线有较好的一致. 这一研究为分子组装用于纳米电子器件的制备提供了一种有效的途径和方法.

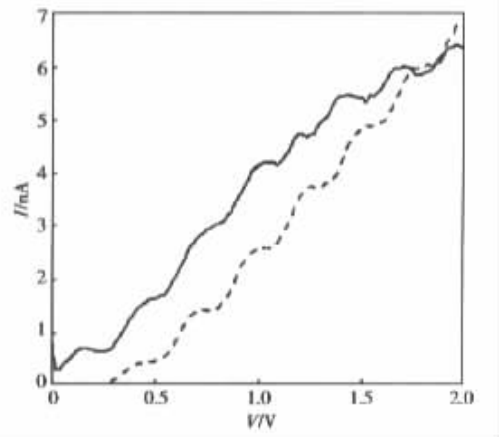


图4 单电子器件样品的源漏电压-电流特性测量曲线(实线)与用 11 个纳米粒子的模型模拟出的伏安曲线(虚线)

Fig. 4  $I$ - $V$  curves of a practical single-electron device (solid line) and a model device consisting of eleven nanoparticles (dashed line)

另外,我们用分子自组装膜作为模板制备了核壳结构复合材料,制备镍包空心球复合材料的基本原理如图 5 所示.空心微球表面首先通过分子组装修饰、牢固锚定催化剂纳米粒子,继而快速引发限于微球表面的金属湿法化学沉积,最终得到以空心微球为核心、金属层为壳的轻型复合材料,SEM 表征如图 6 所示,其中核壳复合材料的壳层由纳米尺寸的多晶金属组成.通过控制合适的反应条件,核壳复合材料的壳层厚度可在纳米至微米尺度范围内调节,从而可实现对材料电磁学性能的调控.

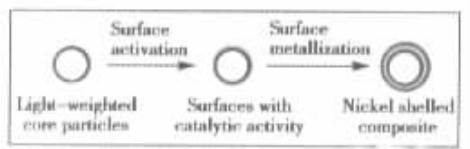


图 5 用自组装单分子层作模板,在轻质空心球上化学沉积金属镍制备核壳结构材料的示意图

Fig. 5 Schematic processes for the fabrication of core-shell materials by chemical depositing Nickel on the surface of light particle by using self-assembled monolayer as templates

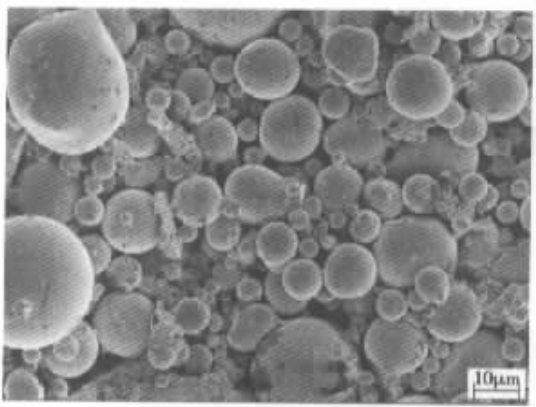


图 6 以分子自组装膜为模板制备得到的 70nm 厚的金属壳层的核壳结构复合材料的扫描电子显微镜图

Fig. 6 A SEM photograph of core-shell composite materials with 70nm thick metal shell by using self-assembled monolayer as templates

## 4 结束语

分子组装是物理学、化学、生物学、材料学、电子学等学科交叉产生的新领域,其中包含了丰富的科学内涵,不仅为新材料的制备带来了新的机遇,而且

为新一代的纳米结构和分子电子器件的发展提供了全新的方法.

## 参考文献

- [ 1 ] Roberts G. Langmuir-Blodgett films. New York and London: Plenum Press, 1991
- [ 2 ] Zeng Changgan, Wang Haiqian, Wang Bing, et al. Negative differential-resistance device involving two  $C_{60}$  molecules. Appl Phys Lett, 2000, 77(22): 3595
- [ 3 ] Hu Jun, Zhang Yi, Gao Haibin, et al. Artificial DNA patterns by mechanical nanomanipulation. Nano Lett, 2002, 2(1): 55
- [ 4 ] Piner R D, Zhu Jin, Xu Feng, et al. Dip-pen nanolithography. Science, 1999, 283(5402): 661
- [ 5 ] Hong S, Zhu J, Mirkin C A. Multiple ink nanolithography: toward a multiple-pen nano-plotter. Science, 1999, 286(5439): 523
- [ 6 ] Hong Seunghun, Mirkin C A. A nanoplotter with both parallel and serial writing capabilities. Science, 2000, 288(5472): 1808
- [ 7 ] Baikie I D, Smith P J S, Porterfield D M, et al. Multitip scanning bio-Kelvin probe. Review of Scientific Instruments, 1999, 70(3): 1842
- [ 8 ] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption (1): Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. J Am Chem Soc, 1980, 102(1): 92
- [ 9 ] Li Dequan, Swanson B I, Robinson J M, et al. Porphyrin based self-assembled monolayer thin films: synthesis and characterization. J Am Chem Soc, 1993, 115(15): 6975
- [ 10 ] Laibinis P E, Bain C D, Whitesides G M. Attenuation of photoelectrons in monolayers of n-alkanethiols adsorbed on copper, silver, and gold. J Phys Chem, 1991, 95(18): 7017
- [ 11 ] Schlotter N E, Porter M D, Bright T B, et al. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. Chem Phys Lett, 1986, 132(1): 93
- [ 12 ] Folkers J P, Gorman C B, Laibinis P E, et al. Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxides of metals. Langmuir, 1995, 11(3): 813
- [ 13 ] Sheen C W, Shi J X, Martensson J, et al. A new class of organized self-assembled monolayers-alkane thiols on GaAs (100). J Am Chem Soc, 1992, 114(4): 1514
- [ 14 ] Troughton E B, Bain C D, Whitesides G M, et al. Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates-structure, properties, and reactivity of constituent functional-groups. Langmuir, 1988, 4(2): 365
- [ 15 ] Seto C T, Whitesides G M. Self-assembly based on the cyanuric acid melamine lattice. J Am Chem Soc, 1990, 112(17): 6409
- [ 16 ] Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at all scales.

- Science, 2002, 295(5564):2418
- [17] Xu S L, Wang C, Zeng Q D, et al. Self-assembly of cationic surfactants on a graphite surface studied by STM. *Langmuir*, 2002, 18(3):657
- [18] Aviram A, Ratner M. Molecular rectifiers. *Chem Phys Lett*, 1974, 29:277
- [19] Aviram A, Joachim C, Pomerantz M. Evidence of switching and rectification by a single molecule effected with a scanning tunneling microscope. *Chem Phys Lett*, 1988, 146(6):490
- [20] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, et al. Are single molecular wires conducting? *Science*, 271(5256):1705
- [21] Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278(5336):252
- [22] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. *Science*, 1999, 286(5444):1550
- [23] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. New York: Academic Press, 1996
- [24] Bachtold A, Fuhrer M S, Plyasunov S, et al. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(26):6082
- [25] Kasumov A Y, Khodos I I, Ajayan P M, et al. Electrical resistance of single carbon nanotube. *Europhysics Letters*, 1996, 34(6):429
- [26] Joachim C, Gimzewski J K, Tang H. Physical principles of the single-C<sub>60</sub> transistor effect. *Phys Rev B*, 1998, 58(24):16407
- [27] Porath D, Bezryadin A, Vries S, et al. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature*, 2000, 403(6770):635
- [28] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers, 1992, 114(13):5221
- [29] David L K, McEuen P L, Katari J E B, et al. An approach to electrical studies of single nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(18):2574
- [30] Zheng Jiwen, Zhu Zihua, Chen Haifeng, et al. Nanopatterned assembling of colloidal gold nanoparticles on silicon. *Langmuir*, 2000, 16(10):4409
- [31] Huang L, Xu L, Zhang H Q, et al. Fabrication of a nano-scale gap by selective chemical deposition. *Chem Commun*, 2002, 1:72
- [32] Wang W, Huang L, Zhang Y, et al. Monte Carlo simulation of single electron device made by molecular self-assembly technology. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(1):63 (in Chinese) [王伟, 黄岚, 张宇, 等. *物理学报*, 2002, 51(1):63]

## Molecular Assembly and Its Applications\*

Gu Ning, Liao Jianhui and Liu Jinhong

(Center for Nano-Scale Science and Technology, Department of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Research advance about molecular assembly and its application in fabrication of nanostructures and devices is systematically summarized. In addition, research, which is proceeded at the Center for Nano-Scale Science and Technology in Southeast University, in this field is introduced. The main work includes fabrication of electrodes with nanogap based on the combination of molecular self-assembly and photolithography, preparation of ordered two-dimensional metal nanoparticle arrays, fabrication and simulation of single-electron devices, and preparation of core-shell composite materials by using molecular assembly.

**Key words:** molecular assembly; research advance; nanostructure; device

**PACC:** 8100; 7335C

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0028-06

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69890220) and Promotional Foundation of Ministry of Education of China for Excellent Youth Teachers

引用本文格式：[顾宁](#). [廖建辉](#). [刘金红](#) [分子组装及其应用](#) [期刊论文]-[半导体学报](#) 2003 (z1)