

分子电子学

邵建新

一、什么是分子电子学

分子电子学(molecular electronics),是指用有机功能材料的分子构筑电子线路的各种元器件,如分子开关、分子整流器、分子晶体管等,并测量和解析这些分子尺度元器件的电特性或光特性的一门学科。

20世纪是无机半导体的世纪,21世纪将是有机分子电子学的世纪。科学家们根据摩尔定律预测,无机半导体集成电路的发展,将在2020年左右达到极限。随着人类进入信息时代,电子技术要求器件和系统向“更小”“更快”“更冷”的方向发展。“更小”指器件和电路的尺寸更小,“更快”指响应和操作速度更快,“更冷”指单个器件的功耗更小。但近年来,人们在向“更小”发展的过程中遇到了较大困难。以硅集成电路为例,国际上已能生产最小线宽为130纳米的电路,但在进一步发展到线宽小于100纳米以下的电路(即所谓“纳米电子器件”)时就会遇到两大困难,一是由于这一尺寸无法使用光刻技术,因为它已远远小于光刻技术中所用光束的波长,而且掩膜和硅片的平整度及两者的平行度也成为工艺方面的瓶颈;二是工艺设备和研发的投资可能远远大于回报,因为根据摩尔第二定律,这种成本随器件尺寸的减小呈指数增长。如果能在一个有机分子的区域内实现对电子运动的控制,使分子聚集体构成有特殊功能的器件——分子器件,则完全有望突破摩尔定律,极大地提高电路的集成度与计算机的运行速度。因此,科学家将注意力逐渐集中到分子电子学,也是很自然的事情。

二、分子电子学研究的基本问题

分子电子学研究的基本问题大体上可分为两类,即分子器件和分子材料。分子器件主要研究分子导线、分子开关、分子整流器、分子存储器、分子电

路、分子电子芯片等,与传统的固体电子器件相比,分子器件具有很多优点。分子电子芯片的尺寸比目前的硅芯片小3个数量级;一个同样体积的分子芯片具有比普通芯片高出几百万倍的计算能力;在不明显增加成本的前提下,由于集成度的提高,计算速度也会大大提高。而通过自组装方式构造分子器件,可成功解决有机功能分子与界面的接触问题及界面接触导致的测量误差。分子材料主要研究哪些材料能够用于制作分子器件、材料的制备方法及其性能测试等。这两类基本问题是相辅相成、密不可分的。如何将分子材料与分子器件的研究有机结合,并协调发展,是分子电子学研究的精髓,也是推动分子电子学发展的核心动力。

构筑任何一个分子器件的基本前提是:必须将少数几个分子,甚至单个分子镶嵌在两个电极之间,形成电极-分子-电极(metal-molecules-metal,即MMM连接)。这种连接可以采用两个方法实现:(1)采用扫描隧道显微镜(STM)或导电针尖原子力显微镜(CP-AFM)构筑模型器件;(2)采用纳米间隙的电极对,构筑实际的连接器件。但这种MMM连接的研究,大多局限在少数大分子如DNA和纳米碳管上。现在,分子与电极的连接大多是一种简单的机械接触,其接触电阻对器件的作用严重影响了器件的性能与可重复性。为了解决这些问题,在功能材料的末端,可有目的地引入一些用于自组装的功能性基团,通过自组装使材料与电极通过化学键接触而非机械接触结合。因此,自组装技术近年来在分子器件研究中得到越来越广泛的重视。

三、构筑分子器件——人工组装与自组装

依据分子器件构筑过程当中的驱动力是靠外因还是靠内因,可将分子器件分为两类,即人工组装分

了新的挑战,为对抗等离子体隐身技术,可利用其存在“频率窗口”的不足之处——等离子体隐身不是全频段的隐身(在低频段,等离子体密度低、衰减能量少、隐身效果差;而在高频段,则需要很高的等离子体密度,难以取得理想的隐身效果),有针对性地开发新型雷达,提高雷达对抗等离子体隐身的性能。

目前,世界各国都在研究对抗隐身技术的方法,随着各种探测技术的发展,单靠一种隐身方法已不能满足需要,必须在隐身理论的指导下,综合运用外形隐身、材料隐身和等离子体隐身等各种方法,才能有效地实现全天候、宽频带、全方位、智能化隐身。

(湖南省长沙市国防科学技术大学 410073)

子器件和自组装分子器件。

人工组装分子器件是按照人们的意志,利用物理和化学方法,人工地将分子尺度的物质单元组装、排列,构成分子器件。人工组装所用的装配工具是近年来发展起来的扫描隧道显微镜,它的最大优点是在组装过程中可以加入人工设计,但因为仪器所限,大规模、高效率、低成本的直接组装仍然没有实现。

自组装本身就是生物系统中相当普遍的现象,如 DNA 的合成, RNA 的转录、调控及蛋白质的合成与折叠等。将自组装引入分子器件的制备领域,是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下,通过弱的和较小方向性的非共价键,如氢键、范德瓦耳斯键和弱的离子键等,自发缔合成稳定的、结构完美的一维、二维甚至三维结构的过程。自组装采用“自下而上”,即化学生物的方式,按照人工设计有序地排列分子,能真正实现实用化和大规模生产,从而减少成本。这引起了化学家、物理学家、生物学家以及材料科学家的重视。

四、分子器件扫描

分子开关 分子开关是指用电双稳材料*制成的具有双稳态特性的量子化体系。当外界光、电、热、磁、酸碱度等条件变化时,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,分子可以在两种状态之间可逆转换,两种状态由于电阻值高低不同而对应于电路的通断,从而实现信息传输的功能。

分子存储器 分子存储器是指用来存储信息的量子化体系。分子水平上的存储是通过具有双稳态或多稳态特性的分子材料实现的。在一定电场的作用下,这种材料可从原来的绝缘态直接跃迁为导电态,相当于计算机存储器中的“0”“1”两种状态;用来“写入”信息的工具就是电场。目前发现的分子存储器的机制有:分子内或分子间的氢转移,二聚化反应,顺-反异构,电荷转移,苯-醌转变。研究分子存储器的目的是在很小的面积上采用各种加工方法制作高密度的存储器。

分子整流器 整流器的作用是将交流信号转换成直流信号。分子整流器是由有机给体、受体桥连而成的分子结构,能显示类似 p-n 结特性的电流-电压整流特性。分子整流器的需求来自两方面:一是分子线路中无法用其他元件替代其整流作用,二是为了避免出现误读现象。

分子场效应管 场效应管(FET)是通过外加电压产生电场改变导电沟道的宽窄以控制载流子运动的一种有源器件。它既有开关作用、又有增益功能,维持电路中电信号正常的电平(工作电压),在计算机中起着非常关键的作用。典型的有机场效应管的结构包括电极(栅极、源极、漏极)、绝缘层、半导体层。当栅极有一定电压时,会产生垂直半导体层的电场,在源极和漏极之间的半导体层中形成导电沟道,在一定漏极电压下,源极和漏极之间就有电流通过。通过调节栅极电压,就可改变其产生的电场强度,从而影响半导体层中导电沟道宽度和流经源极、漏极的电流。

分子闸流管 分子闸流管的作用相当于普通固体器件中的可控硅,可以使用具有非易失性(信号一旦写入,能够持续很长时间)的电双稳材料制成。在分子两端加上电压 U ,当 U 小于阈值电压 V_t 时,器件处于阻抗很高的“关闭状态”(相当于正向阻断);然后加上适当的直流控制电压 u 使 $U + u > V_t$ 时,器件迅速转换到低电压、大电流的导通状态。由于选用的是具有非易失性的材料,故此控制电压 u 就失去作用,器件要在其他条件下才能再恢复到关闭状态。与传统的可控硅相比,分子闸流管用于脉冲电路和控制器系统时,具有响应速度快、功耗低、动态电阻小的优点。

分子导线 用来将分子器件连接起来的有机分子称为分子导线。它能够连接一个个分子,将分子器件相互连接起来构成分子电路,把分子器件连接到外部世界。有效的分子导线是实现分子器件之间及分子器件与外部连接的关键单元。分子导线可分为两类:一类是在高分子链方向形成共轭双键结构,导电方向是链方向;另一类是在某种平面分子晶体中,分子面互相堆砌成柱状结构,其导电方向是分子柱的堆砌方向。

分子马达 分子马达的概念起初源于生物界,是对一大类广泛存在于细胞内部、能够把化学能直接转换成机械能的酶蛋白大分子的统称。自然界(如生物体中)存在许多天然的分子马达,例如在肌肉纤维组织、鞭毛组织和纤毛组织中,只有通过分子马达才能将化学能(无规则的热运动)转化为动能(协调一致的机械运动)。迄今为止,人类已在自然界中发现了上百种分子马达;而且实验发现,一些分子马达的能量转换效率几乎接近 100%。分子器件

要进入实用阶段,离不开能量传递,也需要分子级的微小马达——分子马达。

分子电子学中的分子马达是指分子水平(纳米尺度)的一种复合体系,是能够做机械功的最小实体。其驱动方式是通过外部刺激(如采用化学、电化学、光化学等方法改变环境)使分子结构、构型或构像发生较大变化,并保证这种变化是可控和可调制的,而不是无规则的,从而使体系具备对外做机械功的能力。由于设计思路的多样性和分子的复杂性,分子马达也有许多部件,如分子转子(molecular rotor)、分子传动装置(molecular gear)、分子开关(molecular switch)、分子梭(molecular shuttle)、分子转门(molecular turnstile)、分子棘齿(molecular ratchet)、分子滑环(rotaxanes)和分子链环(catenanes)等。尽管科学家们已用人工合成方法利用多个甚至是单个DNA分子制造出分子马达,但都存在效率不高、难以控制的缺陷。因此,科学家的研究重点一方面集中于分子马达运转过程中涉及的许多化学反应,如ATP的水解、各个过程当中ATP的结合与ADP和无机磷酸盐的脱离、蛋白分子马达的构型变化、做功原理、能量转化机制等;另一方面集中于利用人工组装与自组装的方法合成分子马达。

分子电子学的研究与发展,将带来生物、材料、医疗、电子等领域的革命性变革。科学家现在关注的问题主要有:如何建立完整的模型以解释电子在分子中的传输和电极接触效应,如何利用分子组装等技术调控分子材料的性能,如何解决分子器件的有效连接问题,如何避开老化和降解问题,如何快速组装分子器件并达到分子精度,如何利用电子、质子和能量转移等现象和性质设计分子器件,分子材料中的微尺寸效应问题,分子材料与器件研究中的新概念、新思想和新实验技术的提出与实现问题。

分子电子学是集成电路向“更小”“更快”“更冷”方向发展的必然结果,只有实现“更小”才能做到“更快”和“更冷”。实验证明,电子通过直径为1纳米的金丝会比一般的金丝要快好几个数量级。理论计算表明,电子在其中流动时几乎没有能量损耗。这说明,分子尺度材料的电特性会发生很大变化。虽然某些有机分子材料已能初步表现出开关、存储和整流等基本功能,但从性能和品质上,如开关材料要求的擦写次数、存储材料要求的写入速度、整流材料要求的界面状态,都还远未达到高指标和高品质。近

年来又提出利用量子效应构成全新的量子结构系统——量子器件,给出了许多可能的器件模式,如量子点(零维)、量子线、量子阱、单电子晶体管、单分子开关、自旋电子器件、共振隧道器件,但这些目前都处在了解基本现象的原理性阶段。多数模型仍未找到合适的材料,因而也谈不上成熟的器件原型,还有大量的基础理论研究工作要做。分子器件的组装及其与外部世界的连接也是一大难题。目前,自组装分子器件的研究还不能算真正意义上的起步,原因可能是缺乏分子间隙电极对的制备手段,而且分子材料和分子器件的研究还不能很好地协调。因此,开展自组装分子器件的研究、完善分子间隙电极对的制备手段、促使分子材料和分子器件研究的协调一致,必将有力推动分子电子学的发展。

(新疆石河子大学师范学院物理系 832003)

*对材料两端施加电压,当电场达到某一阈值时,该材料可由高阻态转为低阻态;若再通过某种能量激励,如反向电场或电流脉冲,又可使材料从低阻态恢复到高阻态。在没有外加刺激时,两种状态均能稳定存在。

科苑快讯

纳米尺度上的可逆开关

电路中的机械开关通过引入一个缺口来工作,美国帕萨迪纳市(Pasadena)加州理工学院(California Institute of Technology)的马可·伯克拉斯(Marc Bockrath)与同事们在纳米尺度上进行了这样的实验。研究者以多壁碳纳米管连接两个电极,用高电压打断碳纳米管,使这个系统处于“关”的状态。他们发现打断的两端能够通过充电重新连接起来。同轴多层的碳纳米管壁之间存在静电排斥,导致内部的碳纳米管向外移位。缺口随后被连接上,回路再次畅通。对于双壁碳纳米管,这种开关是可逆的,因而有可能用于在可重复存储器中存储信息。

(高凌云译自 *Nature*, 2006年7月6日号)

