

分子电子学简介

彭英才

(河北大学电子系)

一、分子电子学的发展背景

自从肖克莱等人的第一支晶体管问世之后,以硅为中心的半导体集成电路的发展令人惊叹,今天已经进入超大规模集成的时代。但是,硅集成电路的集成度必竟有其理论和工艺极限。众所周知,半导体集成电路是利用一系列集成化工艺,在局部区域形成 n 型和 P 型区域,然后在一定范围内从外部控制电子的运动,以实现电路功能。为了把本来扩展的电子状态限止在非常微细的电路内,便出现了尺寸极限问题。半导体内某些特有的物理效应会使器件性能受到限止,例如当 Si-MOS 器件的栅氧化层厚接近 100 \AA 时,漏电流和栅压之间便从平方律关系变成指数函数关系。这样,在器件尺寸缩小到一定程度之后,如果最佳电压仍保持不变,漏电流会显著增加,因而使器件没有明显的开关状态。据估计,到 2000 年将出现每平方厘米包含一亿个元件的动态随机存取存储器。到那时,图形的最小线宽可达 3000 \AA 以下,栅氧化层厚为 50 \AA 。因此,如果不从根本上改变电路设计,即使工艺上能保证实现这样的细线条,但用如此薄的绝缘层制成的集成电路已经不能正常工作了。

近年来,利用低温超导效应的约瑟夫森器件发展迅速。此外,利用具有原子级加工程度的分子束外延等超薄膜生长技术,可以按照人为的设计制作由量子尺寸效应约束的半导体超晶格等人工材料,从而为未来的各种新型超高速器件、微波器件以及光电器件的发展奠定了基础。与此同时,最近的研究迹象表明,分子电子学正在成为一个新的热门课题,并开始引起

各学科领域愈来愈多的科学家的浓厚兴趣。由各种分子集合体等所构成的具有独特功能的分子电子器件,分子存储器以及分子计算机等很有可能成为取代硅器件的新的后起之秀。

其实,关于分子电子学研究的最初设想并非始于今日。早在五十年代初期集成电路尚未出现的时候,美国西屋电气公司就提出了分子电子学的概念。其主要思路是在大约相当于一个分子的区域内实现对电子运动的控制,从而产生一种与集成电路有密切关系的现象,这就是所谓的“分子功能块”的由来,但后来集成电路的实际发展却偏离了这种预测。在有机分子的研究中,关于有机半导体和电荷转移络合物晶体的研究,都是从 1950 年左右就开始了。但是,当时由于人们对这种物质的性质及应用都还缺乏足够的认识,因此其研究进展比较缓慢。随着近年来低维物理的崛起,这一研究又再次受到重视。此外,进入六十年代以后,西德的马克斯·普朗克研究所的 Kuhn 等人充分利用 Langmuir-Blodgett Films 膜(LB 膜)中分子有规律排列的性质,出色地完成了关于有机色素光谱学的研究工作,并展示了技术应用的可能性,为进一步对 LB 膜的物理、光化学以及立体化学等性质进行研究打开了新的局面。

目前,关于分子电子学的研究从理论和技术上均处于探索的阶段,本文仅对此作简要介绍。

二、分子电子学材料

传统的半导体材料,如硅和砷化镓等,是原子具有周期性排列的晶体结构。如果通过扩散或离子注入等方法适当掺入某种杂质,便可以控制它们的导电类型与能力。通常,在这类无

机物半导体中的电子处于一种扩展化的状态。与此相反,分子电子学材料是一些具有电子功能的分子集合体。所谓分子集合体,并不是一些孤立分子的简单结合,而是由分子之间的某种强相互作用按一定方式形成的特殊集合状态——局域态。正是这种局域状态决定了有机分子的物理、化学性质及变化过程,从而导致了很有趣的电子现象的产生^[1]。现将其中主要的分子电子学材料分述如下^[2-5]。

1. 电荷转移络合物晶体

典型的电荷转移络合物晶体是 TTF · TCNQ, 其室温电导率为 $1.8 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是一种具有 π 电子的扁平分子, 以层叠方式形成的柱状结构, 图 1 是其分子结构示意图。在分子内部的 π 电子可以自由运动。当电荷从容

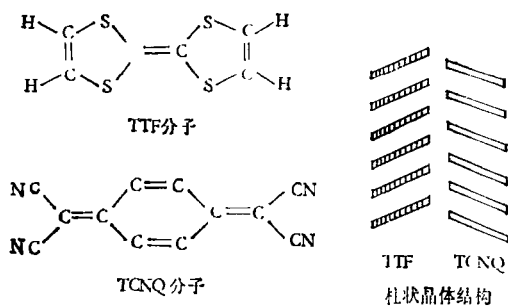


图 1 TTF · TCNQ 的分子结构

易给出电子的施主性分子 TTF 向容易接受电子的受主性分子 TCNQ 转移时, 便成为离子游离基 $\text{TTF}^+ \cdot \text{TCNQ}^-$, 因此呈现出导电现象。当电荷未达到全部转移程度时, 络合物电导率会显著增加。实验研究表明, TTF · TCNQ 为一维电子体系, 并在其内部存在着佩尔斯相变、电荷密度波及自旋密度波。最近还发现这种络合物具有超导现象。除此之外, $\text{X} \cdot (\text{TCNQ})_2$, $(\text{TMTTF})_2 \cdot \text{Y}$ (X 是阳离子, Y 是阴离子) 以及高分子络合物也正在研究中。

2. 有机超导体

1980 年初, 丹麦的 K. Bechgaard 和法国的物理

D. Jerome 首先发现纯有机化合物 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$ 具有超导性, 并确认这是第一种有机超导体。它的三维结构为三斜柱状排列。基本特点是 TMTSF 分子沿某一方向成锯齿状柱堆砌, 阴离子 PF_6^- 分列于柱的左右。实验已经证实, 堆砌柱间的耦合和阴离子的有序对于其性质有重要的影响。超导的两个基本特征是电阻为零和完全抗磁。 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$ 的电阻率与温度的依赖关系表明, 在 12kbar 静压下, 其电阻率在 0.9K 时急剧降低为零。从低频交流磁化率与温度之间的关系可以看出, 在低于 0.9K 时交流磁化率变成抗磁的。用磁化率测定超导临界磁场的结果表明, 当外场垂直于 TMTSF 堆砌方向时, 只需很小的磁场就已出现磁场穿透现象, 这说明 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$ 是一种第二类超导体。另外, 由光反射率实验得到的能带结构表明, 在堆砌方向的带宽为 200—300meV, 而在垂直于堆砌方向仅为 2—3meV。故可认为这种超导体并非真正严格的一维体系, 而是具有较大的各向异性和较多的二维特性。另外, $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}$ (X = AsF_6^- , SbF_6^- , ReO_4^- , BF_4^- , ClO_4^-) 也是重要的有机超导体。其中 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{ClO}_4^-$ 是在常压下呈现超导性的唯一有机超导体, 其转移温度为 1.2K。

3. 孤子

孤子可以认为是一种能在固体中产生某种电子效应或能在生物细胞中发生某种化学变化过程的假想粒子, 并非一种真实粒子。它的产生将导致物质中新的电导机制的出现。孤子是靠某一激励状态产生的, 如固体材料中磁性体的磁壁, 利用超导现象的约瑟夫森结以及晶体中产生的位错等都是一种激励状态。在有机材料中, 孤子的产生与以 TTF · TCNQ 为主的电荷转移络合物晶体中存在的电荷密度波的位相有关。最近人们发现, 在转移型聚乙炔 $(\text{CH})_x$ 中产生的一种晶粒间界亦可视为产生孤子的激励状态。当媒质是具有共轭键的有机分子材料时, 孤子传输是通过单键和双键的互变作用引起分子的构形变化。利用这种特性可以设计分子转换开关。孤子一般可分为中性孤子 (S_0, \bar{S}_0)

和荷电孤子 (S^+ , S^-) 两类,二者互为相反的粒子,如图 2 所示。

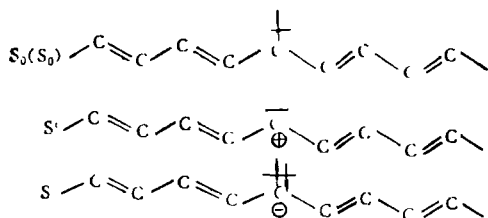


图 2 中性及荷电的孤子

4. 导电性高分子

现在所研究的导电性高分子,均系具有 π 电子形成的共轭双键结构。分子结构为 $(SN)_x$ 的聚硫氮杂苯具有仿金属性质,而分子结构为 $(CH)_x$ 的聚乙炔则具有半导体的特点。例如,使其共轭体系部分地氧化或还原便会产生自由电子。当在 $(CH)_x$ 中掺入卤族或碱金属元素后,可以分别获得 n 型或 p 型导电体,其导电率约增加八倍以上。由于 π 电子能扩展到高分子链的整个区域,所以它多用于对分子器件进行布线 and 利用孤子传输进行转换等方面。另外,石墨及其层间化合物,梯状高分子以及宏观周期性高分子均系重要的导电性高分子。

5. LB 膜

一些有机材料的分子具有亲水基和疏水基两种原子团。如果把这种材料滴入水中,每个分子的亲水基就会自动朝下,疏水基自动朝上,再在水中插入或提出具有亲水性表面的基片,并在水面给分子层加一定的压力,基片表面就能均匀地覆盖上一单分子层,如图 3 所示。这里是用具有烷基 (C_nH_{2n+1} , 疏水) 和羧基 ($COOH$, 亲水) 的饱和脂肪酸为例来说明的。单分子层的制备是发展分子电子器件的关键问题。采用上述方法易于有规律地排列分子,通过交互堆积不同功能的分子,可将其布置到所需要的理想位置上。由于形成 LB 膜的单分子层各异,而且制备方法不同,使得它们具有各种各样的结构、物性及其应用,如 Cd 盐 LB 膜具有强度高,耐高温和绝缘性能好等特点,故可作为化合物半导体 MIS 结构的绝缘栅层。英国蓝开斯

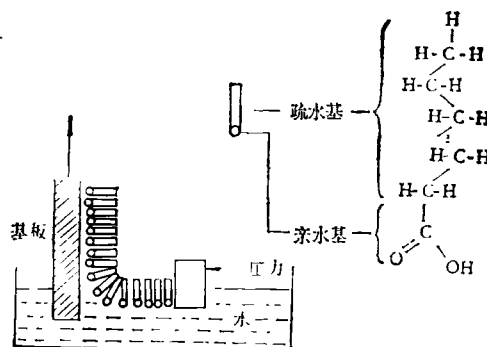


图 3 基片表面单分子层制备示意图

特大学最近利用单分子层制备方法淀积聚合物层,试制成功了具有磷化镓-聚合物-金结构的近理想肖特基二极管。另外,利用异质膜系统中不同分子协调动作所呈现的功能,可以制备 LB 膜 $p-n$ 结;采用蛋白质单分子层,可以形成超微细图形,如果用生物工程手段还可以制作复杂的立体电路等。

6. 生物膜

利用遗传工程由细菌生长诸如胰岛素等复杂激素的事实启示人们,采用生物细胞可以制作分子器件,并进而构成生物集成块乃至分子计算机等,这是人们目前对生物细胞膜进行大力研究的一个重要原因。在生物细胞膜中存在的膜状结构,根据其固有的分子组成以及排列方式,具有多种功能,例如可将细胞隔开,有选择性地通过物质,通过有选择性的物质运输在膜层内形成电位差等。膜状构造按其生理概念及化学性质大致可分为四种:(1)由细胞内部的颗粒状膜到细胞表面的原形质膜;(2)微生物及植物细胞中被确认的细胞壁;(3)处于上表皮与结合组织之间的动物固有基底膜;(4)在动物体内存在的由一至数层细胞形成的细胞层。其中具有能动作用和易于进行能量交换的是细胞膜,成为当前研究的重点。膜层的主要组成是脂肪质和蛋白质等。通常具有长碳氢分子键的脂肪质分子双层膜是其基本构造。最近的研究证实,生物膜在能量交换,信息传输,生物传感器及生物集成电路方面已显示出重要的应用。

三、分子电子学器件

常规的电子器件是靠其内部的电子或空穴在外场的作用下产生输送、复合及跃迁等物理过程,以实现放大、开关和发光等功能。而对于分子电子学器件来说,不仅输运粒子已不再只是电子和空穴,而且信息传递方式也发生了根

本性的变化。概括地讲,它是利用分子之间的某种物理或化学转化过程,使输运粒子产生半导体中电子所具有的功能。如果在外部适当对这种粒子进行控制,就能构成分子电子学器件。表1中汇总了目前所发现的能够输运信息的几种主要粒子及信息输运方式^[9]。关于各种分子电子学器件,目前在积极进行理论探讨的同时,正在对其制造方法进行初步尝试^[6-8]。

表1 分子电子学中传输信息的粒子示例

粒子	距离 (核距)	结构	现象	转换
H ⁻ , H ⁺	0.3	非对称氢键	粒子的隧道效应	电位反转
H原子	5	具有氢键的链	质子对的移动	电场+hν
光子	3.5	偶极子-偶极子	激子	偶极子的旋转
激子	5	一、二、三维结构	集合电子激发	陷阱的更换
声子	10	高分子链	振动	链的分离
中性孤子	70	α螺旋链	单一的振动波	振动的陷阱
电子	30		周期性隧道效应	阱/势垒
荷电孤子	(n)	单、双键	单一的电荷波	电荷移动的陷阱

1. 利用周期性势垒的分子器件

图4示出了利用周期性势垒控制电子运动的分子器件模型。当电子的能量与势阱内的准费米能级一致时,电子就可以穿透。这样,电

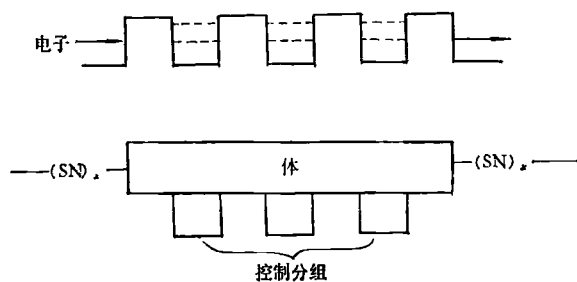


图4 利用周期性势垒的分子器件

子便可以在两端的高分子链 (SN)_x 之间传输。如果从外部改变势阱内费米能级的高度,使电子不能通过,从而变成切断状态。实现周期性势垒控制的主要方式有:(1)利用电场来转换酮烯醇互变异构体;(2)改变电偶极子方向的电场控制;(3)通过光吸收使光致变色分子内的正电荷位置移动的光致变色控制;(4)借助光吸收或电场作用使电子在金属络合体之间移动的电荷转移控制等。

2. 孤子开关器件

另一种有希望设计成的器件是具有开关功能的孤子开关器件。图5示出了利用孤子传输的开关电路模型。在(CH)_x分子链的两端有两

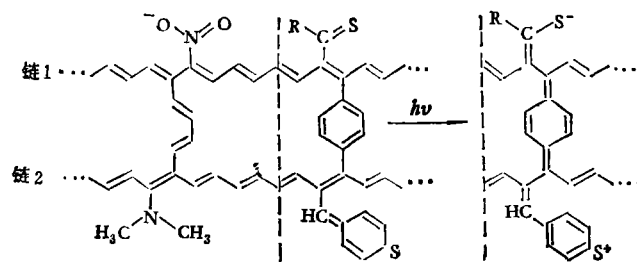


图5 孤子开关电路

个发色团。由于左边发色团的双键不共轭，所以不产生光激励。当孤子通过分子链 1 之后，左边的发色团可以被激励，而右边的不能激励。当孤子通过分子链 2 之后，两个发色团均不能激励。这样可以借助于孤子的传输实现吸光与非吸光两种状态的转换。由于此模型具有这种交替的转换功能，因此可用来作为孤子探测器和转换开关。

3. 分子存储器

与微电子学不同，分子电子学研究的出发点不是单个分立器件，而是一开始就向集成化方向发展。一旦分子集成技术以及信息存取技术获得突破，就能将分子器件推向实用。分子存储器和分子计算机就是基于这样一种设想提出的。例如，有这样一种存储模式，即分散到透明固体中的吸收谱，由于受到固体大分子不均匀性和畸变的影响，形成不均匀的分布。如果以某一波长的激光照射，则只有对应于激光波长范围的分子才会被有选择性地激发，从而产生光化学变化。而这种变化又是可逆的，即可以作为擦除重新写入信息的存储器。显而易见，改变激光的波长，可以在同一介质上进行多次存储。另外，亦有人提出把聚乙炔重叠 16 层，各层间形成周期性的势垒。作为存储器，它是当电子通过层间时进行光脉冲照射，它就可以将电子存储在任意层内。

4. 蛋白质微电路

由于最近微观解剖学和大脑生理学的发展，已经开始了解脑细胞的开关机理。有人认为可以模拟脑细胞的活动，研究出一种蛋白质分子微电路。蛋白质微电路亦称为生物集成电路。这种集成电路不能用常规的微电子技术生产，而是用生物化学方法进行制作。已经试制成的蛋白质微电路的雏形是采用如下步骤制造的：(1)先用一块无菌的有机玻璃作基板；(2)在玻璃基板上聚合“赖氨酸蛋白质”单分子层将其覆盖；(3)把一塑料薄膜作为绝缘层覆盖于上述单分子层上；(4)用电子束照射，刻划蛋白质，使其产生若干条缝隙，缝隙宽度为几十毫米，缝隙相距 200—250mm；(5)将带电的另一种工作

蛋白质嫁接到聚合赖氨酸蛋白质分子层的活泼氨基头上；(6)在缝隙处暴露的蛋白质上，再涂复一层薄薄的白银层，由它把脉冲电流信息传递给蛋白质工作分子。这种电路初制成功后，发现不会短路，并具有一定的功能。

四、分子计算机的构想^[9]

发展分子电子学的主要目标是研制分子计算机。但未来的分子计算机系统究竟是个什么样子，目前还很难作出确切的预测，图 6 是所构想的一种分子立体电路模式。概略地讲，它是先用生物芯片构成以蛋白质等生物高分子为骨架的分子电路，然后采用类计算机辅助设计 (CAD) 方法制作立体化分子电路，再将具有开关作用的分子器件配置在立体电路上，进而可以形成所谓的分子计算机。其中的蛋白质不能采用天然的普通蛋白质，而是采用由遗传工程诱导细菌方法产生的人工蛋白质分子。因为作为生物基石的天然蛋白质不具有传导电子的性质，所以对于作为构成分子电路的抗原和抗体等部分，应充分考虑其种类、形状以及功能等诸方面的问题。

理论预言，分子计算机比目前的数字电子计算机具有下述突出优点。

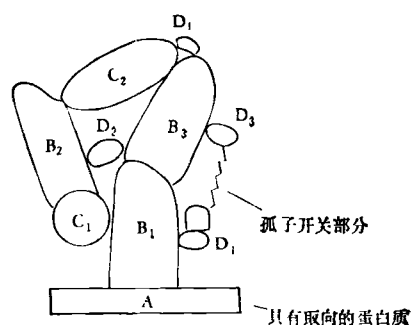


图 6 分子立体电路构想图

B₁, B₂, B₃ 为抗原; C₁, C₂, C₃ 为抗体;
D₁, D₂, D₃, D₄ 为连接用蛋白质

1. 现今硅片上的一个彼得信息包含了上万亿个分子。而在分子计算机中，一个分子就能存储一个彼得信息，因此其逻辑开关器件或记

忆存储器件仅有分子般大小,这就使得分子计算机具有超小型体积,并能实现超高密度集成,其体积仅有普通硅计算机的 1/1000,集成度可达 10^{18}cm^{-3} 。

2. 在许多方面,分子计算机的魅力不在于其可存储更多的信息,而是在于它的可思惟性。因为有机分子中存在着各种能够输运信息的粒子,而且有机分子本身种类繁多,构造各异。这就使得它在设计更新颖的电路结构方面比常规半导体材料变得有利。因此,可以想象,分子计算机比脑系统和目前的数字电子计算机具有更复杂的处理功能和丰富的可思惟性。

3. 在半导体集成电路中,电路元件间的多层互连引线将伴随以热耗散问题的存在。微细加工过程中的辐照效应会导致晶格损伤和缺陷的产生。而分子计算机一般是采用生物化学方法制作,输入信号由光或高频脉冲产生,故基本上不存在这类问题。

4. 关于分子计算机的可靠性问题,目前尚有不同看法。一种观点认为,常规计算机中每一个逻辑器件的可靠性决定着整个电路系统的可靠性。与此不同,分子计算机中每一个分子单元的可靠性并不一定高,但整个电路系统仍可以具有非常高的可靠性。这种高可靠性是由于大量分子单元之间十分协调地相互配合,进而产生某种自动“调节”或“修复”功能实现的。另一种观点则认为,由于单个元件日趋微细化和致密化,这样电子就能穿越器件,从而导致元件之间的“串话交连”,从而失去高可靠性。

五、问题与展望

分子电子学所展示的前景使它有可能成为本世纪末的一门全新的未来的科学。迄今已召开过两次包括计算机、化学、物理学及生物学四个领域专家在内的国际会议,就分子电子学的发展前景等问题进行了全面探讨。认为分子电子学的研究已经取得了初步成果。但是在分子电子材料的结构与物性,分子电子器件的理论设想,尤其是器件制作技术方面仍横亘着堆

积如山的难题,致使有些人对这一领域的发展前途表示怀疑与担忧。关键问题是发展分子计算机有无必要,采用什么方法进行制作以及应用方面的可靠性诸问题。由此看来,欲使分子电子学的研究能够取得实质性进展,需要开拓以下几个方面的工作。

1. 加强分子电子学的基础研究工作。目前关于分子集体所具有的电子功能的物理机制尚不十分清楚。例如,关于有机超导体的超导来源问题,有人认为 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}$ 盐中阴离子有序是超导存在与否的决定因素之一。也有人认为是高于相变温度 T_c 以上高温区内存在的一维超导涨落效应所导致。对于孤子传输模型,许多化学家认为要将这一系统用于电路,就必须使其向反方向流动,而在这一点上还存在着疑问。另外,关于有机半导体中的电荷特性如何,怎样揭示生物膜中细胞的开关机理等,都需要从理论和实验上加以证实。

2. 突破实现分子电子器件的现代尖端技术。就生物集成电路及其计算机来说,只有有了诸如生物传感器和固定酶技术,才能把蛋白质和酶作为电路开关。此外,还得借助于重组 DNA 和其他的基因工程技术。对于其他的分子电子器件,是通过从外部控制分子内若干粒子的运动,使其具有开关功能。为此就需要合成分子,提炼加工并进一步开发一种能从分子内提取信息的技术。这些技术只能通过进行反复而大量的富有开创性的实验才能找到。

3. 当今科学技术的发展特点,已不再是单一学科的纵向发展,而是各学科之间渗透交叉和并协发展。分子电子学并不完全属于微电子学,也不完全属于化学和生命科学,它是融合了物理学、化学、生物工程以及医学在内的一种新型复合科学。从某种意义上讲,分子电子学的发展将成为上述诸学科发展的一个缩影。由此看来,各学科之间的密切合作,是发展分子电子学的一条重要途径。尽管分子电子器件和分子计算机问世的一天还为期尚远,但是从事这一领域研究工作的许多科学家认为分子电子学的发展前景是乐观的。 (下转第73页)