

分子器件

刘云圻 朱道本

(中国科学院化学研究所)

本文对分子器件的概念和研究目标作了描述,并对分子导线、分子开关、分子整流器、分子存储器、分子计算机当前的研究状况和存在问题作了简单介绍。

当前超大规模集成电路的发展遇到的主要挑战有:(1)微电路元件的尺寸已接近小型化的自然极限,这个极限值决定了半导体材料的电子性能和加工成器件的方法,若要再提高集成度,只有另辟新途径;(2)元件的热效应限制了集成电路的性能;(3)信息在连结两个芯片的导线内的传输滞后对计算机速度的限制;(4)组装费大大超过芯片的成本。解决上述问题的出路在于发展分子器件,以至实现分子计算机。

早在70年代,科学家们就逐步提出分子器件的设想,进入80年代,有关分子器件的专题国际讨论会相继召开,思想和理论上的探索日趋成熟,已经进入实验室阶段,并取得了一些初步结果。科学家们普遍认为,分子电子工程是今后电子学发展的方向,并预言到2010年左右微电子元件的尺寸将降到毫微米数量级,进入名副其实的分子电子学时代^[1]。

一、分子器件的概念和研究目标

分子器件是由能完成光、电、离子、磁、热、机械和化学反应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能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。简单地说,分子器件就是在分子水平上具有特定功能的超微型器件。分子器件的研究目标在于采用有机和无机导电聚合物、生物聚合物、电荷转移盐、有机金属和其它分子材料,开创出用于信息和微电子学的新型元件。与传统的固体电子器件相比,分子电子器件具有许多优点。分子电子芯片的尺寸将比目前的硅芯片小三个数量级。一个同样体积的分子芯片将具有比通常芯片高出百万倍的计算能力。在不明显增加成本的前提下,其计算速度将大大提高,同时计算机的设计概

念也会有较大的变化,分子大小的电子线路的排列密度将会导致真正的数据库计算机存储器的发展。廉价超功能计算机的出现将有可能采用更复杂的程序,使处于萌芽状态的人工智能成为现实,并将发展成为重要的科研领域。

按功能来分类,分子器件的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方面。国际上所有这些方面都提出了相应的理论和模型化合物,有些已进入实验室阶段。但国内有关分子器件的研究尚开始不久,因此了解和借鉴国外的研究状况是很有必要的。

二、分子导线

通常的有机材料是以其绝缘性好而著名的,它们往往用作为导线的绝缘包皮。然而研究中的分子导线则是具有交替单键双键的高聚物。最简单的体系如图1所示。

分子导线是分子元件与外部连结的纽带,这在光电变换的模型图^[2]中清晰可见,色素分子在光的作用下,将给体的电子传递给受体,并通过分子导线完成与环境的循环。

在金属导线中,信息载流子是电子。在通常的硅-电子器件中,信息载流子是带有负电荷和正电荷及自旋1/2的电子和空穴。象粒子和反粒子一样,它们在湮灭或再结合过程中失去能量。所有半导体电子器件都是基于由掺杂的n型或p型晶体而产生的这些粒子。在分子导线中,信息载流子除了电子或空穴外,还可能是孤子、自由基电子、极化子和双极化子等。例如,与通常半导体中的电子和空穴不一样,在反式聚乙炔中,电荷和自旋能彼此分离。图2表示的是准粒子的能级图和电子结构^[3]。在图2(a)中,从价带抽掉一个电子,产生一个空穴,在链

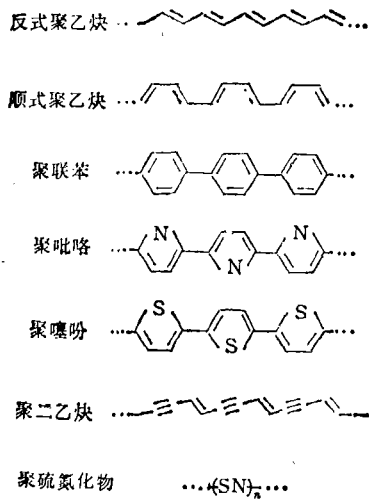


图1 分子导线

上留下一个正电荷和一个非成对的电子 (1)。

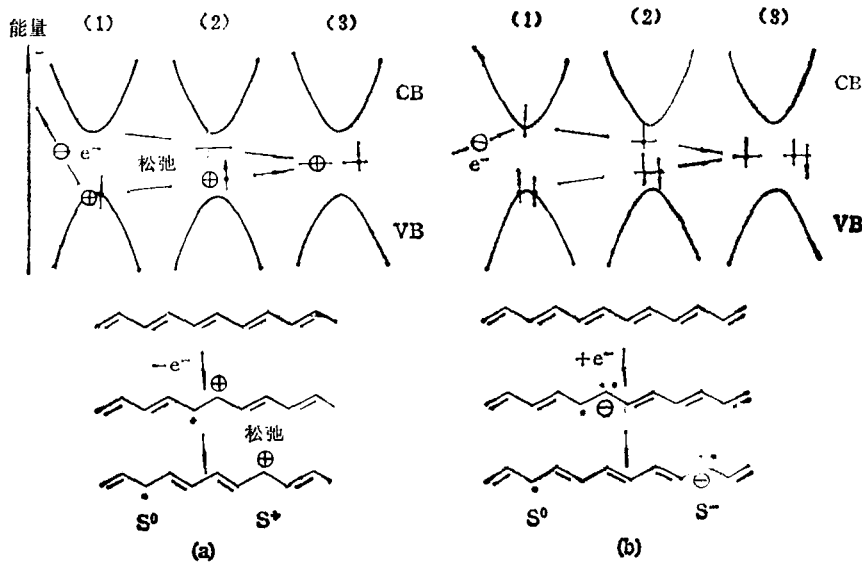


图2 准粒子的能级图(波矢空间)和电子结构(实空间)

图 2(b) 描述了把一个电子注入到链上位置的情况。这种情况同样产生两个孤子，一个带有电荷 $Q = -1$ 和自旋 $S = 0$ ，而另一个带电荷 $Q = 0$ 和自旋 $S = 1/2$ 。要注意产生这些孤子的先决条件是简并的基态。每个孤子的迁移速率限制在声速内。如果孤子在某些分子电路内迁移 10 nm，那么迁移时间仅为几微微秒。正如已经指出的那样，反式聚乙炔是一个例外，

由于格子的松弛，这个空穴是不稳定的。犹如氢分子离子内的相互作用一样，其电荷和自旋将一起存在而形成极化子 (2)。在解离过程中，它们互相分离，成为完全独立称之为孤子的粒子。在分离过程中，两个能级发生分裂，一个形成价带而另一个形成导带。只要两个孤子间存在着相互作用，上述两个能级将被分离。然而，当两个孤子间的距离很大时，其能级就正好处在能隙的中间。由 S^0 (中性孤粒子) 和 S^- (带电荷的孤子) 表示的两个粒子可看作为两个简并态间的节面或微区壁。

由于强烈的电子-声子耦合，这些节面的功函数在平均 12—14 个 CH 单元上是非定域的。在非线形场方程中，这些节面能被表达为拓扑孤子，即与两个简并基态相联的非线性激发。它们的光学和自旋特性已被详细地研究过。

因为它是在链长为无限长的情况下，具有简并基态的唯一的共轭高聚物。所有其它的共轭高聚物不具有简并的基态。因此信息载流子的产生也完全不同。

值得指出的是，美国科学家 Miller 等人在分子导线的研究方面取得了鼓舞人心的新进展^[4]。他们以多并苯醌为原料经狄尔斯-阿德耳加成反应和芳构化反应，分别合成了长度为

3.06, 5.28 和 7.50 nm 的线性分子导线。

三、分子开关

所谓分子开关就是具有双稳态的量子化体系。在所有讨论过的开关机理中,最有希望的是在短周期结构内的电子通道,这个开关机理是基于 Pschenichnov^[9] 的准经典方法。电子通道开关由位垒和位阱来控制。例如,如果位阱的深度被附近单元的电荷重新排列所改变,则处于“开”状态的开关很快地变为“关”状态,这个单元我们称之为控制基团 (CG)。

除了电子开关外,由“推-拉”烯烃组成的量子开关也有报道^[6]。另外分子开关现象还可以包括键的断裂和再生,构象变化,电和磁激发态等。

四、分子整流器

Aviram 于 1974 年首先提出了分子整流器的设想^[7]。普通固态整流器是采用 p-n 结来实现整流的。一个有机分子,要显示整流性能,大体上也应该具有 p-n 结的性质。利用在芳香化合物加取代基,有可能增加或降低其 π 电子云的密度,从而产生相对来说缺电子 (p 型) 或富电子 (n 型) 分子单元。某些固体,即所谓的电荷转移晶体,由于给体 (D)-受体 (A) 间电子转移,显示了很高的电导和自旋磁化率^[8]。这样的电子移动暗示着可以制备整流器,即只允许电子从阴极流向受体或从给体流向阳极,而反方面则不允许。为了使器件能够发挥作用,给体与受体之间必须有效地绝缘,以免给体与受体分子之间形成电荷转移复合物。在给体与受体 π 单元之间利用 σ 桥键能达到上述目的。在图 3 所示的分子中,左边是四氰代对二次甲基苯醌 (TCNQ) 衍生物,中间是 σ 桥键,右边是四硫富瓦烯 (TTF) 衍生物,即所谓 A- σ -D 型分子。这种结构体系的分子预期将显示整流性能,即电子在电场作用下,只能从左边流向右边,沿着阴极-受体-给体-阳极的方向单向进行。

把 A- σ -D 型分子排列在两金属电极之间,

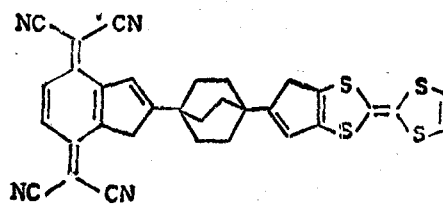


图3 整流器分子举例

做成分子整流器,运用微扰理论,将体系考虑为阴极-A, A- σ -D 和 D-阳极三个等效电阻网络,进行量子化学处理,假设受体的电子亲和能 $E_A = 5.0$ eV, 给体的电离势 $I_p = 5.3$ eV, 金属电极的功函数 $\phi = 5.1$ eV, 则该分子整流器的电流-电压特性如图 4 所示。

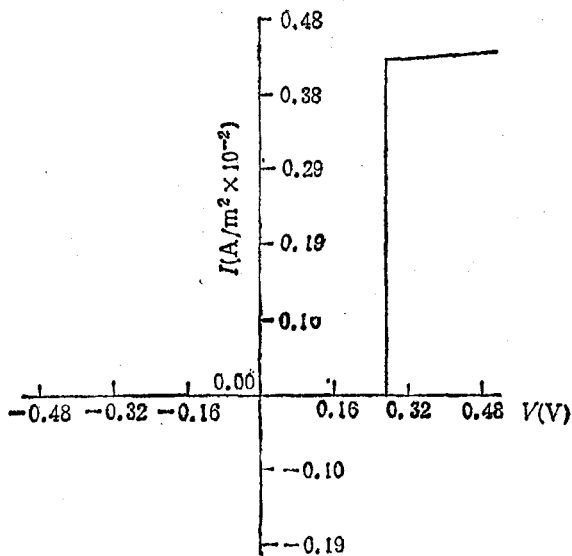


图4 分子整流器的 I-V 特性

图 4 表明确实存在着整流现象,即电流倾向于从左边流向右边 (图 3)。如果反向电压足够高,电流通过 π 单元开始从阳极流向阴极,对于上述选择的参数,出现该情况所加的反向电压为 0.55 V。

Metzger^[9,10] 等人根据 Aviram 等的设想,进行了 A- σ -D 型分子的合成, Langmuir-Beodgett (L-B) 膜的形成及器件的制备等一系列研究。但至今尚未观察到预期的整流性能。

根据我们的研究经验,酞菁是典型的半导体材料,进行不同掺杂或选择合适的中心配位金属,既可以成为 p 型半导体材料,又可以成为

n 型半导体材料, 因此用 σ 桥键将 P 型和 n 型酞菁连结起来, 可望具有整流性能。另外, 酞菁衍生物是很好的 L-B 成膜材料, 这在实验上已被证实。

五、分子存储器

多少世纪以来, 书是最重要的信息存储单元, 每页所含的信息密度大约为 100 bit/cm^2 。当今使用的磁带其信息密度为 10^5 bit/cm^2 。半导体随机存取存储器 (RAM) 达到的信息密度大约为 10^7 bit/cm^2 , 正在研究中的体系, 在不久的将来可望达到 10^8 — 10^9 bit/cm^2 (磁泡、磁盘、光盘、全息记录)。但是大自然给我们提供了最好的体系, 在分子水平上并已工作了数千年。储存在脱氧核糖核酸 (DNA) 内的基因信息具有密度为 10^{11} bit/cm^2 。事实上由于生物体系是三维的, 最大的分子存储器密度可达 10^{20} bit/cm^3 。

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。下述机制可作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-反式异构; (4) 电荷转移; (5) 苯型-醌型转变。

带有对称双位阱的模型分子是半苯醌。半苯醌是价态互变异构体, 并具有独特的性质, 由于粒子的交换使偶极矩发生改变时, 两个互变异构体仍能维持相等的基态能量。图 5 是具有两个可区别形式的半苯醌化合物^[11]。

图 5 的 (a) 和 (b) 及图 5 的 (c) 和 (d) 实际上是相同的分子。通过在空间中转动碳骨架或固定碳骨架在绝热情况下重新调正电子波函数, 同时将两个质子重新定位, 人们能从 (a) 得到 (b) 或从 (c) 得到 (d), 因此我们把 (a), (c) 和 (b), (d) 这样两种结构描述为价态互变异构 (注意氧化还原对的价态互相变化)。氢原子左右移动, 引起在结构 (a), (c) 和 (b), (d) 之间的共振。人们提议中的器件工作如下: 让 (a), (c) = “0”, (b), (d) = “1”, 信息则用二进制进行编码。要做到这一点, 人们必须能按要求在两种构型间转换, 能识别每一个构型。

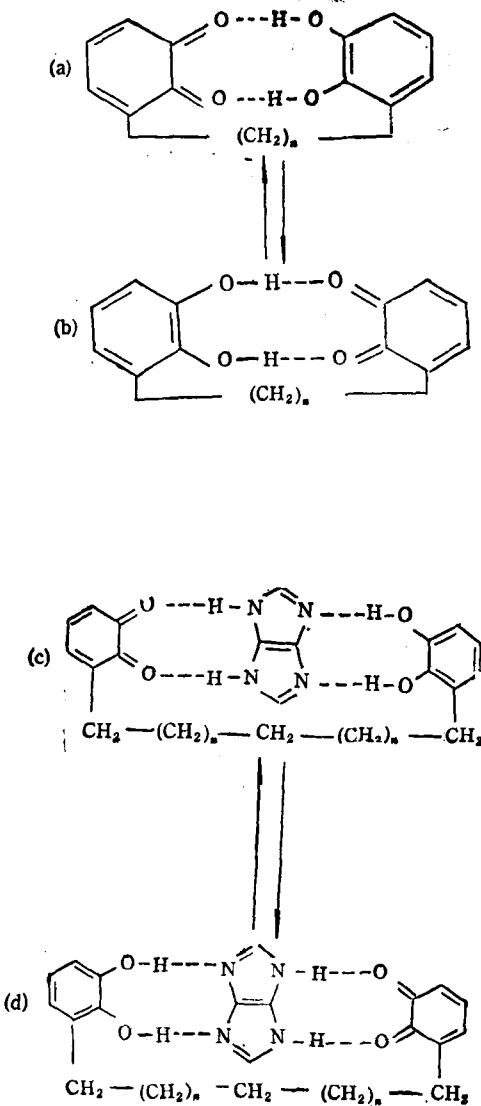


图 5 半苯醌的两个例子

六、分子计算机

分子计算机的概念是以分子电路为基础。分子导线由共轭聚合物或相关的体系组成。分子开关是多稳态分子、分子二极管或相关的化合物。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还存在着差异。

任何逻辑元件的基本功能是信息的存储和/或传递。它是由门电路组成的。图6是分子与非门电路举例^[22]。该与非门电路有两个输入端,无论哪一个输入端输入的一个电子,都会使氮原子上的正电荷被中和,从而使电路断开。

基于分子电子学的计算机,其优越性是显而易见的。由现代的二维计算机进入三维分子构型,大大降低连线的费用,并使加工进一步全

自动化;开关元件降低到分子大小,存储密度增加几个数量级,大大降低输入功率;三维结构加上分子级的开关元件,可使运算速度提高几个数量级。

要实现分子计算机,需要解决的难题还很多。例如,如何进行总体设计,如何输入数据,如何输出数据,如何检测状态的变化,数据如何缓冲寄存,如何存储,如何显示,如何安排到地址中以及通常计算机也面临的难题——如何组

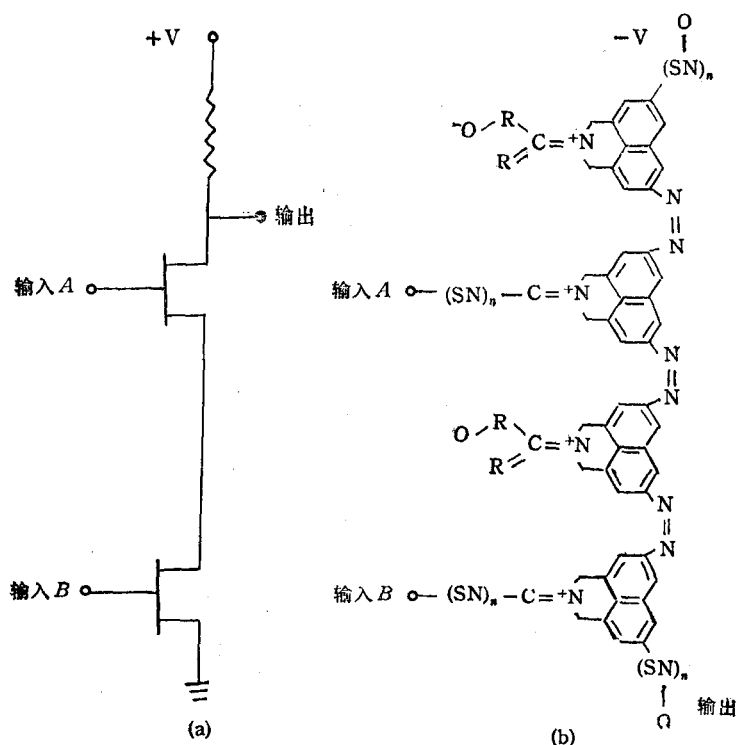


图6 分子与非门电路

装等。

分子器件的研究已经经历了一条从理论的探索、完善,模型化合物的提出、修改,到实验室阶段的合成、制备的过程,虽然取得了一些振奋人心的初步结果,但至今还没有人制备出具有竞争性的分子水平的电子开关、存储元件或集成电路。事实上,就我们所知,真正工作在分子水平上的“电子器件”只存在于生物体内。除了上文提到的DNA分子外,由视网膜吸收的一个光子转换为神经信号的过程,也是生物分子器件的一个很好的例子。

为了实现分子器件的目标,需要不同学科的科学家们的努力。对许多有机分子的光、电、磁、化学和热力学性质以及它们的电子、声子谱,电子-声子相互作用和相互转变等人们应更深入细致地进行研究。由于有机和无机分子种类繁多,这将对分子电子芯片和电路的应用在材料和结构方面提供比通常微电子元件更大的选择余地。分子电子学要求人们进一步对不同分子形态,如分子晶体、介晶体系、分子的微聚集态(如微球)、层状结构、生物膜、取向分子的

(下转第306页)