

分子电子器件的电性能测试方法

王伟[†]

(清华大学化学系 北京 100084)

摘要 介绍了用于两端分子电子器件电性能测试的纳米孔技术、交叉线接触技术、导电原子力显微镜技术、扫描隧道显微镜技术、纳米间距电极技术以及机械可控断裂结技术. 结合分子器件的电性能测试要求, 对各类测试方法进行了分析评价, 并简要指出了分子器件电性能测试研究的发展趋势.

关键词 分子电子学, 分子电子器件, 电性能测试

Measurement of the electrical properties of molecular electronic devices

WANG Wei[†]

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract This paper describes several ways to measure the electrical properties of two-terminal molecular electronic devices, including methods employing nanopores, crossed-wire junctions, conducting atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, nanometer-spaced electrodes and mechanically controllable break junctions. An analysis of these methods based on the test requirements is presented, as well as a brief discussion on new trends in molecular device measurements.

Keywords molecular electronics, molecular electronic devices, electrical properties measurement

1 引言

作为信息科学发展的先导, 微电子技术在过去的半个多世纪中取得了非凡的成就. 随着微电子器件有源区特征尺寸日益减少, 在接近或达到纳米尺度时, 量子力学效应与热力学统计起伏效应逐渐使得以场效应晶体管(FET)为基本器件的当代微电子的发展受到严重制约, 因而目前迫切需要依据新的原理探索、设计并制作适应本世纪高密度、智能化信息技术所需的新一代电子器件, 同时还必须超越传统集成电路中遇到的物理与工艺极限, 发展新的集成方法, 为构建新型信息处理系统奠定必要的基础.

相应于半导体纳米器件, 有机分子器件是受到广泛关注的另一类新型电子器件. 它以其独特的优势获得了极大的发展潜力. 分子器件的构想自从上世纪 70 年代提出以来, 短短二三十年间已取得了许

多实质性的进展. 2001 年 12 月, 美国《Science》杂志将分子电子学取得的一系列成就评为当年全球十大科技进步之首^[1]. 时值今日, 随着各类结构新颖的分子器件不断通过化学合成及自组装技术被制备出来, 其电性能测试研究日益受到重视. 分子器件的电性能测试不仅推动了分子电子学的发展, 而且成为实现分子电路与分子计算系统的必备基础, 同时也是当前高新纳米科技的重要内容之一. 本文对分子结与分子器件测试的概念进行了说明, 随后介绍了近年来发展起来的有关两端分子器件电性能测试的几种重要方法, 并结合性能测试要求, 对各类技术进行了分析评价, 此外, 还简要指出了该领域研究的发展趋势.

2006-03-24 收到初稿 2006-11-13 收到修改稿

[†] Email: wangweitj@mail.tsinghua.edu.cn

2 分子结与分子器件测试

分子电子学的主要设想之一是,利用单个的功能有机分子取代常规元件,以提高现有芯片的集成度,从而增强芯片性能.准确获取所用分子器件的电性能,包括电导、开关、整流、增益等性能参数,是实现该设想的前提.为了将分子器件接入测试电路中,需将器件与外电极连接,即形成金属-分子-金属结构的分子结.典型的分子结可视为由分子、电极与接触界面三部分构成,是进行分子器件电性能研究的基本测试结构.

分子器件的电性能取决于自身电子结构及空间构象、尺度等内在因素,但测试中会较大幅度地受到测试结构的影响.对理想的方法及装置而言:首先,分子结中应涉及尽量少的分子,以减少存在多数分子时可能导致的影响(如分子间耦合对电荷运输的贡献、分子结在外加偏压下静电势分布的改变、电极费米能级处局域态密度的改变等),从而使测试尽可能反映出单分子的电子学特性.其次,就电极与接触界面的影响来看,由于分子器件的长度(通常在3nm之下)小于大多数金属中电子的平均自由程,故可采用 Landauer 类型的公式将分子结电导写为 $G = G_0 T$,其中 $G_0 = 2e^2/h$ 为单通道电导量子, T 为电子透射率,可近似表示为分子与接触界面电子透射率的乘积,即 $T = T_l T_m T_r$,下标 l, r, m 分别代表左右接触区与分子.当 T_l 与 T_r 相差较大时,将形成不对称电接触; T_l, T_r 远小于 T_m 时,则相当于引入过高的接触电阻.分子结中应尽量实现分子与外电极稳定的对称电接触并减小接触电阻,从而尽可能降低测试结果与分子真实性能间的偏差.最后,装置结构还应尽量简单稳定,以便于满足变温、屏蔽等测试要求.提高单分子器件电性能测试的准确性,以便于进行相关的器件物理研究,是目前广泛关注的热点.

3 测试方法研究

3.1 纳米孔技术

Reed 研究组^[2]在对含有电活性基团的低聚苯乙炔分子线(图1c)的电性能测试中设计了纳米孔测试结构.制备过程如图1所示:将250 μm 厚的硅片两面抛光,低压化学气相沉积50nm的 Si_3N_4 膜,在一侧去除400 $\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ 区域的 Si_3N_4 膜,再经异向刻蚀去除下面的硅,直至裸露出另一侧40 μm

$\times 40\mu\text{m}$ 区域的 Si_3N_4 膜,通过电子束光刻和反应离子刻蚀(RIE)在该侧 Si_3N_4 膜上由外向内制造30—50nm的孔洞;在开孔一侧的外表面沉积200nm的金,吸附组装待测分子后,在77K下真空沉积200nm的金作为另一侧电极.器件在60K下的测试中显示出明显的负电阻特性,峰值电流密度为53A/cm²,峰谷比为1030:1.纳米孔结构可减少分子数量(孔内含有约1000个待测分子),同时将分子与外界环境隔离,故测试稳定性良好,偏压扫描过程中 $I-V$ 曲线的形状重复可逆,对给定的器件,电流峰值的起伏约为6%,对应电压位置的波动约为1%.Reed研究组后利用该分子的负电阻效应制备了分子水平的存储器,存储时间大于15min,读写时间为80ns^[3].

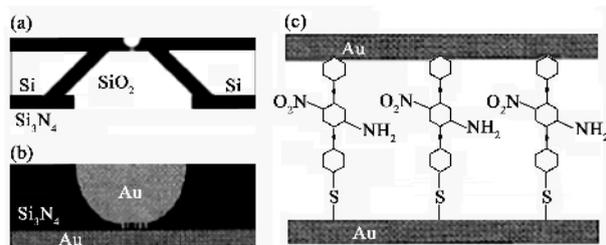


图1 纳米孔测试结构^[2] (a)纳米孔结构的侧面图 (b)纳米孔测试区域放大示意图 (c)纳米孔中的低聚苯乙炔分子线结构

3.2 交叉线接触技术

Kushmerick 研究组^[4]最先在有机单分子层的电性能测试中采用了交叉线接触技术(研究对象为低聚苯乙炔分子导线),装置如图2所示,两条直径为10 μm 的金线呈十字交叉状置于外磁场中,其中一

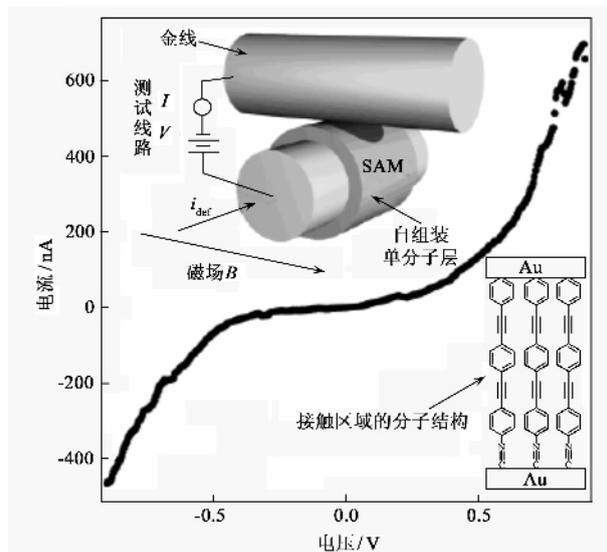


图2 交叉线接触测试结构^[4] (左上:交叉线接触结构示意图;右下:接触区域的分子结构)

条吸附待测分子并与磁场方向垂直,当缓慢通以直流电流时,洛伦兹力将使得两条金线逐渐靠近并最终形成电接触。在一定范围内,该结构可通过改变电流强度来调整电极间作用力及电极接触面积的大小,即改变分子结中的分子数。研究发现,交叉线初始接触时为赫兹接触,后随电极间作用力的增大逐渐偏离这一接触力学模式。由于所有性能数据均表明单分子层的电导与分子数目呈线性比例关系,因而该研究组认为:其测试条件下的电子输运中不存在分子间耦合,每个分子可视为独立的导电通道,较高作用力下电极接触力学模式的偏离应归因于金线间的多点接触,而并非是由于空间电荷输运或外界作用力下分子电子结构的变化。Seferos 等^[5]采用该装置研究了两种长度大致相等的低聚苯乙炔类分子线的电性能,其一是包含三个苯环和两个乙烯撑的单一 π 共轭体系;另一种则是两个分开的 1,2-二苯乙炔共轭体系,其连接部分为通过乙烯桥平行隔开的苯环,彼此间距离为 3.09 Å。测试分析发现,两者电导相近,表明当分离的 π 共轭体系接近至一定程度时,空间耦合对电荷输运可起到重要作用。

3.3 导电原子力显微镜与扫描隧道显微镜

扫描探针显微镜自问世以来,即成为单分子性质表征测试的有力工具,用于分子器件电性能研究的主要是导电原子力显微镜(cAFM)和扫描隧道显微镜(STM)。目前流行的做法是使待测分子与具有绝缘性性质的直链饱和烷烃分子形成混和自组装单层膜,以实现待测分子间的相互隔离,基片为一侧电极,另一电极则为 cAFM 或 STM 的探针针尖;为提高器件与外电极的对称耦合,可在待测分子另一端通过化学基团吸附与基片材质相同的金属纳米颗粒。图 3 为 cAFM 的测试结构示意图^[6],测试中通过一条反馈线路恒定探针与金属颗粒间的作用力,以维持分子两端的电接触,同时通过另一条外部线路进行 $I-V$ 测试。STM 测试与 cAFM 相似,但探针不与金属粒子接触,在一段时间内,中断反馈控制以保持针尖与分子间的距离恒定,同时通过连续改变偏压并纪录相应的隧穿电流值来采集 $I-V$ 数据。

上述方法可构建较为理想的测试平台:Cui 等^[7]在金(111)晶面上制备了 1-辛烷硫醇的单分子自组装膜(分子端部的巯基可与金形成较强的化学键),后通过二次组装,将 1,8-辛烷二硫醇分子插入第一层膜的缺陷处并吸附金纳米颗粒,形成对称化学耦合的分子结。在 cAFM 测试中,Cui 等发现,

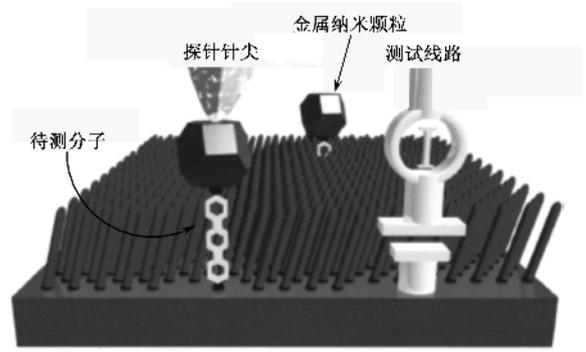


图 3 导电原子力显微镜测试结构示意图^[6]

当辛烷分子两端均通过巯基与电极键合时,电阻值对针尖压力的变化不敏感,基本稳定在 900 M Ω 左右;当分子一端与针尖物理接触时,分子结电阻在千万兆欧以上,并且对针尖压力的依赖性非常明显。Donhauser 等^[8]采用类似平台,通过 STM 研究了三聚苯乙炔衍生物分子结的电开关特性,从分子构象变化的角度对现象进行了机理分析。

一般情况下,在 STM 测试中,针尖与样品间存在一定距离,故无法直接获得目标分子的电性能;cAFM 不存在此问题,但引入了探针与金属颗粒间的接触电阻。将探针直接与分子通过化学键连接,可避免上述不足。Tao 研究组^[9]使金制 STM 探针在待测分子的溶液中下降至与金基片接触,后缓慢提升,在此过程中,监测探针与基片间的电导变化,直至在两者间形成单分子结,测得 4,4'-联吡啶分子(该分子两端各含有一个氮原子,可对称地与金键合)的电导为 0.01 G_0 ;测得 1,8-辛烷二硫醇分子的电导为 0.00025 G_0 ,该值比文献[7]中报道的结果高出近一个数量级,由此可反映出探针与金属颗粒间接触电阻的存在。该研究组^[10]也通过此方法利用 cAFM 对上述分子进行了测试,所得的电性能数据相同;由于 cAFM 可原位监测探针受力的变化,故该方法亦可用于考查外力(拉伸作用力)对分子器件性能的影响以及研究分子与电极的化学键合特性等问题。

3.4 纳米间距电极技术

纳米间距电极技术是指在绝缘基片表面制备间距与器件长度相当的金属电极对,使待测分子连接于电极之间形成分子结。由于常规的光刻及电子束光刻一般尚不能满足加工要求,故往往结合此类工艺作进一步处理,目前的报道主要是电沉积技术与电迁移技术。

电沉积技术是利用外加电压下电解液中的金属离子在阴极还原为原子并逐步形成沉积层,从而减小初始电极对之间的距离,使之适用于分子器件测试. Li 等^[11]采用双恒电位仪,以电极对间的直流隧穿电流值作为反馈信号,可使电极间距的控制精度达到亚原子量级;由于直流隧穿区域较小,可控的电极间距一般在 1nm 之下. Kashimura 等^[12]在电极对之间串联低频交流电源及电阻形成监测回路,以回路中的电流作为反馈,可使电极间距的控制范围提高至接近 10nm. Kervennic 等^[13]采用类似装置,通过引入较大值的电阻以增强对微弱电流检测的灵敏度,制备了可控间距为 3.5—20 nm 的铂电极对. Liu 研究组^[14]研究了交流监测线路的控制原理,研究表明,电极对的阻抗由电阻与容抗两部分构成,隧穿区域外可调整电源频率,使容抗处于主要地位,在该情况下,当电极间距减少到一定值时(电场增加到一定值),电极对的阻抗将产生较明显下降,该变化可由锁定放大器探测并作为反馈信号,故对于给定体系,电极间距可通过调节电源信号的频率和振幅加以控制. Tian 研究组^[15]使用普通的三电极电化学装置,初始电极对分别用作工作电极与参比电极,当两者接近至进入彼此的双电层范围内时,其电势差将随电极间距的减少发生明显变化,以此作为监测信号并调整电解液浓度(调整双电层范围)可使电极间距连续控制在约 0.2nm 到几个纳米的范围之内.

电迁移技术是利用在较强的电流密度下金属线中电子和金属离子之间的相互碰撞,使金属离子沿电子流方向发生迁移,最终造成金属线断裂,从而形成可用于分子器件测试的纳米电极. Park 等^[16]通过电子束光刻与真空沉积,在 SiO₂ 基片上制备了两端厚约 90nm、中间厚约 10nm 的金线;通电中发现,当金线两端电压超过一定值后,其中央较薄区域即发生断裂,对多个样品的实验表明,该现象可重复性良好,平均断裂间距约为 1nm. Khondaker 等^[17]报道了一种工艺相对简便的方案:在间距较宽的金电极对(40nm—1 μ m)之间滴加金纳米粒子的溶液,随后在电极两端施加低频交变电压,介电电泳力使得金粒子沿电场梯度方向排列,形成连接桥,一旦电极连通,电场的减弱立即阻止其余粒子继续积聚,从而得到可用于电迁移测试技术的金属线(理论上直流电场也可达到此目的,但效率偏低);由于金属桥内纳米粒子间连接相对较弱,故室温下即可通电断裂形成纳米间距电极,其稳定性良好,在分子器件测试中电压可加至近 3V^[18].

纳米间距电极结构可以从底部引入栅极,对分子晶体管测试及相关物理效应的研究具有重要意义. Lang 等^[19]将钴的吡啶配合物分子通过溶液沉积吸附于电迁移金线的颈部,然后通电,使金线断裂,形成单分子结. 该分子结构中,Co 离子位于两个三吡啶基所构成的近似八面体中央,分子两端为与金键合的巯基,巯基对称地通过绝缘性饱和碳链与吡啶连接(类似于半导体纳米器件中势垒包围“岛”的结构). 器件在低温下观察到明显的库仑阻塞,通过调整栅电压可控制其阈值电压;当减少饱和碳链的碳原子数(即增强 Co 离子与电极的耦合)并改变栅电压,使 Co 离子处于 Co²⁺ 基态(总自旋量子数 $S = 1/2$)时,器件出现零偏压微分电导峰,电导峰值与温度成对数关系并在磁场中发生劈裂,该现象源于低温强耦合下的近藤共振,估测不同器件的近藤温度在 10—25K 之间. Park 等^[20]采用类似方法研究了有机二钒配合物单分子晶体管,同样观察到单电子现象与近藤效应. 该分子中的两个 V 原子均为 +4 价,各含有一个 d 价电子,器件处于近藤区时为 V₂⁺ 基态($S = 1/2$),调节栅电压使体系达到电荷简并态时的近藤温度可超过 30K,该项研究还对比了二钒分子结与半导体量子点近藤体系中近藤温度与 Anderson 模型参数的关系方程,将存在的差异归因于等价 V 原子提供的双重简并轨道,指出轨道自由度是解释 V₂⁺ 近藤效应的因素之一. 纳米间距电极不仅可实现分子水平的单电子晶体管的测试,而且由于分子体系的自旋、轨道自由度等参数可通过化学合成明确确定,该技术也为研究此类新型的分子近藤物理提供了重要的实验手段.

其次,纳米间距电极技术便于赋予电极对特殊的性质,从而丰富拓展了分子电子学的研究内容. Pasupathy 等^[21]通过溶液沉积与电迁移技术,将单个 C₆₀ 分子连接在铁磁性镍电极之间形成分子量子点结构,电极对的设计使两者具有不同取向的磁各向异性,较小的外磁场可实现两者的磁化方向在“平行”与“反平行”之间切换. 当电极平行磁化时,铁磁体的分子场作用相当于对 C₆₀ 量子点提供了近数十特斯拉(T)的外场,导致“电导—偏压”曲线中零偏压电导峰(近藤峰)劈裂;电极反平行磁化时,两侧电极施加的交换场彼此抵消,电导峰得以保持,器件的最高磁电阻可达 -80%(测试温度为 1.5K). 该研究实现了铁磁电极分子结中的近藤共振增强隧道磁电阻效应,同时也反映出纳米磁性电极将有助于推进分子自旋极化输运与分子自旋器件的研究发

展.

此外,纳米间距电极技术适用性强,可以满足特殊测试要求.例如构建长链共轭分子器件的分子结是较难解决的问题,近期 Hu 等^[22,23]合成了一种刚性的聚苯乙炔衍生物分子,通过溶液中的电场辅助组装,可将其键合于采用电沉积法制备的电极对之间.计算表明,当分子中的单体单元数为 10 时,分子轨道能级开始会聚,单元数为 40 时,其电子结构已近似形成连续的能带.测试发现分子长度约为 18nm 时(24 个单元),器件电流随电压增大呈阶梯状上升,其机理被认为是电子通过各分立能级的共振隧穿;分子长度约为 40nm 时(70 个单元),器件在引入栅电压的测试中表现出 p 型场效应晶体管的特性,器件还具有良好的光电响应行为,响应速度可达 400Hz.

3.5 机械可控断裂结技术

传统的机械可控断裂结装置的原理示意如图 4 所示.直径为 D 的金属线通过环氧粘合剂固定在厚度为 t 的弹性基片上,固定点间的金属线长度为 u ,其中央用刀具刻出一圈凹痕,由此形成长度为 l 、直径为 d 的颈部.基片上方设置两个相距为 L 的反向支撑点,通过下方中间部位的压电驱动杆将基片顶起,直至金属线从颈部开裂(应力集中作用于颈部). u 的长度变化 δu 与驱动杆的长度变化 δx 满足如下关系: $\delta u = r\delta x$,其中 $r = 6tu/L^2$,定义为装置的位移比.传统装置由于受到工艺及材料的限制,位移比一般只能减小到 7×10^{-3} 的量级,金属线断裂后所形成的电极对在隧穿区域内的漂移约为 $0.5\text{pm}/\text{min}$ ^[24].

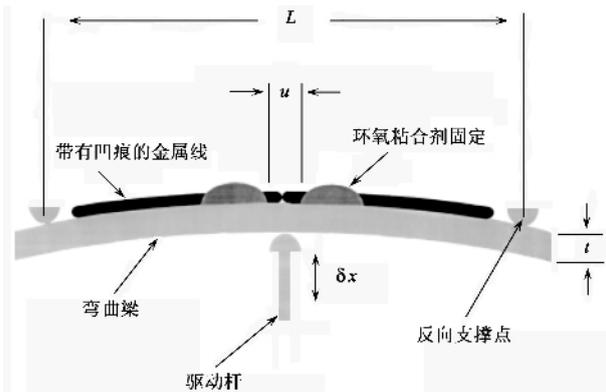


图 4 传统的机械可控断裂结装置^[24]

通过材料的选择并采用微纳米精细加工,可以明显降低传统装置的位移比并提高电极对的稳定性. Van Ruitenbeek 等^[24]在厚度为 0.8mm 的磷青铜

基片表面旋涂 $3\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺层,再通过电子束光刻与真空沉积在其上制备出 u 值约为 $3\mu\text{m}$,厚度约 100nm 的金属线,中央颈部的长度与宽度均可减至 100nm,最后采用反应离子刻蚀向下去除约 $1\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺,使金属线悬空.如采用 L 值为 15mm 的反向支撑点,该装置的位移比可减至 6.4×10^{-5} ,形成的电极对在隧穿区域内的漂移小于 $0.2\text{pm}/\text{h}$.

可控断裂结的电极间距在测试中可原位调节,与 STM 断裂结^[9]相比,机械断裂结的特点在于更高的控制精确度与稳定性,因而适合介观导体与器件的量子输运研究.对于多通道输运,相应 Landauer 公式中的电子透射率应为所有通道透射率之和,通常的电性能测试无法获取此细节信息.机械断裂结可以在金属线颈部构建稳定的单原子点接触,依据多重 Andreev 反射理论,通过散射或 Hamiltonian 方法,计算出任意透射率下的超导单通道传输电流 $i(V, T_i)$,以导电通道数 N 与各通道的透射率 T_i 为参数,使用 $\chi(V, T_i)$ 通过线性加法关系对器件超导态下的 $I-V$ 曲线进行拟合,可以获知单个金属原子的输运性质 $\{T_i, i=0, 1, \dots, N\}$ ^[25];对非超导材料,例如金,则可在微纳米加工中使之沉积于超导金属线的颈部,通过邻近效应感应为超导体,并采用类似方法分析^[26].机械断裂结的稳定性允许对同一接触结构分别进行超导测试与噪声测试,以达到对输运性质的分析确证. Cron 等^[27]利用超导态 $I-V$ 测试获得了铝原子点接触的输运特性,以此为基础,通过散射理论,计算了该结构在不同偏压及温度下的散粒噪声功率谱,与实验结果符合良好.

上述研究对考察分子结输运具有一定意义,选择导电通道数少、电子透射率高的金属电极,通常有利于研究器件的相干输运,但电极表面的原子构型及金属原子与分子的连接特性也是应考虑的重要因素. van Ruitenbeek 研究组^[28]使机械铂断裂结在氢气气氛中多次反复开合,在此过程中,原位测量电流对偏压的一阶、二阶导数,采用统计分析,获得了氢气单分子结的电导涨落,通过 Ludoph 等推导的均方根电导涨落振幅与导电通道性质的关系^[29]进行分析,发现氢分子具有透射率约为 0.97 的单通道输运特性,该研究组^[30]后又以相同装置制备了单个氦分子的分子结并进行噪声测试,使用两个通道透射率为参数拟合器件散粒噪声的功率谱密度,同样获得了透射率接近于 1 的单通道特性.从使用的研究方法来看,前者基于统计分析,所得到的结果并不代表某一特定接触结构的单分子结,而后者中只有电导

与噪声功率谱两个可测出的量,故无法直接用于多通道分子结(导电通道数大于2)输运性质的确定。机械可控断裂结技术提供了研究分子器件输运性质的测试平台,但与之相关的理论及方法仍在不断完善发展中。

4 分析评价

宏观的金属/有机层/金属夹心薄膜结构最早被用于研究有机材料的电性能以及制备有机体材料薄膜电子器件。分子自组装与LB膜技术的发展应用使得在电极间形成规整排列的有机单分子层成为可能,因而在早期研究中,通过电极面积估算分子数目,以求出的平均电流密度作为分子的电性能数据。传统方法忽略了分子间相互作用的影响,并且较难估计单分子层的缺陷密度及电极平整度等因素所导致的误差。研究分子器件测试的目的在于克服传统方法中存在的问题,获得功能有机分子的电学特性,以此作为开展深层次分子器件物理研究与探索分子器件集成应用的基础。

在已有的报道中,纳米孔结构的有效测试面积可减至约 700nm^2 ,分子结中的分子通常在数千以下,由于微小面积的自组装单分子层相对有序度高,缺陷少,因而与宏观测试结构相比仍具有明显的优势。Lee等^[31]在研究直链烷烃分子的链长对其电子输运的影响中,对比使用了直径分别为 45nm 和 960nm 的纳米孔与平面电极装置,前者测取的数据与理论符合较好,而后者数据起伏较大,且部分分子(如十碳烷与十二碳烷)的电性能不可区分,因而难以开展机理分析。交叉线电极在接触最初可近似实现单分子测试,但不易稳定,目前采用该结构进行的研究,包括分子电导、二极管、非弹性隧道谱等,电极的接触面积控制在约 $250\text{—}300\text{nm}^2$,分子数为1000左右。在cAFM或STM测试中,将待测分子插入到绝缘性分子单层的缺陷中,可避免待测分子间耦合;STM断裂结与机械可控断裂结则可直接将单个分子键合于电极间,由此进一步去除了前者中惰性分子环境的影响,如改变待测分子构象变化的最小自由能、分子结的静电势分布状况等。通常情况下,可控断裂结技术及扫描探针显微镜适用于结构较简单的刚性线型分子,相对而言,纳米间距电极技术所受的限制较少,可以构建复杂结构分子的单分子结,但器件的制备成功率有待于提高。

分子与电极的连接同样是关注的重要问题,不

对称电接触一般会对器件测试造成较大影响。Zhou等^[32]制备的金/4-巯基联苯/钛分子结在 $\pm 1\text{V}$ 处的整流比高于500,其机理主要基于器件两端电极功函数的差异;Kushmerick等^[33]发现分子导线与金电极一端为化学连接,另一端为物理接触,或两端为不同性质的化学连接也可导致明显的整流效应。理论研究表明,电极材料、连接键及接触界面微观结构(包括电极表面的原子构型、连接键的空间取向等)的改变均可导致器件的电子输运发生变化,因而对称电接触不易实现。从目前研究看,与物理接触相比,化学键合可明显降低分子结的界面电阻并提高测试稳定性,使用相同的化学官能团连接相同材质的电极,亦有助于提高分子结对称电接触的程度。纳米孔结构中的一侧电极需通过真空沉积制备,金属原子与分子的接触状况难以控制;交叉线在接触过程中可能会由于微小的错位移动而造成化学键断裂。扫描探针显微镜、可控断裂结、纳米间距电极等方案均可实现分子与外电极的对称化学连接,特别是可控断裂结,细微调节中可使分子结界面的微观结构得到一定控制^[34],在已有技术中,能够最大限度地实现分子与电极的对称电接触,测取的性能数据是验证分子结输运理论研究的重要依据。

上述各类技术均可用于多种测试环境,如溶液、真空、低温等,以避免外界因素的干扰或满足特殊测试要求。此外,目前引入栅电极的三端器件测试与器件输运中的变温测试格外受到重视,前者是推进分子器件物理研究与探索分子器件集成应用的基础,后者中 (I, V, T) 数据的获取有利于准确获知器件的电子输运机理。除平面纳米电极外,其他方案均不易实现栅控测试,近期Tao研究组在STM断裂结测试中通过溶液介质引入了“电化学栅”^[35],该技术有益于分立器件的研究,但无法与当前的集成电子工艺兼容。对变温测试,已有技术大多可以实现,其中机械可控断裂结装置复杂,各部件材料的热膨胀系数难以达到一致,因而测试过程中的控制较为繁琐。

已有的测试技术各有其特长,因而有必要根据研究目的而采用不同的方法,例如:研究分子器件输运中的电声耦合应尽量避免外界环境及装置自身的扰动,因而宜使用纳米孔、平面纳米电极等稳定简单的测试结构;可控断裂结技术适用于考查器件的量子输运和分子结界面微观结构对器件性能的影响;扫描探针显微镜测试平台则提供了对器件性能进行快速判别和比较的便捷有效手段。由于分子器件测试的影响因素复杂,目前研究中也常使用多种方法

对同一器件进行测试,以获得对器件性能及机理的准确把握^[36]。总的来看,纳米间距电极技术最具发展前景与潜力,这主要是因为与之相关的制备工艺较为成熟,可以提供灵活丰富的电极结构,同时便于引入栅极实现三端器件的测试;此外,该技术兼容性好,并且直接提供了分子器件与外部宏观世界的通信接口,其发展有利于实现分子器件的集成应用。

分子器件的电性能测试虽然取得了明显的发展,但目前仍存在一些不足以及需要进一步研究发展的方面,主要体现在:第一,测试中器件大多通过疏基与金电极键合,尚未系统研究不同基团与电极材料间的作用及接触界面的详细信息,从而进一步优化分子器件与测试电极的连接;第二,通过纳米间距电极技术实现了单分子晶体管的测试,但其结构从本质上而言仍是两端器件,对真正在分子水平上可以隔离输入、输出,并能够实现信号增益的三端器件的测试仍然缺乏有效的方法;第三,分子器件的优势除集成度高外,同时具有更快的工作速率,但目前研究的性能大多为低偏压下的直流工作特性,有关器件频率特性与开关特性的报道尚不多见;最后,由于电极的引入将对分子的电子结构产生影响,如何评价及保持器件在分子电路中的功能是未来分子电子学发展的一个重要问题。

5 结束语

目前关于严格实现单分子器件电性能测试的研究仍在进行之中,测取的性能数据尚且不能够完全独立于外接电极及测试环境。然而,从分子器件电性能测试的研究发展来看,已有的技术依然取得了明显进展,并已成为推进分子电子学发展与应用的重要基础。纳米间距电极技术代表了该领域最具潜力的方向,结合该技术来探索实现三端分子器件的性能测试与分子器件的集成应用,是当前有待于发展、同时也极具挑战性的研究课题。

参 考 文 献

- [1] Service R F. *Science*, 2001, 294 2442
- [2] Chen J, Reed M A, Rawlett A M *et al.* *Science*, 1999, 286 : 1550
- [3] Reed M A, Chen J, Rawlett A M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78 3735
- [4] Kushmerick J G, Naciri J, Yang J C *et al.* *Nano Lett.*, 2003, 3 897
- [5] Seferos D S, Trammell S A, Bazan G C *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102 8821
- [6] Rawlett A M, Hopson T J, Nagahara L A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81 3043
- [7] Cui X D, Primak S, Zarate X *et al.* *Science*, 2001, 294 571
- [8] Donhauser Z J, Mantoosh B A, Kelly K F *et al.* *Science*, 2001, 292 2303
- [9] Xu B, Tao N J. *Science*, 2003, 301 1221
- [10] Xu B, Xiao X, Tao N J. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125 : 16164
- [11] Li C Z, He H X, Tao N J. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77 : 3995
- [12] Kashimura Y, Nakashima H, Furukawa K *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, 438-439 317
- [13] Kervennic Y V, Van der Zant H S J, Morpurgo A F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80 321
- [14] Qing Q, Chen F, Li P G *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44 7771
- [15] Liu B, Xiang J, Tian J H *et al.* *Electrochim. Acta*, 2005, 50 : 3041
- [16] Park H, Lim A K L, Alivisatos A P *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75 301
- [17] Khondaker S I, Yao Z. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81 4613
- [18] Khondaker S I, Yao Z, Chen L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85 645
- [19] Liang W, Shores M P, Bockrath M *et al.* *Nature*, 2002, 417 : 725
- [20] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I *et al.* *Nature*, 2002, 417 722
- [21] Pasupathy A N, Bialczak R C, Martinek J *et al.* *Science*, 2004, 306 86
- [22] Hu W P, Jiang J, Nakashima H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96 027801
- [23] Hu W P, Nakashima H, Furukawa K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 2804
- [24] van Ruitenbeek J M, Alvarez A, Pineyro I *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67 108
- [25] Scheer E, Joyea P, Esteve D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78 3535
- [26] Scheer E, Belzig W, Naveh Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86 284
- [27] Cron R, Goffman M F, Esteve D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86 4104
- [28] Smit R H M, Noat Y, Untiedt C *et al.* *Nature*, 2002, 419 : 906
- [29] Ludoph B, van Ruitenbeek J M. *Phys. Rev. B*, 2000, 61 : 2273
- [30] Djukic D, van Ruitenbeek J M. *Nano Lett.*, 2006, 6 789
- [31] Lee T, Wang W, Klemic J M *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 8742
- [32] Zhou C, Deshpande M R, Reed M A. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71 611
- [33] Kushmerick J G, Whitaker C M, Pollack L K *et al.* *Nanotechnology*, 2004, 15 S489
- [34] Reichert J, Ochs R, Beckmann D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88 176804
- [35] Li X L, Xu B Q, Xiao X Y *et al.* *Faraday Discuss*, 2006, 131 111
- [36] Blum A S, Kushmerick J G, Long D P *et al.* *Nat. Mater.*, 2005, 4 167