



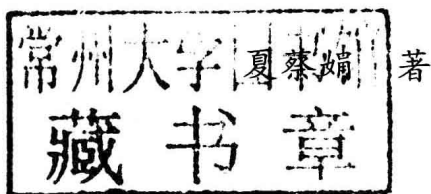
纳米技术与分子器件

夏蔡娟 著

西北工业大学出版社

国家自然科学基金资助项目(11004156)

纳米技术与分子器件



西北工业大学出版社

【内容简介】 分子器件是纳米科技的核心和基础。本书注重理论计算与具体实验结果相结合,重点介绍了分子器件的电学特性及功能性分子器件的设计等,包含了作者多年来在分子器件方面的研究成果。全书内容包括绪论、理论研究方法、分子器件的设计应用及界面微结构态对分子器件电特性的影响等。

本书可作为高等学校物理和材料等专业高年级本科生、研究生的教材,也可供从事纳米科技方面的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米技术与分子器件/夏蔡娟著. —西安:西北工业大学出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-5612-3450-1

I. 纳… II. ①夏… III. ①超分子结构—纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 207037 号

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号 邮编: 710072

电 话: (029)88493844 88491757

网 址: www.nwpup.com

印 刷 者: 陕西向阳印务有限责任公司

开 本: 850 mm×1 168 mm 1/32

印 张: 9.75

字 数: 253 千字

版 次: 2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 25.00 元

前 言

纳米技术、信息技术和生物技术共同构成了当今世界高新技术的三大支柱。纳米技术已被世界公认为最重要的、发展最快的战略高新技术产业之一,成为促进产业进步、发展国民经济和保障国防安全的重要推动力。纳米技术是一个多学科交叉、快速发展,并不断取得重要成果的前沿领域。其中分子器件是纳米科技的核心和基础。

随着微电子学的不断发展和电子器件的不断小型化,利用单分子及原子团簇,如有机小分子、单层或多层碳纳米管以及生物分子等,来构筑电子线路的各种元器件,已经成为人们公认的最可能的发展趋势。分子器件研究的就是分子水平上的电子学,其目标是用单个分子、超分子或分子团簇代替硅基半导体晶体管等固体电子学元件来组装逻辑电路,乃至组装完整的分子计算机。它的研究内容包括各种分子电子器件的合成、性能测试,以及如何将它们组装在一起来实现特定的逻辑功能。分子器件是由具有光、电、离子、磁、热、机械和化学反应性能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。它的优点是尺寸极小、材料来源丰富、容易制备和成本低。某些碳基材料有可能直接组装成具有分子尺度的信号加工功能器件的集成电路,这种技术称为分子工程或分子建筑。这种器件中的元件具有极快的响应速度和极大的运算处理能力;具有自我修复特性;具有显著的最子和统计效应。目前,人们已经从实验和理论上设计并测量了

诸多分子器件,如分子二极管、分子晶体管、分子开关和分子存储器等。其中,分子开关的研究特别引人关注,因为通过适当的方法把丰富多样的分子开关串联起来,可以构建各式各样的、多功能的分子逻辑器件。由于分子开关是未来逻辑和存储电路的基本单元,是电子计算机的基本构件,因此,对分子开关的研究一直是分子电子学研究的主要内容。

虽然分子器件的概念从提出到现在不过几十年的历史,但是,随着测量手段的不断发展,人们在实验和理论两方面都取得了巨大的进步,因而备受关注。人们通过各种各样的实验手段,如分子自组织生长的化学合成技术和隧道扫描显微镜(STM)以及原子力显微镜(AFM)等相结合,设计和测量了单分子器件,发现了分子器件的一系列重要的物理特征,这些研究为利用分子来实现电子器件的功能化打下了坚实的基础。然而在现阶段的实验研究中,由于与电极相比,分子是尺度很小的体系,因此,外界因素的变化对分子器件构型包括分子的几何结构、电子结构以及分子与电极界面结构都会有显著的影响,而分子器件构型的变化又直接决定着分子的电学性质。所以,研究分子器件构型的改变对分子电输运性质的影响有着极其重要的作用。

本书共分 5 章内容。第 1 章为综述部分,主要介绍了纳米技术的基本概念以及分子电子学产生的背景、分子器件的研究意义、当前研究分子器件的实验和主要理论方法,以及目前在研究分子器件中存在的一些问题。第 2 章给出了本书所采用的理论方法,详细介绍了目前研究分子电子学最主要的两种理论方法,同时还介绍了密度泛函理论和非平衡格林函数方法是怎样结合起来进行分子器件电输运性质计算的。第 3 章系统地研究了官能团、不同的连接方式、分子间的扭转角、外电场以及分子与电极之间的相对夹角和界面构型的改变,对 4,4'-二巯基联苯分子和 1,4-苯二硫酚分子电输运性质的影响。第 4 章系统地研究了光致变色开关、

光致氢转移开关及电分子开关的电输运性质和开关机理,提出了设计分子开关的新思路。第5章系统地探讨了负微分电阻现象和整流现象与接触结构的内在联系,预言了该体系在分子尺度上的逻辑元件应用方面存在的潜在应用价值。随着科技的进步,分子器件的实用化将大有希望,希望本书能够使读者对分子器件研究有比较系统的了解,并且能够引起年轻读者对从事纳米技术和分子器件研究的兴趣。

本书的写作得到了西安工程大学理学院张英堂教授的无私帮助,还有参阅的大量文献的作者的帮助,在此对他们表示深深的谢意。

纳米技术和分子器件是一个涉及领域较为广泛的新兴前沿课题,书中难免存在不足之处,恳请读者不吝指正。

著 者

2012年2月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米技术的基本概念	1
1.2 纳米技术的发展历史 and 意义	4
1.3 纳米技术与分子器件	9
第 2 章 载流子输运理论	34
2.1 引言	34
2.2 基于非平衡格林函数的紧束缚模型方法	34
2.3 基于非平衡格林函数和密度泛函理论的第一性 原理方法	53
第 3 章 界面耦合对苯基分子器件电输运性质的影响	99
3.1 引言	99
3.2 二巯基联苯分子电输运性质的研究	101
3.3 接触结构对苯二硫酚分子电输运性质的影响	134
第 4 章 分子开关	155
4.1 引言	155
4.2 光控构型分子开关研究	163
4.3 光致氢转移分子开关研究	201
4.4 电分子开关研究	227
4.5 基于碳纳米管电极的分子开关研究	237
第 5 章 负微分电阻效应和分子整流器	249
5.1 引言	249

5.2 负微分电阻效应研究	253
5.3 分子整流效应研究	263
参考文献	275

第 1 章 绪 论

1.1 纳米技术的基本概念

纳米技术是一种在纳米尺度空间(1~100 nm)内的生产方式和工作方式,是以纳米科学为基础制造新材料、新器件,研究新工艺的方法和手段^[1-3]。纳米技术是混沌物理、量子力学、介观物理、分子生物学等现代科学和计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术等现代技术相结合的产物。纳米技术是一门交叉性很强的综合学科,它研究的内容涉及现代科技的广阔领域,主要包括纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学 7 个学科和纳米材料、纳米器件、纳米尺度的检测与表征 3 个研究领域^[4-6]。其中,纳米物理学和纳米化学是纳米技术的理论基础,纳米电子学是纳米技术最重要的内容。

从内涵上讲,纳米技术的概念基本可以分为以下 3 种^[7-9]:

第一种是 1986 年美国科学家德雷克斯勒博士在《创造的机器》一书中提出的分子纳米技术,即在纳米尺度上对物质存在的种类、数量和结构形态进行精确的观测、识别与控制的应用研究新技术。根据这一概念,可以使组合分子的器件实用化,从而可以任意组合所有种类的分子,可以制造出任何种类的分子结构。它的最终目标是直接以分子、原子在纳米尺度上制造具有特定功能的产品,实现生产方式的飞跃。

第二种把纳米技术定位为微加工技术的极限,也就是通过纳米精度的加工,形成纳米尺度结构的技术。这种纳米级的加工技术,也是半导体微型化即将达到的极限。

第三种为纳米加工技术,即摆脱长度性质的纳米技术概念,趋

向于纳米结构化范畴,利用高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜等现代化微加工工具进行原子操作,形成纳米化图形和文字;通过纳米加工技术,制造用于信息储存的纳米阵列等。

从实用性讲,纳米技术可以分为 4 个主要方面^[10-13] :

第一方面是纳米材料的制备和表征。控制纳米尺度的结构,不改变物质的化学成分,就能调控纳米材料的基本性质,如熔点、磁性、介电常数等。

第二方面是纳米动力学。它主要是微机械和微电机,或总称为微型电动机机械系统,用于有传动机械特征的微型传感器和执行器、光纤通信系统、特种电子设备、医疗和诊断仪器等。微型电动机机械系统用的是一种类似于集成电路设计和制造的新工艺,特点是部件很小,刻蚀的深度往往要求数百微米,而宽度相对误差只允许万分之一。虽然,此研究目前尚未真正进入纳米尺度,但有很大的潜在科学价值和经济价值。

第三方面是纳米生物学和纳米药理学。例如,在云母表面用纳米微粒度的胶体金固定 DNA 的粒子;在二氧化硅表面的叉指形电极做生物分子间相互作用的试验;磷脂和脂肪酸双层平面生物膜;DNA 的精细结构等。有了纳米技术,还可用自组装方法在细胞内放入零件或组件而构成新的材料。新的药物,即使是微米粒子的细粉,也大约有半数不溶于水。但如果粒子为纳米尺度,即超微粒子,则可溶于水,此时纳米级药物将发挥巨大的效能。

第四方面是纳米电子学。它包括基于量子效应的纳米电子器件、光电性质下的纳米结构、纳米电子材料的表征,以及原子操纵和原子组装等。当前电子技术的趋势要求器件和系统更小、更快、更冷,即响应速度要快,单个器件的功耗要小。

纳米技术的最终目标是以原子、分子为起点,“自下而上”,从纳米材料或纳米结构出发,或利用纳米加工技术,制造出具有特殊功能的新型器件和系统。因此,分子器件是纳米科技的核心和

基础^[14]。

通常来讲,器件和机器是设计出来用以实现某一特定功能的原件的组装体。组装体的每一个元件都有特定的功用,而整个组装体作为一个特定的器件或机器则有着更为复杂的和有用的功能。一个宏观器件和机器的概念在某种简单的意义上可以被扩展到分子水平,一个分子水平的器件可以被定义为由许多不连续的分子元件组装起来用以体现某一特定功能的组装体^[15]。每个分子元件都有着其特定的功能,而整个超分子组装体由于各个不同分子元件的协作则表现出了一个更为复杂的功能。一个分子水平的机器则是一种特定类型的分子水平的器件,其中各个分子元件的相对位置可以因某些外界刺激而改变。分子水平的器件和机器的运作须经由电子和核的重排,与宏观的器件和机器一样,它需要能量进行运转,用信号与操作者进行交流。人类文明的进步通常与新型器件和机器的建造有着密切的联系。基于对器件与机器使用目的的不同,器件与机器可以非常大,也可以非常小。在过去的50年中,已有许多不同的新的器件和机器被用来采集、处理、显示和存储信息。信息技术的突出发展与用来建造这类器件和机器的结构逐步微型化密切相关。第一台电子计算机由18 000个电子管组成,质量达30 t,其体积占据了整个一间屋子,每次修理平均要花费5.6 h^[16]。而现今技术最好的微处理器包含超过5 000万个晶体管,将来其数量还会增加。或许人们会有这样的疑问,是否确实需要不断制造更小的东西?其答案是器件和机器的概念扩展到分子水平是很有意义的,这不仅是因为它是基础性的研究,而且对纳米科学和技术的发展也是很有意义的。未来的微型化不仅使计算机的尺寸减小、能力提高,而且希望能引起医药革命,生产提供新型能源的新材料,以及开拓解决环境污染问题的技术领域^[17]。

必须指出的是,纳米尺度上的机器与器件不能仅仅简单地被

看做是相应宏观对等物的尺度上的缩小,这是因为物理特性在纳米尺度上是有区别的,量子力学规则支配着一些发生在纳米尺度上的现象^[18]。最为重要的是,分子水平实体的一些固有特性与相应宏观实体存在着明显的差异:

(1)分子始终处于一种持续随机运动状态之中,并且会受到持续的碰撞(布朗运动)。

(2)在纳米世界里,由于电磁的相互作用,物质之间的黏度相对较强。

(3)分子的尺度比提供能量和获取信息的光的波长要小得多。

(4)电磁波干扰将有可能会发生。

(5)在纳米结构中性能可能会受到电磁波的干扰。

既然各种不同性能的分子机器与器件已经问世并且运转理想,对于分子机器与器件的合成与设计,人们实际上就可以从宏观机器与器件的工作原理中受到很大启发,而并非是将宏观机器和器件上的工程学原理应用于纳米尺度^[19]。

1.2 纳米技术的发展历史和意义

纳米技术、信息技术和生物技术共同构成了当今世界高新技术的三大支柱。纳米技术已被世界公认为最重要的、发展最快的战略高新技术产业之一,成为促进生产进步、发展国民经济和保障国防安全的重要推动力^[20]。纳米技术的发展主要经历了以下一些过程^[21]:

20世纪70年代,科学家开始从不同角度提出有关纳米科技的构想,1974年,科学家唐尼古奇最早使用纳米技术一词描述精密机械加工。

1982年,科学家发明研究纳米的重要工具——扫描隧道显微镜,揭示了一个可见的原子、分子世界,对纳米科技发展产生了积

极促进作用。

1990年7月,第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩举办,标志着纳米科学技术的正式诞生。

1991年,碳纳米管被人类发现,它的质量是相同体积钢的 $1/6$,而强度却是钢的10倍,成为纳米技术研究的热点。诺贝尔化学奖得主斯莫利教授认为,纳米碳管将是未来最佳纤维的首选材料,也将被广泛用于超微导线、超微开关以及纳米级电子线路等。

1993年,继1989年美国斯坦福大学搬走原子团“写”下斯坦福大学英文名称、1990年美国国际商用机器公司在镍表面用36个氦原子排出“IBM”之后,中国科学院北京真空物理实验室,自如地操纵原子成功写出“中国”二字,标志着中国开始在国际纳米科技领域占有一席之地。

1997年,美国科学家首次成功地用单电子移动单电子,利用这种技术可望在20年后研制成功速度和存储容量比现在提高成千上万倍的量子计算机。

1999年,巴西和美国科学家进行纳米碳管实验时发明了世界上最小的“秤”,它能够称量十亿分之一克的物体,即相当于一个病毒的质量。此后不久,德国科学家研制出能称量单个原子质量的秤,打破了美国和巴西科学家联合创造的纪录。

到1999年,纳米技术逐步走向市场,全年基于纳米产品的营业额达到500亿美元。

近年来,一些国家纷纷制定相关战略或者计划,投入巨资抢占纳米技术战略高地。日本设立纳米材料研究中心,把纳米技术列入新5年科技基本计划的研发重点;德国专门建立纳米技术研究网;美国将纳米计划视为下一次工业革命的核心,美国政府部门将纳米科技基础研究方面的投资从1997年的1.16亿美元增加到2001年的4.97亿美元;中国也将纳米科技列为中国的“973计划”,其间涌出了像“安然纳米”等一系列以纳米科技为代表的高科

技企业^[22]。

相关的科技人员对纳米材料和结构的深入探索,丰富和拓展了凝聚态物理、化学、材料学、生物学与医学等诸多领域的研究内容,揭示了若干新现象和未知的过程。通过深入认识纳米尺度下复杂的物理、化学和生物现象,有效地促进了纳米材料的研发、纳米结构的设计和制备、新功能的发现,在一些重要的领域内取得了长足的进步。纳米技术的作用主要有以下一些方面^[23]。

1. 纳米技术推动信息革命

自 21 世纪以来,高速、大容量、高性能的发展趋势,对微电子技术提出了更高集成度、更高速、更低功耗的要求。在这种需求的推动下,芯片集成度以每 18 个月翻一番的速度提高,现今微电子加工技术已从深亚微米进入纳米尺度。这不仅是尺度量级的过渡,更是代表了加工手段质的飞跃。纳米尺寸光刻技术的实现,大大地促进了集成电路向纳米尺度的发展,使最小加工尺寸 45 nm 的集成电路芯片开始批量生产^[24]。随着信息技术的发展,加工尺寸还将不断向 22 nm,10 nm 等更小尺度延伸。随着尺寸的减小,量子局域效应和加工过程中引入的缺陷对器件和电路将产生重要影响,这对现有技术提出了新的挑战,也对纳米技术产生了期盼。普遍认为,纳米技术将产生新一代的信息器件和技术,并成为未来信息产业的重要支柱^[25]。纳米技术的发展存在两条技术路线:在微电子小型化“自上而下”发展的同时,人们探索着原子分子组装功能材料和器件的“自下而上”发展纳米电子器件、电路和系统的新途径。两者的结合是纳米器件、电路和系统发展的新领域,给相应的科学技术发展提出了重大需求。未来信息产业的需求为研究新材料、新器件、新技术提供了动力,也揭示出新材料、新器件、新技术研究具有更加广阔的前景^[26]。

2. 纳米技术提高生命健康水平

生物医学的不断进步,一方面是源于人类对社会进步和健康

事业发展的不断需求;另一方面也得益于其他科学技术发展所带来的许多新概念、新思想、新方法、新材料、新器件以及相关技术的推动^[27]。纳米科学技术与生物学、医药学的结合,正在迅速发展成为新的科学研究前沿和热点,并将对未来生物技术和医药产业产生重大影响。当今,纳米生物和纳米医学已成为生物、医学领域中新生的分支。它们一是使人类在分子水平上认识和理解病变机理。由于人类基因序列图谱草图绘制的完成,人类对自身认识将有望达到分子水平,并利用纳米技术在细胞的分子结构和分子基因水平上真正认识和理解病变机理,为根治疾病提供理论基础。二是大幅度提高医学诊断和疾病检测的精度^[28]。通过研制出可以直接插入活细胞内进行探测的纳米级微型探测器,植入人体内不同部位或随血液在体内流动,对人体内细胞的健康状态和病变信息进行实时检测,有利于早期发现病变和早期治疗。三是基因治疗、靶向分子治疗可望快速发展。随着对纳米尺度基因载体的深入研究,基因治疗中的瓶颈问题——基因的体内运转——有望取得重大进展。由于纳米药物具有提高生物利用度、减少用药量、节约药物资源、降低毒副作用、增强靶向性、提高疗效等特点,纳米技术在药物研究与开发,包括新药创制中具有重要的应用前景^[29]。

3. 纳米技术促进环境改善和污染处理

环境保护包括污染治理和绿色技术两个方面。污染治理主要包括污水治理、空气治理等。在污水治理方面,利用纳米粒子的强氧化还原作用、吸附效应和催化效应来处理污水中重金属污染物和有机有毒污染物^[30]。在空气处理方面,利用纳米材料所具有的催化活性,提高燃料的燃烧效率,从而减少废气的排放。它还可催化降解气体中的污染物,利用纳米材料优良的吸附性来吸附分离气体中的有害成分。随着生活水平的提高,人们对直接关系自身健康和生活的材料提出了更高的要求,绿色环保材料成为了

发展趋势,同时发展新型绿色环保材料也是国家环保战略的重要组成部分^[31]。

4. 纳米技术提高能源利用率和节能减排

能源方面的研究重点主要有 3 个方面:一是传统能源材料的高效利用和低排放。以石油、天然气、煤炭等为代表的传统能源材料的供应日趋紧张,纳米技术在提高这些材料的利用效率、降低其在使用过程中的污染排放方面有着重要意义。二是新型储能和能量转换材料。纳米新能源材料是指能实现新能源的转化和利用,以及发展新能源技术中所要用到的关键材料,它将是发展新能源的核心和基础^[32]。三是与新型光伏、热电电池有关的纳米技术。太阳能电池发电具有无污染、资源普遍等特点,符合当前国家对环境保护的要求,可解决资源日渐短缺的问题,但是在现阶段,太阳能电池发电的成本还偏高,大规模使用受到经济上的限制,而纳米技术的引入有望改变这一现状^[33]。

5. 纳米技术推动传统产业升级换代

纳米材料以其特有的光、电、热、磁等性能为传统材料的发展带来一次前所未有的革命,将增强我国材料领域的国际竞争力,有助于改变我国在国际分工中的不利地位,促进我国传统产业的升级换代,促进我国由材料大国向材料强国的转变。例如,随着各类电子设备向高效节能、高集成化方向的迅猛发展,传统磁性功能材料已经无法满足要求。纳米金属磁性功能材料的应用对于高新技术产业的形成和发展,对于传统金属磁性功能材料的改造和更新换代将产生重大影响^[34]。纳米润滑添加剂作为一种性能优异的新型固体润滑添加剂,其应用前景十分广阔。金属材料表面的纳米化可以显著提高材料表面强度、疲劳寿命以及耐磨性、耐侵蚀性,这为传统工程材料的性能升级和新型高性能结构材料的研制提供了一条独特的途径^[35]。纳米硬质合金在难加工和精密加工领域具有广阔的应用前景,已成为高附加值硬质合金的发展方向。

纳米陶瓷及其复合材料是具有韧性的高强度材料,将有一批新技术、新产品推出,这对推动社会经济的快速发展有重要意义。高分子纳米复合材料的力学性能(刚性、韧性和耐热性等性能)有明显提高,对提升塑料、橡胶、纤维等传统产业的产品质量具有重要意义。纳米材料在化工催化、环保过滤、光学器件等领域有重要用途,在纺织、建材等行业也有十分广阔的应用前景^[36]。

1.3 纳米技术与分子器件

纳米技术是一个多学科交叉、快速发展,并不断取得重要成果的前沿领域,其中分子器件是纳米科技的核心和基础。纳米技术的最终目标是以原子、分子为起点,“自下而上”从纳米材料或纳米结构出发,或利用纳米加工技术,制造出具有特殊功能的新型器件和系统^[37]。

1.3.1 分子器件产生的背景

半个多世纪以来,电子学的发展对人类社会起到了极大的推动作用。从真空电子学到固体电子学再到微电子学,器件的尺寸越来越小,而功能越来越强。从肖克莱等人研制的第一支晶体管问世,到以硅为中心的半导体集成电路的出现,其发展速度令人惊叹。在集成电路出现以后,电子器件得到了广泛的应用,并且融入到了生产和生活的各个领域,从而使人类社会进入了一个超大规模的电子集成时代^[38]。但是随着计算机运算速度的不断提高和电路集成度的飞速发展,电子器件和系统的小型化成为了电子学发展的必然趋势,因为电子器件体积的缩小是提高计算机运行速度的必要条件。科学家们根据摩尔定律^[1],即每平方厘米硅芯片上的晶体管的数目每过18~24个月就增加1倍预测,当前基于硅基器件的无机半导体集成电路的发展,将在2020年左右就会达到