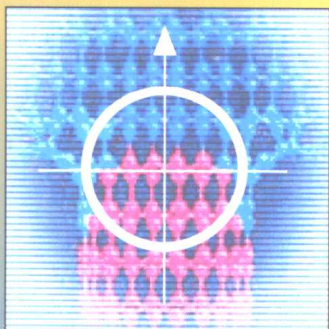


纳米科技系列丛书



FENZI
DIANZI XUE

分子电子学

薛增泉 编著

北京大学出版社

PEKING
UNIVERSITY
PRESS



纳米科技系列丛书

分子电子学

薛增泉 编著

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

分子电子学/薛增泉著. —北京: 北京大学出版社, 2003. 4
(纳米科技系列丛书)

ISBN 7-301-06253-2

I. 分… II. 薛… III. 分子电子学 IV. TN01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 024160 号

书 名: 分子电子学

著作责任者: 薛增泉 编著

责任编辑: 王 艳

标准书号: ISBN 7-301-06253-2/TN·0017

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 理科编辑部 62752021

电 子 信 箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 印 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

890 毫米×1240 毫米 A5 开本 13 印张 373 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷

定 价: 22.00 元

内 容 简 介

分子电子学是继微电子学、纳米电子学之后的电子学科,现在已为人们所关注.本书介绍了分子电子学现今研究的现状与所涉及的基础知识和技术.主要包括微电子器件发展的规律,以及由此导致必然出现的纳米电子器件、分子电子器件.它们的材料将是有机/无机组装的复合薄膜,具有显著的低维特性,信息载流子除电子、空穴、离子、激子外,还有孤子、极化子、电荷密度波、自旋密度波等.它们具有显著的量子相干特性.利用这类材料和特性组装的分子电子器件,有其独特的信息加工规律.本书的最后一章,对生物细胞信息加工特征做了简单介绍.分子电子学是正在起步的学科,有其丰富的内容,但目前我们还知道得很少,因此本书所讨论的内容仅是初步的基础知识.

本书适合于大学电子学、物理学、化学、材料科学,以及相关交叉学科本科生、研究生阅读,也供相关大学教师、工程技术人员参考.

编 者 的 话

莫尔(Moore)定律描述了微电子器件发展的规律,芯片上元件的集成度越来越高,其中元件的尺寸越来越小,小到纳米尺寸,这将是微电子器件的极限.未来电子器件在材料、技术和运行机理上都有新的内容.20世纪80年代末,我们开始探索分子电子学,开展了科学研究,组织了电子物理和高分子化学的交叉学科研究课题组.为此设计组装了专用的离子团束-飞行时间质谱(ICB-TOFMS)沉积系统,用这个系统制备了信息存储有机复合薄膜.用扫描隧道显微镜(STM)进行了信息写入和读出研究.现在信号写入点达到了1.0 nm,这已接近了纳米功能点的极限.这期间我们曾组织了两次分子电子学讨论班,进而开设了研究生的分子电子学选修课,至今已经讲授了七次,讲义的内容被不断地修改和充实.

我们对分子电子学的认识也有一个过程.莫尔定律提出之后,颇有一些学者认为微电子器件之后,将是分子电子器件.在20世纪90年代的讲义中,我们就明确地讲到在微电子器件和分子电子器件之间有个过渡时期,即纳米电子器件时期.近几年的发展证实这个观点是正确的.我国国家自然科学基金1998年设立了纳米电子学基础研究的重大项目,将纳米电子学的研究纳入了国家科研计划.

按美国IBM公司的预测,微电子器件的发展到2011年将达到纳米电子器件时期,那么分子电子器件将更是以后的事情.要注意我们面临的时代特点,科学技术在加速发展,社会的发展正在从传统的经济模式向以知识为基础的经济模式转变,其中科学技术是关键的因素,科技是第一生产力.在这个观念下,创新成为民族的灵魂、国家兴旺发达的动力.所以我们必须充分认识知识产权在现今及未来的科技和经济中的重要意义.

微电子器件是计算机和自动器的基础,它在现今的科技和生产中起着极其重要的作用.在微电子器件发展的半个世纪中,我国的科

技优势很少. 在未来的纳米电子器件和分子电子器件的研究中, 现在各国几乎在同时起步. 对我们来说, 这是一次难得的机遇, 我们应该迎接挑战, 发展我国的纳米电子学和分子电子学, 在这个新领域中争得一席之地, 把握更多的知识产权.

我们在当今电子学的基础上, 将有关的基础知识和技术收集、整理, 付梓出版, 以供学习和研究工作参考. 我们希望本书能起到抛砖引玉的作用, 并对我国分子电子学的发展有所促进.

作 者

2000 年 2 月 23 日于北大

引 言

我们处于新世纪开始之际,在已过去的 20 世纪,人类社会发生了巨大变化,科学与技术得到了迅速发展,而且发展的速度越来越快.回顾 19 世纪末,麦克斯韦方程组的提出,带动了电学和电子学的全面发展,出现了工业电气化、广播电视、电子通信、雷达探测、遥感遥控、社会电气化,等等.20 世纪初,相对论和量子力学的提出,带动了整个近代科学与技术的发展,包括电子器件、集成电路、微电子学、激光、光纤通信、大型计算机、个人计算机、核弹、核电站、核动力潜艇、隐形飞机、人造卫星、航天飞机、月球登陆、火星探测、国际信息网等诸多现代科学和技术成就.当我们面临新世纪开始之际,自然会想到,新时代科学发展的特征是什么?这不仅是科学家在思考的问题,也是当今社会有远见的政治家在考虑的问题,更是广大人民感兴趣的问题.

从真空电子学、微电子学的发展历史和现状,也会问新世纪的电子器件将是什么样的?这也是一个重要的问题,因为半个多世纪以来电子器件的发展对人类社会起了极大的推动作用.真空电子管的诞生,出现了雷达和无线电通信、无线电广播以及电视广播.集成电路的出现,制造了个人计算机和高性能计算机,从而计算机进入了科学、生产、办公室和家庭各个领域,人类社会进入了计算机时代.这个时代的特点是计算机和自动器应用越来越广泛,知识在迅速地扩展,各种各样的信息迅猛增加,要求处理信息的速度越来越快.这就要求集成电路的集成度越来越大,元件的尺寸越来越小,不断发展的结果,不可避免将要达到现有元件的极限尺寸.这必然将引起器件的革命,产生下一代的电子器件.经分析之后,一些科学家认为下一代的电子器件将是分子电子器件.从 20 世纪 80 年代开始,一些先驱者已经开始了分子电子学的研究工作.到 90 年代,人们进一步认识到,在微电子器件和分子电子器件之间,将是纳米电子器件.纳米电子器

件的发展将有两条途径:微电子器件的尺寸小下去和有机/无机分子组装的元件尺寸大起来.两者发展的交叠区就是纳米电子学时期,预计在2011年它将是进入市场的一代新型电子器件,因此纳米电子器件将是微电子器件发展的下一代.进而,分子电子器件将是纳米电子器件之后的一代.正如固体电子器件的发展过程一样,经历了半导体物理、高纯硅材料、掺杂、外延、光刻等技术的发展,最后产生了微电子器件和大规模集成电路.同样,纳米电子器件和分子电子器件也将有其相应的理论、材料和组装技术的发展,最终才能研制出新的电子器件.当我们考虑由分子组装电子器件时,我们的出发点是分子材料特性、组装技术和器件运行机理.这将涉及到与分子电子学有关的一些问题.我们现在正面临着电子器件发展的变革时期,将有大量的工作要做,还有漫长的路要走,但必须注意,我们的时代是高速度发展的,为适应新形势,必须增强我们的超前意识.

分子电子器件将是分子尺寸和纳米尺寸的功能元件,在这个尺度下运行的元件将有显著的量子效应和统计特性.构成分子电子器件的主要材料将是有机聚合物和生物蛋白质材料.用这类材料构成的功能元件,将是在分子尺寸上的组装.无论在理论上、材料上,还是组装技术上,都是现代科学和技术的尖端,它需要多种学科的交叉发展,包括电子学、物理学、化学、生物学、显微技术、表面科学、薄膜科学、材料科学等学科共同努力,综合发展.因此为发展分子电子学,我们应该认清电子学发展的形势,学习新知识,利用不同学科领域最新的成果,构成新型器件.

1. 电子元件的尺寸越来越小

人类与其他生物的重要区别之一在于人能够制造工具和使用工具,而且人类至今总是按自己熟悉的形态去制造工具,如机械手、机器人等,用以扩展人的体力.电脑,用以扩展人的智能.扩展人的体力和智能工具的进步都给人类带来了文明和发展,推动人类社会前进.在人类发展史上,制造工具的材料和器件起着非常重要的作用.一种新材料的出现,推动人类社会进入一个新时代.因此有时用材料特征来标明人类社会的时代,如石器时代、铜器时代、铁器时代……有人

也将现今称为硅时代,因为计算机和自动器的发展是建立在以硅材料为主的微电子器件基础上的. 过去的半个多世纪以来,电子器件的发展经历了电子管、晶体管、集成电路、大规模集成电路、超大规模集成电路. 在此基础上发展的计算机的性能越来越好,越来越普及到生产和生活的广泛领域. 电子器件发展的趋势是其中元件的尺寸越来越小,集成度越来越高. 按这个趋势已经经历了真空电子学、固体电子学和微电子学时期.

每一类新电子器件的出现都促进科学和技术及人类社会加速发展. Roberts^[1]发现电子元件尺寸的对数与年代成反比例关系,见图 01. 这个发展过程显示由 20 世纪 40 年代厘米尺寸的真空电子管到 50 年代毫米尺寸的固体晶体管,70 年代几十微米尺寸的大规模集成电路 (Large Scale Integrations, LSI), 90 年代微米和亚微米尺寸的超大规模集成电路 (Ultra Large Scale Integration, ULSI). 发展的趋势是作为功能元件的尺寸越来越小,集成度越来越高. 进一步可能是巨大规模集成电路 (Giga Scale Integration, GSI), 直到传统的微电子集成电路运行原理仍被遵从的尺寸. 此后将是纳米电子学、分子电子学时代.

随着集成度的提高,电子器件的功能显著增强,处理的信息量越来越大. 目前最有效的技术是数字化,最简捷的方法是采用二进制. 二进制的基础是自然界存在的“0”和“1”状态,这是对立物的数字表示,例如正和负、阴和阳、上和下、左和右、有和无、是和非、绝缘和导电等哲学上一分为二概念的描述. 由 0 或 1 的密度决定信息像素的对比度和分辨率. 因此

要提高信息密度和图像质量,就要提高功能元件的集成度. 为了提高信息处理速度,多采用大量功能元件并行操作,所以一块高质量、

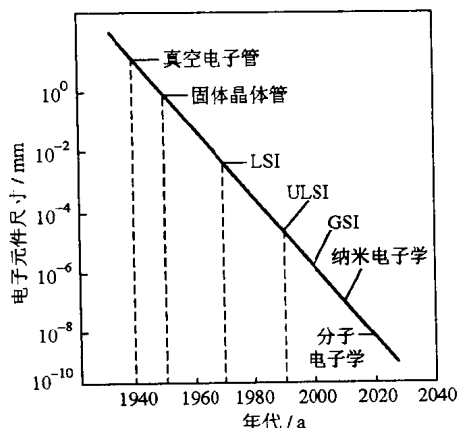


图 01 电子元件尺寸与年代关系

高速度的集成器件,一定具有高集成度.集成度越高,其器件功能越强.从单个功能元件来说,元件所占空间越小,其响应速度越快,噪声越小,功耗越小,所组装的器件综合功能就越强.因此元件的尺寸越小,芯片的集成度越高,是微电子器件发展的趋势.电子器件尺寸的减小,对以电子器件为基础的各类电子仪器产生了质的影响.电子管计算机具有庞大的体积,很大的功耗,不可能制成个人计算机.只有出现大规模集成电路以后,才有了个人计算机,有了每秒钟运算达数亿次的高性能计算机.有了体积极小的处理器、个人计算机和高性能计算机,才使人类社会进入了计算机时代,全面地推动了科技和生产的高速发展.当今计算机在科学、生产和生活各个领域扮演着重要角色.

2. 下一代的电子器件

构成计算机基础的芯片上元件的集成度还在不断提高,按莫尔定律^[2]的统计,Si片上的元件数每18个月增加1倍.现在元件的集成度已达到 10^8 个/ cm^2 .纳米电子器件的集成度将达到 10^{12} 个/ cm^2 ,其中每个元件的尺寸小于10 nm.这已经达到了传统器件的尺寸极限.在这个极限尺寸下,按传统理论,器件和电路的运行将会出现严重失真,电子波函数将扩展到邻近的元件,这时对元件的运行行为必须做整体的估价.因为传统的集成电路设计和分析方法将不再有意义;这种尺寸下,量子统计效应将占优势.此时将会引起光电集成器件的革命,目前以无机硅材料为主的集成器件将被以有机/无机复合物为主的纳米电子器件集成电路所取代,进而将进入有机分子和生物蛋白质为基础材料的分子电子器件时代,人类社会将先后进入纳米电子学和分子电子学时代.

根据上述分析,在这个世纪交替时期,电子学发展将进入一个新时代.一代新器件的诞生,将以三个主要方面的发展为基础:(1)理论,量子效应和统计涨落占支配地位的器件工作原理;(2)材料,有限原子组成的纳米级材料,其表面和界面的原子、电子结构将起重要作用,将是零维、一维、二维的结构材料,要求高纯度,结构完善;(3)组装技术,将根据理论设计,在原子、分子级尺度上组装功能分

子、超分子和原子团,并建立相应的表征、分析和测试方法。

研究新型电子器件的工作只能说刚刚开始,实现在分子级水平的测试、分析、表征,以及信号的输入、处理和输出等很多问题,至今还不是很清楚,因此在实现分子电子器件之前还有很多工作要做,还要克服很多困难。在达到分子电子学时代之前,将经历一个过渡时期。这期间将由构成微电子器件的无机材料过渡到有机材料,甚至是生物蛋白质等材料。估计这个时期将经历三个阶段:(1)无机材料的纳米器件的研究,即 GSI 和超 GSI 器件的研究开发,研究量子效应和统计起伏占优势的器件运行机理和加工技术;(2)用某些有机材料代替无机材料,制造无机和有机混合材料的器件,从而改善器件的功能;(3)有机超分子或较大数量的有机分子组成的有序功能薄膜构成的超高集成度的电子器件,这些元件的尺寸远大于分子的,处于原子团或纳米范畴。

无机材料制成的器件由于其加工要求和运行特性,现今已接近了尺寸极限,进一步发展,对 Si(或 GaAs)片的加工和运行机理必须进行革命性的变化,或者基于完全不同材料的新技术和新理论。当今这两个方面都在进行研究。前者的研究包括:原子层外延(ALE),制成二维超晶格材料;超微粒子(UFP)悬浮于基质中,或介孔材料、纳米粒、纳米线组装三维材料; C_{60} 中装入金属离子,如 Li, Na, K 等,制成电子笼、单电子沟道器件等。希望用这些材料能在更小的尺寸上制造出具有光学和电学双稳态功能的电子器件。一些科学家认为,未来的具有双稳态功能器件的材料是碳基半导体和导体。将以有机聚合物和生物蛋白质为主要材料,制成电学和光学功能器件。目前某些有机聚合物已经应用于电子器件或电子器件的加工过程中,如电子器件中的有机绝缘薄膜和结构支撑材料、集成器件光刻抗蚀材料、计算机外围设备、液晶显示、静电印刷,以及大量医学应用。但目前电子器件主要还是无机半导体材料。

3. 分子电子学

20 世纪 80 年代初,国际上分子电子学研究的先驱者已经明确地提出了分子电子学的概念,其中美国海军实验室的 F. L. Carter

博士,他将有志于此目标的同行组织起来,共同探讨分子开关、分子计算机、细胞自动化元件和生物计算机的可能. 为此目的,他积极组织了三次分子电子学学术讨论会,不幸在筹备第三次学术会议期间,他回到大自然中去了. 但分子电子学这一新兴的伟大事业,有更多的后来者参加,继续在蓬勃发展. 在先驱者中还必须提到法国的 J. M. Lehn 教授,他以其非凡的归纳、推理和想像力描述了分子器件的信号发生、处理、传输及检测等,提出了信息化学(semiochemistry)和超分子化学(supermolecular chemistry)等概念. 由于他对分子电子学研究的贡献,获得了 1987 年的诺贝尔化学奖.

用有机分子、聚合物和生物蛋白质材料可制成开关器件,即具有 0 或 1 状态的功能器件. 这类器件与已有的电子器件有许多不同之处. 真空电子管器件,利用真空中自由电子特性;晶体管和集成电路,利用电子在固体中的运行规律;而有机聚合物分子构成的晶体材料具有低维特征,分子间是范氏力作用,如果作为存储记忆材料,它可以有更小的体积和更高的集成度. 基于有机大分子尺寸的功能器件,必须要求在分子尺度上的组装加工技术,及其特有的运行机制. 这类在碳基分子尺寸上组装加工成的电学和光学存储记忆器件称为分子电子器件,阐明分子电子器件运行机理的学科称为分子电子学.

科学技术发展速度越来越快,大部分电子器件产品 4 年或 1.5 年,甚至更短时间就更新,人类的知识 3 年就增加一倍. 按此,科学家预计 21 世纪 30 年代将进入分子电子学时代. 分子电子学是新的交叉学科,与化学、固体物理、电子物理、微电子工程以及生物学有关. 分子电子器件将取代现今的以无机材料为主的微电子器件,甚至纳米电子器件. 分子电子器件的长处是尺寸极小,用于制作的材料丰富,容易制造,成本低. 某些碳基材料有可能直接剪裁组装成具有分子尺度上的信号加工功能器件的集成电路. 这个技术称为分子工程或分子建筑(molecular engineering or molecular architecture). 这种器件中的元件具有很大的连接比、极快的响应速度和极大的运算处理能力,具有自修复特性、显著的量子 and 统计效应.

用于制作电子元件的材料由较大晶体管的块体,到超大规模集成电路的薄膜叠加,未来的分子电子器件将是以长链分子为主要材

料,相应元件的工作区域是以三维、二维和一维空间为主要特征的.因此其基础理论也是用三维块体的、二维薄膜的和一维有机分子长链的原子和电子结构来描述的.

非线性特性是电子功能器件的基础.真空电子器件主要是利用真空中空间电子束的单向导电和束流来控制实现非线性.晶体管和集成电路是利用PN结和肖特基(Schottky)位垒来实现状态改变、整流和放大.分子电子器件以氧化、还原过程,孤子、极化子,以及电子、空穴,甚至是离子、激子、分子的可控性来实现非线性.

分子电子器件与固体电子器件相比有很多优点^[2]:(1)分子片(molecular chip)将比Si片小3个数量级,而其中元件数量将增加 10^6 倍.(2)运算和信息处理速度将显著增加,而成本几乎没有增加.(3)分子规模电子电路(the molecular scale electronic circuits)的高密度可以实现计算机的极高速度的数据处理和运算能力,制造出超级计算机,可执行比现在计算机更复杂的程序.

分子电子器件涉及大量的有机和无机材料,当前人们大量研究的有分子晶体、液晶体系、分子微集合体(如分子球体、纳米微晶等)、薄膜晶体、生物薄膜和LB(Langmuir-Blodgett)单分子层薄膜等,研究它们的结构、功能特性、制备和组装技术.关于分子电子器件,或分子片的制造,人们在探索、设计各种可行方案,甚至产生很多惊人的设想,引起很多科学家的研究兴趣.但关于分子电子器件的信号传输和分子连接、组装等有关的理论和技术还没有解决,因此人们还没有理由期望分子电子器件很快就会代替固体半导体元件而成为大规模集成电路的基础.但分子电子器件发展的规律已经显示,未来是属于分子电子学的.

分子电子器件的发展必然以分子电子学理论为依据,因此本书以介绍分子电子学的基础理论知识为主要目的,包括如下十四个部分内容:绪论,讨论元件尺寸的极限,有机聚合物薄膜用于集成电路中的可能和作为有机导电材料的典型例子——聚乙炔的结构.第一章,孤子和极化子,讨论有机材料的载流子特性.第二章,一维体系,讨论一维结构与导电特性.第三章,二维体系,讨论二维结构和导电特性.第四章,有机材料的非线性光学,主要讨论有机材料的非线性

特性. 第五章,聚合物的导电特性. 第六章,聚合物的磁学特性. 第七章,有机材料的光电特性. 第八章,有机复合薄膜的开关特性. 第九章,分子电子器件. 第十章,分子电子器件的组装. 第十一章,分子电子器件的材料. 第十二章,有机复合薄膜超高密度信息存储. 第十三章,生物材料中的信息加工过程.

因为分子电子学是一门还没有显露头角的新学科,因此本书也是非常不成熟的. 希望它能引起人们的兴趣,对分子电子学的发展能起到促进作用.

参 考 文 献

- [1] G G Roberts. Adv. Phys., 34(1985)475
- [2] A Chiabrera et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 22(1989)1571

目 录

引言	(1)
绪论	(1)
§ 1 集成电路元件最小尺寸的极限	(1)
§ 2 有机聚合物薄膜及其在电子器件中的应用	(9)
§ 3 聚乙炔的结构与特性	(24)
参考文献	(29)
第一章 孤子和极化子	(31)
§ 1.1 孤子	(31)
§ 1.2 孤子的电荷和自旋	(36)
§ 1.3 极化子	(44)
参考文献	(51)
第二章 一维体系	(52)
§ 2.1 一维体系的电子结构	(53)
§ 2.2 派尔斯相变	(61)
§ 2.3 电荷密度波	(68)
§ 2.4 自旋密度波	(71)
§ 2.5 分数电荷	(75)
§ 2.6 TTF-TCNQ 的 1D 导电特性	(81)
§ 2.7 线性链聚合物的 1D 导电特性	(86)
§ 2.8 一维体系中的孤子与电子和空穴	(92)
参考文献	(96)
第三章 二维体系	(98)
§ 3.1 二维体系的原子结构理论	(99)
§ 3.2 二维体系中的孤子	(102)
§ 3.3 二维体系的量子化	(105)
§ 3.4 二维电子气(2DEG)	(111)

§ 3.5 紫钼二维晶体	(112)
参考文献	(116)
第四章 有机材料的非线性光学	(118)
§ 4.1 电磁光学的基本关系	(120)
§ 4.2 线性电光效应	(122)
§ 4.3 分子晶体的非线性光学	(125)
§ 4.4 二次谐波	(128)
§ 4.5 三次谐波	(131)
§ 4.6 光场感应双折射效应	(133)
§ 4.7 光学双稳态	(136)
§ 4.8 自聚焦现象	(137)
§ 4.9 共轭聚合物中的光学非线性	(139)
参考文献	(141)
第五章 聚合物的导电特性	(143)
§ 5.1 有机聚合物的导电	(144)
§ 5.2 共轭平面配位络合物的导电特性	(148)
§ 5.3 导电聚合物的能带结构	(152)
§ 5.4 离子导电聚合物	(155)
§ 5.5 有机超导体	(159)
参考文献	(161)
第六章 聚合物的磁学特性	(162)
§ 6.1 金属络合物中的自旋相互作用	(162)
§ 6.2 电荷转移复合物的磁性	(166)
§ 6.3 由有机自由基形成的磁体	(167)
参考文献	(168)
第七章 有机材料的光电特性	(169)
§ 7.1 克尔效应	(169)
§ 7.2 光学克尔效应	(173)
§ 7.3 电学线性二向色性	(174)
§ 7.4 电感应荧光效应	(176)
§ 7.5 电光晶体光阀	(177)

§ 7.6 磷化铟(InP)纳米线的光电特性	(180)
§ 7.7 导波光学膜	(182)
§ 7.8 薄膜光波导器件	(186)
§ 7.9 光电集成器件	(188)
§ 7.10 光电子学	(190)
参考文献	(194)
第八章 有机复合薄膜的开关特性	(196)
§ 8.1 有机及有机金属化合物薄膜的电开关器件	(196)
§ 8.2 光致变色	(203)
§ 8.3 电致变色	(209)
§ 8.4 导电晶体	(209)
§ 8.5 有机二极管模型	(211)
§ 8.6 其他具有开关特性的有机材料	(214)
参考文献	(220)
第九章 分子电子器件	(222)
§ 9.1 分子电子器件的基本概念	(222)
§ 9.2 用有机金属设计分子电子器件	(225)
§ 9.3 分子原基的信息加工和计算	(234)
§ 9.4 聚合物纳米晶红外光发射二极管	(239)
§ 9.5 有机-无机混合材料薄膜晶体管	(243)
§ 9.6 分子基逻辑器件	(247)
§ 9.7 分子器件的负阻效应	(252)
§ 9.8 量子元胞存储器	(255)
§ 9.9 单电子管量子信号放大	(263)
参考文献	(270)
第十章 分子电子器件的组装	(272)
§ 10.1 组装纳米电路	(272)
§ 10.2 纳米晶体层的生长	(277)
§ 10.3 用表面模板组装有机分子材料	(280)
§ 10.4 用介孔模板组装纳米线阵列	(283)
§ 10.5 用基因工程组装有序纳米阵列	(285)