

* 专题评述 *

分子电路*

刘云圻 朱道本

中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080

摘要 简要介绍了分子电子学的科学意义、发展过程、2001年一些主要的进展、存在问题和今后的发展趋势。

关键词 分子电子学 分子材料 分子器件 分子电路

2001年12月21日美国 Science 公布了评选2001年度全球科学十大进展^[1], 其中荣登榜首的是“Molecules get wired”, 按字面直译是“使分子连接起来”。那么其内涵是什么? 具体进展在何处? 前景如何? 本文结合我们的工作, 简单介绍分子电子学的科学意义, 研究内容和2001年的重大突破。最后对存在问题和发展方向谈一些看法。

1 分子电子学发展的历程

电子学在经历了真空电子学和固体电子学两个时期以后, 当前正处于以特大规模集成电路为特征的微电子学时期。目前超大规模集成电路的发展面临着一些挑战, 这些挑战既有原理性的物理限制^[2], 又有技术性的工艺限制。例如: 电子像光子一样具有波动和粒子二象性。电子器件的尺寸处于微米量级(大于 $0.1\ \mu\text{m}$)时, 其中的电子呈粒子性, 器件是靠控制流动的粒子数目(即电子流)进行工作的。但是当器件的尺寸小到纳米量级(一般认为小于 $35\ \text{nm}$)时, 电子则以波动性为主, 电子流可看成电子波。电子的波动性是一种量子力学效应, 这时电子器件是通过控制电子波的位相来工作的, 电子器件将在一个全新的原理下进行工作。现在硅微电子芯片的特征线宽已达到 $0.18\sim 0.13\ \mu\text{m}$ 。当芯片上的元件尺寸缩小到纳米时, 电子的性质就会发生根本的变化。另一个基本限制是从热力学方面引发出来的。任何多体系统都存在热的统计起伏, 当器件尺寸缩小时, 这种热起伏便会限制器件性能的一致性, 以致集成芯片无法正常工作。除

此以外, 光刻工艺也接近它的限制。芯片上所能制备的图形的大小与使用的光的波长有关, 波长越短, 图形越小。一般的规则是对于一个给定波长的光, 图形能小至波长的一半。例如现在光刻机使用的波长为 $248\ \text{nm}$, 所能制备的最小图形约为 $120\ \text{nm}$ 。芯片制造商正致力于用 $193\ \text{nm}$ 波长的光取代波长 $248\ \text{nm}$ 的光, 并指望几年之后使用波长 $157\ \text{nm}$ 的光。但当波长小于 $157\ \text{nm}$ 时, 还没有找到对该电磁波段透明的材料。结果, 作为光聚焦用的透镜也就无从制备。其他还有电流、电压感应击穿, 功率耗散和 Heisenberg 测不准原理等限制。针对这些问题, 科学家们正酝酿电子学的一场新的变革——分子电子学。

分子电子学的概念来源于 Feynman 的著名幻想^[3]。1959年12月, 后来的 Nobel 奖金获得者 Feynman 在美国物理学会在加利福尼亚理工学院举行的一次学术会议上, 发表了题为“在底部有很大空间”的讲演。这位当时在加利福尼亚理工学院任教的教授向听众们提出了一个令人震惊的想法: “为什么我们不可以从另外一个方向出发, 从单个的分子甚至原子开始进行组装, 以达到我们的要求?” 他说: “至少依我看来, 物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”鉴于当时的科学技术水平, 他也明确指出: “我不打算讨论我们将如何做到这一点, 而只想谈谈原则上我们能做些什么。”直到20世纪70年代, 科学家们逐步提出了分子器件的具体设想^[4]。被称为“分子器件之父”的美国 Carter 组织召开了一系列国际专题研

2002-03-25 收稿, 2002-04-29 收修改稿

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610507)、国家自然科学基金(批准号: 60171032, 20104007, 20082001, 90101025)和中国科学院知识创新工程资助项目

E-mail: liuyq@infoc3.icas.ac.cn

讨会, 并出版了专著^[5,6]. 从此分子器件的研究进入了有实际内容的开创阶段. 分子器件^[7]的主要研究内容包括: 分子导线, 分子开关, 分子整流器^[8], 分子存储器, 分子电路和分子计算机等. 进入 20 世纪 80 年代, 由于思想和理论上的探索日趋成熟, 相关实验技术, 如 Langmuir-Blodgett (LB) 膜^[9]、自组装、有机分子束外延生长 (OMBE) 和扫描探针显微镜 (SPM) 等技术^[10]的诞生和应用, 使分子器件的研究取得了一些鼓舞人心的初步结果. 同时也使分子器件的研究发展成一门新的学科——分子电子学^[11~14]. 目前科学家们普遍认为, 分子电子学包括分子尺度的电子学 (molecular-scale electronics, MSE), 和分子材料电子学 (molecular material for electronics, MME) 两个方面. 前者是分子层次的电子学, 后者并没有达到分子层次, 但它们是分子电子学发展的雏形, 是最终实现分子电子学所必经的初级阶段并具有广阔的应用前景. 分子材料电子学则包括分子材料^[15]、太阳能电池、场效应晶体管、传感器、场发射器件、高密度存储器和发光二极管等^[16,17].

分子电子学研究的科学意义和重要性是显而易见的. 历史告诉我们, 从真空电子学到微电子学的变革, 给科学技术的发展、社会进步(人民生活质量的改善和国防安全)以至对一个国家综合国力的提高作出了巨大的贡献. 20 世纪 60 年代, 日本正是抓住从电子管转型到晶体管这个机遇, 及时提出了“半导体立国”的发展战略, 一跃成为微电子工业大国. 从微电子学到分子电子学是另一次变革. 原子、分子是构成物质的最小单元, 显然, 这次变革意义更为重大, 影响更为深远. 不过, 从目前的实际情况来看, 分子电子学的发展并不能代替以硅为基础的微电子学的发展.

直到 2000 年为止, 分子电子学的研究基本上局限于分子材料和单个分子器件的研究, 并不断取得了一些进展. 然而到了 2001 年, 分子电子学的研究取得了重大突破, 科学家们将单个分子器件互相连接起来, 构成了“分子电路”它具有逻辑功能和运算功能, 已朝着分子电子学的实现迈出了关键的一步.

需要说明的是, 也有一些科学家认为, 在微电子学与分子电子学之间, 可能有一个过渡时期——纳米电子学, 基本器件单元不是单个分子, 而是原子团和原子簇等, 即有限个原子或分子构成的纳米尺度的体系, 当然也包括无机材料, 金属材料制备的纳米结构. 尽管 Science 评论员在列举 2001 年分子电路重大进展时也包括由半导体硅等纳米线制备

的电路. 但在概念上它们与分子材料以及分子电子学还是有区别的. 本文中也将介绍这方面的工作.

2 2001 年的重大突破

2001 年分子电子学研究取得了重大突破, 简单说来是从“分子器件”到“分子电路”的突破. 那么这些突破具体表现在哪些方面? 首先作一些粗略概括和介绍. 材料是碳纳米管, 具有组装功能的卟啉衍生物, 无机半导体纳米线(硅、磷化镓和磷化铟等). 解决的关键技术难点是分子(或纳米结构)与电极的连接和电极的制备. 使用的技术路线为自组装、电子束光刻设备和低温真空镀膜. 获得电路是逻辑门(或、与、与非门电路)以及倒相器和半加法器. 主要完成单位是哈佛大学, 加利福尼亚大学洛杉矶分校, IBM 公司和荷兰 Delft 理工大学. 很显然, 这些单位都是世界上最优秀的大学和实验室, 其中 3 个来自美国. 他们的共同的特点是有世界一流的科学家, 长期的研究积累和先进的微电子加工设备. 下面介绍一些代表性的结果.

哈佛大学的化学教授 Lieber 领导的小组发明了一种将纳米线排成阵列的方法^[18]. 如图 1 所示, 一个带有 2 个小孔和流体槽的聚二甲基硅氧烷模具放在一平的基板上, 流体槽的宽度为 50~500 μm , 长度为 6~20 mm. 纳米线的悬浮液在一定的流速下流过流体槽, 流速约为 4~10 mm/s. 当流速最高时, 排成的纳米线阵列中 80% 以上的纳米线的方向与流动方向的夹角在 $\pm 5^\circ$ 以内. 这样就得到了平行方向排列的纳米线阵列(图 1(a)). 将聚二甲基硅氧烷模具转动 90°, 重复上述操作, 则得到垂直方向的纳米线阵列(图 1(b)). 这样也就得到了互相交叉的纳米线阵列. 他们用这种方法首先制备了 $n_1 \times n_2$ (n_1, n_2 为整数)的阵列, 然后用电子束光刻技术制备了电极. 分别得

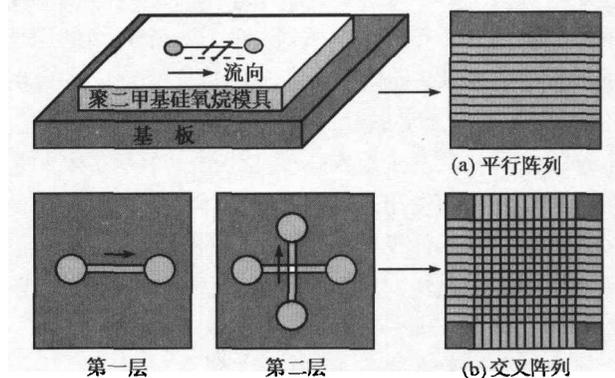


图 1 流体通道法制备一维纳米结构的阵列的图解

(a) 平行阵列; (b) 交叉阵列

到了纳米场效应晶体管,具有整流性能的 p-n 结.更为重要的是这些 p-n 结的很强的电致发光,也许是至今为止最小的发光二极管^[19].他们利用此法还制备了逻辑电路,包括或门、与门和与非门电路^[20].

加利福尼亚大学洛杉矶分校的化学教授 Heath 在 2001 年 4 月份的美国化学会的会议上报告了分子存储器的研究结果.他们把所谓螺旋烷分子连接在相互成十字状的汇流条之间(图 2),螺旋烷分子有类似分子晶体管的作用.通过控制加到汇流条每一个臂上的输入电压,它能作为一个 16-bit 的存储电路^[21].

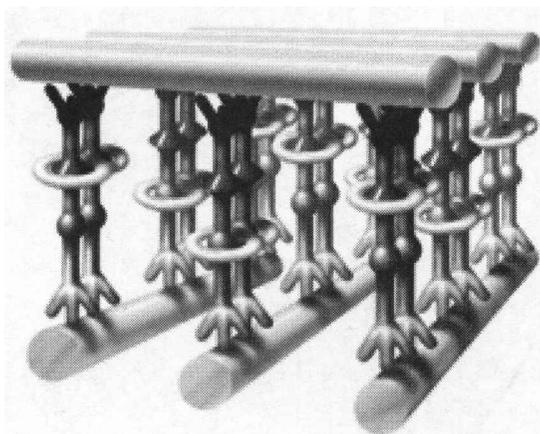


图 2 16-位的存储电路

在纳米科学与技术的研究中,碳纳米管是最热门的材料之一.它在原子层次上具有完美的化学结构,既能作为导体,又能作为半导体,是最理想的一维分子材料.2001 年 8 月 IBM 公司由 Avouris 领导的小组用半导体特性的碳纳米管制备了场效应晶体管,然后再把它们集成为计算机的基本结构单元-逻辑电路^[22].他们用两种方法制备了 n-型场效应晶体管.一种是在真空中加热(退火),使 p-型碳纳米管晶体管转变成 n-型晶体管.这是他们的发明.具体如下:先分别制备两个场效应晶体管,即在硅基片上制备厚度为 140 nm 的 SiO₂ 绝缘层,再制备宽 300 nm 厚 30 nm 的金电极,电极之间的距离为 200~800 nm.分散在 1, 2-二氯乙烷中的单壁碳纳米管束滴在带有金电极的二氧化硅表面上,碳纳米管的一边与电极接触.这样制备的两个晶体管都是 p-型的.其中一晶体管复盖一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),另一个没有复盖层.两个晶体管都放在真空中加热,它们都转变成 n-型.两个晶体管在氧气氛中(0.133 Pa)暴露 3 min.没有保护层的晶体管又回到原来的 p-型,而有保护层的晶体管仍维持 n-型.另一种是钾掺杂,使 p-型碳纳米管晶体管转变

成 n-型晶体管.首先制备两个串联的 p-型碳纳米管晶体管(如图 3 所示),并复盖一层 PMMA,同时用电子束光刻技术刻出一个窗口,以暴露部分碳管.然后用钾掺杂,没有保护层的晶体管转变成 n-型,而有保护层的晶体管仍维持 p-型.他们把一个 p-型和一个 n-型晶体管连接起来,制备了“NOT”门,或称为电压倒相器,即输入是 1 或 0 的话,输出则是 0 或 1.

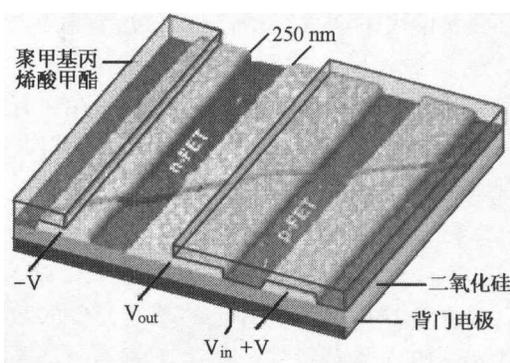


图 3 分子内逻辑门的 AFM 图像

两个月后(2001 年 11 月),荷兰 Delft 理工大学物理教授 Dekker 领导的小组用单根碳纳米管制备了场效应晶体管,并组装成倒相器,静态随机存储单元和交流环振荡器^[23].其碳纳米管电路的制备包括 3 步.第 1 步,在氧化硅基板上用电子束光刻铝制备门电极,在空气中生长一层绝缘层.第 2 步,将单壁碳纳米管的二氯乙烷滴在铝门电极上.第 3 步用电子束光刻在碳管上直接蒸镀金电极,制成的器件如图 4 所示.该场效应晶体管的增益 >10, 开关比 >10⁵, 在室温下工作.

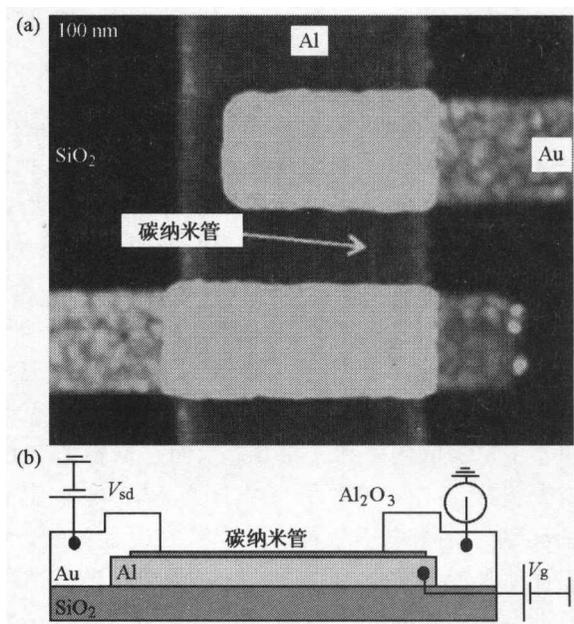


图 4 单根碳纳米管场效应晶体管
箭头所指为碳纳米管

3 存在问题和发展趋势

综上所述, 2001年在分子电子学的研究上取得了举世公认的重大突破. 但所有分子电路还都是原理性的. 其可靠性、重复性、集成度、运算速度、成本等方面还有大量的研究工作要做. 分子电子学的实现还有漫长的路要走. 英国科学家 Roberts 在 20 世纪 80 年代中期总结了器件尺寸与年份之间的关系, 他以器件尺寸的对数作为纵坐标对年份作图, 发现在过去半个世纪中, 两者之间存在着线性关系^[24], 如果未来器件尺寸的减少仍按器件尺寸对数随时间线性递减的话, 那么, 器件的几何尺寸将在 2015 年左右达到纳米量级, 进入分子器件时代. 过去 30 多年来, 微电子工业的发展基本遵循 Moore 法则, 即每隔 18 个月, 硅片上的功能元件的数目就增加 1 倍. 1971 年英特尔公司生产的第一个芯片只有 2300 个晶体管, 1997 年生产的“奔腾 II”就增加到 2000 多万个, 而目前市场出售的“奔腾 IV”则集成了 4200 万个晶体管. 但这种增长不可能永远持续下去, 英特尔公司工程师 Packan 1999 年就在 Science 上敲响警钟, 认为硅芯片技术 10 年后将走到尽头^[25]. 换句话说, 2010 年将登顶. 所以发展分子电子学是科技进步的必然选择.

在我国, 分子电子学的研究在“七五”期间就曾提出, 但在当时, 要形成共识是十分困难的. 值得庆幸的是中国科学院积极支持部分科研人员从事该项研究, 在分子晶体和薄膜的光电磁性能、分子整流器^[26]和碳纳米管阵列的制备^[27]与性能研究等方面取得了一些有意义的结果, 在国内外有一定的影响和地位. 但与国际先进水平相比还有相当的差距. 尤其是去年国际上又取得重大突破, 使差距进一步拉大. 这些差距除了表现在原始创新不足外, 还由于微加工或纳米加工设备的匮乏. 譬如, 我们一直面临的一个技术瓶颈是: 我们有仪器(如扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜等)能看到纳米结构(如纳米线、碳纳米管), 但做不了电极. 反之, 能做电极的设备(如真空镀膜等)又看不见纳米结构, 也就是解决不了电极的制备和连接难题. 而这恰恰是 2001 年重大突破所在. 美国分子电子学研究的负责人 Warren 说“纳米电子学对物理学家来说是美梦, 而对工程师来说则是恶梦”^[21]. 他强调了工艺技术的重要性. 我们国内的实际情况也是如此. 在分子电

子学的研究中, 相对来说, 我们在材料方面做出了一些比较好的工作, 性能、表征方面有一些差距, 然而器件方面差距就更大一些.

参 考 文 献

- 1 Service R F. Molecules get wired. Science, 2001, 294: 2442
- 2 Schwarzschild B. Labs demonstrate logic gates for quantum computation. Physics Today, 1996, 49(3): 21
- 3 Feynman R P. There is plenty of room at the bottom. Engineering and Science, The Caltech Alumni Magazine, 1960, 23(5): 22
- 4 Aviram A, et al. Molecular rectifiers. Chem Phys Lett, 1974, 29: 277
- 5 Carter F L. Molecular Electronic Devices. New York: Marcel Dekker, INC, 1982
- 6 Carter F L. Molecular Electronic Devices. New York: Marcel Dekker, INC, 1987
- 7 刘云圻, 等. 分子器件. 物理, 1990, 19: 260
- 8 周淑琴, 等. 分子整流器. 化学通报, 1998, 10: 1
- 9 刘云圻. LB 膜. 化学通报, 1988, 8: 13
- 10 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学出版社, 1992
- 11 Ashwell G J. Molecular Electronics. New York: John Wiley & Sons INC, 1992
- 12 Petty M C, et al. An Introduction to Molecular Electronics. London: Edward Arnold, 1995
- 13 Jortner J, et al. Molecular Electronics. Malden: Blackwell Science INC, 1997
- 14 朱道本, 等. 有机固体与分子电子学. 物理, 1993, 22: 140
- 15 朱道本. 分子材料. 中国科学基金, 1994, 3: 201
- 16 朱道本, 等. 有机固体. 上海: 上海科学出版社, 1999
- 17 黄春辉, 等. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001
- 18 Huang Y, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. Science, 2001, 291: 630
- 19 Duan X F, et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. Nature, 2001, 409: 66
- 20 Huang Y, et al. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. Science, 2001, 294: 1313
- 21 Service R F. Assembling nanocircuits from the bottom up. Science, 2001, 293: 782
- 22 Derycke V, et al. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. Nano Letters, 2001, 1: 453
- 23 Bachtold A, et al. Logic circuits with carbon nanotube transistors. Science, 2001, 294: 1317
- 24 Roberts G G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. Adv Phys, 1985, 34: 475
- 25 Packan P A. Pushing the limits. Science, 1999, 285: 2079
- 26 Zhou S Q, et al. Synthetic molecular rectifier of a Langmuir-Blodgett films based on a novel asymmetrically substituted dicyano-tert-butylphthalocyanine. Adv Functional Mater, 2002, 12: 65
- 27 Li W Z, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. Science, 1996, 274: 1701