

· 应用研究 ·

分子电子器件

姚彤彤

(万国软件开发(深圳)有限公司)

摘 要

本文从化学角度阐述了分子电子器件的基本原理和功能,讨论了分子整流器、分子逻辑门和分子导线等3种分子器件,并从理论上分析了这类分子器件的可靠性。由此表明“合成”分子计算机的可能性和目前光化学研究的重要性及其潜在应用前景。

关键词 分子器件, 光化学, 电子转移, 超分子结构

前 言

从40年代至今,计算机从电子管、晶体管、集成电路、大规模集成电路发展到近年来所谓的智能机(第5代计算机)和神经计算机(第6代计算机),已能理解人的模糊语言,分析不完整信息,但在解决一些人工智能如学习、联想和模式识别等方面,还不尽人意。

人们对计算机的要求是体积更小、运算速度更快、功能更多等,但这将受到技术条件的限制。例如,电子器件的行为仅在一有限范围内线性变化,将一晶体管缩小到足够小,则量子效应起支配作用;当导线横截面小到一定程度时,电阻因素会很明显,所以即使单个电子元件的功能可以满足更进一步的要求,而一旦将它们连接在一起,其效能会降低很多。而且目前广泛采用光刻技术来产生电路,而激光的波长也有几千埃,因此,如果仍采用传统的工艺,将不适应计算机的进一步发展。为此,人们试图开发一些在分子水平上执行其功能的电子器件,它们以其分子特性为基础,可以取代传统的计算装置。这些分子构成的有机分子群可望能取代由电子元件构成的计算机,这就是分子电子学(Molecular Electronics)的研究领域,其概念包括化学、工程学、计算机学、物理学、生物学等诸多学科。目前这个领域的研究已成为国际上十分热门的前沿课题。

分子电子器件(Molecular electronic devices)可把分子组份组装成超分子结构,因为各个组份在相互的空间排列和能量匹配上有特殊的要求,由此可执行一定的功能。这类新型有机金属材料是分子或分子聚集体形成的有序膜,它们有各自的各向异性光、电、磁

本文于1991年12月10日收到

性质, 涉及化学合成的特殊方法、光谱学、电荷迁移测量技术及物质的凝聚态理论。

1 可执行电子元件功能的分子

1.1 分子整流器

一般整流器的原理基于P-N结, 一个有整流特性的分子也应具有P-N结性质。芳香体系上的取代基可以改变芳环上的 π 电子密度: 取代基若为吸电子基团, 则产生相对缺电子(P型)单元; 取代基若为供电子基团, 则产生相对富电子(N型)单元。吸电子取代基使芳环相对 π 电子密度下降, 因而提高了对电子的亲合力, 使该单元成为电子接受体(Acceptor, 简称A); 相反, 供电子取代基增加芳环 π 电子密度, 使该单元成为电子给予体(Donor, 简称D)。

例如, TTF和TMPD是D类单元, TCNQ和TCBQ是A类单元, 如图1。

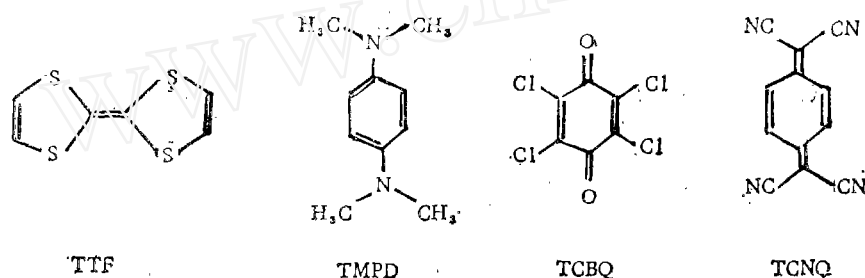
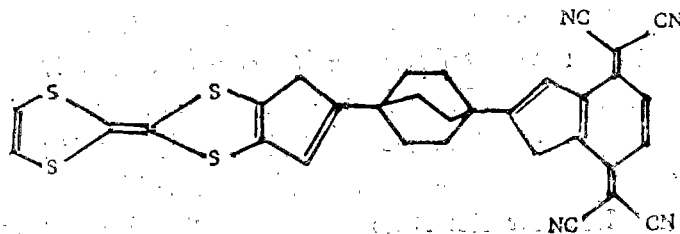


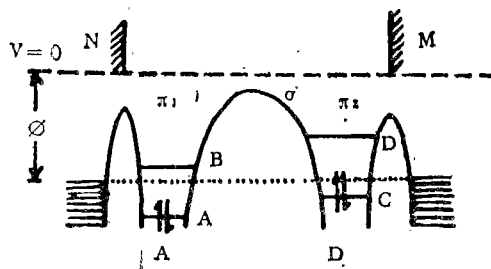
图1 D类和A类有机分子

为执行整流器的功能, D与A之间必须通过电流, 即D与A之间应存在电子转移。但两个自由基D·与A·不能直接相连形成D-A分子^[1,2], 否则形成的D-A分子其基态是一稳定的单重态, D与A之间无电子转移, 因而起不到整流作用。为此, D与A应通过桥基相连, 桥基一般为 σ 桥基。

1974年, IBM公司的Aviram^[3]提出如下分子:

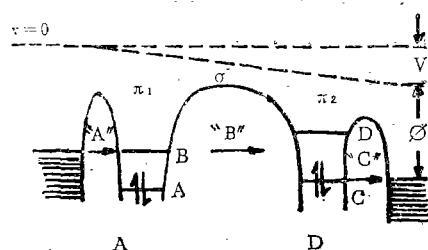


如果在金属薄层M与N之间作定向单分子层排列: $M | D-\sigma-A | N$
则可以对交流电进行整流。原理如图2。



B、D为空轨道，A、C为最高占据轨道

图2 D、A与金属的能级示意图

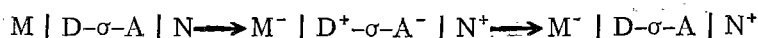


“A”、“B”和“C”分别代表3个隧道过程

图3 加上正向电压后能级的移动

只要所加的电场大到正极能级与电子受体的B能级发生重叠(图3)，电子则可以从负极迁移到A上。这个过程的发生主要取决于接受电子的能级 E_B 和金属的功函数 ϕ ；在D端也有类似过程发生，如果所加电压 $V > IP - \phi$ ，电子可以从D中能级C迁移到阳极(IP为D的电离势)，A中新占据的轨道B同D中离子化的轨道在能量上很接近，可以进行电子隧道过程。同时，由图3可以看出，B能级比C能级高，所以隧道过程不可逆。

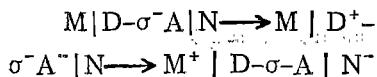
以上情形为加上正向电压时的工作原理，可简化为如下方程：



如果加上低反向电压，因为一个好的电子给予体是很差的电子接受体，则下面的过程不能进行：



但加上极高反向电压时，如图4，D中D能级下降至金属的费米能级处，左边金属的费米能级降至A能级处，则A中B能级和D中C能级在能量上接近，产生隧道过程，然后A再把电子给阳极，D从阴极得到电子，该过程表示如下：



可见，对于这样一个分子，一个方向的导电比另一个方向的导电所需电压高得多，此即为整流特性。

对于这样一个分子整流器，主要有如下要求^[4]：① D是一个好的电子给予体，即电

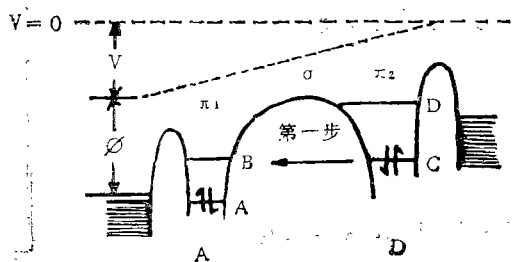


图4 加上极高反向电压后能级的移动

离势低($<7.5\text{eV}$); ② A是一个好的电子接受体, 即电子亲和能高($>2\text{eV}$); ③ σ 桥不能太短, 否则D、A间相互作用太大; σ 桥也不能太长, 否则其刚性降低; ④ 电子转移反应速率要快, 否则速率太低, 也比不上Si, GaAs电子元件。

1.2 分子逻辑门

对于一个逻辑门, 由于延迟现象的存在, 在运算速度很高时, 会出现误差。该误差可通过如下公式求得:

$$P_{\text{误差}}^{\text{门}} = 1 - (\langle R_{\text{门}}^{\Delta t} \rangle)^{NST} \quad (1)$$

其中, $\langle R_{\text{门}}^{\Delta t} \rangle$ 代表平均一个逻辑门的可靠因子, 在给定一周内平均N个门, 处理机操作速度每秒S次, 连续运算t秒。在一次时间间隔 Δt 内(一次输入, 一次输出), 假定:

$$\langle R_{\text{门}}^{\Delta t} \rangle = 0.9999999999$$

$$N=1000 \quad S=10^6$$

在计算一分钟内一个单门的误差为:

$$P \approx 0.998$$

可见, 运算速度提高到一定程度时, 如果计算时间较长, 则计算误差很大。

考虑一个特殊分子^[5], 对于下列过程:



其速率常数 k_{AB} 为:

$$k_{AB} \approx \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp(-E_{AB}^*/kT) \quad (2)$$

其中 Q^* 为活化配合物 AB^* 的配分函数, Q 为起始物A的配分函数。其反应位能图如图5所示。

如果把该分子视为一个逻辑门, A和B为两种不同状态, 则其开关时间

$$\tau = \frac{1}{k_{AB}} \quad (3)$$

若 $Q^*=Q$, 则有

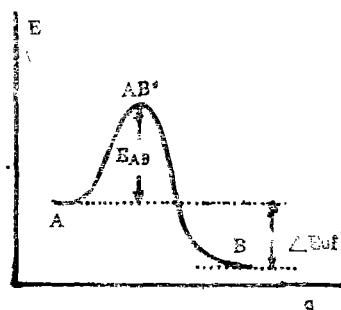
$$E_{AB}^* (\text{cm}^{-1}) \approx 0.095T (K)$$

$$\ln \{0.0208\tau (ps) T (K)\} \quad (4)$$

为保持开关状态, 必须使向前反应($A \rightarrow B$)的活化能小于向后反应($B \rightarrow A$)的活化能。

状态A、B间的能量差为:

$$\Delta E_{\mu f} \approx \frac{1}{2} \Delta \vec{\mu} \cdot \vec{F} \quad (5)$$



ΔE_{uf} 为A、B两种状态的能量差,

E_{AB}^* 为活化能, q 为反应坐标

图5 过程(*)的位能图

其中 $\vec{\Delta\mu}$ 为 A、B 偶极矩之差, \vec{F} 为加于分子上的电场强度。

$$\Delta E_{\mu f} (\text{cm}^{-1}) \approx 8.4 \times 10^6 |\vec{\Delta\mu}| (\text{Debye}) |\vec{F}| (\text{V/cm} \cdot) \cos\theta \quad (6)$$

为了使 $E_{AB}^* < E_{AB}^* + \Delta E_{\mu f}$, 则 $\theta < 90^\circ$, 可见这对分子的构型也有一定的要求。

根据Heisenberg测不准原理

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi \quad (7)$$

$$\text{则 } \Delta E_h \approx h/\Delta t \quad (8)$$

$$\text{即 } \Delta E_h (\text{cm}^{-1}) \approx 33.4/\Delta t (\text{ps}) \quad (9)$$

可见, 当计算速度达到一定程度时 (Δt 足够小), ΔE_h 将很大, 如果其值超过了活化能 E_{AB}^* , 则 A 与 B 两种状态不可能分开, 为此需对该分子器件作可靠性分析。

在式 (9) 中, 可用 Gaussian 分布函数表示 Δt (归一化的分布函数)。

$$g(t) = \exp \{-4 \ln 2 (t - \Delta t)^2 / (\Delta \Delta t)^2\} \quad (10)$$

其中, $\Delta \Delta t$ 为半峰宽, ΔE_h 不确定期望值为

$$\Delta E_h = \frac{\int_0^\infty \frac{h \cdot g(t)}{t} dt}{\int_0^\infty g(t) dt} \quad (11)$$

由式 (11) 可求得

$$\Delta t = 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s} \quad \langle \Delta E_h \rangle \approx 37 \text{ cm}^{-1} \quad (\Delta \Delta t = 0.5 \text{ ps})$$

$$\Delta t = 100 \text{ ps} = 100 \times 10^{-12} \text{ s} \quad \langle \Delta E_h \rangle \approx 380 \text{ cm}^{-1} \quad (\Delta \Delta t = 50 \text{ ps})$$

这都未超过一般光反应的活化能。可见这种逻辑门可允许极高的运算速度。图6即是一个

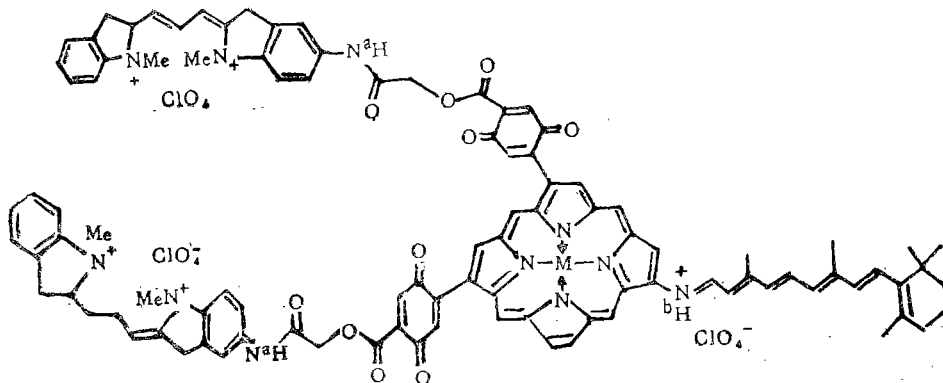


图6 分子逻辑“与非”门

分子与非门:

右边生色团在520nm处有光吸收。如果左边一条支链受光脉冲激发,则 N^a 上的H会转移到 N^+Me 基团上,但由于卟啉大环及另一条支链的共轭作用,不会影响到右边的生色团,所以其光吸收峰仍在520nm,但如果左边两条支链同时受光脉冲激发,则会影响到右边的生色团, N^b 上的H也将转移,则其光吸收峰值移至590nm,因此其效果相当于“与非”门。

此外,如图7所示,一种特殊的分子若同电极相连,组合成不同类型,即可执行不同逻辑门的功能^[6]。

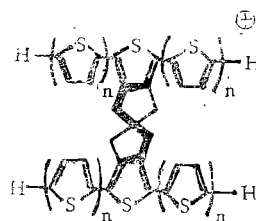


图7 螺旋 σ 桥基的有机超分子体系

图7中上半部分是导电基团,下半部分是非导电的,其各自的势能如图8所示。

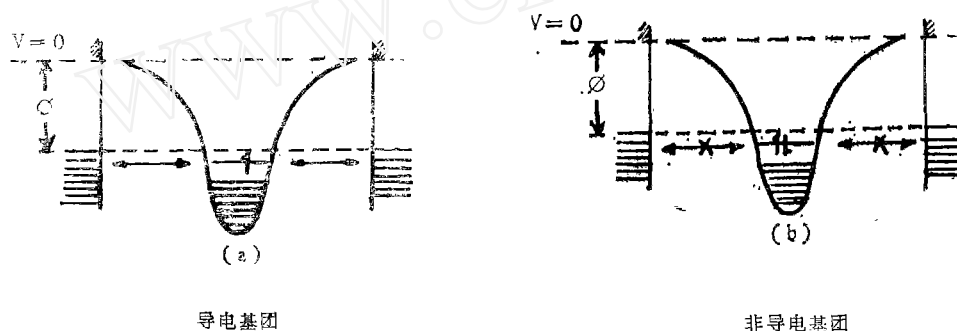
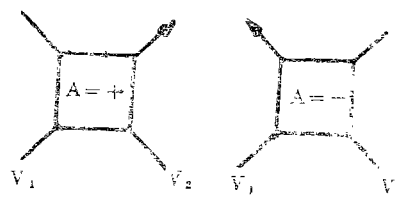


图8 在两个金属电极间的势能图

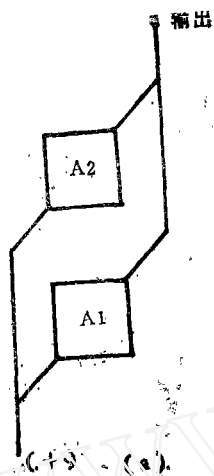
由于螺旋桥基的存在,这两个 π 电子端相互作用很微弱;由于库仑作用及振动模式的弛豫,导电部分的单电子位于一个较深的势阱中。这种具有一定域粒子的双势阱体系(双态体系)可以作为二进制体系中的位(bit)。一种状态作为“0”,一种状态作为“1”。同时,在电场下由于 π 轨道的极化,可对势阱产生微扰,这将改变势阱的相对深度,能够产生隧道效应,即造成电子转移:一个电子从阴极迁移到导电基团的部分占据轨道;另一个从不导电基团的最高占据轨道迁移到阳极,这将造成两个部分的互换。由此也可看出,在一定条件下,这类分子只允许单向导电,由此可组合成各种超分子结构体系,执行各种逻辑门功能。



A为控制电压, V_1 、 V_2 为外加电压,
箭头方向表示导电方向

图9 电场中分子简化图

在电场中将该分子作如下简化(图9),则可组合出不同的逻辑门,如图10及图11所示。

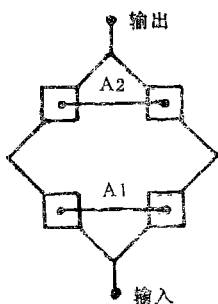


(a) 逻辑“或”门

A1	A2	输出
+	+	+
+	+	+
-	+	+
-	-	0

(b) 真值表

图10



(a) 逻辑“异或”门

A1	A2	输出
+	+	0
+	-	+
-	+	+
-	-	0

(b) 真值表

图11

1.3 分子导线

在分子电路的基本组成中,连接器极其重要。它允许电子在分子器件之间流动,此即分子导线^[7]。如图12所示的有机分子便是这样一种单元。

其中共轭多烯链可用于导电,两端的电活性及水溶性的吡啶基团可用于可逆电子交换,其长度也足以跨越分子支持单元,如单分子层膜或双分子层膜。因而它可以作为电子

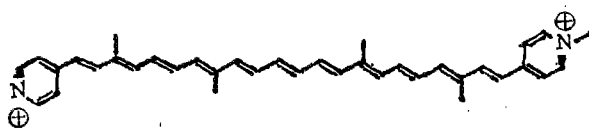


图12 可作分子导线的插烯衍生物

通道,即分子导线。

此外,聚乙炔中掺入Li、Na等,也可使其导电率极大提高,仅比Cu差一个数量级,得到的聚乙炔膜带银白色的金属光泽。据认为,这是由于 $\text{trans}-(\text{CH})_x$ 中的负孤子所造成的结果。

2 目前发展状况及应用前景

目前,关于分子器件的研究大部分还只是停留在理论阶段,所进行的工作也只是基础性的。从分子整流器和逻辑门可看出由有机分子构成的D- σ -A超分子体系在应用方面的重要性,因此这类由 σ 桥基分离的两个或多个 π 电子体系中分子内电子转移和能量传递的研究近年来十分活跃^[8]。对于这类分子器件的研究,目前也只是合成一系列的D- σ -A体系或单独的D、A组份^[9,10],并研究其电子转移性质。

同时光分子器件(PMD)也是其重要应用之一。PMD就是能执行光诱导功能的分子器件,即是以光作动力或对光信号进行处理的分子器件。自然界的PMD在光合作用及视力方面对生物提供了必需的功能,它们是极其复杂的超分子体系,由不同的分子组份在空间、能量和时间上精确地组合而成。人工PMD不需要(也不可能)如此复杂,只须用一些适当选择的分子组份“组装”成超分子结构,因此,大部分涉及的是多核配合物。PMD要求:①多核配合物是由各自具有独立光化学及光物理性质的组份构成;②多核配合物新的光化学行为取决于各个组份的空间安排和能量顺序。而以桥基连接的两个独立光化学性质的组份形成的配合物正满足PMD的上述要求。这样构成的体系可产生出执行特殊功能(如分子识别、转换、通讯及信息处理)的分子。对含Ru、Cr的配合物进行光化学研究表明,把一个发光基团通过桥基配体连接到一个生色团上后,可以使发光基团对光更敏感(天线效应)或可以进行光保护作用;在进行能量转移的不同类型PMD中,具有有效天线效应的多核配合物,不仅可作为能量收集单元,还可用于克服液相光电池中半导体电极光吸收不足的现象。PMD的应用范围很广,从太阳能转换到信号处理,从光敏性到光控制的膜渗透性,比如PMD表现出来的“天线效应”和光敏性可用于荧光标记或波长位移器。

又如非等价的质子互变异构体可以用作光化学开关,由光脉冲激发,可以位于不同状态上;由光脉冲引起的半醌中H键质子的传递可以用作标识不同状态,因而可用作信息存储元件。

但在目前看来, 单个分子的连接存在巨大困难, 因此不少化学家转向单分子层膜的研究。但如果堆积的分子越多, 达到常规元件大小的有机组织就越密集, 而同时自然界又有一个用于数据处理和存储的单分子—DNA, 所以许多研究者也转向从生物体中提取这种分子器件。如美国锡拉丘兹大学分子电子学中心 (CME) 的研究人员正用细菌的视红素作为一个高速随机存储器 (RAM) 的转换开关。

结 语

综上所述, 在分子水平上扩展“器件”这个概念正日益受到重视。由于分子器件的特殊要求, 研究D-B-A (B为桥基配体) 体系的电子转移和能量传递则是重要的基础工作。虽然目前还存在许多困难, 很多尚处在构思阶段, 但光学电路、光学计算机和分子计算机是目前超分子体系和光化学研究的动力, 有着潜在的应用前景^[11], 正如A. Aviram所说“分子电子学是一个长期的目标, 到那时将会有许多美好的科学里程碑。”

谨此感谢导师游效曾教授和朱龙根副教授对此工作的悉心指导。

参 考 文 献

- [1] Hoffman R. Accounts Chem. Res., 1971; 4:1
- [2] Hoffman R, Imamura A & Zeiss G D. J. Am. Chem. Soc., 1967; 89:5215
- [3] Aviram A & Ratner M A. Chem. Phys. Lett., 1974; 29:277
- [4] Metzger R M & Panetta C A. J. Mol. Electron., 1989; 5:1
- [5] 游效曾. 南京大学配位化学研究所报告, 1990年4月
- [6] Aviram A. J. Am. Chem. Soc., 1988; 110:5687
- [7] Lehn J M. Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1988; 27:89
- [8] Larsson S & Voloso A. J. Chem. Phys., 1986; 85:2548
- [9] Miura Y, Torrea E, Panetta C A & Metzger R M. J. Org. Chem., 1988; 53:439
- [10] McIntosh A R, Bolton J R, Connolly J S, Marsh K L, Cook D R, Ho T F & Weedon A C. J. Phys. Chem., 1986; 90:6090
- [11] Balzani V. Supramolecular Photochemistry, NATO ASI Series, Series C; Mathematical and Physical Sciences Vol. 214, D. Reidel Publishing Company, 1987:458

Molecular Electronic Devices

Yao Tongtong

(International Software Development (Shenzhen) Co. , Ltd.)

Abstract

The basic principle and functions of molecular electronic devices are described on the basis of chemistry. Three kinds of molecular devices, including molecular rectifier, molecular logic gate and molecular wire are discussed in details and their reliabilities are analyzed theoretically. It shows the possibility of "synthesizing" molecular computer, and so also indicates the importance in photochemistry researches at present and the potential application in the future.

Key words Molecular Devices, Photochemistry, Electron Transfer, Supramolecular Structure

