

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520100153669

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

基于机械可控裂结技术的单分子结构筑  
和综合表征

Single Molecular Junction Construction and Comprehensive  
Characterization by Mechanically Controllable Break  
Junction Method

刘 俊 扬

指导教师姓名: 田 中 群 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2016 年 5 月

**Single Molecular Junction Construction and Comprehensive  
Characterization by Mechanically Controllable Break  
Junction Method**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Jun-Yang Liu

Supervised by

Prof. Zhong-Qun Tian

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2016

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（田中群教授）课题（组）的研究成果，获得（田中群教授）课题（组）经费或实验室的资助，在（田中群教授）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	1
§ 1.1 分子电子学简述.....	3
§ 1.1.1 分子电子学的定义和目标.....	3
§ 1.1.2 分子电子学的历史与发展.....	4
§ 1.2 分子电子学电荷输运机理.....	8
§ 1.2.1 从宏观导体到原子点接触.....	8
§ 1.2.2 透射输运下的导体电导.....	9
§ 1.2.3 金属/分子/金属结的输运机制.....	11
§ 1.3 金属原子点接触和金属/分子/金属结构筑方法.....	15
§ 1.3.1 自组装分子层相关技术.....	17
§ 1.3.2 断裂结技术.....	19
§ 1.4 分子结性质表征及其数据处理方法.....	27
§ 1.4.1 电导-时间曲线及一维电导统计.....	28
§ 1.4.2 电导-距离曲线及二维电导-距离统计.....	31
§ 1.4.3 电导台阶长度.....	36
§ 1.4.4 电流-偏压响应特性.....	36
§ 1.4.5 分子结谱学性质表征.....	41
§ 1.5 本论文研究目的、设想和内容.....	42
第二章 实 验.....	60
§ 2.1 化学实验主要试剂和仪器.....	60
§ 2.1.1 主要试剂.....	60
§ 2.1.2 主要仪器.....	61
§ 2.2 微纳加工主要试剂和仪器.....	62
§ 2.2.1 主要试剂.....	62
§ 2.2.2 主要仪器设备.....	63
§ 2.3 机械可控断裂结技术及超高真空低温拉曼联用系统.....	64
§ 2.3.1 本论文研究体系.....	64
§ 2.3.2 机械可控断裂结技术仪器设备.....	66
第三章 机械可控裂结 (MCBJ) 技术.....	68
§ 3.1 机械可控裂结技术的提出及原理.....	68
§ 3.1.1 机械可控裂结技术的提出和发展.....	69
§ 3.1.2 机械可控裂结技术的原理.....	73
§ 3.2 MCBJ 芯片的制备.....	75
§ 3.2.1 电化学辅助机械可控裂结 (EC-MCBJ) 芯片制备.....	76
§ 3.2.2 微纳加工 (Nano-lithographic) 芯片制备.....	88
§ 3.2.3 切口金线 (Notched wire) 芯片制备.....	99
§ 3.2.4 针尖-基底 (Tip-Bead) 芯片制备.....	101
§ 3.3 MCBJ 底座与测量装置的搭建.....	103

§ 3.3.1 EC & Nano-lithographic MCBJ 装置的搭建和设计 .....	104
§ 3.3.2 Notched wire & Tip-Bead MCBJ 装置的搭建和设计 .....	107
§ 3.4 MCBJ 系统的校准 .....	110
§ 3.4.1 MCBJ 基本材料力学参数推导 .....	111
§ 3.4.2 衰减系数的测量 .....	116
§ 3.5 本章小结 .....	119
第四章 电化学辅助-机械可控裂结 (EC-MCBJ) 技术 .....	124
§ 4.1 EC-MCBJ 技术用于金属原子点接触的研究 .....	124
§ 4.1.1 金原子点接触 .....	124
§ 4.1.2 其他非金金属原子点接触 .....	128
§ 4.2 EC-MCBJ 技术用于单分子结电学性质研究 .....	131
§ 4.2.1 分子结的 $I-V$ 特性曲线测量 .....	132
§ 4.2.2 分子结的电导测量 .....	134
§ 4.2.3 DMAB 分子电学性质测量 .....	140
§ 4.3 本章小结 .....	145
第五章 切口金线机械可控裂结 (Notched-wire MCBJ) 技术 .....	152
§ 5.1 分子结电导的全景扫描 .....	152
§ 5.1.1 分子结硬接触模式 (Break Junction) 的电导测量 .....	155
§ 5.1.2 分子结软接触模式 (Soft-contact) 的电导测量 .....	176
§ 5.1.3 分子结电导全景扫描的意义 .....	182
§ 5.2 PTZ 分子的电学性质测量 .....	184
§ 5.2.1 PTZ 分子的电导性质 .....	185
§ 5.2.2 PTZ 分子酸碱调控电导性质 .....	187
§ 5.3 本章小结 .....	191
第六章 分子结的 MCBJ-SERS 联用表征 .....	198
§ 6.1 分子结的电学和谱学联用表征综述 .....	198
§ 6.1.1 分子结的谱学联用检测方法 .....	199
§ 6.1.2 分子结的电学与表面增强拉曼光谱联用表征方法 .....	202
§ 6.2 Nano-lithographic MCBJ-SERS 联用检测 .....	209
§ 6.2.1 对异腈苯电导测量 .....	210
§ 6.2.2 对异腈苯的 MCBJ-SERS 联用检测 .....	211
§ 6.3 Tip-Bead MCBJ-SERS 联用检测 .....	214
§ 6.3.1 对异腈苯电导测量 .....	215
§ 6.3.2 对异腈苯的 MCBJ-SERS 联用检测 .....	217
§ 6.4 UHV/LT-MCBJ-SERS 系统设计与搭建 .....	219
§ 6.4.1 UHV/LT 环境的必要性 .....	219
§ 6.4.2 系统腔体的设计与搭建 .....	221
§ 6.4.3 与拉曼联用的光路设计 .....	228
§ 6.4 本章小结 .....	232
正式发表与会议交流论文 .....	240
致谢 .....	246

## Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1. Introduction.....	1
§ 1.1 Breif discription of Molecular Electronics.....	3
§ 1.1.1 Definition and Purpose.....	3
§ 1.1.2 History and Development.....	4
§ 1.2 Charge transport mechanism in Molecular Electronics.....	8
§ 1.2.1 From macroscopic conductor to atomic size conductor.....	8
§ 1.2.2 Conductance from transmission.....	9
§ 1.2.3 Charge transport mechanism in molecular junction.....	11
§ 1.3 Fabrication methods for molecular junction.....	15
§ 1.3.1 Self-assembled related techniques.....	17
§ 1.3.2 Break and Junction techniques.....	19
§ 1.4 Characterization and data analysis method for molecular junction.....	27
§ 1.4.1 <i>G-t</i> curve and 1D conductance histogram analysis.....	28
§ 1.4.2 <i>G-d</i> curve and 2D conductance-distance histogram analysis.....	31
§ 1.4.3 Conductance plateau length histogram.....	36
§ 1.4.4 Current-voltage reponse characteritics.....	36
§ 1.4.5 Spectroscopic characterization of molecular junction.....	41
§ 1.5 Objective of this thesis.....	42
Chaptor 2. Experiment.....	60
§ 2.1 Reagent and instrument of chemical experiment.....	60
§ 2.1.1 Reagent in chemical experiment.....	60
§ 2.1.2 Instrument in chemical experiment.....	61
§ 2.2 Reagent and instrument of micro/nano-fabrication.....	62
§ 2.2.1 Reagent in micro/nano-fabrication.....	62
§ 2.2.2 Instrunment in micro/nano-fabrication.....	63
§ 2.3 MCBJ method and combined UHV-LT-SERS system.....	64
§ 2.3.1 Molecules adopted in this thesis.....	64
§ 2.3.2 Instrument adopted in mechanically controllable break juntion.....	66
Chaptor 3. Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) method.....	68
§ 3.1 Introduction of MCBJ method.....	68
§ 3.1.1 The origin and development of MCBJ method.....	69
§ 3.1.2 The principle of MCBJ method.....	73
§ 3.2 Chip preparation for MCBJ.....	75
§ 3.2.1 Electrochemically assisted (EC-MCBJ) chip fabrication.....	76
§ 3.2.2 Nano-lithographic chip fabrication.....	88
§ 3.2.3 Notched wire chip fabrication.....	99
§ 3.2.4 Tip-Bead chip fabrication.....	101
§ 3.3 Design and construction of MCBJ setup.....	103

§ 3.3.1 Design and construction of EC&Nano-lithographic MCBJ setup.	104
§ 3.3.2 Design and construction of Notched wire & Tip-Bead MCBJ.....	107
§ 3.4 Calibration of MCBJ system.....	110
§ 3.4.1 Basic structural parameters derivation MCBJ .....	111
§ 3.4.2 Measurements of reduction ratio .....	116
§ 3.5 Summary .....	119
Chapter 4. Electrochemically assisted (EC-MCBJ) method.....	124
§ 4.1 Metal atomic point contact research by EC-MCBJ method .....	124
§ 4.1.1 Gold atomic point contact.....	124
§ 4.1.2 Atomic point contact of other metal materials.....	128
§ 4.2 Single molecular junction measurement by EC-MCBJ method.....	131
§ 4.2.1 <i>I-V</i> measurement .....	132
§ 4.2.2 Single molecular conductance measurement.....	134
§ 4.2.3 Electrical properties of DMAB molecular junction.....	140
§ 4.3 Summary .....	145
Chapter 5. Notched-wire MCBJ method .....	152
§ 5.1 Panoramic scanning of molecular conductance.....	152
§ 5.1.1 Conductance measurement by hard mode (Break Junction).....	155
§ 5.1.2 Conductance measurement by soft mode (Trigger dependence)...	176
§ 5.1.3 Meaning and perspective of panoramic scanning.....	182
§ 5.2 Electrical properties of phenothiazine derivate (PTZ) molecule .....	184
§ 5.2.1 Single molecular conductance of PTZ.....	185
§ 5.2.2 PTZ conductance changes modulated by pH.....	187
§ 5.3 Summary .....	191
Chapter 6. The combined MCBJ-SERS characterization of molecular junction .....	198
§ 6.1 Introduction of the combined electrical and spectroscopic method.....	198
§ 6.1.1 Methods of combined electrical and spectroscopic method .....	199
§ 6.1.2 The combined electrical and Raman detection method .....	202
§ 6.2 Nano-lithographic MCBJ-SERS detection .....	209
§ 6.2.1 Conductance measurement of phenyl-1,4-diisocyanide (PDI) .....	210
§ 6.2.2 MCBJ-SERS measurements of PDI molecular junction .....	211
§ 6.3 Tip-Bead MCBJ-SERS detection .....	214
§ 6.3.1 Conductance measurement of phenyl-1,4-diisocyanide (PDI) .....	215
§ 6.3.2 MCBJ-SERS measurements of PDI molecular junction .....	217
§ 6.4 Design and construction of UHV/LT-MCBJ-SERS system.....	219
§ 6.4.1 The necessity of UHV/LT environment .....	219
§ 6.4.2 Chamber design and construction of the system.....	221
§ 6.4.3 Optical path design for combined Raman detection .....	228
§ 6.4 Summary .....	232
Publications during Ph. D study.....	240
Acknowledgements.....	246



---

## 摘要

高效可靠的精确测量技术是实现各类科学发现的重要前提。纳米尺度乃至单分子水平的测量技术，是该尺度下分子材料和分子器件的直接表征手段，可为从分子水平设计材料、构筑器件提供重要实验依据。迄今单分子电学测量技术致力于为传统硅基半导体器件小型化提供自下而上的分子电子学的替代解决方案，另一方面，单分子尺度下的物理化学性质可由其电学性质体现，对基础研究领域中的单分子科学、自组装科学和有机合成化学均有很好的借鉴和助推作用。然而可靠、高效、高灵敏度的单分子电学测量技术的发展及相关科研仪器研制具有很大的挑战性，即需要发展一套合适、高效的表征手段来提高相同分子结体系在不同构筑方法及不同课题组间的可重复性，并能够推知分子结内部结构与电荷输运性质的关联。此外，由于大部分单分子电学测量实验的开展需要借助昂贵和复杂的仪器，造成从事该方向的门槛较高，投入较大。因此基于以上因素的考虑，我们亟需发展高效可靠的分子结构筑与表征的方法，致力于推动分子电子学乃至单分子学科的发展。

本论文经过大量的文献调研和比较，认为采用机械可控裂结（Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ）方法从事单分子电学测量研究具有较大优势。为降低 MCBJ 实验技术的门槛，我们从方法学角度出发，通过多种手段相结合，相对简便地制备 MCBJ 技术所需的适用不同体系的各种类型芯片，同时设计并搭建相应的仪器装置，最终构筑多种目标分子的金属/分子/金属结，并发展多种电学和谱学测量手段，对分子结进行表征。本论文的主要研究内容和结果如下：

1. 采用微加工手段结合电化学方法制备 MCBJ 所需芯片，发展 EC-MCBJ 方法。通过三电极恒电流沉积技术连结事先制备的微米间隔的悬空电极对，进而利用 MCBJ 技术成功构筑金属原子点接触和金属/分子/金属结。通过简便、灵活地更换电沉积镀液，获得了 Au、Ni 和 Cu 等金属原子点接触，并观察其量子电导现象。成功构筑 BDT、双核钌有机炔和 DMAB 等体系的分子结，利用一维电导统计和电流-偏压特性曲线等方法进行了电学性质的测量，获得了这些分子的单分子电导以及电流-偏压特性。

- 
2. 制备通过环氧树脂固定的具有悬空切口金丝的弹簧钢片，引入 Notched wire MCBJ 方法，同时设计并搭建匹配该芯片的设备和仪器，提出了分子电导的全景扫描方法。研究硬接触模式下分子结断裂和连结两个分过程的电导随距离演变的差异，同时实现 MCBJ 技术下软接触模式的测量，避免了 snap-back 效应的影响。获得 OAE 系列不同单元长度分子的真实、完整的电导信息，同时观察电子在该类分子中从直接隧穿到途经分子隧穿的演变；获得不同长度的双端巯基直链烷烃分子的电导-距离信息，对分子结电导和长度之间的关联及直接隧穿与途径分子隧穿两种模式的竞争做出一定预测；首次获得清晰的 BDT 分子结的二维电导-距离统计图，并观察到 BDT 分子结多个电导特征；首次获得吩噻嗪（PTZ）类衍生物分子的电导-距离信息，同时获得其通过酸碱调控下的较大的电导变化。
  3. 利用微加工手段结合电子束光刻的方法制备芯片，采用 Nano-lithographic MCBJ 方法。利用相对简便的商用扫描电镜改装的电子束光刻系统，在预先制备的微米尺度电极对上套刻悬空纳米线，结合自行设计和搭建的 MCBJ 装置，获得更稳定的金属原子点接触及纳米间隔。通过该芯片进行了 MCBJ 力学过程的模拟和计算，提出了新的 MCBJ 支撑模型和衰减系数计算公式。获得 PDI 分子结的单分子电导，并结合拉曼光谱测量，获得 PDI 分子在电极对间隔这一热点内随偏振和偏压改变而改变的表面增强拉曼光谱信号。
  4. 采用电化学方法刻蚀的针尖，结合烧融退火的金球基底，发展 Tip-bead MCBJ 方法。利用针尖和金球基底在弹簧钢片上相向而对位置的摆放，下拉钢片形成接触。成功构筑金的原子点接触以及 PDI 分子结，获得 PDI 分子结的电导-距离信息，并结合拉曼光谱测量，获得 PDI 的表面增强拉曼光谱信号。
  5. 自行设计和搭建一台可实现超高真空/低温（UHV/LT）环境下机械可控裂结法与表面增强拉曼光谱（MCBJ-SERS）联用的系统，初步获得超高真空和低温环境，最大程度减弱外界环境对实验体系的影响，实现了更高水平仪器平台的搭建。

**关键词：**分子电子学；机械可控裂结法；金属/分子/金属结；分子量子电导；微纳加工技术；电化学；切口金丝；表面增强拉曼光谱检测；联用仪器研制。

---

## Abstract

Efficient and reliable measuring techniques are important prerequisites in scientific discoveries, those techniques down to nanometer even single-molecule scale are direct characterization means to single-molecular materials and devices, which provide vital experimental evidences for materials and devices designing. Nowadays, single-molecule electrical measuring techniques offer opportunities as Molecular Electronics to meet the demands of the miniaturization of the traditional silicon based microelectronics, and also focuses on the intrinsic physical and chemical properties of materials in single-molecule scale. However, reliable, efficient and highly sensitive single-molecule electrical measuring techniques and the corresponding scientific instrument haven't been fully realized, the combined characterization method to fully comprehend the relationship between junction structure and charge transport is still under developed. Besides, the relatively expensive and complicated instruments and methods heighten the threshold for wider application. Based on those above, reliable molecular junction fabrication and characterization methods are urgently needed for better promoting molecular electronics and single-molecule science.

After a thorough survey and comparison of former results, we considered that the Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) method has great advantages in molecular electronics. Therefore, this thesis adopted MCBJ method by methodologically applying multiple means to design and prepare different types of MCBJ chips and their corresponding setups for different purposes, then fabricated different kinds of molecular junction and characterized them by electronic and spectroscopic methods. Detailed research contents and main accomplishments are shown as follows:

1. We developed a novel and cheap method combined electrochemical deposition MCBJ method (EC-MCBJ). We used micro-fabrication to prepare suspended micro-scale electrode pair first, then connected the pair by chronopotentiometric electrodeposition with nano-scale constriction. The microchips were then used for

---

fabricating metal atomic point contacts and molecular junctions. By changing electrolyte solution flexibly, we succeeded to make Au, Ni and Cu atomic point contacts and observed the corresponding quantum conductances. Then we were successful to measure several target molecular conductance and  $I$ - $V$  property by gold electrodes, such as BDT, Ruthenium molecular wire and DMAB.

2. Adopting low-cost suspended notched gold wire on spring steel plate, we used notched-wire MCBJ method. From methodological view, we proposed a panoramic scanning method for single molecular conductance measurement to get fully conductance evolution without the influence of snap-back effect, by focusing the different opening and closing processes when molecular junction broke and formed, and realized the soft-contact mode measurement by MCBJ. We fully obtained the conductance evolution as the electrodes gap changes of OAE series with different length, and investigated the competitive contribution between direct tunneling and through molecular tunneling, then used  $\alpha$ ,  $\omega$ -alkanedithiol molecule to evaluate and predict this mutual contribution. For the first time, we obtained clear cloud of conductance plateau of BDT junction in 2D conductance-distance histogram, and observed multiple conductance features. For the first time, we measured the conductance of the phenothiazine centered derivative molecule and its conductance responses after acidification then alkalization.
3. Using nano-lithographic MCBJ method by electron-beam lithography (EBL), we succeeded in aligning suspended nanobridge on pre-fabricated micro-scale electrodes pair to gained more stable nanogaps, and made thoroughly structural mechanical simulation and analysis, proposed a new chip fixation scenario and equation of reduction ratio. Then we were able to fabricate and measure PDI molecular junction and its surface-enhanced Raman signal, and investigated the position, polarization and bias dependent SERS.
4. We proposed the tip-bead MCBJ method by using electrochemically etched gold tip and annealed gold bead, and succeeded in fabricating gold atomic point contact

---

and PDI molecular junction. At the same time, we measured the PDI conductance and the combined SERS signal.

5. At last, a MCBJ-SERS combined characterization system which is capable under ultra-high vacuum and cryogenic condition has been designed and made. This instrument is named as UHV/LT-MCBJ-SERS system, and it provides an advanced platform for molecular electronics to minimized the influence of measuring environment for better characterization. The UHV and low temperature environment has been obtained preliminarily.

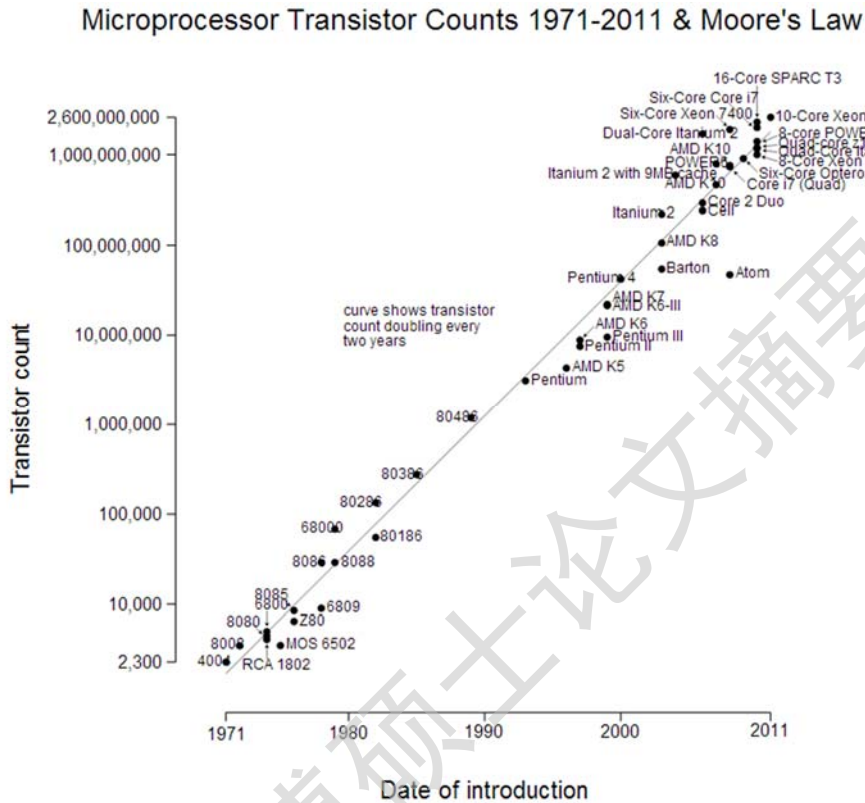
**Keywords:** Molecular Electronics; MCBJ; Molecular junction; Molecular Conductance; Mirco/Nano-fabrication; Electrochemistry; SERS; Combined instrument development.

## 第一章 绪论

1946年，世界上第一台通用电子计算机 ENIAC 在美国诞生，它是一个使用了 17468 只电子管、7200 只电阻、10000 只电容，耗电达 150 千瓦的占地 150 平方米重 30 吨的庞然大物。尽管它具有划时代的意义，能够在短时间内解决当时人工难以解决的大量数学运算，然而真空电子管耗能大，制造工艺复杂，体积笨重，制约了电子计算机小型化、实用化的发展。1947 年，美国贝尔实验室的 John Bardeen, Walter Brattin 和 William Shockley 利用半导体材料锗成功地制备了世界上第一个晶体管 (Transistor)，其因具有和电子管同样的电流放大功能，同时又兼具低功耗低重量，能够平面化并通过半导体技术大量生产的优点，迅速得到了广泛的应用，1954 年美国仙童半导体公司则使用更为广泛存在的硅材料成功制备硅晶体管。随后的 1958 年和 1959 年，美国德州仪器公司的工程师 Jack Kilby 和仙童半导体公司的 Robert Noyce 先后独立发明了基于硅材料的集成电路 (Integrated Circuit, IC)，使得基于固态半导体材料的晶体管能够被大量制造并使用，正式标志着人类进入了电子时代。

基于半导体制造技术以及后续发展的微纳机电系统工艺 (Micro/Nano Electromechanical System, MEMS/NEMS)，集成电路能够在硅半导体晶圆上大规模集成各种微电子器件，实现各种功能，因此逐渐成为电子时代下各种电器、智能手机、计算机的核心，真正走进了每一个人生产生活的各个领域，带来了翻天覆地的变化。随着计算机和自动化应用越来越广泛，各种信息迅猛增加，对信息处理速度的要求也越来越高，IC 制造工艺的精度在不断地提高，尺寸不断变小，集成度也因此越来越高，运行速度也越来越快，同时成本越来越低。这种“自上而下 (top-down)”的方式，在 1965 年时任仙童半导体公司研究开发实验室主任的 Gordon Moore 为《Electronics》杂志撰写的观察评论报告中，被总结为“集成电路芯片上单位面积的晶体管数目在每一次技术改进中 (约 12 个月) 将翻一番<sup>[1]</sup>”，即为摩尔定律 (Moore's Law)。随后在 1975 年，已成为英特尔公司联合创始人他将时间修正为 24 个月<sup>[2]</sup>，尽管现在普遍认为的是约 18~24 个月左

右。摩尔定律归纳了信息技术的进步，已成为 IC 产业飞速前进的标杆，例如计算机 CPU 中晶体管集成数目，在 40 年间已扩增了百万倍，如 **Figure 1-1** 所示。



**Figure 1-1.** A plot of CPU transistor counts against dates of introduction; note the logarithmic vertical scale; the line corresponds to exponential growth with transistor counts doubling every two years, as Moore's Law described.

然而不需要复杂的逻辑推理即可知道，芯片上元件的几何尺寸不可能无限制地缩小。随着硅片上线路密度的增加，其复杂性和工艺研发成本也将呈指数增长，英特尔原计划于 2016 年推出元器件最小尺寸为 10 nm 的 Cannon Lake 处理器，然而今年只能继续采用 14 nm 工艺，前者则预计需要到 2017 年下半年，集成度翻一番的周期延长到了 36 个月，更不用提尺寸继续缩小所带来的热耗散、量子效应、强电场、耗尽区减小等一系列难以避免的问题。近期，《Nature》杂志的封面文章提出，即将于今年 3 月份出版的国际半导体技术路线图（International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS），将不再受制于摩尔定律<sup>[3]</sup>。这个旨在指导全球 IC 产业在成本效益基础上实现性能改进，并保持持续健康和成

功的路线图计划将不再以摩尔定律为目标，在坚持原有的几何缩减方式的同时，取而代之的将是致力于提高芯片中每个元器件的利用率，同时整合不同工艺流程所开发的组件，并进一步研发替代硅基半导体期间所需的材料，如锑化铟(InSb)和铟砷化镓(InGaAs)，以及碳纳米管和石墨烯材料等。

尽管此前已多次预言半导体元器件的特征尺寸的最小尺寸，人们还是一次次将其打破，并沿着摩尔定律的预期继续前行，硅微电子技术的“极限”究竟在哪，能否被突破，仍然是现今微电子技术发展中的重大研究课题之一。然而，Top-down 方式总有到头的一天，这就需要我们z从另一方面去考虑，去发展全面替代硅基半导体器件，或与硅材料联用的基于新的输运性质构建集成电路元器件的方法，如采用“自下而上(Bottom-up)”的分子电子学方法，在近年来成为了科学研究的热点。

## § 1.1 分子电子学简述

分子电子学旨在利用分子，这个作为所能人工合成并保持其物理化学性质的最小材料，来搭建电路中元器件的核心组成部分，并以此实现前述对硅基半导体器件的替代，进一步提升集成电路的效率和集成度，并降低成本。尽管现今分子电子学的发展仍处于起步阶段，其能否成为一个革命性的技术并最终取代硅基半导体微电子学仍存有较大疑问，然而该新兴学科具有的物理、化学、材料科学、电子工程等多交叉学科的特点，在纳米科学领域中仍是最为前沿的研究方向。

### § 1.1.1 分子电子学的定义和目标

分子电子学(Molecular Electronics)研究的是分子水平上的电子学，其目标是用单个分子、超分子或分子簇代替硅基半导体晶体管等固体电子学元件组装逻辑电路，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以实现一定的逻辑功能<sup>[4]</sup>。不同于利用分子本身的性质改变块体材料性质的有机电子学(Organic Electronics)，分子电



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库