



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Precision Engineering—Review

分子电子学的发展

Paven Thomas Mathew^a, 房丰洲^{a,b,*}

^a Center of Micro/Nano Manufacturing Technology (MNMT-Dublin), University College Dublin, Dublin D04 V1W8, Ireland

^b Center of Micro/Nano Manufacturing Technology (MNMT), Tianjin University, Tianjin 300072, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 July 2018

Revised 16 October 2018

Accepted 1 November 2018

Available online 9 November 2018

关键词

分子电子学
分子晶体管
分子二极管
分子电容器
分子导线
石墨烯

摘要

分子电子学 (moletronics) 是用分子作为单元对分子电子学器件进行装配。这是一个包含物理、化学、材料科学及工程等多学科交叉领域。分子电子学致力于使硅元件尺寸进一步减小。科学家已经在等效分子器件方面进行了诸多探索性研究。分子电子学在电子以及光子应用中逐渐产生影响, 如导电聚合物、光色材料、有机超导体、电致变色材料等。为了满足减小硅片尺寸的需求, 研究人员有必要将这种新型技术引入到分子层面。虽然分子层面仪器的实验验证和建模分析是一项艰巨的任务, 但分子电子学领域依然出现了突破性进展。本文将对不同分子器件和潜在的适用于不同器件的分子应用结合起来进行讨论, 如分子晶体管、分子二极管、分子电容、分子导线和分子绝缘体等。本文简要讨论未来的发展趋势以及介绍各种基于石墨烯已取得一定研究成果的分子仪器。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

分子在金属电极之间相互结合, 电荷从一端转移到另一端。电子传输在不同方向上产生电流。电子传输仅是最简单的反应, 并且没有产生或破坏化学键[1,2]。这种现象发生在各种自然过程中, 并与分子结构排列具有紧密联系, 如光合作用[3]。因此, 研究分子结构以及其间电子传输具有极其重要的意义。为了充分发掘分子层面的应用, 研究人员对分子层之间的传输机理进行了相应的研究和深入的探索[4,5]。

分子联结作为一个非常重要的概念, 表达了电子通过两个电极之间所包含的电子簇进行传输。但是, 分子联结现在还没有非常明确的定义。在McCreery [6]所发

表的综述中, 为了理解分子联结的真正含义, 将一个分子电子学器件的完整结构当作电子系统。如图1所示, 联结断裂技术可以产生单独的分子联结。其中, 当金属在适当分子的拉扯下, 能量较弱点破裂, 分子附着于两端, 形成分子联结。左右两端之间存在能带结构, 然而能带结构对于两端之间的中心分子簇而言是非连续的。

左右两端化学势之间存在差异, 电子通过分子联结传输以达到平衡状态, 如图2所示。然而, 电子必须穿过一个能垒才可以从接触点传输到分子[7]。电子传输可以分为两种: 分散式和弹道式。分散式传输中, 电子互相碰撞并传递能量。弹道式传输恰恰相反, 电子传输像子弹一样, 即沿直线运动。Landauer方法是用来研究电子通过联结传输的基本方法[8]。Maasseen和Lund-

* Corresponding author.

E-mail address: fengzhou.fang@ucd.ie (F. Fang).

strom[9]通过研究发现：Landauer方法能够用来解释分散式和弹道式两种传输方式的机理。

如图2，若因载体差异而产生偏差，电子开始传输。可用数学表达式描述，如下：

$$I = \frac{2q}{h} \int T(E)M(E)[f_1(\varepsilon, \mu_1, T_1) - f_2(\varepsilon, \mu_2, T_2)]dE \quad (1)$$

式中， I 代表电流； q 代表电子电荷； h 代表普朗克系数； $T(E)$ 代表传输量； $M(E)$ 代表通道数量； $f(\varepsilon, \mu, T)$ 代表在两端电极上费米-狄拉克（Fermi-Dirac）分布占有率； μ 代表两端化学势[9,10]。利用该公式可以计算出总电流。除Landauer方法外，还可以利用如玻尔兹曼传输方程[11,12]和格林不平衡方程（NEGF）[13,14]等方法来研究电子传输。自装配分子被认为是分子器件组装的完美备选，因为该种分子不需要外界指引或安排就可以按照既定设计自动排列[15]。在自装配过程中，亚原子粒子混合在一起形成复杂结构，减小自由度[16]。二硫醇是一种具有两个巯基官能团的有机硫化物，因其能够形成强自装配层而被广泛用于自装配中[4]。研究人员已经成功验证二硫醇能够吸附多种金属，如金[7-11]和银[12,13]。

研究人员已经成功研制出包裹着金导线的分子晶体管[17]。晶体管是集成电路（IC）中最重要的部分，因为晶体管能够根据实际电压起到开关的作用。固态分子晶体管已经根据库仑（Coulomb）阻塞法和近藤（Kondo）

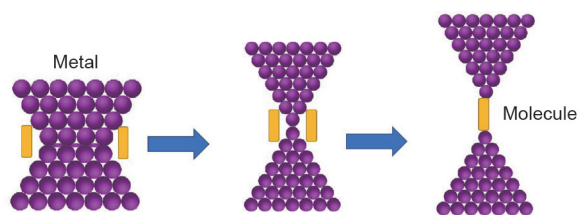


图1. 联结断裂技术由拉伸产生单个分子联结的结构示意图。

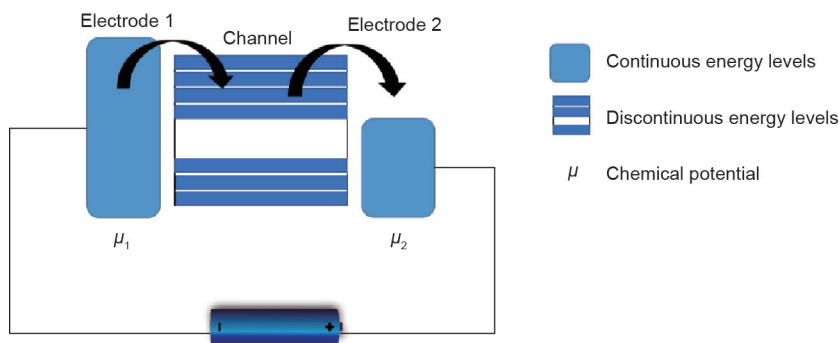


图2. 电子通过分子联结传输以达到平衡状态。

效应而设计出来[17]。二极管是集成电路中另一个重要组成部分，能够保证晶体管的正常使用；因此，分子二极管的生产势在必行。聚苯链和碳纳米管（CNT）是备受推崇的分子基器件的组成部分[18]。电容可以通过储存电荷来编码信息，导线对于集成电路中连接不同元件是极其重要的。

第二部分和第三部分详细描述了这些关键器件的发展过程，并讨论了分子电子学中适于应用的各种分子；第四部分简要讨论了石墨烯的性质和最新基于石墨烯的分子仪器研究进展；第五部分讨论了分子电子学的发展趋势；第六部分对全文重点进行总结。

2. 分子集成电路元件

2.1. 分子晶体管

晶体管能够通过控制实际电压来调整电子流。晶体管包含三个端；其中两个作为源头端和流出端，第三个作为栅极使用。电子流从源头端流入，流向流出端，其过程可以通过栅极进行调控。对于分子晶体管的理论公式而言，将电极费米（Fermi）能级与分子轨道能量精确对准具有重要的意义[19]。Ghost等[20]已经成功预言利用静电调节单分子轨道能量来研制更好的固态分子晶体管。Ahn等[21]曾提出过类似方法，利用外部电极来控制电荷在金属电极和分子之间的传输，从而实现静电调节内部电荷密度。通过调整分子能级和铅费米能级可以实现晶体管作用。Jin等[22]最近发现电极功函数能够根据分子能级区域进行调整。

如果晶体管排列整齐，那么作用显而易见。科学家已经成功研制出一种名为轮烷的特殊分子，它能够起到分子开关的作用[23]。分子根据所施电压改变其内部结构，从而改变电导系数。当施加电压时，轮烷分子能够从稳定状态转变为另一种状态，就像开关ON/OFF状态

一样。Chen等[24]描述了这种轮烷分子在交叉开关电路中所承担的开关作用的潜在使用价值。他们将轮烷分子置于铂和钛之间，并在每个交点处形成该联结。在约 $1 \mu\text{m}^2$ 的狭小区域内，Chen等能够构造一个具有64个该种开关的 8×8 交叉开关电路。同年，Long等[25]明确了在二氧化钛纳米颗粒上轮烷分子的吸附能力，从而促进了分子晶体管的进一步发展。图3给出了轮烷分子作用机理的示例[26]。

另一种获得晶体管作用的方法是利用构象自由度[20]。为了阻止电流从分子流向金属电极，分子可以偏离接触，或通过扭转破坏共轭键，如图4所示[20]。Papadopoulos等[27]已经证实，改变侧基构象可以控制分子通过联结传输。

利用实验验证分子器件是一个极其困难的过程；大多数类似实验验证都是利用隧道扫描显微镜（STM）进行的[28]，从而得到电导率等相关信息[29]。改变金属原子原有的分子结构及晶格位置可以增强电子传输[30]。Sotthewes等[31]最近证实了如何通过单个辛醇分子来测量传输特性。通过挤压或拉伸来改变分子长度，从而能够调整金属-分子-金属联结的导电性能。Sotthewes等[31]在文章中详细地讲解了利用STM观察，将辛醇分子联结到宏观铅上的方法（图5）。

Joachim等[32]利用 C_{60} 单分子来判断电阻。他们通

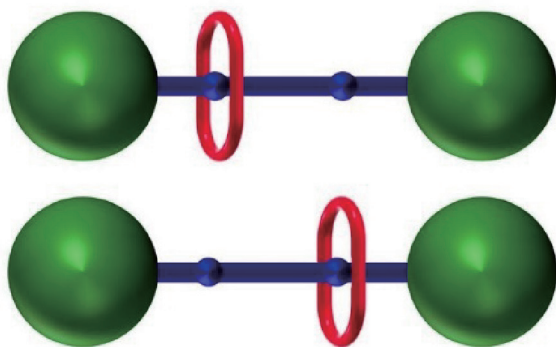


图3. 轮烷分子作用。单环（红）可沿轴（蓝）和制动器（绿）平移运动[26]。

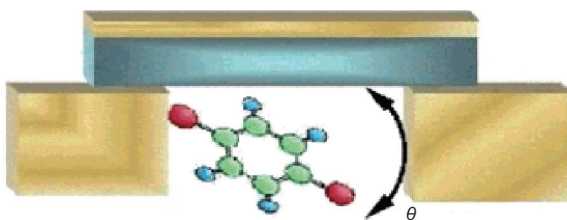


图4. 分子转过角度 θ ，以控制流经联结电流。金属电极呈褐色，栅极呈蓝色[20]。

过最高分子占据能量轨道（HOMO）和最低分子未占据能量轨道（LUMO）直接得到STM尖端位移，从而确定隧穿效应。实验表明，分子能够突破分子样品的能垒。传输机理依赖于所施加的偏置电压。然而，即便偏置电压不足，隧穿效应也能借助扩展能级尾部而产生。当分子吸附于表面，能级变宽并且能够漂移。

研究人员针对如何提高通过分子晶体管所具有的金属-分子联结的电导率进行了大量研究[31–33]。Tersoff等[34]已经报道纳米管-金属联结处的接触电阻比通道电导在电荷转移方面起着更大的作用。联结处肖特基（Schottky）势垒限制了电流流动，从而限制了电导率。Javey等[35]证明了在半导体单壁碳纳米管（SWCNT）上建立钼接触可以减小势垒长度从而促进电流顺畅是一个有价值的想法。钼具有很好的功函数，并且可以与碳纳米管润湿特性相互作用。除此之外，改变碳纳米管的几何形状，能够控制其金属、半导体特性。因此，如Ebbesen等[36]所指出，可以通过改变几何结构来控制电子性质。

单电子晶体管（SET）具有功耗低、操作模式快等

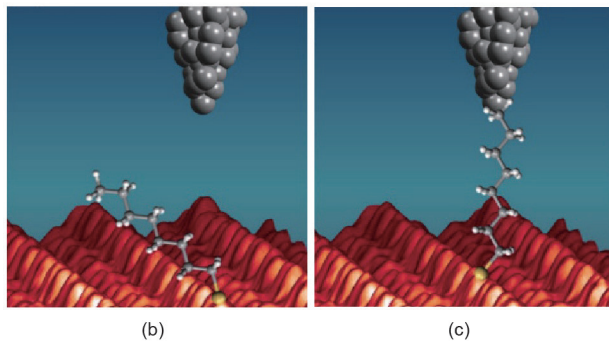
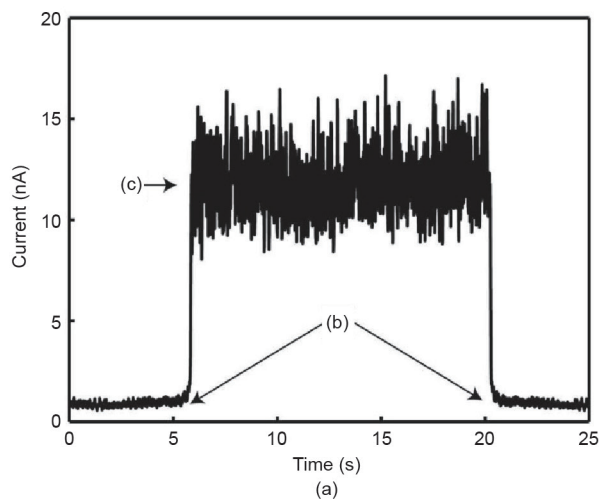


图5. 在铂（Pt）原子链和STM顶端之间联结辛醇分子。（a）辛醇分子吸附在STM尖端时所记录的实时电流轨迹；（b）分子吸附在Pt分子链时；（c）分子吸附在Pt原子链和STM尖端时[31]。

优点。增加或者减少单个电子可以将导电状态转变为非导电状态。利用库仑阻滞效应可以通过每次仅影响一个电子的方式来控制单电子[37]。单电子晶体管库仑阻滞效应的效果已经通过大量实验得到验证[38–40]。当隧穿电阻低于量子电阻时, $h/e^2 \approx 26 \text{ k}\Omega$, 电子对电容联结(C)充电所需的能量(其中 $e^2/2C$)比热能($k_B T$)大, 从而发生单电子隧穿效应[40]。其中, h 代表普朗克常量, e 代表电子电量绝对值, T 代表热力学温度, k_B 代表玻尔兹曼常量。然而, 当电压低于 $e/2C$ 时, 就能观测伴随着终止电子隧穿效应的库仑阻滞效应。Ali等[40]已经报道了硅用于库仑阻滞结构的可行性。在2007年发现石墨烯之后, Sols等[41]指出了石墨烯纳米带中库仑阻滞现象的发生。单电子晶体管的发展仍在继续, 并且将会引领分子电子学的进一步发展。

近藤效应是另一个重要的现象[42–44]。当存在磁性杂质时, 导电电子会在金属中散射, 将引起电阻率随温度变化。当非磁金属中一个磁性原子和许多电子之间发生相互作用时, 这种现象就会发生[45]。Liang等[42]已经解释了近藤共振对以钒分子为自旋杂质的单电子晶体管的影响。他们同样发现了改变栅极电压, 近藤共振可以进行可逆调节。进一步来说, 他们明确了近藤共振温度可高达30 K, 分子和费米能级之间的能量差高于100 meV。在近藤温度 T_K , 近藤效应能够提高电极之间的电导[43]。Mitchell等[43]已经展示了量子干涉和近藤效应对单电子晶体管中电流传导的联合效应。如图6[43]所示, 近藤阻滞效应已经证明能够阻碍电导; 因此, 通过施加反向栅极电压, 他们能够操纵隧道电流。

研究人员已经开始广泛研究量子干涉对于分子晶体管的影响[45–47]。2012年, Guédon等[48]报道了电荷传输机理中破坏性量子干涉的可能性。他们对不同自装配于金表面的分子导线进行了研究。在2017年, Chen等[49]对核振动对量子干涉的影响进行了研究, 指出量子干涉效应晶体管能够在稳态和瞬态的情况下均不受振动影响。然而, 对于生产稳定、可重复制造的分子晶体管的批量生产还没有建立一个真实可信的基础。

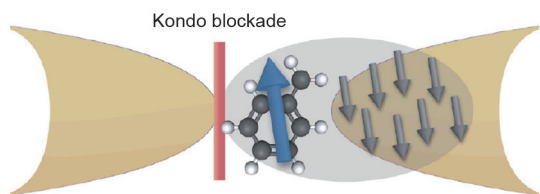


图6. 近藤阻滞效应阻止电流在源头端和排出端之间传输[43]。

2.2. 分子二极管

二极管是一种若存在正向偏压, 仅在一个方向导通电流的元件。二极管由半导体材料组成, 连接处包含一个pn结和两个端子。分子二极管有两种基本类型: 整流二极管与谐振隧穿二极管(RTD)。

2.2.1. 分子整流二极管

对于分子二极管制造而言, 应有提供电子基团(相当于n型半导体)和接受电子基团(类似于p型半导体)。对于提供电子基团而言, 电子密度很高, 然而对于接受电子基团, 电子密度很低[18]。1974年, Aviram和Ratner[50]讨论了整流器的可能性; 这为现在分子二极管的研究工作提供了基础。他们的设计包括供体 π 系统和受体 π 系统, 通过 σ 键隧道桥连接在一起。利用这个设计, 他们能够将LUMO和HOMO对齐, 使其仅在一个方向上导电, 这类似于二极管的作用。引入 σ 电子系为供体和受体基团之间提供了绝缘屏障。半醌分子可以用来识别这种行为(如图7中所示化学结构)[51]。因此, 这种模型可用来进行许多研究。

二极管的整流作用被广泛研究。2002年, Ng等[52]研究了一种更精确的分子二极管模型, 能够准确描绘其整流作用。研究人员利用简单的共价吸附于金表面的二嵌端共轭分子, 其作用类似于pn结。对于整流效应来说, 结构需要高度对称, 以便显示正向和反向偏压之间的物理变化[53]。根据Ellenbogen和Love[18]的研究成果, 对于分子整流来说, 需要两个能量可及的分子能级。除此之外, 他们认为电极-分子界面和分子内部电位降会影响整流效果。Kornilovitch等[54]认为整流作用对于两个电极之间的功函差而言具有其独立性。另外, Liu等[53]认为非对称电位降在金属-电极接触处或通过分子整流时具有偶然性。Nijhuis等[55]已经证明将具有

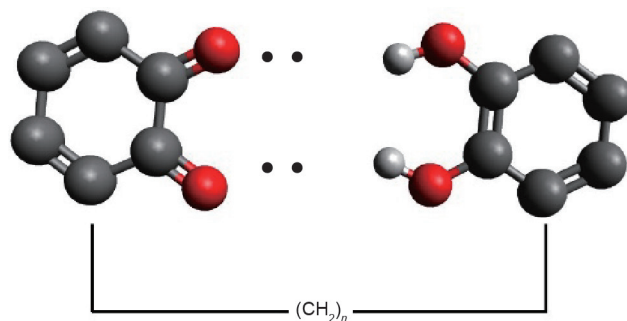


图7. 半醌分子结构。深灰色: 碳原子; 红色: 氧原子; 灰色: 氢原子[51]。

Fc端基 (SC_{11}Fc) 自装配单层的烯硫醇酯、银底电极和液态金属顶电极 ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$) 一起反复调整, 最终能够实现高度整流。经过充分分析, Nijhuis等[55]表明仅有Fc的HOMO对于高度整流必不可少。他们认为, 分子整流器是一个双势垒节, 当且仅当HOMO不被电子的Fermi能级所限制。图8所示即为其实验中隧穿联结示意图[55]。Nijhuis等[55]能够生产整流比为100左右的分子二极管, 超过了Armstrong等[56]的工作, 仅仅生产出整流比为22的双势垒节。

Metzger[57]的新研究提供了单分子电子的详细说明, 并为分子整流奠定了基础。他最近对单分子电子学的评价总结了当前为改善分子整流作用所做的工作[58]。正如第三部分详细阐述的那样, 可以利用不同分子来获得最佳整流效果。如参考文献[56–59]中所讨论, 十六烷基喹啉醌三醌基酞甲酰亚胺 (hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide) 分子因其分子内供体基团和受体基团之间尚未完全分离, 其化学合成也未被全部了解, 但在这方面研究中其仍然被广泛使用[60]。考虑到这些情况, Lenfant等[60]设计了一种只有供体基团和烷基逆电流链的整流器; 利用这种方法, 他们解决了两种基团之间的分离问题。与研究人员所建立为了改善导电性和构建欧姆互联而使分子金属化所采用的方法相反, Lenfant等[60]成功利用了分子内部固有隧穿层, 该层被源头和排出强化。从阳极到阴极的电子传输主要由分子控制。Vilan等[61]已经证实, 金属-半导体结的电学性质调节可由分子控制, 而不需要电子通过分子穿过联结的实际传输。他们使用了一系列酒石酸衍生物进行演示。然而, 开发更可靠的技术来装配整流二极管仍然是一个前景广阔的研究领域。

2.2.2. 分子谐振隧穿二极管

在谐振隧穿二极管中, 电子能够以不同的能级来隧穿谐振状态。这些二极管可以用作振荡器和开关[62]。对于二极管平滑连续的工作状态, 谐振隧穿二极管已被证明是高性能集成电路的合格备选[63]。对于分子谐振隧穿二极管而言, 亚甲基团、脂肪类基团连接在苯环两侧, 从而形成潜在势垒。实验表明, 电子必须隧穿这些势垒; 然而, 因电子动能未与苯环空闲能级所对应, 故晶体管仍处于OFF状态。通过改变所施电压, 即获得谐振状态, 从而使输入电子的动能和空闲能级所对应; 这就使得晶体管变为ON[18]。分子谐振隧穿二极管结构如图9[64]所示, 能带图如图10所示[18]。从量子力学的角度来看, 谐振隧穿二极管具有两个势垒和一个量子阱。进一步研究谐振隧穿二极管可以揭示介观系统的量子特性[63]。这一概念首次由Tsu[65]在1993年申请专利。Seminario等[66]进行了理论研究并且报道了电子传输通过LUMO发生。他们对 π -共轭低聚物 (苯乙烯) 进行了研究, 结果表明其具有谐振隧穿二极管性质。具有硝基氧化还原中心的分子被报道有着类似谐振隧穿二极管的行为[67]。2008年, Lake等[68]将DNA分子结合作为两个碳纳米管之间的桥梁。他们能够在酰胺连接体的作用下将DNA的GCCG片段连接到碳纳米管上。

为了阐述传输机理, 必须建立理论公式, 以便可以进一步研究、扩充理论。Hartree-Fock自洽场理论[69]和密度函数理论 (DFT) [66]是开发分子电子器件理论框架的主要理论。对于稳定分子而言, 最高分子占据能量轨道和最低分子未占据能量轨道之差 (HLG) 应该很大。密度函数理论[62,70,71]可用来检查参数, 如峰值电压、系统温度依赖性以及谐振源等。在碳纳米管实验

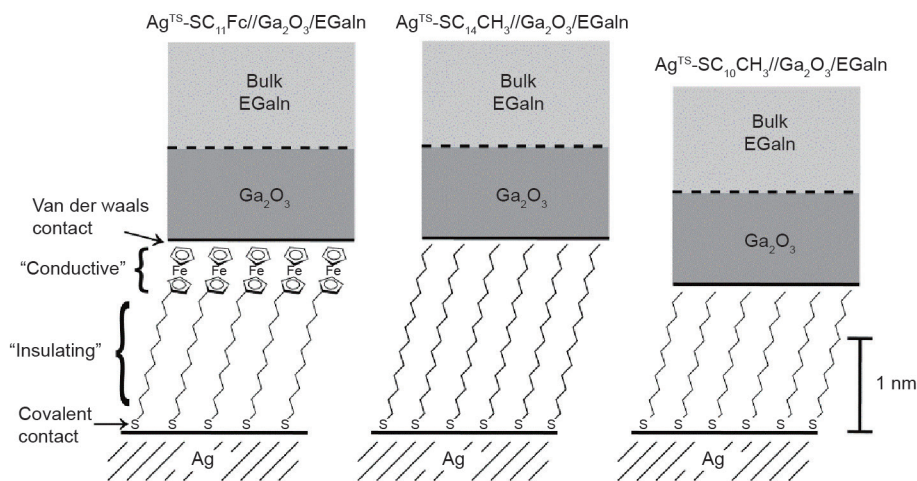


图8. 在具有液态金属顶、银底电极上隧道联结示意图[55]。

验证后, Dragoman和Dragoman[72]讨论了使用半导体单壁碳纳米管的可行性, 它比一般具有半导体异质结构的谐振隧穿二极管具有更好的性能。他们设计了一个基于碳纳米管具有势垒高度的谐振隧穿二极管, 该势垒高度由所施加到栅极的直流 (DC) 电压和通过调节电极距离来控制的长度所决定。两年后, Pandey等[73]指出了基于碳纳米管的分子谐振隧穿二极管的可能性。他们将类肽连接作为两个半导体碳纳米管阴线之间的桥梁, 如图11所示[73]。近几年来, Bayram等[74]利用有机金属化学气相沉积法 (MOCVD) 在蓝宝石上制备了AlN/GaN双势垒谐振隧穿二极管, 获得了4.7 V的负微分电阻 (NDR)。他们已经证明, 有机金属化学气相沉积法对于获得外延表面和隧穿研究具有重大意义。

研究电子稳定传输对于理解分子电子学期间的结构和耐用二极管的未来是极其重要的。本文简要地描述了迄今为止所进行的研究。

2.3. 分子电容器

电容连接电源时会储存电荷。关于如何制作分子电容器的研究少之又少。卟啉类化合物是能够储存电荷的一类分子[75]。储存于电容器中的电荷具有1或0两个状态。因此, 可以利用分子电容器的概念来开发分子存储器。通常, 为了储存电荷, 每个储存单元包含了大约 1×10^6 个分子的单分子层[76]。经证实, 电荷可以存储在表现出氧化还原行为的分子中[77,78]。基于卟啉的器件能够用来当作读/写存储器单元, 如图12

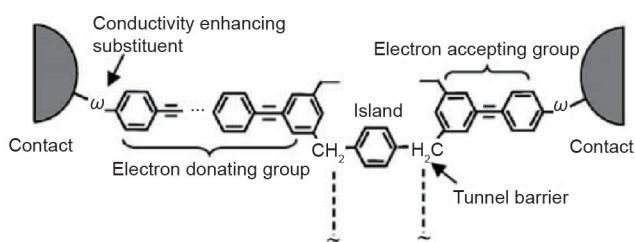


图9. 分子谐振隧穿二极管结构示意图 (RTD) [64]。

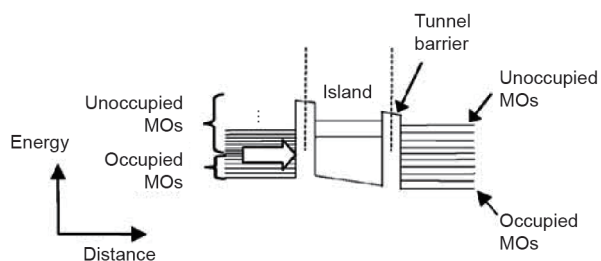


图10. 分子谐振隧穿二极管能带图, 用来描述OFF状态。MOS: 分子轨道[18]。

所示[78]。Jurow等[79]已经完成了对卟啉的详细研究, 其中包括阐明该分子在制造分子期间的重要性, 如分子电容器。一个新的研究领域包括超级电容器的概念, 有助于在短时间内储存大量电荷[80]。最近由Merlet等[81]进行的研究, 对多孔碳内部的负离子和正离子如何形成进行了清晰描述; 除此之外, 还获得了 $125 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电容。

电化学双层电容器 (EDLC) 在电极/电解质处存储电荷[81,82]。因电容储存电荷的能力直接取决于储存电荷的面积, 故应使用较高的横截面积和较小的间隔。然而, 研究[83]表明电容存储电荷的能力同样和孔结构有关。Chen等[84]进行了金属-绝缘体-分子-金属 (MIMM) 期间的制备, 其中使用二氧化铪 (HfO_2) 作为电介质,

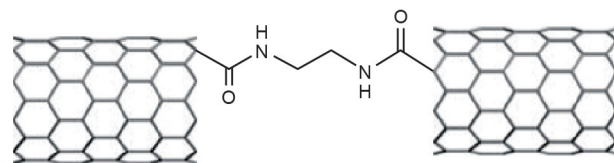


图11. 基于碳纳米管的谐振隧穿二极管, 包含两个碳纳米管之间的类肽, 一侧一个[73]。

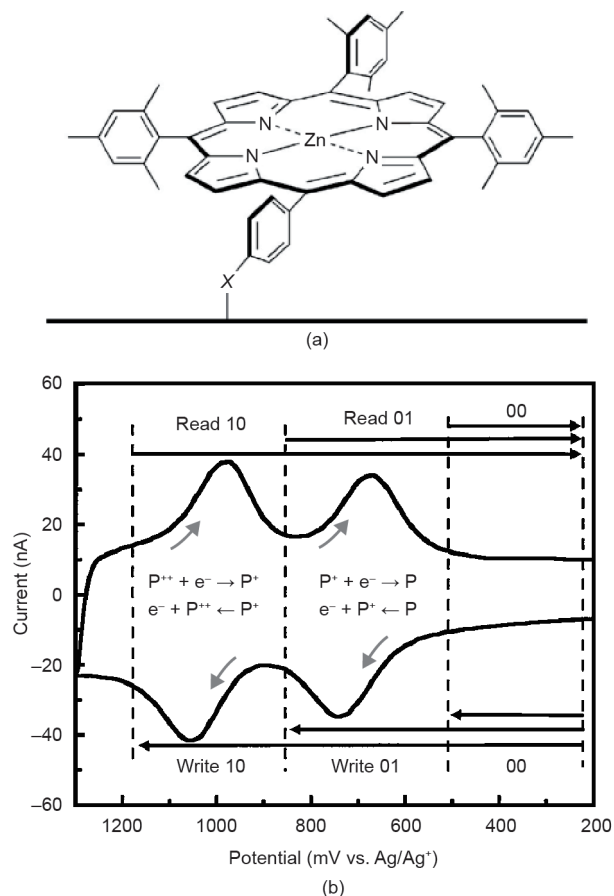


图12. (a) 电荷储存分子, 其中X代表表面附着基团; (b) 基于氧化还原的读/写过程, 其中P代表卟啉[78]。

通过原子层沉积 (ALD) 进行沉积。他们发现, 在使用 HfO_2 后, 漏电电流相应减少。此外, 他们还报道了分子层充放电。他们所使用的分子是氧化还原活性卟啉单体和氧化还原活性卟啉-二茂铁组合单体。

在圆柱形分子电容器中利用碳纳米管的研究已经初见成效[85]。2017年, Madani等[86]进行研究, 将单壁氮化硼纳米管 (SWBNNT) 引入另一个SWBNNT中, 为圆柱形分子电容器提供了理论框架支撑。这就产生了内部正电荷分布和尾部电荷分布, 类似于电容器的作用。分子电容器的发展需要进一步探究电介质和介电常数。该项工作的基础是由60年前Jansen[87]提出的, 他发现了静态介电常数的理论量子力学方法。库仑阻滞效应和近藤效应则是进一步探究如何俘获电子, 并最终利用它们作为分子电容器。目前人们对分子电容器分子机理的认识还远远不够, 需要进一步研究。

2.4. 分子绝缘体

绝缘体在任何需要控制或限制电流流过电子器件或集成电路的情况下都非常重要。当涉及分子绝缘体时, 可以使用许多带有特定官能团的分子。脂肪类有机分子则是分子绝缘体中最好的例子, 其中只有 σ 键可以利用, 在施加电压存在时将会导致电流中断[88]。在电极之间插入这些分子, 可以轻易地破坏其导电路径。关于能带理论, 由于电子-电子之间的相互作用, 某些固定材料被当作绝缘体使用; 这些材料被称为莫特 (Mott) 绝缘体。Fabrizio和Tosatti[89]利用Jahn-Teller模型研究该类型的可替代非磁性绝缘体行为的本质。Mayor等[90]证明了破坏性量子干涉对 π 通道和 σ 通道隧穿效果的抑制作用。Garner等[91]的最新研究描述了通过破坏性量子干涉来抑制 σ 通道的隧穿效应。研究人员选择了硅基分子作为研究对象, 并利用Landauer-Buttiker散射理论来模拟单分子联结的电导情况。图13展示了上述工作中破坏性量子干涉的基本概念[91]。

电子可以被困在材料缺陷内部。Meunier和Quirke [92]的研究解释了聚乙烯分子中空间电荷产生的原因: 微观缺陷导致空间电荷的产生。研究人员能够建立材料分子性质和电子陷阱之间的关系。直链烃类是优良的分子绝缘体。为了获得非线性电流-电压特性, 研究人员开发了掺杂绝缘体的分子半导体 (MSDI) 异质构[93]。因在电子器件制造中不可避免地会出现绝缘体, 故有必要发现和识别更多自装配可控分子绝缘体。

2.5. 分子导线

导线对于在基板上连接各种电子器件是必须存在的; 因此, 分子导线的概念在分子电子学中是极其重要的。分子导线可分为两类: 饱和链和共轭链[94]。饱和和分子中, 原子与单键直接相连。烷烃是最简单的饱和烃类; 然而, 由于它们的HLG最大, 被认为是导电性能欠佳的导体[94]。在共轭分子中, 原子通过交替的单双键连接在一起。这些分子具有比烷烃小的HLG, 并且对电子远距离传输非常有效[94]。电子元件尺寸缩小之前, 碳和铝主要用于电子元件之间连接[95]。紧接着出现了量子导线的概念, 即其为由量子效应控制着传输机理的导电线。

碳纳米管是分子量子导线广泛应用的材料[96], 并且单壁碳纳米管的惊人特性使其成为分子导线制造的完美备选材料[72]。这些可应用在量子信息器件和光激发光测量中[97]。单壁碳纳米管拥有一个原子的厚度、几十个原子的周长, 以及微米级的长度[98]。Holmes等[99]已经对硅纳米线进行了研究, 并且能够研制出直径为40~50 Å、长度为几微米的纳米线。Tans等[96]经过实验证实, 通过单壁碳纳米管的导电性是以离散电子状态进行的。

为了提高纳米电子器件的性能, 功耗应该达到最小。尽管有关声子传导的研究为功耗提供了一些解决思路[100], 但是相关研究是有限的。在2000年, Dresselhaus和Eklund[98]发表了有关碳纳米管中声子有关性质的简要概述。后来, Zou和Balandin[101]提出了一个利用半导体纳米管的声子传热模型。他们理论推导了晶格热导率的降低原因; 这项研究成果中热导率产生变化的原因为纳米器件的制造奠定了基础。2008年, Mingo等[102]提出了完全由第一性原理计算声子传率的想法。他们计算通过单壁碳纳米管的声子传率。2017年, Krittayavathannanon等[103]报道了对乙酰胺基酚的应用, 一种电化学物质, 可以用来改善碳纳米管和电极之间的连接。这可以通过在电极上施加电压完成。卟啉分子也可当作分子导线使用[104]。Algethami等[105]现在的研究成果已经证明熔融卟啉纳米导线可以利用分子数量级电路来提高电导率。最近促进合成卟啉分子导线的样例研究正在引起人们的注意[106]。

分子导线可以使信号在两个端子之间传递。目的是将激发的能量或电荷从一个单元转移到另一个单元[107]。Wanger等[108]提出了一种光子线, 通过使输入发色团吸收光子来传递激发能量; 这就使得输出发色

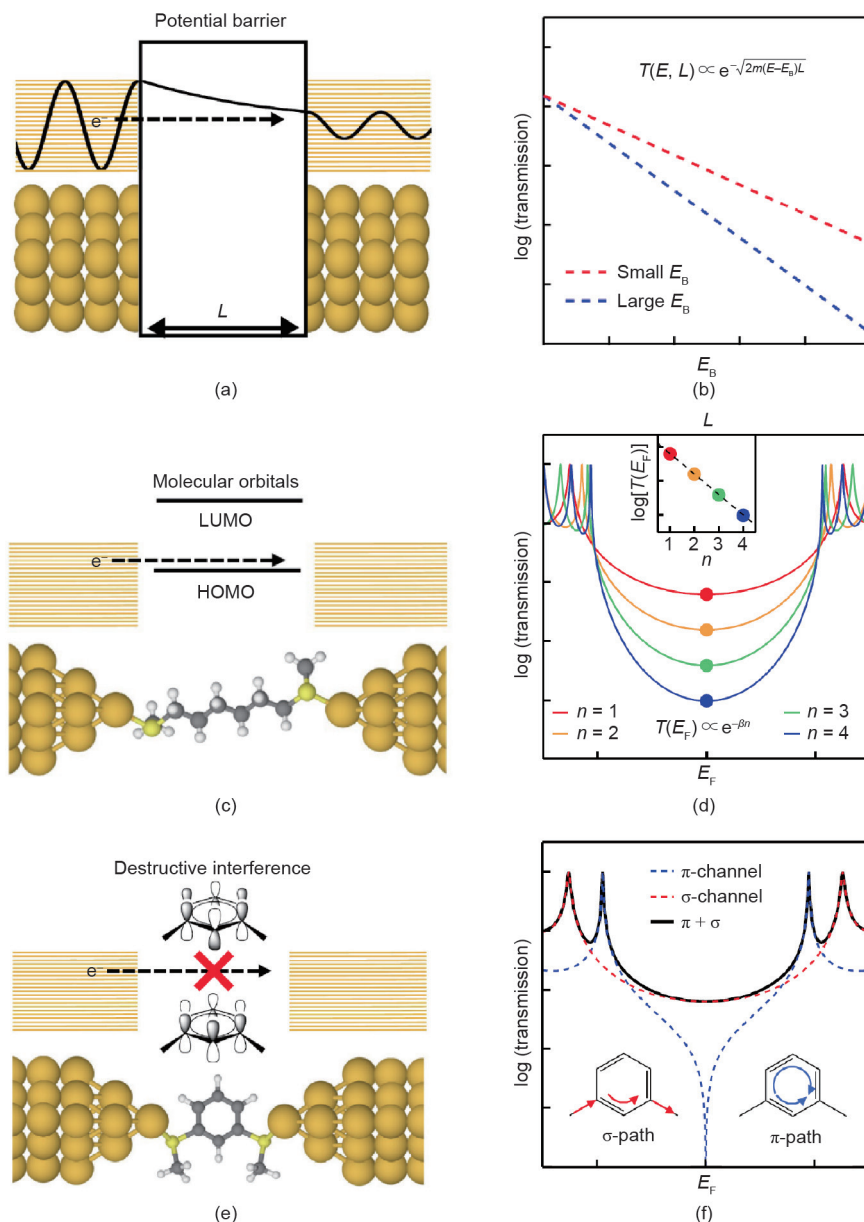


图13. (a, b) 电子通过能量势垒的传输, 其中传输率随着长度 (L) 呈指数下降, $T(E, L)$ 表示传输率; (c) 电子通过分子的传输率和 (d) 具有 n 个重复单元的传输率呈指数下降; (e, f) 由 π 通道和 σ 通道所引起的破坏性量子干涉效应[91]。

团发射光子, 其中这两个发色团都位于光子线两端。同样, Mirkin和Ratner[109]已经展示了电子分子导线, 可以横跨活性位点转移空穴或电子[107]。研究人员已经证明[108–110], 发生在分子导线上的电荷传输是利用联结分子跨位点电子传输的结果。

3. 适用于分子器件的分子

推动分子电子学进一步发展的关键因素就是确定适合可用的分子。大量分子已经被研究并确定适用于制备分子器件[111–115]。其中, 烃类已经广泛使用, 被认为

是合适的分子[92,116,117]。

苯具有很高潜力, 适用于模拟芳香族 π 体系的相互作用[118]。这种系统能够将 π 电子结合在一起形成离域电子云, 形成圆环, 导致共振混合, 从而使电流传输更加容易[119]。然而, 分子器件中使用最为广泛的分子是低聚亚苯基乙炔 (OPE) [120,121]、低聚苯乙烯 (OPV) [122] 和低聚噻吩 (OT) [123]。低聚亚苯基乙炔衍生物是具有棒状结构的共轭分子[124], 可用于制造长于 5 nm 的分子导线[125]。研究人员对硫代乙酰基封端的金底低聚亚苯基乙炔进行了研究[126]。因巯基分子具有非常强的反应性, 可用来连接乙酰基, 保护分子

不受反应环境的影响。烷醇和芳醇被广泛应用于分子中，它们能够很好地固定在金(Au)电极之间[127,128]。除此之外，低聚亚苯基乙炔可以在内部或端点处进行官能化，这就使其非常适合应用于制造分子桥和供体-桥-受体分子中的导线[129]。低聚苯乙烯同样可以用作分子导线。低聚苯乙烯分子因具有更大的平面度，被认为比低聚亚苯基乙炔分子更适合应用于此[130]。表1对烷烃和低聚族相关性质进行了总结[131]。就HLG而言，烷烃最高，低聚族较低，低聚噻吩最低，这就使得后者成为制备电导线的较好备选材料，因较小的HLG意味着较大的电导率。

如前文所述，卟啉分子非常适用于分子电子学应用，尤其是信息存储方面。卟啉分子的核心具有11个 π 键，有利于生产高导电性器件[79]。与卟啉类化合物(如酞菁类化合物)相连的大环性能优良，电化学性能优良，可以应用于不同的领域中[132,133]。Liu等[77]已经证实了附着在硅(100)衬底上的卟啉基分子能够表现出氧化还原反应特性，从而产生存储功能。Saiki等[134]对 β -DiCC[Ni(dmit)₂]施加电压，观察了该电容器的电性质， β -DiCC[Ni(dmit)₂]是一种具有氧化还原活性的电荷转移盐类，其中，(dmit)是1,3-二硫醇-2-硫酮-4,5-二硫代硫酸盐，DiCC是3,3'-二己氧基羰花青(图14)[134]。Rodriguez-Sacledo等[135]最近利用DFT方法在相同的盐上进行实验，检查其氧化还原性质，并可以证明离子形式比中子形式更加稳定。

另一个用于制造分子基器件的重要分子就是DNA。经过对DNA进行大量研究[116,136-140]，已经确定了DNA在分子电子学中的潜在应用价值。

在分子电路中制造触点一直很麻烦。Zhou等[137]已经开发出一种利用模板掩模蒸发金属的方法，将纳米级接触点集成到单壁碳纳米管中。利用这种方法，能够将传统方法对接触点和其他部件造成的损伤降低到最

表1 不同分子性质总结

Molecule	Length (Å)	E_g (eV)	Ref.
1,8-Octanedithiol (C ₈ H ₁₈ S ₂)	12	7-8	—
1,10-Decanedithiol (C ₁₀ H ₂₂ S ₂)	14	7-8	—
1,12-Dodecanedithiol (C ₁₂ H ₂₆ S ₂)	17	7.11	[131]
Oligo phenylene ethynylene (OPE)	19	3.5	[131]
Oligo phenylene vinylene (OPV)	20	3.1	[131]
Oligothiophene (OT)	14	2.9	—

Length: the length of the chains made by the molecules; E_g : the HLG in electron volts.

小，如电子束法和光学光刻法。隧道扫描显微镜等先进技术出现使得处理单个分子变得相对容易。然而，分子导线与接触点相连仍然是一项困难的任务。接触点接触良好至关重要；否则，端子处将不会出现电流[115]。

4. 石墨烯——分子电子学的新型衬底

硅是制造集成电路衬底的首选材料。因研究人员已经对分子水平的集成电路进行了大量研究，如何获取新型材料取代硅成为了一个新的讨论问题。本章介绍了石墨烯作为新型、前景广阔的衬底开发材料，可用于分子电子学器件组装的可能性。

石墨烯是由sp²杂化而成的二维蜂窝晶格。石墨烯六边形晶格包含两个等价的碳原子亚晶格。碳原子间的距离为1.42 Å，平面结构中原子间均存在强 σ 键[140,141]。石墨烯是一种零重叠的半金属，其孔和电子都是电荷载体。石墨烯最重要的一个性质就是高导电性。碳原子具有六个电子：两个电子位于内壳层，四个电子位于价层，后者可用于化学键合。在石墨烯中，每个碳原子都与其他另外三个碳原子相连，留下一个自由电子；该电子负责导电。这些自由电子就是 π 电子，位于石墨烯层的上侧和下侧。因 π 电子重叠，石墨烯具有很强的C—C键。石墨烯的另一特性是其固有强度，比钢强度大200倍[140]。石墨烯层与层之间具有严格的界限，从而产生了很强的化学键[142]。电子以超过 $2 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的移动速率在石墨烯层间移动[140]。

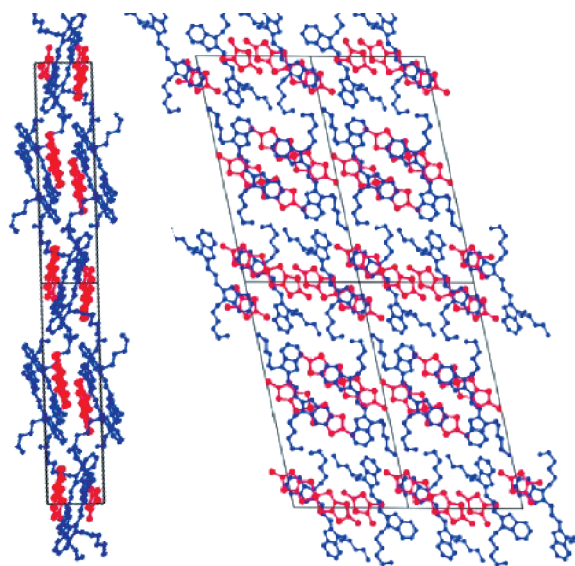


图14. β -DiCC[Ni(dmit)₂]结构示意图，红色表示[Ni(dmit)₂]，蓝色表示DiCC[134]。

考虑到石墨烯重要的力学、电子、光学性质，在分子电子学中对石墨烯“神奇家族”正在进行大量研究[141]。石墨烯被认为是分子联结电极的理想备选材料[143]。在储存设备[144]、场效晶体管（FET）[145]和染色敏化太阳能电池[146]中，石墨烯可用作导电电极。Wang等[143]的工作已经证实了石墨烯因其分子联结特性，作为顶级电极材料的应用前景。在他们的研究工作中，Wang等[143]对比了三种顶级电极材料的电流密度、分子电阻：①PEDOT-PSS[聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)]；②石墨烯；③金。他们发现石墨烯具有更好的电荷传输特性和接触电导，因为石墨烯比其他两种电极能更有效地附着在连接分子上。结果如图15描述[143]。这种方法使生产耐用、稳定持久的分子器件成为可能。Supur等[147]最近进行的一项研究表明，在碳电极之间添加2~12 nm长的石墨烯带，可使石墨烯带纳米层的电导效果显著增加。基于该项研究，Supur等[147]证实了石墨烯带分子联结的鲁棒性。

Jeong和Song[148]已经研究了拥有单层石墨烯（SLG）电极的分子联结结构。他们在单层石墨烯电极上搭载自装配的芳基烷烃单层。他们的工作使得石墨烯电极基分子联结的电荷传输性能能够被分析讨论。Dou等[149]最近对石墨烯分子联结上的电子传输进行了理论分析。

Zhong等[150]设计了一种具有聚酰亚胺（PDI）亚基通过乙烯桥融合而成的新型石墨烯带状结构。聚酰亚胺单体结构如图16所示。结构良好的超细石墨烯带同样证明了其金属特性的存在，表明其作为分子导线使用的可能性[151]。

基于石墨烯的电子学器件的研究正日益受到关注。可以通过改变特定分子在石墨烯表面上的吸附作用来调

节器件功能。石墨烯纳米带的先进应用仍然是一个前景广阔的研究领域，许多新的发现仍然等待被挖掘。

5. 分子电子学的研究趋势

20世纪初，真空管被认为是工业化的核心器件。然而，随着晶体管的出现，晶体管取代电子管而成为第二代工业化核心元器件。同样，集成电路取代晶体管而成为第三代核心元器件。虽然现代工业的下一代核心器件还未确定，但一定是原子量级的，其生产这种期间的制造技术必将是原子制造，即制造III（Manufacturing III）[152]。分子电子学中亟待解决的两个主要问题就是实验验证和设备的可控制造。为了填补相关分子的固态分子器件的综合设计和工业实现的差距，对于分子器件合理建模必须实现鲁棒性、有效性[3]。近年来，研究集中于基于石墨烯传感器在生物医学工程和生物技术领域的实际应用[153]。机械化可控断裂联结可用于表现分子联结的表征[154]。然而，断裂联结的制造是一项费时费事的工作。研究已经证明在晶片尺度上，可以制造具有3 nm亚间隙的金断裂联结[155]。随着这项技术的突破，大规模制造断裂联结可以得到广泛应用。

分子电子学器件在功能上被认为具有无限的可能[156]。除此之外，分子可堆积成三维结构，从而提高整体系统效率[157]。因此，分子电子学在许多领域都有潜在的应用价值，如物理、化学、工程和纳米机器人。例如，纳米管分子导线在化学传感器领域具有广阔的应用前景[158,159]。研究人员近年来提出另一种使用一维双势垒谐振隧穿二极管作为电子鼻传感器的思路[160]。

分子电子学另一个新兴研究趋势是在微观层面上制冷和在热流领域的应用[161]。与此相关，分子制冷

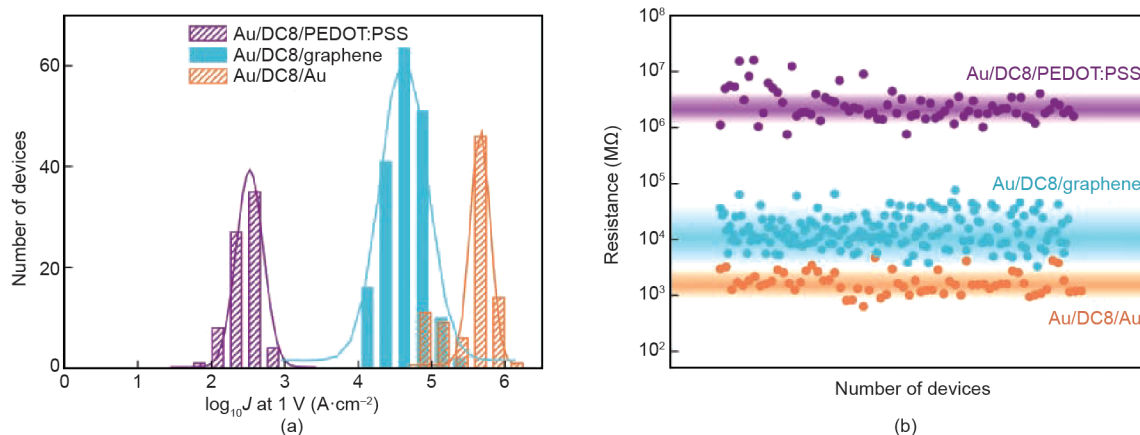


图15. (a) 拥有三个顶级材料电极的分子器件对对数电流密度的比较：PEDOT-PSS、石墨烯和金；(b) 每分子电阻值[143]。

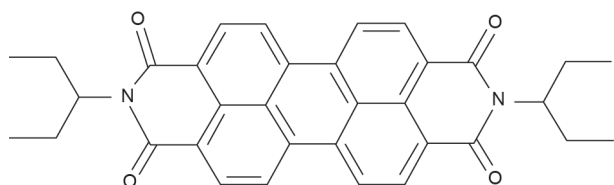


图16. 聚酰亚胺 (PDI) 单体结构图。

是当前一个研究领域。最近研究人员报道，在分子联结处进行Peltier制冷，是这项研究工作中非常重要的一步，并且被普遍认为是几乎无法完成的[162]。随着这一成果的发现，使得通过分子联结的热电传输领域内更多的研究成为可能。分子联结的平滑传输，使电导率相对较高。据报道，当两个C₆₀分子在石墨烯顶部和底部电极之间保持平行时，电导率将增加一倍以上[163]。除了本文中所讨论的发现和实验外，很快会出现新技术，能够连接分子与外部世界，为实现这一目标需不断努力。

6. 结论

本文简要回顾了过去15年里分子电子学领域的发展及分子晶体管、二极管、电容器、绝缘体和导线等各种分子器件所取得的各种研究进展。值得强调的是，横跨分子联结的稳定电子传输对于耐用分子器件来说是必不可少的。石墨烯、石墨烯带以及石墨烯基分子器件的各种研究进展也被提及。对分子电子学最近发展趋势的概述为当前研究提出了总体思路，也为该领域的发展方向提出了展望。硅技术无法进一步减小到分子水平是一直存在的问题[164]。因此，应当及时发展分子电子学理论，使其未来在技术上更加安全。虽然日益更新的分子器件模型是一项具有挑战性的任务，但是这些成果能够推进当前分子电子学的研究进展，并将在这个领域实现巨大的突破。

致谢

该项工作得到了爱尔兰科学基金会 (15/RP/B3208) 和国家自然科学基金(51320105009和61635008)的支持。

Compliance with ethics guidelines

Paven Thomas Mathew and Fengzhou Fang declare

that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Reference

- [1] Marcus RA. Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment (nobel lecture). *Rev Mod Phys* 1993;65:599–610.
- [2] Ratner M. A brief history of molecular electronics. *Nat Nanotechnol* 2013;8:378–81.
- [3] Heath JR, Ratner MA. Molecular electronics. *Phys Today* 2003;43–9.
- [4] Lee T, Wang W, Reed MA. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys Rev B* 2003;68:21–35.
- [5] Metzger RM, Chen B, Höpfner U, Lakshminantham MV, Vuillaume D, Kawai T, et al. Unimolecular electrical rectification in hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *J Am Chem Soc* 1997;119:10455–66.
- [6] McCreery RL. Molecular electronic junctions. *Chem Mater* 2004;16:4477–96.
- [7] Yaliraki SN, Kemp M, Ratner MA. Conductance of molecular wires: influence of molecule-electrode binding. *J Am Chem Soc* 1999;121:3428–34.
- [8] Landauer R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM J Res Dev* 1957;1:223–31.
- [9] Maassen J, Lundstrom M. The Landauer approach to electron and phonon transport. *ECS Trans* 2015;69:23–36.
- [10] Kim R, Datta S, Lundstrom MS. Influence of dimensionality on thermoelectric device performance. *J Appl Phys* 2009;105.
- [11] Majumdar A. Microscale heat conduction in dielectric thin films. *J Heat Transfer* 1993;115(1):7–16.
- [12] Scheidemantel TJ, Ambrosch-Draxl C, Thonhauser T, Badding JV, Sofo JO. Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys Rev B* 2003;68:125210.
- [13] Roger L, Datta S. Nonequilibrium Green's-function method applied to double-barrier resonant-tunneling diodes. *Phys Rev B* 1992;45:6670–85.
- [14] Koswatta SO, Hasan S, Lundstrom MS, Anantram MP, Nikonov DE. Nonequilibrium Green's function treatment of phonon scattering in carbonnanotube transistors. *IEEE Trans Electron Devices* 2007;54:2339–51.
- [15] Whitesides GM, Boncheva M. Beyond molecules: self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proc Natl Acad Sci* 2002;99:4769–74.
- [16] Vericat C, Vela ME, Benitez G, Carro P, Salvarezza RC. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem Soc Rev* 2010;39:1805.
- [17] Kushmerick J. Molecular transistors scrutinized. *Nature* 2009;462:994–5.
- [18] Ellenbogen JC, Love JC. Architectures for molecular electronic computers: 1. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. *Proc IEEE* 2000;88:386–426.
- [19] Yu H, Luo Y, Beverly K, Stoddart JF, Tseng HR, Heath JR. The molecule-electrode interface in single-molecule transistors. *Angew Chem* 2003;42:5706–11.
- [20] Ghosh AW, Rakshit T, Datta S. Gating of a molecular transistor: electrostatic and conformational. *Nano Lett* 2004;4:565–8.
- [21] Ahn CH, Bhattacharya A, Di Ventra M, Eckstein JN, Frisbie CD, Gershenson ME, et al. Electrostatic modification of novel materials. *Rev Mod Phys* 2006;78:1185–212.
- [22] Jin C, Solomon GC. Controlling band alignment in molecular junctions: utilizing two-dimensional transition-metal dichalcogenides as electrodes for thermoelectric devices. *J Phys Chem C* 2018;122:14233–9.
- [23] Flood AH, Stoddart JF, Steuerman DW, Heath JR. Whence molecular electronics? *Science* 2004;306:2055–6.
- [24] Chen Y, Jung GY, Ohlberg DAA, Li X, Stewart DR, Jeppesen JO, et al. Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. *Nanotechnology* 2003;14:462–8.
- [25] Long B, Nikitin K, Fitzmaurice D. Assembly of an electronically switchable rotaxane on the surface of a titanium dioxide nanoparticle. *J Am Chem Soc* 2003;125:15490–8.
- [26] Zhu K, Baggi G, Loeb SJ. Ring-through-ring molecular shuttling in a saturated [3]rotaxane. *Nat Chem* 2018;10:625–30.
- [27] Papadopoulos TA, Grace IM, Lambert CJ. Control of electron transport through Fano resonances in molecular wires. *Phys Rev B* 2006;74:193306.
- [28] Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP, Tour JM. Conductance of a molecular junction. *Science* 1997;278:252–4.
- [29] Joachim C, Gimzewski JK, Schlittler RR, Chavy C. Electronic transparency of a single C60 molecule. *Phys Rev Lett* 1995;74:2102–5.
- [30] Eigler DM, Schweizer EK. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature* 1990;344:524–6.
- [31] Sotthwes K, Geskin V, Heimbuch R, Kumar A, Zandvliet HJW. Research update: molecular electronics: the single-molecule switch and transistor. *APL Mater* 2014;2:010701.
- [32] Joachim C, Gimzewski JK, Schlittler RR, Chavy C. Electronic transparency of a single C60 molecule. *Phys Rev Lett* 1995;74(11):2102–5.
- [33] Xu B, Gonella G, Delacy BG, Dai HL. Adsorption of anionic thiols on silver nanoparticles. *J Phys Chem C* 2015;119(10):5454–61.

- [34] Heinze S, Tersoff J, Martel R, Derycke V, Appenzeller J, Avouris P. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Phys Rev Lett* 2002;89(10):106801.
- [35] Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* 2003;424(6949):654–7.
- [36] Ebbesen TW, Lezec HJ, Hiura H, Bennett JW, Ghaemi HF, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996;382(6586):54–6.
- [37] Durrani ZAK. Coulomb blockade, single-electron transistors and circuits in silicon. *Physica E* 2003;17:572–8.
- [38] Averin DV, Likharev KK. Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions. *J Low Temp Phys* 1986;62(3–4):345–73.
- [39] Takahashi N, Ishikuro H, Hiramoto T. Control of Coulomb blockade oscillations in silicon single electron transistors using silicon nanocrystal floating gates. *Appl Phys Lett* 2000;76(2):209–11.
- [40] Ali D, Ahmed H. Coulomb blockade in a silicon tunnel junction device. *Appl Phys Lett* 1994;64(16):2119–20.
- [41] Sols F, Guinea F, Neto AHC. Coulomb blockade in graphene nanoribbons. *Phys Rev Lett* 2007;166803:25–7.
- [42] Liang W, Shores MP, Bockrath M, Long JR, Park H. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* 2002;417(6890):725–8.
- [43] Mitchell AK, Pedersen KGL, Hedegård P, Paaske J. Kondo blockade due to quantum interference in single-molecule junctions. *Nat Commun* 2017;8:15210.
- [44] Park J, Pasupathy AN, Jonas I, Goldsmith JJ, Chang C, Yaish Y, et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* 2002;417(6890):722–5.
- [45] Kouwenhoven L, Glazman L. Revival of the Kondo effect. *Phys World* 2001;14(1):33–8.
- [46] Ke SH, Yang W, Baranger HU. Quantum-interference-controlled molecular electronics. *Nano Lett* 2008;8(10):3257–61.
- [47] Stafford CA, Cardamone DM, Mazumdar S. The quantum interference effect transistor. *Nanotechnology* 2007;18(42):424014.
- [48] Guédon CM, Valkenier H, Markussen T, Thygesen KS, Hummelen JC, Van Der Molen SJ. Observation of quantum interference in molecular charge transport. *Nat Nanotechnol* 2012;7(5):305–9.
- [49] Chen S, Zhou W, Zhang Q, Kwok Y, Chen G, Ratner MA. Can molecular quantum interference effect transistors survive. *J Phys Chem* 2017;8:5166–70.
- [50] Aviram A, Ratner MA. Molecular rectifiers. *Chem Phys Lett* 1974;29(2):277–83.
- [51] Roland P, Aviram A. The effect of electric fields on double-well-potential molecules. *Ann New York Acad Sci* 2006:339–48.
- [52] Ng MK, Lee DC, Yu L. Molecular diodes based on conjugated diblock cooligomers. *J Am Chem Soc* 2002;124(40):11862–3.
- [53] Liu R, Ke SH, Yang W, Baranger HU. Organometallic molecular rectification. *J Chem Phys* 2006;124(2):1–6.
- [54] Kornilovitch PE, Bratkovsky AM, Stanley Williams R. Current rectification by molecules with asymmetric tunneling barriers. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2002;66(16):1–11.
- [55] Nijhuis CA, Reus WF, Whitesides GM. Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops. *J Am Chem Soc* 2010;132(51):18386–401.
- [56] Armstrong N, Hoft RC, McDonagh A, Cortie MB, Ford MJ. Exploring the performance of molecular rectifiers: limitations and factors affecting molecular rectification. *Nano Lett* 2007;7(10):3018–22.
- [57] Metzger RM. Electrical rectification by a molecule: the advent of unimolecular electronic devices. *Acc Chem Res* 1999;32(11):950–7.
- [58] Metzger RM. Quo vadis, unimolecular electronics? *Nanoscale* 2018;10(22):10316–32.
- [59] Martin AS, Sambles JR, Ashwell GJ. Molecular rectifier. *Phys Rev Lett* 1993;70(2):218–21.
- [60] Lenfant S, Krzeminski C, Delerue C, Allan G, Vuillaume D. Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon. *Nano Lett* 2003;3(6):741–6.
- [61] Vilan A, Shanzler A, Cahen D. Molecular control over Au/GaAs diodes. *Nature* 2000;404(6774):166–8.
- [62] Brown ER, Parker CD, Mahoney LJ, Molvar KM. Oscillations up to 712 GHz in InAs/AlSb diodes. *Society* 1991;58:2291–3.
- [63] Sun JP, Haddad GI, Mazumdar P, Schulman JN. Resonant tunneling diodes: models and properties. *Proc IEEE* 1998;86(4):641–60.
- [64] Ellenbogen JC, inventor. Monomolecular electronic device. United States patent US 6339227. 2002 Jan 15.
- [65] Tsu R, inventor; Tsu R, assignee. Quantum well structures useful for semiconductor devices. United States patent US5216262A. 1993 Jun 1.
- [66] Seminario JM, Zacarias AG, Tour JM. Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode. *J Am Chem Soc* 2000;122(13):3015–20.
- [67] Chen J, Reed MA, Rawlett AM, Tour JM. Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. *Science* 1999;286(5444):1550–1.
- [68] Lake R, Alam K, Burke NA, Pandey R, inventors; The Regents of the University of California, assignee. Molecular resonant tunneling diode. United States patent US20080035913A1. 2008 Feb 14.
- [69] Campbell I, Rubin S, Zawodzinski T, Kress J, Martin R, Smith D, et al. Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Phys Rev B Condens Matter* 1996;54(20):R14321–4.
- [70] Ellenbogen JC. A brief overview of nanoelectronic devices. In: *Proceedings of the 1998 Government Microelectronics Applications Conference*; 1998 Mar 13–16; Arlington, TX, USA; 1998.
- [71] Goldhaber-Gordon D, Montemerlo MS, Love JC, Opiteck GJ, Ellenbogen JC. Overview of nanoelectronic devices. *Proc IEEE* 1997;85:521–40.
- [72] Dragoman D, Dragoman M. Terahertz oscillations in semiconducting carbon nanotube resonant-tunneling diodes. *Physica E* 2004;24:282–9.
- [73] Pandey RR, Bruque N, Alam K, Lake RK. Carbon nanotube–molecular resonant tunneling diode. *Phys Status Solidi* 2006;203(2):R5–7.
- [74] Bayram C, Vashaei Z, Razeghi M. AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by metal–organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* 2010;96(4):2–5.
- [75] Lindsey JS, Bocian DF. Molecules for charge-based information storage. *Acc Chem Res* 2011;44(8):638–50.
- [76] Kuhr WG, Gallo AR, Manning RW, Rhodine CW. Molecular memories based on a CMOS platform. *MRS Bull* 2004;29(11):838–42.
- [77] Liu Z, Yasseri AA, Lindsey JS, Bocian DF. Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation. *Science* 2003;302(5650):1543–5.
- [78] Roth KM, Dontha N, Dabke RB, Gryko DT, Clausen C, Lindsey JS, et al. Molecular approach toward information storage based on the redox properties of porphyrins in self-assembled monolayers. *J Vac Sci Technol B* 2000;18(5):2359–64.
- [79] Jurow M, Schuckman AE, Batteas JD, Drain CM. Porphyrins as molecular electronic components of functional devices. *Coord Chem Rev* 2010;254(19–20):2297–310.
- [80] Miller JR, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science* 2008;321:651–2.
- [81] Merlet C, Rotenberg B, Madden PA, Taberna PL, Simon P, Gogotsi Y, et al. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat Mater* 2012;11(4):306–10.
- [82] Sharma P, Bhatti TS. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers Manage* 2010;51(12):2901–12.
- [83] Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna PL, Gogotsi Y, Simon P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *J Am Chem Soc* 2008;130(9):2730–1.
- [84] Chen Z, Lee B, Sarkar S, Gowda S, Misra V. A molecular memory device formed by HfO₂ encapsulation of redox-active molecules. *Appl Phys Lett* 2007;91:1–4.
- [85] Chen G, Bandow S, Margine ER, Nisoli C, Kolmogorov AN, Crespi VH, et al. Chemically doped double-walled carbon nanotubes: cylindrical molecular capacitors. *Phys Rev Lett* 2003;90:257403.
- [86] Madani MS, Monajjemi M, Aghaei H. The double wall boron nitride nanotube: nano-cylindrical capacitor. *Orient J Chem* 2017;33(3):1213–22.
- [87] Jansen L. Molecular theory of the dielectric constant. *Phys Rev* 1958;112(2):434–44.
- [88] Kumar MJ. Molecular diodes and applications. *Recent Pat Nanotechnol* 2007;1:51–7.
- [89] Fabrizio M, Tosatti E. Nonmagnetic molecular Jahn-Teller Mott insulators. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 1997;55(20):13465–72.
- [90] Mayor M, Weber HB, Reichert J, Elbing M, Von Hänisch C, Beckmann D, et al. Electric current through a molecular rod—relevance of the position of the anchor groups. *Angew Chem Int Ed* 2003;42(47):5834–8.
- [91] Garner MH, Li H, Chen Y, Su TA, Shangguan Z, Paley DW, et al. Comprehensive suppression of single-molecule conductance using destructive rinterference. *Nature* 2018;558(7710):416–9.
- [92] Meunier M, Quirke N. Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators. *J Chem Phys* 2000;113(1):369–76.
- [93] Wannebroucq A, Gruntz G, Suisse JM, Nicolas Y, Meunier-Prest R, Mateos M, et al. New n-type molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenyldioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂) for ammonia sensing. *Sens Actuators B Chem* 2018;255:1694–700.
- [94] Tao NJ. Electron transport in molecular junctions. *Nat Nanotechnol* 2006;1(3):173–81.
- [95] Salahuddin S, Lundstrom M, Datta S. Transport effects on signal propagation in quantum wires. *IEEE Trans Electron Dev* 2005;52(8):1734–42.
- [96] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* 1997;386(6624):474–7.
- [97] Wang X, Alexander-Webber JA, Jia W, Reid BPL, Stranks SD, Holmes MJ, et al. Quantum dot-like excitonic behavior in individual single-walled-carbon nanotubes. *Sci Rep* 2016;6(1):6–11.
- [98] Dresselhaus MS, Eklund PC. Phonons in carbon nanotubes. *Adv Phys* 2000;47(6):705–814.
- [99] Holmes JD, Johnston KP, Doty RC, Korgel BA. Control orientation of thickness and solution-grown nanowires silicon. *Adv Sci* 2010;287:1471–3.
- [100] Cahill DG, Ford WK, Goodson KE, Mahan GD, Majumdar A, Maris HJ, et al. Nanoscale thermal transport. *J Appl Phys* 2003;93(2):793–818.
- [101] Zou J, Balandin A. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire. *J Appl Phys* 2001;89(5):2932–8.
- [102] Mingo N, Stewart DA, Broido DA, Srivastava D. Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles. *Phys Rev B Condens Mat-*

- ter Mater Phys 2008;77(3):3–6.
- [103] Krittayavathananon A, Ngamchuea K, Li X, Batchelor-McAuley C, Kätelhön E, Chaisiwamongkol K, et al. Improving single-carbon-nanotube-electrode contacts using molecular electronics. *J Phys Chem Lett* 2017;8(16):3908–11.
- [104] Noori M, Sadeghi H, Lambert CJ. High-performance thermoelectricity in edge-over-edge zinc-porphyrin molecular wires. *Nanoscale* 2017;9(16):5299–304.
- [105] Algethami N, Sadeghi H, Sangtarash S, Lambert CJ. The conductance of porphyrin-based molecular nanowires increases with length. *Nano Lett* 2018;18(7):4482–6.
- [106] Cnossen A, Roche C, Anderson HL. Scavenger templates: a systems chemistry approach to the synthesis of porphyrin-based molecular wires. *Chem Commun* 2017;53(75):10410–3.
- [107] Ratner MA, Davis B, Kemp M, Mujica V, Roitberg A, Yaliraki S. Molecular wires: charge transport, mechanisms, and control. *Ann New York Acad Sci* 1998;852:22–37.
- [108] Wagner RW, Lindsey JS, Seth J, Palaniappan V, Bocian DF. Molecular optoelectronic gates. *J Am Chem Soc* 1996;118(16):3996–7.
- [109] Mirkin CA, Ratner MA. Molecular electronics. *Annu Rev Phys Chem* 1992;43:719–54.
- [110] Barbara PF, Meyer TJ, Ratner MA. Contemporary issues in electron transfer research. *J Phys Chem* 1996;100(31):13148–68.
- [111] Sedghi G, Sawada K, Esdaile LJ, Hoffmann M, Anderson HL, Bethell D, et al. Single molecule conductance of porphyrin wires with ultralow attenuation. *J Am Chem Soc* 2008;130(27):8582–3.
- [112] Koepf M, Trabolsi A, Elhabiri M, Wytko JA, Paul D, Albrecht-Gary AM, et al. Building blocks for self-assembled porphyrinic photonic wires. *Org Lett* 2005;7(7):1279–82.
- [113] Iengo E, Zangrando E, Minatel R, Alessio E. Metallacycles of porphyrins as building blocks in the construction of higher order assemblies through axial coordination of bridging ligands: solution- and solid-state characterization of molecular sandwiches and molecular wires. *J Am Chem Soc* 2002;124(6):1003–13.
- [114] Ambroise A, Kirmaier C, Wagner RW, Loewe RS, Bocian DF, Holten D, et al. Weakly coupled molecular photonic wires: synthesis and excited-state energy-transfer dynamics. *J Org Chem* 2002;67(11):3811–26.
- [115] Robertson N, McGowan CA. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics. *Chem Soc Rev* 2003;32(2):96–103.
- [116] Ozawa H, Kawao M, Tanaka H, Ogawa T. Synthesis of dendron-protected porphyrin wires and preparation of a one-dimensional assembly of gold nanoparticles chemically linked to the pi-conjugated wires. *Langmuir* 2007;23(11):6365–71.
- [117] Linford MR, Chidsey CED, Fenter P, Eisenberger PM. Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon. *J Am Chem Soc* 1995;117(11):3145–55.
- [118] Hobza P, Selzle HL, Schlag EW. Structure and properties of benzene-containing molecular clusters: nonempirical *ab initio* calculations and experiments. *Chem Rev* 1994;94(7):1767–85.
- [119] Cooper DL, Gerratt J, Raimondi M. The electronic structure of the benzene molecule. *Nature* 1986;323(6090):699–701.
- [120] Kaliginedi V, Moreno-García P, Valkenier H, Hong W, García-Suárez VM, Buitter P, et al. Correlations between molecular structure and single-junction conductance: a case study with oligo(phenylene-ethynylene)-type wires. *J Am Chem Soc* 2012;134(11):5262–75.
- [121] Stapleton JJ, Harder P, Daniel TA, Reinard MD, Yao Y, Price DW, et al. Self-assembled oligo(phenylene-ethynylene) molecular electronic switch monolayers on gold: structures and chemical stability. *Langmuir* 2003;19(20):8245–55.
- [122] Grozema FC, Candeias LP, Swart M, Van Duijnen PT, Wildeman J, Hadziioanou G, et al. Theoretical and experimental studies of the opto-electronic properties of positively charged oligo(phenylene vinylene)s: effects of chain length and alkoxy substitution. *J Chem Phys* 2002;117(24):11366–78.
- [123] Mishra A, Ma C, Ba P, Oligothiophenes D. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chem Rev* 2009;109(3):1141–276.
- [124] Linton KE, Fox MA, Pålsson LO, Bryce MR. Oligo(p-phenyleneethynylene) (OPE) molecular wires: synthesis and length dependence of photoinduced charge transfer in OPEs with triarylamine and diaryloxadiazole end groups. *Chemistry* 2014;21(10):3997–4007.
- [125] Thiele C, Gerhard L, Eaton TR, Torres DM, Mayor M, Wulfhekel W, et al. STM study of oligo(phenylene-ethynylene)s. *New J Phys* 2015;17(5):2–10.
- [126] Cai L, Yao Y, Yang J, Price DW, Tour JM. Chemical and potential-assisted assembly of thiolacetyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s on gold surfaces. *Chem Mater* 2002;14(7):2905–9.
- [127] Nuzzo RG, Allara DL. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J Am Chem Soc* 1983;105(13):4481–3.
- [128] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem Rev* 1996;96(4):1533–54.
- [129] Jenny NM, Mayor M, Eaton TR. Phenyl-acetylene bond assembly: a powerful tool for the construction of nanoscale architectures. *Eur J Org Chem* 2011;201(26):4965–83.
- [130] Kushmerick JJ, Pollack SK, Yang JC, Naciri J, Holt DB, Ratner MA, et al. Under-standing charge transport in molecular electronics. *Ann New York Acad Sci* 2003;1006(1):277–90.
- [131] Kushmerick JG, Holt DB, Pollack SK, Ratner MA, Yang JC, Schull TL, et al. Effect of bond-length alternation in molecular wires. *J Am Chem Soc* 2002;124(36):10654–5.
- [132] Rosenthal I. Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. *Photochem Photobiol* 1991;53(6):859–70.
- [133] Spikes JD. Phthalocyanines as photosensitizers in biological systems and for the photodynamic therapy of tumors. *Photochem Photobiol* 1986;43(6):691–9.
- [134] Saiki T, Mori S, Ohara K, Naito T. Capacitor-like behavior of molecular crystal b-DiC[Ni(dmit)2]. *Chem Lett* 2014;43(7):1119–21.
- [135] Rodríguez-Salcedo J, Vivas-Reyes R, Zapata-Rivera J. Characterization of charge transfer mechanisms in the molecular capacitor b-DiC[Ni(dmit)2] using TD-DFT methods. *Comput Theor Chem* 2017;1109:36–41.
- [136] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature* 1998;391(6669):775–8.
- [137] Zhou YX, Johnson AT, Hone J, Smith WF. Simple fabrication of molecular circuits by shadow mask evaporation. *Nano Lett* 2003;3(10):1371–4.
- [138] Fuchs JN, Goerbig MO. Introduction to the physical properties of graphene [Internet]. 2008 [cited 2018 Oct 16]. Available from: <https://www.equipes.lps.u-psud.fr/m2structure/m2pdfpracticals/2-Lecture%20on%20graphene.pdf>.
- [139] Dedkov Y, Voloshina E. Graphene growth and properties on metal substrates. *J Phys Condens Matter* 2015;27:303002.
- [140] Georgantzinos SK, Giannopoulos GI, Anifantis NK. Numerical investigation of elastic mechanical properties of graphene structures. *Mater Des* 2010;31(10):4646–54.
- [141] Torres T. Graphene chemistry. *Chem Soc Rev* 2017;46(15):4385–6.
- [142] Liu Y, Xie B, Zhang Z, Zheng Q, Xu Z. Mechanical properties of graphene papers. *J Mech Phys Solids* 2012;60(4):591–605.
- [143] Wang G, Kim Y, Choe M, Kim TW, Lee T. A new approach for molecular electronic junctions with a multilayer graphene electrode. *Adv Mater* 2011;23(6):755–60.
- [144] Liu J, Yin Z, Cao X, Zhao F, Lin A, Xie L, et al. Bulk heterojunction polymer memory devices with reduced graphene oxide as electrodes. *ACS Nano* 2010;4(7):3987–92.
- [145] Di CA, Wei D, Yu G, Liu Y, Guo Y, Zhu D. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors. *Adv Mater* 2008;20(17):3289–93.
- [146] Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett* 2008;8(1):323–7.
- [147] Supur M, Van Dyck C, Bergren AJ, McCreery RL. Bottom-up, robust graphene ribbon electronics in all-carbon molecular junctions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(7):6090–5.
- [148] Jeong I, Song H. Structural and charge transport properties of molecular tunneling junctions with single-layer graphene electrodes. *J Korean Phys Soc* 2018;72(3):394–9.
- [149] Dou KP, Kaun CC, Zhang RQ. Selective interface transparency in graphene nanoribbon based molecular junctions. *Nanoscale* 2018;10(10):4861–4.
- [150] Zhong Y, Kumar B, Oh S, Trinh MT, Wu Y, Elbert K, et al. Helical ribbons for molecular electronics. *J Am Chem Soc* 2014;136(22):8122–30.
- [151] Kimouche A, Ervasti MM, Drost R, Halonen S, Harju A, Joensuu PM, et al. Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons. *Nat Commun* 2015;6(1):1–6.
- [152] Fang F. Atomic and close-to-atomic scale manufacturing—a trend in manufacturing development. *Front Mech Eng* 2016;4(4):325–7.
- [153] Sharath Kumar J, Murmu NC, Kuila T. Recent trends in the graphene-based sensors for the detection of hydrogen peroxide. *AIMS Mater Sci* 2018;5(3):422–66.
- [154] Wang L, Wang L, Zhang L, Xiang D. Advance of mechanically controllable break junction for molecular electronics. *Top Curr Chem* 2017;375(3):1–42.
- [155] Dubois V, Raja SN, Gehring P, Caneva S, van der Zant HSJ, Niklaus F, et al. Massively parallel fabrication of crack-defined gold break junctions featuring sub-3 nm gaps for molecular devices. *Nat Commun* 2018;9(1):3433.
- [156] Vilan A, Aswal D, Cahen D. Large-area, ensemble molecular electronics: motivation and challenges. *Chem Rev* 2017;117(5):4248–86.
- [157] Mishra A, Jagtap S. Moletronics. *Int J Sci Eng Res* 2016;7(2):25–8.
- [158] Newton MD, Sutin N. Electron transfer reactions in condensed phases. *Annu Rev Phys Chem* 1984;35:437–80.
- [159] Dutton PL, Prince RC, Tiede DM. Reaction center of photosynthetic bacteria. *Photochem Photobiol* 1978;28:939–49.
- [160] Patil A, Saha D, Ganguly S. A quantum biomimetic electronic nose sensor. *Sci Rep* 2018;8(1):1–8.
- [161] Dubi Y, Di Ventra M. Colloquium: heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions. *Rev Mod Phys* 2011;83(1):131–55.
- [162] Cui L, Miao R, Wang K, Thompson D, Zotti LA, Cuevas JC, et al. Peltier cooling in molecular junctions. *Nat Nanotechnol* 2018;13(2):122–7.
- [163] Wu Q, Sadeghi H, García-Suárez VM, Ferrer J, Lambert CJ. Thermoelectricity in vertical graphene-C60-graphene architectures. *Sci Rep* 2017;7:1–8.
- [164] Gould P. Moletronics closes in on silicon. *Mater Today* 2005;8(7):56–60.