



单分子电化学晶体管的功能设计

白杰^{1*}, 李晓慧², 洪文晶^{2*}

1. 厦门大学材料学院, 厦门 361005

2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: baijie@xmu.edu.cn; whong@xmu.edu.cn

收稿日期: 2025-05-05; 接受日期: 2025-06-05; 网络版发表日期: 2025-06-10

国家自然科学基金(编号: 22250003)资助项目

摘要 在半导体器件微型化面临物理极限的背景下, 分子电子学为后摩尔时代电子器件发展提供了新方向. 单分子电化学晶体管作为一类新兴单分子器件, 通过电极界面双电层强电场实现分子尺度电子输运特性的高效调控, 在分子逻辑运算方向展现出独特潜力. 相较于传统单分子晶体管, 其独特之处在于双电层电场不仅能调节电子隧穿能垒, 还可诱导单分子沟道发生可逆氧化还原反应, 由此产生多样化的转移特性曲线, 显著拓展了器件的功能设计维度. 本文系统综述了单分子电化学晶体管领域的研究进展, 着重探讨了单分子电化学晶体管的功能设计思路, 以此为研究人员了解单分子电化学晶体管的原理与功能奠定基础.

关键词 单分子晶体管, 电化学门控, 电子隧穿, 电子转移, 亚阈值摆幅

1 引言

在信息技术指数级发展的驱动下, 突破传统半导体物理极限已成为后摩尔时代电子器件微型化的核心挑战. 随着晶体管特征尺寸逼近量子尺度边界, 导电沟道的构筑维度正经历从宏观体系向分子器件转变. 在此背景下, 分子电子学作为新兴交叉学科应运而生, 其研究核心聚焦于单分子体系的量子输运特性与功能调控机制^[1,2]. 自Reed团队^[3]于1997年实现单分子电导测量以来, 经过近30年的技术积累, 该领域已从基础性研究迈向功能导向的分子器件阶段. 基于单分子理论的突破与精密表征手段的发展, 目前研究人员已成功构建出具有整流^[4,5]、开关^[6,7]、忆阻^[8,9]等功能的单分子器件, 为实现电子器件亚纳米级微型化提供了

可能路径.

单分子晶体管作为集成电路的核心元件近年来备受学术界重视. 其中, 单分子电化学晶体管作为该领域的新兴研究方向, 在分子逻辑运算方向展现出独特潜力. 该器件原型由Haiss课题组^[10]于2003年率先报道, 器件采用单个功能分子构筑导电沟道, 通过电极界面双电层的强电场效应作为离子栅, 实现了分子尺度电子传输特性的高效调控. 与宏观有机双电层晶体管及传统单分子场效应晶体管相比, 该器件的显著特征在于双电层电场不仅调控电子隧穿能垒, 还可诱导单分子沟道发生可逆氧化还原反应^[11]. 这种电化学调控机制使其呈现出独特且多样的转移特性曲线, 极大拓展了单分子晶体管器件的设计潜能.

在本综述中, 我们将全面阐述单分子电化学晶体

引用格式: Bai J, Li X, Hong W. Functional design of single-molecule electrochemical transistors. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1521–1529, doi: 10.1360/SSC-2025-0139

管的研究进展. 首先, 我们简要介绍单分子电化学晶体管器件的结构及其工作原理; 接着, 重点探讨单分子电化学晶体管的功能设计思路, 包括单极性、双极性与反双极性特征晶体管的设计理念; 最后, 对单分子电化学晶体管器件未来发展的挑战与机遇进行总结, 并提出相应的展望.

2 单分子电化学晶体管原型器件的结构

单分子电化学晶体管目前并没有明确的定义, 一般认为通过界面双电层实现单分子沟道能级调控的器件可归属于单分子电化学晶体管, 因此该器件必包含电解质溶液. 目前文献中报道的单分子电化学晶体管通常采用耦合电化学门控的扫描隧道显微镜裂结装置^[10,12,13]、机械可控裂结装置^[14]、石墨烯基分子结^[15,16]等方法进行构筑与测试, 这些方法可实现单分子沟道的精确构筑, 并通过电化学门控对单分子沟道的电学性能进行调控. 在此基础上, 我们可以根据器件包含的电极数量将单分子晶体管分为四电极、三电极与两电极器件三种类型^[11]. 其中, 四电极器件与三电极器件分别借鉴电化学研究的三电极与两电极体系, 四电极器件包含两个工作电极(源极与漏极)、对电极与参比电极(图1a); 三电极器件包含两个工作电极(源极与漏极)与对电极(图1b). 因此, 四电极器件与三电极器件的运行机制实际上与电化学中电极电势调节能级的原理一致^[17]. 两种器件结构的区别在于调控效率差异, 三电极器件调控效率仅为四电极器件的20%^[18].

两电极器件由哥伦比亚大学Venkataraman团队^[19-21]提出, 器件仅包含两个工作电极(源极与漏极), 同样在电解液中可对单分子沟道实现能级调控. 该器

件原理基于扫描隧道显微镜裂结装置针尖与基底在电解液中双电层电荷密度存在显著差异(图1c). 这种不对称双电层会导致偏压对单分子沟道的能级呈现出非对称调控效果(针尖费米能级调控效率比基底更高), 使得针尖费米能级与分子轨道能垒发生变化, 从而达到类似电极电势调控分子能级的效果^[22]. 这种通过偏压驱动的两电极器件虽然构型与操作十分简单, 但是也存在一些弊端. 一方面, 器件调控效率较低, 仅为四电极器件的40%左右^[19]; 另一方面, 此类器件构型要求源极与漏极的尺寸存在显著差异, 同时不同针尖形貌和暴露面积也可能影响器件均一性, 因此难以在实际器件中得到应用.

3 单分子电化学晶体管的操作区间与机制

单分子电化学晶体管的操作区间可根据循环伏安曲线分为非法拉第区间与法拉第区间(图2a)^[11]. 在非法拉第区间, 单分子沟道未发生氧化还原反应, 此时电子以隧穿机制通过单分子沟道, 电位主要调节电极费米能级与分子电输轨道的能垒(图2b). 在法拉第区间, 电极费米能级与分子电输轨道匹配发生界面电子转移, 分子发生氧化还原反应. 因此单分子电化学晶体管的运行机制为非法拉第区间的电子隧穿与法拉第区间的电子转移的调控机制.

由于早期单分子电化学晶体管的研究中采用的单分子沟道通常为两端带有较长烷基链的非共轭分子, 这类分子通常具有较大的最高占据轨道与最低未占据轨道能隙(HOMO-LUMO gap), 因此电位可调的能垒相较于HOMO-LUMO能隙的比重较小, 导致在非法拉第区间难以观察到场效应特性而被忽略^[23,24]. 2014年,

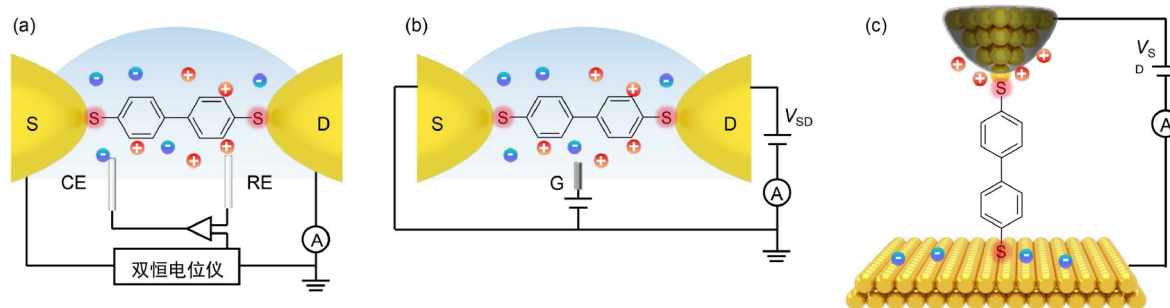


图1 (网络版彩图) 四电极(a)、三电极(b)和两电极(c)构型单分子电化学晶体管示意图^[14]

Figure 1 (Color online) Schematics of single-molecule electrochemical transistors in a four-electrode (a), three-electrode (b), and two electrode (c) configurations [14].

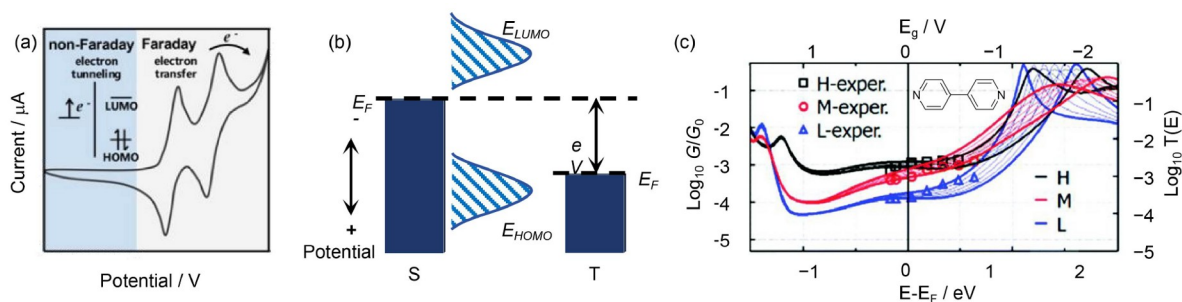


图 2 (网络版彩图) (a) 根据循环伏安曲线将单分子电化学晶体管操作区间分为非法拉第区间与法拉第区间^[12]; (b) 电化学调控能级示意图^[12]; (c) 非法拉第区间器件转移特性曲线变化趋势^[20]

Figure 2 (Color online) (a) Categorization of the single-molecule electrochemical transistor's operating regions into non-Faradaic and Faradaic regions based on cyclic voltammetry curves [12]; (b) schematic of energy-level tuning by electrochemical gating [12]; (c) variation trend of the transfer-characteristic curves of single-molecule transistor in the non-Faradaic region [20].

Venkataraman团队^[18]与洪文晶团队^[25]分别发现降低分子的HOMO-LUMO能隙后可在非法拉第区间观察到明显场效应特性. 同时结合理论计算, 证实了非法拉第区间的转移特性曲线与单分子沟道的电子透射谱相吻合(图2c), 进而为该区间转移特性曲线的定性预测奠定了理论基础. 在此基础上, 量子干涉效应等电子隧穿过程的独特量子效应被陆续引入单分子电化学晶体管中^[13,14], 为非法拉第区间的器件功能设计与性能提升提供了新的思路.

相比于非法拉第区间电子隧穿, 法拉第区间电子转移过程更加复杂, 研究开展的时间也更早. 目前文献中报道的单分子沟道氧化还原电子转移机制主要包含两步电子跳跃与电子隧穿机制两类^[26], 我们将在下一节中对两种传输机制及对应的器件转移特性曲线进行详细介绍.

4 单分子电化学晶体管的功能设计思路

根据单分子晶体管在非法拉第区间与法拉第区间的运行机制, 可以对器件的功能进行理性设计. 例如, 非法拉第区间的转移特性曲线符合单分子沟道的电子透射谱, 可通过分子结构的精准设计实现对电子透射谱的按需调控, 进而定制具有特定功能的转移特性曲线; 而在法拉第区间两步电子跳跃与电子隧穿机制对应的转移特性曲线对应不同的器件转移特性曲线特征, 因此可通过分子设计调控单分子沟道氧化还原反应的电子传输机制, 从而实现器件功能设计. 在本节中, 我们将详细介绍一些常见类型的单分子电化学晶

体管设计思路.

4.1 单极性晶体管

p型晶体管是一种源极和漏极由p型半导体构成的场效应晶体管, 其开启需在栅极和源极间施加合适负栅压(图3a). 对于单分子电化学晶体管而言, p型晶体管功能意味着主导单分子沟道电运输的轨道为HOMO^[11]. 当对单分子沟道施加正电位时(施加电位的对象是工作电极, 即源、漏极, 因此电位与晶体管中的栅压符号是相反的, 此时可认为施加负的栅压), 电极的电子能量降低, 费米能级与HOMO的能垒减小, 电子隧穿概率升高. 这种情况下, 源、漏极之间的隧穿电流将随着电位正移(栅压负移)而逐渐增大, 从而实现p型晶体管功能(图3b).

与p型晶体管相反, n型晶体管是一种源极和漏极由n型半导体构成的场效应晶体管, 其开启需在栅极和源极间施加合适正栅压(图3c). n型单分子电化学晶体管功能意味着主导单分子沟道电运输的轨道为LUMO^[11]. 当对单分子沟道施加负电位时将导致费米能级与LUMO的能垒减小. 因此源、漏极之间的隧穿电流将随着电位负移(栅压正移)而逐渐增大, 从而实现n型晶体管功能(图3d).

单分子功能材料选择的常规方法是对单分子沟道的电子透射谱进行计算, 确定单分子沟道的电运输轨道. 此外, 我们还可以采用界面工程思路快速设计p型或n型的单分子沟道(HOMO或LUMO主导电运输). 例如, 分子与金电极通过Au-S共价键连接构筑的单分子沟道其电运输通常由HOMO主导, 而分子与金电极通

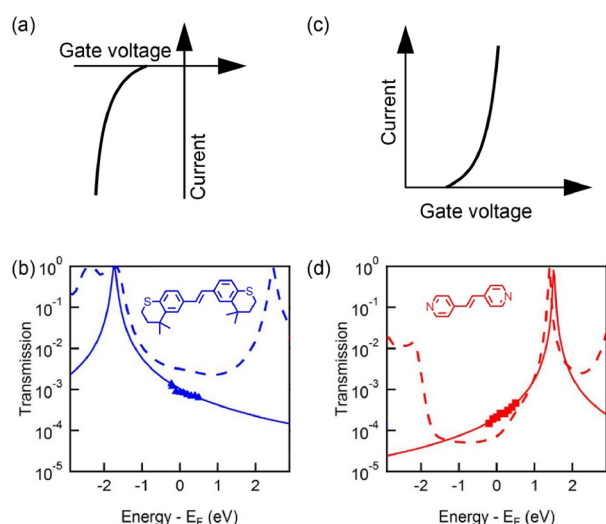


图 3 (网络版彩图) (a) p型晶体管与单分子电化学晶体管的转移特性曲线; (b) p型单分子电化学晶体管转移特性曲线^[13]; (c) n型晶体管转移特性曲线示意图; (d) n型单分子电化学晶体管转移特性曲线^[13]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic of the transfer-characteristic curve of a p-type transistor; (b) transfer-characteristic curve of a p-type single-molecule electrochemical transistor [13]; (c) schematic of the transfer-characteristic curve of an n-type transistor; (d) transfer-characteristic curve of an n-type single-molecule electrochemical transistor [13].

过金-吡啶配位键连接构筑的单分子沟道其电输运通常由LUMO主导. 因此, 我们可以在保持分子骨架不变的情况下, 仅通过设计分子的锚定基团调控分子电极界面耦合^[27], 从而实现器件极性的改变.

4.2 双极性晶体管

一般而言, 单分子沟道更靠近费米能级的轨道即为电输运主导轨道, 如单分子沟道的电输运由HOMO主导则表明HOMO轨道更靠近电极费米能级. 此时, 施加负电位使电极费米能级远离HOMO轨道, 源、漏极间隧穿电流减小. 然而, 当费米能级在电位的驱动下远离HOMO直至越过HOMO-LUMO能隙的中点, 电输运的主导轨道将反转变成为由LUMO主导, 此时隧穿电流将随着电位降低而增大. 在这种情况下, 单分子电化学晶体管的转移特性曲线将呈现出“V形”的双极性特征(图4a), 这种特征在石墨基场效应晶体管中较为常见^[28,29].

目前构筑双极性单分子电化学晶体管的方法有两种. 一种是通过分子结构设计降低分子的HOMO-LUMO能隙, 以便更容易实现电输运轨道的转化. Low

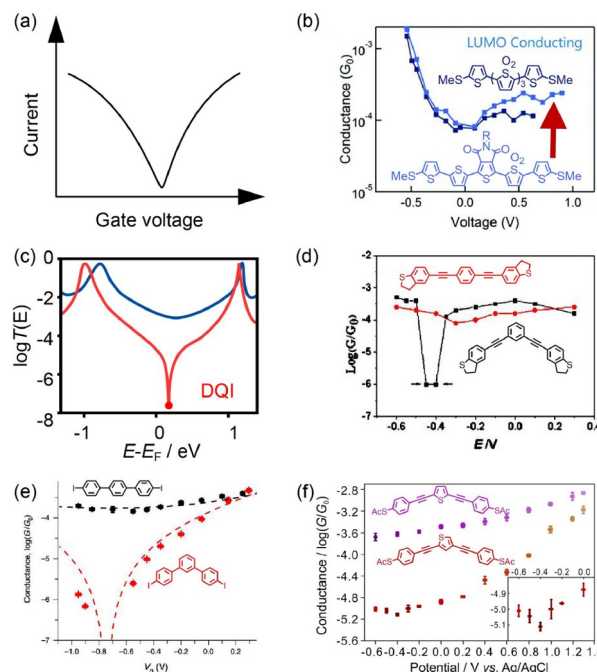


图 4 (网络版彩图) (a) 双极性转移特性曲线示意图; (b) 小HOMO-LUMO能隙的单分子电化学晶体管双极性转移特性曲线^[26]; (c) 具有量子干涉效应的单分子沟道电子透射谱; (d~f) 三种具有相消量子干涉效应的单分子电化学晶体管转移特性曲线^[21,29,30]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic of bipolar transfer characteristics; (b) bipolar transfer characteristics of single-molecule electrochemical transistors with a small HOMO-LUMO gap [26]; (c) electron transmission spectra of single-molecule channels with quantum interference effects; (d~f) transfer characteristics of three single-molecule electrochemical transistors with destructive quantum interference effects [21,29,30].

等^[30]通过在寡聚噻吩分子引入含氧官能团降低分子的HOMO-LUMO能隙, 发现随着HOMO-LUMO能隙的减小, 器件由p型单极性特征逐渐转变为双极性特征, 表明在栅压调控的过程中, 分子电输运轨道发生了转化(图4b). 这种方法本质上是对分子轨道的调控, 原理上对任何分子均适用.

另一种是在单分子沟道中引入相消量子干涉效应(destructive quantum interference, DQI). 相消量子干涉效应是纳米-亚纳米尺度电子相干传输过程中由于波函数存在相位差而导致的一种独特量子效应, 将显著抑制单分子沟道的导电性^[31]. 理论计算表明, 具有相消量子干涉效应的单分子沟道电子透射谱呈现出“V形”反共振特征(图4c)^[32], 因此基于此构筑的单分子电化学晶体管转移特性曲线理论上呈现出双极性特征. 2019年, 亚利桑那州立大学陶农建等^[33]、厦门大学洪

文晶等^[14]与浙江师范大学周小顺等^[34]三个团队独立采用具有相消量子干涉效应的单分子沟道构筑单分子电化学晶体管, 成功观测到器件“V形”的双极性转移特性曲线(图4d~f), 证实了该方案的可行性. 此外, 相消量子干涉效应导致的“V形”反共振透射特征可显著降低器件的漏电流, 并提升器件开关比与开关速率, 因此为高性能的双极性单分子晶体管制备提供了新的思路. 该策略目前已在固态单分子场效应晶体管中得到应用, 在10 K温度下器件的开关比可超过10000^[7].

4.3 反双极性晶体管

反双极性晶体管(anti-ambipolar transistor)是一种特殊的晶体管, 其转移特性曲线呈现出独特的凸形, 即在特定栅压处达到峰值, 与常规双极性晶体管的V形转移特性曲线刚好相反(图5a). 反双极性晶体管对多值逻辑电路的构筑具有重要意义, 目前通常采用构筑p-n异质结作为导电沟道来实现晶体管反双极性功能^[35].

与宏观反双极性晶体管不同, 单一的单分子轨道即可实现反双极性转移特性. 目前, 构筑反双极性单分子电化学晶体管的思路有两种. 一种是基于非法拉第区间的共振隧穿机制, 即电极费米能级与分子电输运轨道发生共振. 在共振隧穿区间, 单分子沟道的电子透射谱呈现出典型的“Λ形”共振特征, 因此将导致器件转移特性曲线呈现出反双极性趋势. Capozzi等^[36]通过分子设计, 在噻吩衍生物分子引入供电子基团降低电极费米能级与分子HOMO的能垒, 进而在电化学栅压的驱动下使费米能级与HOMO共振, 成功观察到了“Λ形”的反双极性转移特性曲线(图5b). 此外, 共振隧穿区间的隧穿电流会出现显著提升, 从而可以显著提升器件的开关比, 目前文献报道的开关比可超过20^[36].

另一种构筑反双极性单分子电化学晶体管的方法是基于单分子沟道的氧化还原反应. 早在21世纪初期, 研究人员发现单分子沟道发生氧化还原反应过程中电导随电位呈现出“钟形”变化趋势, 且电导极大值位于平衡电位附近^[37-40]. 该现象可通过Kuznesov等^[41]提出的两步电子跳跃机制(简称“KU模型”)来解释. 以单分子沟道发生还原反应为例, 首先, 电子从电极转移至分子的LUMO使分子发生还原反应, 随后分子轨道经过振动弛豫后靠近另一侧电极的费米能级, 电子转移至另一侧电极, 分子再被氧化至初始状态(图5c). 对于通过分子与电极通过共价键结合构筑的单分子沟道,

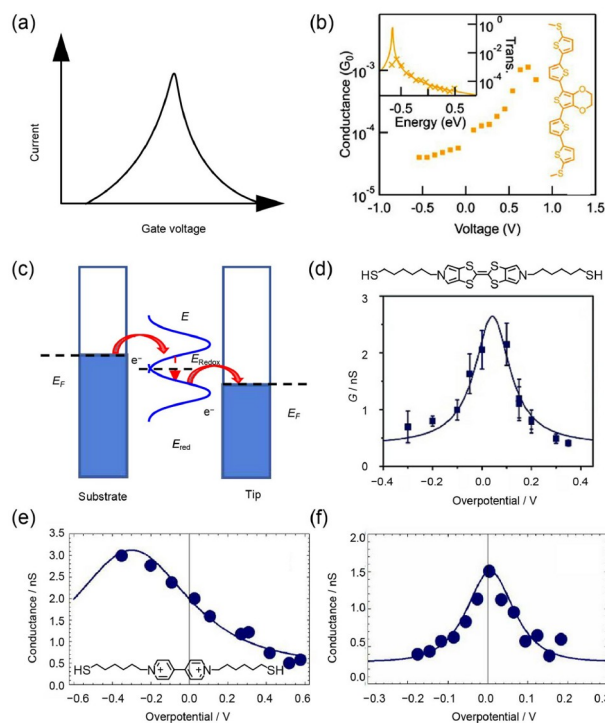


图5 (网络版彩图) (a) 反双极性转移特性曲线示意图; (b) 基于共振隧穿效应的单分子电化学晶体管反双极性转移特性曲线^[32]; (c) 两步电子跳跃传输机制示意图; (d) 基于两步电子跳跃传输机制的单分子电化学晶体管反双极性转移特性曲线; (e) 水溶液单分子电化学晶体管的转移特性曲线^[40]; (f) 离子液体单分子电化学晶体管的转移特性曲线^[40]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic of anti-ambipolar transfer characteristic curves; (b) anti-ambipolar transfer characteristic curves of single-molecule electrochemical transistors based on resonant tunneling effects^[32]; (c) schematic of two-step electron hopping transport mechanisms; (d) anti-ambipolar transfer characteristic curves of single-molecule electrochemical transistors based on two-step electron hopping transport mechanisms; (e) transfer characteristic curves of single-molecule electrochemical transistors in aqueous solutions^[40]; (f) transfer characteristic curves of single-molecule electrochemical transistors in ionic liquids^[40].

其电子转移通常被看作是绝热过程, 该过程的电流可通过式(1)进行简单描述^[42,43]:

$$I = \frac{910V \exp[-9.73(\lambda + eV)]}{\cosh[19.4(\zeta e\eta + (\gamma - 0.5)eV)]} \quad (1)$$

其中, V 为源漏极之间的偏压, λ 为重组能, η 为过电势, ζ 与 γ 分别为电位与偏压作用在氧化还原中心的比重. 峰电位可由式(2)描述:

$$E_p = E^0 + \left(\frac{1}{2} - \gamma\right)V/\zeta \quad (2)$$

对于一个结构对称的单分子沟道, $\gamma = 0.5$, 因此隧

穿电流极大值出现在平衡电位处, 整体转移特性曲线呈现出反双极性特征(图5d).

结合式(1)和(2), 我们可以对器件转移特性曲线特征进行进一步分析. 器件电流极大值主要受重组能 λ 的影响, 重组能越大, 电流极大值越小, 因此导致器件开关比较小; ξ 主要影响“钟形”转移特性曲线的峰宽, 而 γ 主要影响峰电流对应的电位位置. 一般而言, λ 、 ξ 与 γ 的值与电解液紧密相关. Osorio等^[44]系统研究了水溶液电解液与室温离子液体电极液对同一紫精基单分子电化学晶体管转移特性曲线的影响(图5e, f). 结果表明, 紫精单分子沟道在室温离子液体的还原反应具有较大的外重组能, 从而导致器件开关比低于在水溶液中. 但是, 室温离子液体中 $\xi = 1$, 即电位可全部作用于氧化还原中心, 因此转移特性曲线峰宽较小, 可以呈现出完整的“钟形”特征, 因此离子液体中的调控也被称为“硬调控”(hard gating). 相比之下, 水溶液中的 $\xi = 0.2$, 即仅有20%的电位可作用于氧化还原中心, 导致专业特性曲线峰宽较大, 在电位窗口中无法呈现出完整的“钟形”特征.

综上所述, 我们可选用氧化还原反应遵循两步电子跳跃机制的单分子沟道来构筑反双极性单分子电化学晶体管. 然而, 目前仍缺乏具体的构效关联可用于辨别单分子沟道氧化还原反应的电子传输机制. 一般而言, 通过降低氧化还原中心与电极的耦合强度(如氧化还原中心两端引入非共轭烷基)可能会促使电子以跳跃机制传输. 除此之外, 该类型的单分子电化学晶体管的开关比通常较低, 通常低于10.

4.4 超低亚阈值摆幅晶体管

亚阈值摆幅(subthreshold swing, SS)是衡量晶体管在亚阈值区间关断状态向导通状态转换时栅极电压变化效率的关键参数, 其定义为晶体管漏极电流在低于阈值电流的区域内, 每变化10倍所需的栅极电压变化量. 亚阈值摆幅越低, 晶体管在亚阈值区的栅极电压控制效率越高, 低亚阈值摆幅将有助于降低器件能耗、提升期间开关速度等. 理想情况下, 晶体管的亚阈值摆幅在室温下极限约为60 mV/dec^[45]. 然而, 一些新型晶体管结构, 如隧穿场效应晶体管、负电容场效应晶体管等, 可以通过特殊的设计和物理机制, 使亚阈值摆幅低于60 mV/dec极限. 对于单分子电化学晶体管而言, 可利用单分子沟道氧化还原反应的电子隧穿

机制降低亚阈值摆幅.

单分子沟道氧化还原反应的电子隧穿机制最早由洪文晶团队^[46]发现. 2014年, 该团队研究蒽醌单分子沟道氧化还原过程时发现, 蒽醌分子发生还原反应时电导在平衡电位附近发生阶跃增大(图6a), 与遵循“KU模型”的“钟形”转移特性曲线存在明显差异. 进一步研究发现蒽醌还原反应电导变化的终态与其还原态羟基蒽的电导值相吻合. 针对这种阶跃转移特性曲线, 研究人员提出了有别于两步电子跳跃机制的电子隧穿新机制. 在该机制中, 单分子沟道氧化还原反应过程电子以隧穿机制进行传输, 即单分子沟道发生氧化还原反应的过程实际上可看作是氧化态与还原态转化的过程, 因此单分子沟道电导将在氧化态与还原态之间切换, 转移特性曲线呈现出阶跃变化特征. 类似阶跃转移特性曲线相继在二茂铁^[47,48]、多酸^[49]等单分子沟道中得到观测(图6b). 考虑到转移特性曲线独特的阶跃变化, 驱动氧化态与还原态转化的电压将显著降低, 因此器件亚阈值摆幅可突破室温下玻尔兹曼极限导致的60 mV/dec限制.

然而与前述两步电子跳跃机制的研究类似, 目前同样缺乏判断单分子沟道氧化还原反应电子是否隧穿传输机制的方法. 通常, 提高分子的共轭性可促进电子以隧穿机制传输. 例如, 南丹麦大学的Jeppesen团队^[50]在2008年报道了采用两端含有烷基链的四硫富瓦烯单分子沟道构筑的单分子电化学晶体管, 其转移特性曲线为钟形反双极性特征^[42], 而该团队在2017年报道了全共轭结构的四硫富瓦烯单分子沟道, 其发生电化学反应的始终态电导符合分子氧化态与还原态的电导, 表明全共轭结构的单分子沟道电化学反应更倾向有电

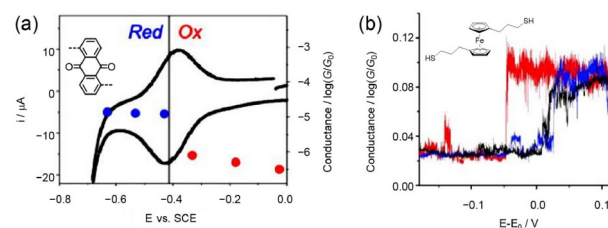


图6 (网络版彩图)氧化还原反应遵循电子隧穿机制的(a) 蒽醌^[42]与(b) 二茂铁^[44]单分子电化学晶体管阶跃转移特性曲线

Figure 6 (Color online) Step-like transfer characteristic curves of single-molecule electrochemical transistors based on (a) anthraquinone^[42] and (b) ferrocene^[44] following the electron tunneling mechanism in redox reactions.

子隧穿机制主导. 相关机制仍有待进一步研究.

5 总结与展望

单分子电化学晶体管作为分子电子学领域的前沿器件, 凭借其独特的电输运调控机制展现出独特优势. 该器件基于电化学门控原理, 通过动态调节电子隧穿势垒与可逆电化学反应实现单分子沟道调控导电特性的高效调控, 为突破传统半导体器件的物理极限提供了新的思路. 近年来, 研究人员在提升开关比、降低亚阈值摆幅等关键性能指标方面取得进展, 如利用量子干涉效应等策略^[51], 实现了器件性能的显著提升, 推动了单分子电化学晶体管的应用进程. 目前文献报道的单分子电化学晶体管开关比最高可达到4800^[52],

已初步达到器件应用的标准.

然而, 单分子电化学晶体管的发展仍面临诸多挑战与机遇. 一方面, 单分子晶体管未来发展面临着单分子晶体器件的共性问题, 包括提高开关比、降低亚阈值摆幅、增强稳定性和器件均一性等; 另一方面, 单分子电化学晶体管特有的电化学调控机制带来了独特的界面科学难题. 固-液界面双电层调控机制虽可实现分子导电态的高效调制, 但电解液的存在也严重制约器件的集成化应用. 因此, 未来需发展微纳封装工艺实现电解液的稳定化封装, 或开发固态电解质材料代替电解液, 以此成为推动单分子电化学晶体管走向实际应用的关键突破口. 我们相信随着单分子技术的不断发展, 单分子电化学晶体管或将成为突破摩尔定律极限、实现分子逻辑运算的关键载体.

致谢 本文收录于“第二十七届中国科协年会学术论文”专题.

参考文献

- Xin N, Guan J, Zhou C, Chen X, Gu C, Li Y, Ratner MA, Nitzan A, Stoddart JF, Guo X. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 211–230
- Yan C, Fang C, Gan J, Wang J, Zhao X, Wang X, Li J, Zhang Y, Liu H, Li X, Bai J, Liu J, Hong W. *ACS Nano*, 2024, 18: 28531–28556
- Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP, Tour JM. *Science*, 1997, 278: 252–254
- Zou Y, Sun W, Xun J, Liang Q, Chen L, Diao T, Shi J, Wu D, Dou C, Hong W, Tian Z, Yang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202415940
- Xu W, Zhang H, Zhou Y, Lu T, Li Y, Zhu Y, Wei C, Zheng J, Li R, Li J, Chen L, Zhang G, Shi J, Liu J, Zhang D, Hong W. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 5879–5886
- Yang C, Cao J, Lin JL, Wu H, Zhang HL, Guo X. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 29703–29711
- Chen Z, Grace IM, Woltering SL, Chen L, Gee A, Baugh J, Briggs GAD, Bogani L, Mol JA, Lambert CJ, Anderson HL, Thomas JO. *Nat Nanotechnol*, 2024, 19: 986–992
- Guo Y, Yang C, Zhou S, Liu Z, Guo X. *Adv Mater*, 2022, 34: 2204827
- Li J, Hou S, Yao YR, Zhang C, Wu Q, Wang HC, Zhang H, Liu X, Tang C, Wei M, Xu W, Wang Y, Zheng J, Pan Z, Kang L, Liu J, Shi J, Yang Y, Lambert CJ, Xie SY, Hong W. *Nat Mater*, 2022, 21: 917–923
- Haiss W, van Zalinge H, Higgins SJ, Bethell D, Höbenreich H, Schiffrin DJ, Nichols RJ. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15294–15295
- Bai J, Li X, Zhu Z, Zheng Y, Hong W. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005883
- Diez-Perez I, Li Z, Hihath J, Li J, Zhang C, Yang X, Zang L, Dai Y, Feng X, Muellen K, Tao N. *Nat Commun*, 2010, 1: 31
- Zheng Y, Duan P, Zhou Y, Li C, Zhou D, Wang Y, Chen L, Zhu Z, Li X, Bai J, Qu K, Gao T, Shi J, Liu J, Zhang Q, Chen Z, Hong W. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210097
- Bai J, Daaoub A, Sangtarash S, Li X, Tang Y, Zou Q, Sadeghi H, Liu S, Huang X, Tan Z, Liu J, Yang Y, Shi J, Mészáros G, Chen W, Lambert C, Hong W. *Nat Mater*, 2019, 18: 364–369
- Xin N, Li X, Jia C, Gong Y, Li M, Wang S, Zhang G, Yang J, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 14026–14031
- Xin N, Kong X, Zhang Y, Jia C, Liu L, Gong Y, Zhang W, Wang S, Zhang G, Zhang H, Guo H, Guo X. *Adv Elect Mater*, 2020, 6: 1901237
- Wu J, Zhang Y, Yang M, Bai J, Hong W. *Curr Opin Electrochem*, 2025, 51: 101688
- Capozzi B, Chen Q, Darancet P, Kotiuga M, Buzzeo M, Neaton JB, Nuckolls C, Venkataraman L. *Nano Lett*, 2014, 14: 1400–1404
- Lovat G, Choi B, Paley DW, Steigerwald ML, Venkataraman L, Roy X. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 1050–1054
- Zang Y, Stone I, Inkpen MS, Ng F, Lambert TH, Nuckolls C, Steigerwald ML, Roy X, Venkataraman L. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16008–

16012

- 21 Gunasekaran S, Reed DA, Paley DW, Bartholomew AK, Venkataraman L, Steigerwald ML, Roy X, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14924–14932
- 22 Capozzi B, Xia J, Adak O, Dell EJ, Liu ZF, Taylor JC, Neaton JB, Campos LM, Venkataraman L. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 522–527
- 23 Haiss W, Albrecht T, van Zalinge H, Higgins SJ, Bethell D, Höbenreich H, Schiffrin DJ, Nichols RJ, Kuznetsov AM, Zhang J, Chi Q, Ulstrup J. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 6703–6712
- 24 Leary E, Higgins SJ, van Zalinge H, Haiss W, Nichols RJ, Nygaard S, Jeppesen JO, Ulstrup J. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12204–12205
- 25 Baghernejad M, Manrique DZ, Li C, Pope T, Zhumaev U, Pobelov I, Moreno-García P, Kaliginedi V, Huang C, Hong W, Lambert C, Wandlowski T. *Chem Commun*, 2014, 50: 15975–15978
- 26 Ward JS, Vezzoli A. *Curr Opin Electrochem*, 2022, 35: 101083
- 27 Su TA, Neupane M, Steigerwald ML, Venkataraman L, Nuckolls C. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16002
- 28 Jia C, Grace IM, Wang P, Almeshal A, Huang Z, Wang Y, Chen P, Wang L, Zhou J, Feng Z, Zhao Z, Huang Y, Lambert CJ, Duan X. *Chem*, 2020, 6: 1172–1182
- 29 Chen F, Qing Q, Xia J, Li J, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9908–9909
- 30 Low JZ, Capozzi B, Cui J, Wei S, Venkataraman L, Campos LM. *Chem Sci*, 2017, 8: 3254–3259
- 31 Guédon CM, Valkenier H, Markussen T, Thygesen KS, Hummelen JC, van der Molen SJ. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 305–309
- 32 Lambert CJ. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 875–888
- 33 Li Y, Buerkle M, Li G, Rostamian A, Wang H, Wang Z, Bowler DR, Miyazaki T, Xiang L, Asai Y, Zhou G, Tao N. *Nat Mater*, 2019, 18: 357–363
- 34 Huang B, Liu X, Yuan Y, Hong ZW, Zheng JF, Pei LQ, Shao Y, Li JF, Zhou XS, Chen JZ, Jin S, Mao BW. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 17685–17690
- 35 Wakayama Y, Hayakawa R. *Adv Funct Mater*, 2019, 30: 1903724
- 36 Capozzi B, Low JZ, Xia J, Liu ZF, Neaton JB, Campos LM, Venkataraman L. *Nano Lett*, 2016, 16: 3949–3954
- 37 Alessandrini A, Salerno M, Frabboni S, Facci P. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 133902
- 38 Chen F, He J, Nuckolls C, Roberts T, Klare JE, Lindsay S. *Nano Lett*, 2005, 5: 503–506
- 39 Chen F, Nuckolls C, Lindsay S. *Chem Phys*, 2006, 324: 236–243
- 40 Visoly-Fisher I, Daie K, Terazono Y, Herrero C, Fungo F, Otero L, Durantini E, Silber JJ, Sereno L, Gust D, Moore TA, Moore AL, Lindsay SM. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 8686–8690
- 41 Zhang J, Kuznetsov AM, Medvedev IG, Chi Q, Albrecht T, Jensen PS, Ulstrup J. *Chem Rev*, 2008, 108: 2737–2791
- 42 Pobelov IV, Li Z, Wandlowski T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16045–16054
- 43 Kay NJ, Higgins SJ, Jeppesen JO, Leary E, Lycoops J, Ulstrup J, Nichols RJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16817–16826
- 44 Osorio HM, Catarelli S, Cea P, Gluyas JBG, Hartl F, Higgins SJ, Leary E, Low PJ, Martín S, Nichols RJ, Tory J, Ulstrup J, Vezzoli A, Milan DC, Zeng Q. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14319–14328
- 45 Ren X, Yang F, Gao X, Cheng S, Zhang X, Dong H, Hu W. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801003
- 46 Baghernejad M, Zhao X, Baruel Ørnsø K, Füg M, Moreno-García P, Rudnev AV, Kaliginedi V, Vesztergom S, Huang C, Hong W, Broekmann P, Wandlowski T, Thygesen KS, Bryce MR. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17922–17925
- 47 Li Y, Haworth NL, Xiang L, Ciampi S, Coote ML, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14699–14706
- 48 Li Y, Wang H, Wang Z, Qiao Y, Ulstrup J, Chen HY, Zhou G, Tao N. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 3407–3412
- 49 Wu C, Qiao X, Robertson CM, Higgins SJ, Cai C, Nichols RJ, Vezzoli A. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 12029–12034
- 50 O'Driscoll LJ, Hamill JM, Grace I, Nielsen BW, Almutib E, Fu Y, Hong W, Lambert CJ, Jeppesen JO. *Chem Sci*, 2017, 8: 6123–6130
- 51 Li X, Zheng Y, Zhou Y, Zhu Z, Wu J, Ge W, Zhang Y, Ye Y, Chen L, Shi J, Liu J, Bai J, Liu Z, Hong W. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21679–21686
- 52 Yan Z, Li X, Li Y, Jia C, Xin N, Li P, Meng L, Zhang M, Chen L, Yang J, Wang R, Guo X. *Sci Adv*, 2022, 8: eabm3541

Functional design of single-molecule electrochemical transistors

Jie Bai^{1*}, Xiaohui Li², Wenjing Hong^{2*}

¹ College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding authors (email: baijie@xmu.edu.cn; whong@xmu.edu.cn)

Abstract: Under the background of semiconductor device miniaturization approaching physical limits, molecular electronics offers a new direction for the development of electronic devices in the post-Moore era. As a novel class of single-molecule devices, single-molecule electrochemical transistors enable efficient regulation of electron transport properties at the molecular scale through strong electric fields generated by interfacial electric double layers, providing unique potential for molecular logic operations. Compared with traditional single-molecule field-effect transistors, their distinctiveness lies in the dual functionality of electric double-layer fields: not only modulating electron tunneling barriers but also inducing reversible redox reactions in single-molecule channels. This mechanism produces diversified transfer characteristic curves, significantly expanding the functional design dimensions of such devices. This article systematically reviews recent advancements in single-molecule electrochemical transistors, with a focused discussion on their functional design strategies, thereby establishing a foundation for researchers to understand the principles and capabilities of these innovative devices.

Keywords: single-molecule transistors, electrochemical gating, electron tunneling, electron transfer, subthreshold swing

doi: [10.1360/SSC-2025-0139](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0139)