

· 研究快报 ·

饱和烷烃衍生物的分子隧道结 制备及其电学性能研究^{*}

刘向芬,袁寿财,李 勋,范小林[†]

(赣南师范学院 江西省有机药物化学重点实验室,江西 赣州 341000)

摘 要:采用毛细管隧道结法,用 $C_{12}H_{25}OH$ 和 $C_{12}H_{25}NH_2$ 作功能分子,采用分子自组装方法,在无氧无水条件下制备“镓-自组装单分子层-镓”分子隧道结,并对其电学性能进行了检测.结果表明:在无氧无水条件下制备的分子隧道结的 $I\sim V$ 曲线同样呈现出明显的非线性关系,其电子迁移较之在大气条件下更容易发生.

关键词:毛细管隧道结;分子自组装;能带宽度;电子传输

中图分类号: O623.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8332(2008)06-0001-04

分子电子学是固体物理、凝聚态物理、量子力学和量子化学等的交叉学科,其概念来源于 Feynman^[1]在美国物理学年会上提出的一个著名幻想,即分子层次上的电子学.分子电子学是构建纳米器件和分子计算机的基础,尤其是基于单分子层的分子器件已经受到相关领域诸多研究者的广泛关注^[2-6].随着纳米技术和分子合成技术的发展^[7],人们已经可以测量通过单个分子或分子簇的电流,使得制备单分子器件成为可能.如何利用分子的电学特性来制备分子器件是分子电子学的重要研究课题.目前,虽然某些有机分子已初步表现出开关^[8]、存储^[9]和整流^[10]等基本特性,但其性能距实用要求还有差距^[11-13].

构筑分子隧道结是研究分子电子学的重要手段,系统研究不同分子构筑的分子隧道结的电子传输特性,有望构建起分子结构与电子传输行为之间的关系.这对从分子层面上设计分子器件无疑将起到重要的理论指导作用.分子隧道结是通过提供可控的电压和可观察的电流来分析电子传输行为的一种二极管结构形式.目前,制备分子隧道结的主要方法有^[14-17]:采用扫描电子显微镜的针尖和基底材料接触法;导电材料微裂纹法;滴汞法;微驱动法等.二硫醇现已广泛用于研究分子隧道结中电子的传输行为,这是因为其具有良好的稳定性、有序性和绝缘性.实验方法和理论分析也证明二硫醇具有较好的模型系统^[18-23].尽管对分子隧道结的电学性能研究才刚刚兴起^[24-26],但已发现影响分子隧道结中电子传输特性的因素有很多^[27],例如:末端官能团、电极材料、有机分子的尺寸、温度、有机分子与金属电极的接触方式、分子内的相互作用及有机分子的结构等.

在前期研究工作中,由于受实验条件限制,大多是在常温、空气中进行操作的,难以避免电极材料的表面氧化问题.为了排除氧和水对分子隧道结中电子传输行为的影响,本实验在真空手套箱中,采用毛细管隧道结方法,以 $C_{12}H_{25}OH$ 和 $C_{12}H_{25}NH_2$ 作功能分子,制备出了“镓-自组装单分子层-镓”型夹层分子隧道结,并对其电子传输行为进行了初步研究.

1 实验

1.1 实验材料

石英毛细管(50 μm 内径),购于北京广通有限公司;金属镓 (>99.999%),购于 Sinopham Chemical Reagent公司; $C_{12}H_{25}OH$ (97%)和 $C_{12}H_{25}NH_2$ (95%)购于 Alfa Aesar公司;实验所选用的有机分子均经过纯化处理,实验所用溶剂均经过精馏处理.

^{*} 收稿日期:2008-11-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5072803)

[†] 通信作者:范小林(1970-),男,江西莲花人,赣南师范学院化学与生命科学学院教授、博士,江西省有机药物化学重点实验室主任,主要从事血吸虫防止技术与分子电子学等方面的研究.

1.2 实验仪器与设备

真空手套箱 (型号 Labstar, 布劳恩惰性气体系统有限公司); 微弱电信号检测器 (北京本原纳米仪器有限责任公司); 锁相放大器 (美国斯坦福研究系统, 型号 SR830); 工业控制计算机 (型号 610, 自动控制软件由北京本原纳米仪器有限责任公司提供)。

1.3 实验方法

1.3.1 毛细管分子隧道结的制备

本实验选用内径为 $50\ \mu\text{m}$ 的石英毛细管, 在真空手套箱中通过毛细管方法^[28]制备分子隧道结. 具体操作步骤如下:

首先, 石英毛细管分别用 1% 盐酸溶液、四氢呋喃 (精馏)、乙酸乙酯 (精馏) 以及二次蒸馏水依次进行洗涤. 然后将其干燥. 其次, 用注射器将熔化的金属镓吸入石英毛细管内, 冷却至室温. 再次, 把填充有固态金属镓的石英毛细管浸泡在浓度为 $0.01\ \text{mol/L}$ 的功能有机分子无水乙醇溶液中, 静置 $144\sim 168\ \text{h}$, 形成自组装分子膜. 用无水乙醇清洗自组装分子膜, 在自组装单分子层上再覆盖一层液态金属镓, 从而制备成“镓-自组装单分子层-镓”的分子隧道结. 最后, 将制备的毛细管隧道结的金属镓电极和铜丝用银胶相连, 待银胶的溶剂在氩气氛围中挥发干后 (通常是 $24\sim 48\ \text{h}$), 就可以将毛细管分子隧道结拿出真空手套箱, 与外电路连接并进行电学性能测试.

实验中选用金属镓作为电极材料, 是因为金属镓的熔点较低 (29.6°C), 而且在电子学和半导体学上已得到应用. 整个“镓-自组装单分子层-镓”分子隧道结的制备是在真空手套箱中进行, 实验过程中真空手套箱里始终充满氩气, 保证操作环境处于无水无氧状态.

1.3.2 分子隧道结电学性能的测试

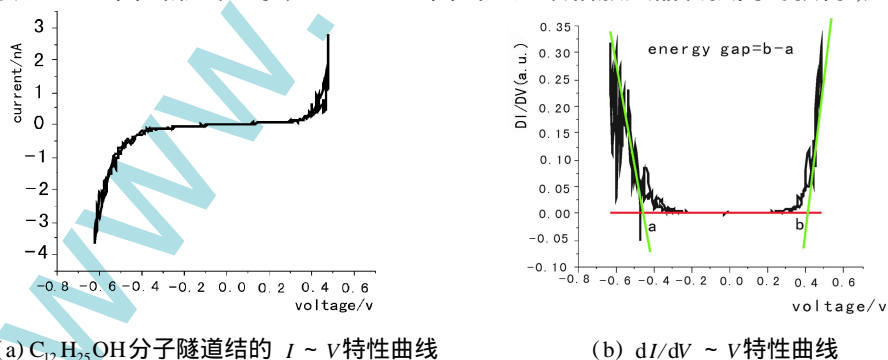
分子隧道结电学性能的测试, 数据采集软件选用 QB 语言编写, 采用微弱电信号检测器、锁相放大器等仪器. 在毛细管隧道结两端施加一个扫描电压 ($-15\ \text{V}\sim 15\ \text{V}$), 测出导通电流的变化情况, 即 $I\sim V$ 曲线.

通过大量的实验总结, 在进行分子隧道结的电学性能测试过程中, 设置的起始扫描电压范围为 $-0.4\ \text{V}\sim 0.4\ \text{V}$, 实验扫描步速为 $0.001\ \text{V}$, 然后逐步增加扫描电压范围, 每次增加 $0.1\ \text{V}$, 即可获得稳定的 $I\sim V$ 曲线, 其 $dI/dV\sim V$ 曲线也同时获得.

2 结果与讨论

2.1 分子隧道结电学性能的测量

实验数据是以 $I\sim V$ 曲线形式记录, $dI/dV\sim V$ 曲线通过锁相放大器转换同时获得, 如图 1 所示.



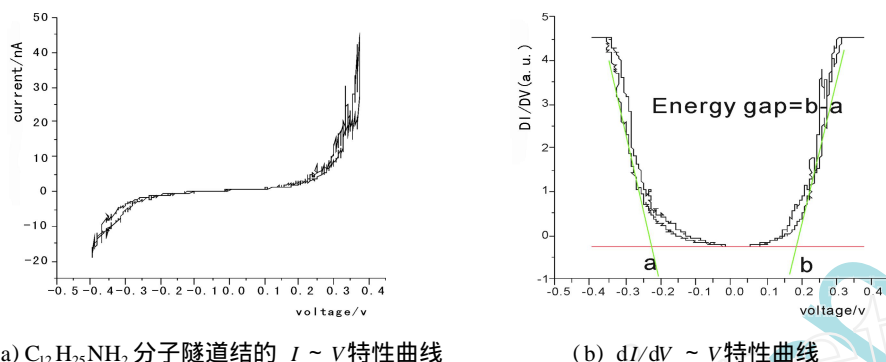
(a) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 分子隧道结的 $I\sim V$ 特性曲线

(b) $dI/dV\sim V$ 特性曲线

图 1 以 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 作功能分子层的毛细管隧道结中的电子传输行为

从图 1(a) 和图 2(a) 中可以看出: 常温下, 在真空手套箱中制备的“镓-自组装有机单分子层-镓”分子隧道结的 $I\sim V$ 特性曲线具有典型的非线性特征. 这种特性与 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ 等有机物分子以锡或钨作电极材料制备的分子隧道结所测得的电学性质相似; 也与有机分子 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ 利用扫描隧道显微镜所测得的结果相似.

同样, 从 $dI/dV\sim V$ 曲线上, 可以测出毛细管分子隧道结的能带宽度值, 测量方法参照文献 [28]. 如图 1(b) 和 2(b) 所示, 测得“镓- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ -镓”为 $0.85\ \text{eV}$, “镓- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ -镓”为 $0.43\ \text{eV}$.

(a) $C_{12}H_{25}NH_2$ 分子隧道结的 $I \sim V$ 特性曲线(b) $dI/dV \sim V$ 特性曲线图 2 以 $C_{12}H_{25}NH_2$ 作功能分子层的毛细管隧道结中的电子传输行为

在相同的条件下,我们对每一种功能有机分子都做了约 100 个样品,每个样品重复测量两次,每组实验的成功率约 20%。每组实验我们都设计了对照实验,对照实验的所有样品在检测时均处于完全导通状态,呈现典型金属导线的电学行为。

2.2 结果与讨论

研究结果表明,在无水无氧条件下,“镓-有机功能分子层-镓”型分子夹层隧道结的 $I \sim V$ 曲线呈现明显的非线性,具有典型的整流特性。根据其 $dI/dV \sim V$ 曲线,可以分别测出相应的能带宽度值:“镓- $C_{12}H_{25}OH$ -镓” = 0.85 eV,“镓- $C_{12}H_{25}NH_2$ -镓” = 0.43 eV。相应地,在大气条件下,所测得的“镓-有机功能分子层-镓”型分子夹层隧道结平均能带宽度值分别为:“镓- $C_{12}H_{25}OH$ -镓” = 2.00 ± 0.20 eV,“镓- $C_{12}H_{25}NH_2$ -镓” = 1.60 ± 0.20 eV。这表明,在空气中制得的毛细管隧道结的平均能带宽度值大于在真空手套箱中所制得的。这可能是由于在空气中,金属镓部分被氧化,在电极表面形成了一层氧化镓薄膜。从而使毛细管隧道结成为“镓-氧化镓-有机功能分子层-氧化镓-镓”型分子夹层隧道结。由于有机分子和氧化镓之间的相互耦合作用,使得电子在分子隧道结的迁移过程中既要通过有机分子层,又要通过氧化层。因此,其电子传输行为既有有机分子层和金属镓的贡献,也有电极表面氧化镓层的贡献,不能客观地反映有机分子层中电子的真实传输行为。

在真空手套箱中制备的毛细管隧道结,排除了氧和水的干扰,所测的 $I \sim V$ 曲线和 $dI/dV \sim V$ 曲线也具有明显的非线性特征,反映了“镓-有机功能分子层-镓”型分子夹层隧道结中的电子传输行为,其贡献主要来自于功能有机分子层和金属镓,能比较客观地反映分子隧道结中电子的真实传输行为。

3 结论

本文在真空手套箱中通过分子自组装方式制备了“镓-有机功能分子层-镓”毛细管分子隧道结,在排除氧的干扰的条件下开展了功能有机分子隧道结中电子传输行为的研究工作。实验中获得 $C_{12}H_{25}OH$ 、 $C_{12}H_{25}NH_2$ 两种功能分子隧道结的非线性 $I \sim V$ 曲线,并根据相应的 $dI/dV \sim V$ 曲线测得了各自的能带宽度值分别为:“镓- $C_{12}H_{25}OH$ -镓” = 0.85 eV,“镓- $C_{12}H_{25}NH_2$ -镓” = 0.43 eV。这表明在无水无氧的条件下,分子隧道结中的电子传输同样具有典型的非线性特征,与大气条件下所测得的结果相比,在无水无氧条件下,其能带宽度值变小,表明电子更容易发生迁移现象。这个结果同时也暗示我们,在大气条件下所测得的 $I \sim V$ 曲线、 $dI/dV \sim V$ 曲线和能带宽度值,通常是电极材料、有机功能分子层和金属氧化物层共同贡献的结果。

参考文献:

- [1] Feynman R. P. There is plenty of room at the bottom [J]. Engineering and Science, 1960, 23: 22.
- [2] Collier, C. P., Wong, E. W., Belohradsky, M., et al. Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates [J]. Science, 1999, 285: 391.
- [3] Chen, J., Reed, M. A., Tour, J. M. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device [J]. Science, 1999, 286: 1550.
- [4] Collier, C. P., Mattersteig, G., Wong, E. W., et al. A [2] Catenane-Based Solid State Electronically Reconfigurable Switch [J]. Science, 2000, 289: 1172.
- [5] Reed, M. A., Chen, J., Rawlett, A. M., et al. Molecular random access memory cell [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 3735.
- [6] Mbindyo, J. K., Malbuk, T. E., Mattzela, J. B., et al. Template Synthesis of Metal Nanowires Containing Monolayer Molecular Junctions

- [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 4020.
- [7] Bumm L. A., Amold J. J., Cygan M. T., et al Are Single Molecular Wires Conducting [J]. *Sciences*, 1996, 271: 1705.
- [8] Geddes N. J. Fabrication and investigation of asymmetric current-voltage characteristics of a metal/Langmuir-Blodgett monolayer/metal structure [J]. *Appl. Phys Lett*, 1990, 56: 1916.
- [9] Joma A. Seetula, John J. Russell, David Gutman Kinetics and thermochemistry of the reactions of alkyl radicals (methyl, ethyl, isopropyl, sec-butyl, tert-butyl) with hydrogen iodide: a reconciliation of the alkyl radical heats of formation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112: 1347.
- [10] Magoga M., Joachim C. Minimal attenuation for tunneling through a molecular wire [J]. *Phys Rev B*, 1998, 57: 1820.
- [11] Yaliraki S. N., Kemp M., Ratner M. A., Conductance of Molecular Wires: Influence of Molecule-Electrode Binding [J], *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 3428.
- [12] Mujica V., Kemp M., Ratner M. A. Electron conduction in molecular wire: A scattering formalism [J]. *J. Chem. Phys.* 1994, 101: 6849.
- [13] Yaliraki S. N., Mujica V., Ratner M. A., et al The injecting energy at molecule/metal interfaces: Implications for conductance of molecular junctions from an ab initio molecular description [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 6997.
- [14] Mbindyo J. K. N., Mallouk T. E., Mattzela J. B., et al Template synthesis of metal nanowires containing monolayer molecular junctions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 4020.
- [15] Haag R., Rampi M. A., Hohnlin R. E., et al Electrical breakdown of aliphatic and aromatic self-assembled monolayers used as nanometer-thick organic dielectrics [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 7895.
- [16] Slowinski K., Fong H. K. Y., Majda M. Mercury-mercury tunneling junctions. I. Electron tunneling across symmetric and asymmetric alkane-thiolate bilayers [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121: 7257.
- [17] Slowinski K., Slowinska K. U., Majda M. Electron tunneling across hexadecanethiolate monolayers on mercury electrodes: reorganization energy, structure, and permeability of the alkane/water interface [J]. *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103: 8544.
- [18] Cui, X. D., Primak, A., Zarate, X., et al Changes in the Electronic Properties of a Molecule When It Is Wired into a Circuit [J]. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106: 8609.
- [19] Segal, D., Nitzan, A., Ratner, M. A., Davis, W. B. Activated Conduction in Microscopic Molecular Junctions [J]. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104: 2790.
- [20] Tomfohr, J. K., Sankey, O. F. Complex band structure, decay lengths, and Fermi level alignment in simple molecular electronic systems [J]. *Phys Rev B.*, 2002, 65: 245105.
- [21] Wold, D. J., Frisbie, C. D. Formation of Metal-Molecule-Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 2970.
- [22] Wold, D. J., Frisbie, C. D. Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 5549.
- [23] York, R. L., Nguyen, P. T., Slowinski, K. Long-Range Electron Transfer through Monolayers and Bilayers of Alkanethiols in Electrochemically Controlled Hg-Hg Tunneling Junctions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 5948.
- [24] Reichert, J., Ochs, R., Beckman, D., et al Driving Current through Single Organic Molecules [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 176804.
- [25] Kushmerick, J. G., Holt, D. B., Pollack, S. K., et al Effect of Bond-Length Alternation in Molecular Wires [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 10654.
- [26] Schull, T. L., Kushmerick, J. G., Patterson, C. H., et al Ligand Effects on Charge Transport in Platinum (II) Acetylides [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125: 3202.
- [27] Anariba F., Steach J. K., McCreery R. L. Strong Effects of Molecular Structure on Electron Transport in Carbon/Molecule/Copper Electronic Junctions [J], *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109: 11163.
- [28] Fan X. L., Wang C., Yang D. L., et al Molecule rectifier fabricated by capillary tunnel junction [J]. *Chem. Phys Lett*, 2002, 361: 465.

Fabrication and Characterization of Molecular Tunnel Junctions with Saturated Alkyl Derivatives

LIU Xiang-fen, YUAN Shou-cai, LI Xun, FAN Xiao-lin

(Key Laboratory of Organo-pharmaceutical Chemistry Jiangxi Province, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

Abstract: To explore the behavior of the molecular tunnel junctions, $C_{12}H_{25}OH$ and $C_{12}H_{25}NH_2$ were used as functional molecules to make "Ga - SAM - Ga" molecular tunnel junctions in the vacuum by the capillary method, and the electrical characterization was explored by the self-designed equipment. The results indicated that the current-voltage curves of these molecular tunnel junctions behaved nonlinear. The dI/dV -voltage curves could obtain by the same time, and the energy gap of these tunnel junctions was determined by the dI/dV -voltage curves.

Key words: Molecular electronics; Capillary tunnel junction; Molecular self-assemble; Energy gap