

自组装硫醇分子膜电输运特性的 导电原子力显微镜研究*

胡海龙¹⁾ 张 琨¹⁾ 王振兴¹⁾ 王晓平^{1)†}

1) 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

2) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2005 年 6 月 6 日收到, 2005 年 9 月 1 日收到修改稿)

在 Au(111) 表面自组制备了不同链长的烷烃硫醇分子膜, 并利用导电原子力显微镜研究了自组装分子膜的输运特性随外加压力的变化. 结果发现分子膜的电流随压力的增加而增大, 其变化特征可以较好地用 Hertz 模型描述. 在相同压力和电压下, 通过分子膜的电流随分子链长的增加呈指数衰减, 其衰减因子先随压力的增加而减小, 后逐渐趋于稳定. 此外, 长链分子自组装膜的电流随压力的变化比短链分子膜更为明显. 分析表明, 自组装硫醇分子膜输运特征的压力依赖性主要源于电荷在分子膜中的链间隧穿过程.

关键词: 分子自组装, 输运特性, 原子力显微镜

PACC: 7360R, 0779, 7280

1. 引 言

分子自组装膜在分子器件领域具有广泛的应用前景, 因此其电荷输运及其他特性已经成为人们关注的热点^[1-16]. 分子自组装膜的电输运特性不但受到诸如单个分子尺度、结构、能级分布等内禀特性的影响^[2, 8, 17], 也依赖于测量体系中电极与分子的接触情况等外部因素^[18, 19]. 此外, 它还受到衬底及分子间相互作用及耦合强弱的影响^[4, 5]. 迄今虽已有较多的针对分子自组装膜输运特性的研究报道, 但对于自组装膜中分子与电极的界面性质、电荷如何在膜中隧穿与传输、电荷的能量如何传递和衰减等问题仍缺乏全面深入的认识.

研究分子自组装膜电学特性的手段主要有以下几种: 机械可控断裂电极法(MCB)^[1]、纳米微孔法(NP)^[2]、汞滴电极法(HMD)^[3-7]、扫描隧道显微镜法(STM)^[8-10, 20]、交叉金属线法^[21, 22]、导电原子力显微镜法(CAFM)^[17-19, 23, 24]等. 相比 MCB 和 NP 方法, CAFM 法不需要复杂的微加工工艺, 具有操作简单的优点, 同时它又可以克服 HMD 和交叉金属线方法

中电极接触面积大, 不易控制的缺陷. 此外, CAFM 方法还可以通过改变施加到探针上的外力大小, 调整探针电极与自组装分子膜的接触面积及分子相对衬底的倾斜角度, 实现对分子链间电输运耦合强弱的调控, 从而为研究分子膜电输运特性的压力依赖性及分子膜中电荷的隧穿机理提供了可能.

由于烷烃硫醇分子结构简单, 易于在金属表面形成有序的单层膜, 所以是一种非常重要也是研究最多的分子自组装膜体系^[4, 7, 10, 22, 23]. 电荷在自组装硫醇分子膜中的传输存在链间隧穿和链内隧穿两种方式^[5], 如图 1(a) 所示. 若电荷从一个电极隧穿分子膜进入另一电极的过程完全是通过单根分子链实现的, 则称为链内隧穿. 若该隧穿过程还借助于相邻分子链来完成则称为链间隧穿. 本文以自组装烷烃硫醇分子膜为研究对象, 利用 CAFM 系统地研究了不同链长硫醇自组装膜的电输运特性. 结果发现自组装硫醇膜的电流随压力的增加而增大, 硫醇分子链越长, 其电流随压力增加得越快. 进一步研究发现在相同压力下, 硫醇分子膜的电流随分子链长的增加呈指数减小, 且衰减因子随压力的增加而减小, 表明压力增大使电荷经历的链间隧穿概率增强.

* 国家自然科学基金(批准号: 10274076, 90406009), 中国科学院知识创新工程重大项目子课题(批准号: KJCX1-SW-07)资助的课题.

† E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

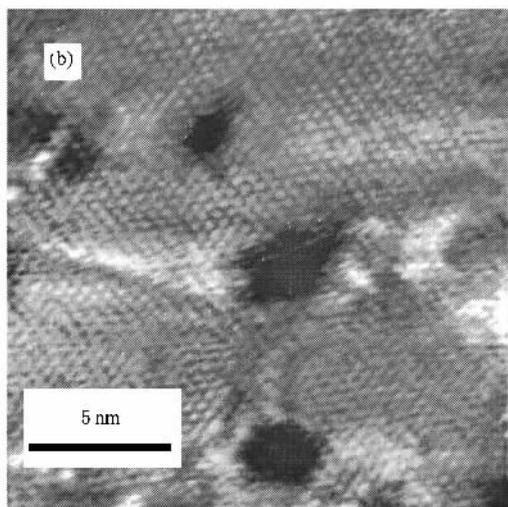
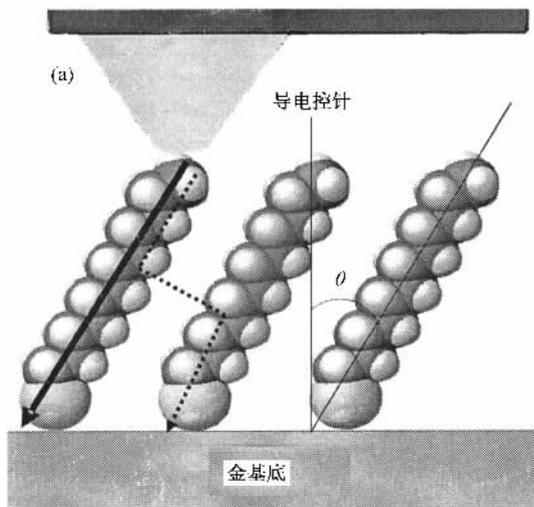


图 1 (a) CAFM 测量硫醇自组装膜的示意图,图中实线和虚线分别表示电荷的链内隧穿和链间隧穿过程。(b) 硫醇自组装膜的 STM 高分辨形貌像

2. 实 验

自组装硫醇分子膜的制备过程主要包括:采用真空电阻热蒸发方法在新解理的云母衬底上制备厚度约为 160nm 的金膜.金源为纯度 99.999% 的高纯金粉,衬底温度约为 350℃,本底真空为 5×10^{-5} Pa,蒸发速率为 0.04nm/s.金膜制备好后,用氢焰对表面快速退火几分钟,除去表面的吸附物,然后迅速放入事先配置好的浓度为 1mM 的硫醇溶液(乙醇为溶剂)中,在室温下密封避光组装 18h.取出后立刻用大量乙醇冲洗,再用氮气吹干.实验中所用的硫醇分子购于美国 Aldrich 公司(纯度为 97%),乙醇溶剂购于西班牙 Scharlau 公司(色谱纯,纯度为 99.9%).利用上述方法制备的金膜和自组装分子膜的形貌用 STM 观察,发现金膜表面可形成大小为 200nm 的原子级平台,自组装膜表面则呈现特有的空洞,STM 高分辨形貌像可见排列有序分子结构(图 1(b)).

对自组装分子膜进行电学特性测量的 CAFM 装置是日本 Seiko 公司 SPA300HV 型扫描探针显微镜,测量环境为真空.对不同链长的分子自组装膜电流-电压($I-V$)特性的测量过程为在某一压力下于样品表面不同区域采集 10 条 $I-V$ 曲线,再对十条曲线做平均,得到该压力下的 $I-V$ 特性.测量所用的导电探针针尖的标称曲率半径为 50nm,悬臂的弹性常数为 2N/m.所有的自组装膜的电学测量都采用同一个导电针尖,每次测量前后都用热解石墨作为标样测试

其导电性能,以确保对自组装膜的电学测量不因探针导电性能的变化而产生系统误差.

3. 结果与讨论

3.1. 硫醇自组装分子膜的电流-电压特性

图 2 是利用 CAFM 测量得到的不同链长硫醇分子自组装膜的典型 $I-V$ 特性曲线,其中 CAFM 外加压力为 4nN.本文用硫醇分子中碳原子数目的多少来表示不同链长的硫醇分子,例如 C9, C11 等.由图可见,分子膜的电流随着电压的增加而增大,且对于同样链长的分子膜,其正反向的 $I-V$ 特性基本对称^[24].这一结果说明硫醇分子链结构上的不对称性(一端为巯基、另一端为甲基)对其 $I-V$ 特性的影响在本实验的测量范围内并不明显;同时也说明本实验中作为电极的 CAFM 探针未受到污染(否则常会出现电流杂峰或负微分电阻效应).从图 2 还可发现在 1V 的电压范围内,测量得到的电流数值在几十皮安到数纳安的范围内变化.在相同外界压力下,当电压一定时,分子膜的电流随着分子链长的增加明显下降.如果假设分子链相对衬底的倾角 θ 不随分子链长发生变化,则可以认为分子膜的厚度正比于分子链长.因此,电荷通过自组装分子膜的传输可简化看成是载流子对一维势垒的隧穿(势垒宽度正比于分子的链长),则其电流随硫醇分子链长 L (以碳分子数为单位)的变化可表示为^[19, 24]

$$I = I_0 \exp(-\beta L), \quad (1)$$

其中 I_0 为链长为 0 时的隧穿电流, β 为单位链长硫醇薄膜的电流衰减率.

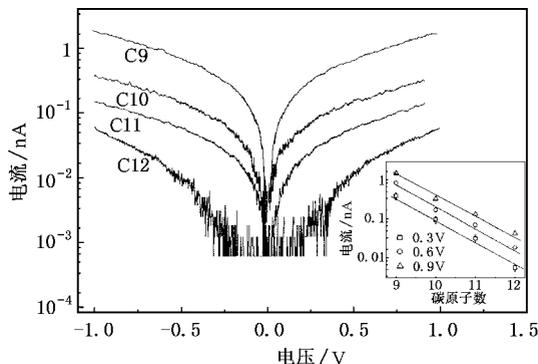


图 2 不同链长醇膜分子自组装硫电流-电压特性(插图为电压为 0.3V, 0.6V 和 0.9V 时, 不同链长硫醇膜的电流与链长的关系)

图 2 插图为外加压力为 4nN 时, 不同电压下电流随链长的变化. 从中可见硫醇分子膜对电流的运输能力随着硫醇分子链长的增加而减小, 其变化满足方程 (1) 的描述. 进一步拟合得到 0.3, 0.6, 0.9V 电压下相应的 β 值分别为 1.27, 1.26 和 1.27, 这些数值与 Smalley 等通过电化学方法测得的 1.24^[25] 和 Wold 等利用 CAFM 得到的 1.2 比较接近^[24]. 以上结果表明, 电荷隧穿模型原则上可以描述硫醇分子自组装膜的运输特征, 在实验的测量精度范围内, 电流衰减因子 β 对电压的依赖性并不明显.

3.2. 硫醇自组装分子膜的电流-压力特性

CAFM 可以方便地研究自组装硫醇分子膜运输特性的压力依赖性. 图 3 是外加电压为 1V 时, 不同链长硫醇分子自组装膜的电流随外加压力变化的关系. 由图 3 可见, 分子膜的电流随着外力的增加而显著增大. 其原因是: 一方面, 随着外加压力的增加, 导电探针与硫醇分子膜的接触面积逐渐增加, 导致电流增加; 另一方面, 增加的压力将使分子膜压缩, 从而减小分子膜的有效厚度, 使电荷隧穿的等效势垒厚度减薄, 导致电流增加. 事实上, 在真空条件下, CAFM 探针与分子膜间的黏附力很小, 因此探针与分子膜的接触特征随压力的变化可以近似地用 Hertz 模型描述^[26]. 基于 Hertz 模型, Cui 等推导出电流随压力的变化可表示为^[19]

$$I = BF^{2/3} \exp(CF^{2/3}), \quad (2)$$

其中 F 为外加压力, B 和 C 是常数. 图 3 中的实线是

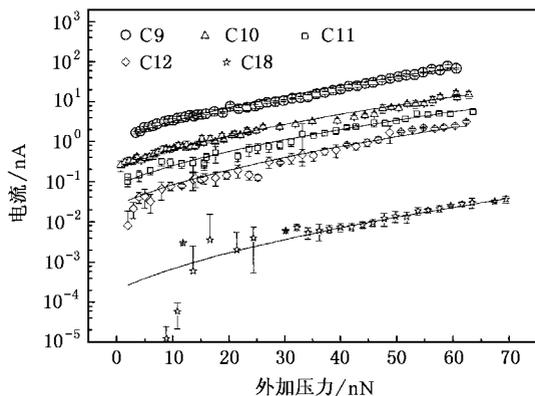


图 3 电压为 1V 时, 不同链长硫醇分子自组装膜的电流随外加压力的变化(实线为根据 (2) 式的拟合结果)

根据 (2) 式的拟合, 结果显示 (2) 式可以较好地描述电流随压力的变化特征.

虽然 Hertz 模型较成功地描述了分子膜的电流随压力的变化, 但还存在一些不足. 主要表现在 (2) 式中的常数 B 和 C 依赖于 CAFM 探针的曲率半径、探针悬臂材料和分子膜的力学参量(如杨氏模量和泊松比等), 而准确获得这些参量并不容易, 因此限制了对分子膜的运输特性做进一步的深入分析. 更为重要的是 Hertz 模型还涉及到外加压力下分子膜厚度的压缩形变, 而该模型对这种形变产生原因的忽略将直接导致分子膜电荷运输微观机理的缺失. 事实上, 电荷在硫醇分子膜中的传输可能存在链间隧穿和链内隧穿两种途径(图 1(a)). 考虑到硫醇分子主链是由非常刚性的 σ 键构成, 分子沿着该主链方向很难被压缩, 因此 Hertz 模型中分子膜的形变很大可能是通过由分子链和衬底间的倾角调整来实现的^[27]. 随着压力的增加, 倾角 θ 逐渐增大(图 1(a)), 链间的距离也随 $\cos\theta$ 相应缩短, 从而使电荷在链间的隧穿概率增大, 导致电流增加.

基于上述分析, 可以得出结论, 电流随压力的增加既有探针与硫醇分子膜接触面积增大的贡献, 也有电荷链间隧穿概率增大的贡献. 但要严格区分出这两种原因对电流增大贡献的比例, 还需要准确知道分子膜和探针材料的力学参量. 但从微观机理上看, 电荷的链内隧穿不依赖于压力, 而链间隧穿将随压力的增加而增大, 因此可以预期单位链长分子自组装膜的电流衰减因子 β 也将随压力产生变化.

3.3 衰减因子 β 与电荷的链间隧穿

图 4 显示了不同压力下硫醇分子膜的电流(电

压为 1V 时)与分子链长的变化关系.由图可见,电流随链长的变化基本满足(1)式描述的指数衰减,且小压力情况下,电流随链长衰减快,而大压力下衰减慢.电流衰减因子 β 随压力的变化如图 4 插图所示,从中可见, β 开始随压力的增大明显减小,在外加压力超过一定值时, β 基本保持稳定,不再出现显著变化.例如,当压力为 4nN 时 β 约为 1.3,而当压力增大到 50nN 时, β 则变化到 0.9 左右.这种 β 随压力的减小说明电荷在分子膜中的传输应该包含有链间隧穿过程.这是因为分子链沿主链方向基本不被压缩,所以如果电荷在分子膜内的传输全部是链内隧穿机理,将不会观察到 β 随压力的变化.相反,如果电荷传输包含链间隧穿,则随压力的增加,分子链将可能向衬底倾斜,引起相邻分子链间距缩短,使电荷的链间隧穿概率增加,导致有效的 β 值减小.

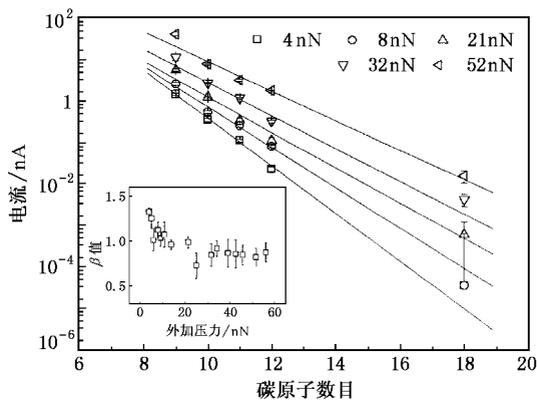


图 4 不同压力下,硫醇自组装膜电流随分子链长的变化(插图
为电流衰减因子随压力的变化)

随着压力增加引起的分子链间距减小,分子链间的相互作用将逐渐增强.可以预期,当外加压力增大到某一数值时,分子链间的排斥作用将抵消外力对分子链的倾斜作用,分子链相对衬底的倾角不再

发生明显变化,因而电荷的链间隧穿概率不再增大,表现为 β 值不再随压力变化,这正是图 4 插图中压力大于 30nN 后的情况.

从图 4 还可看出,当压力变化时,分子链较长的自组装硫醇膜的电流变化比分子链较短的分子膜更为明显.例如,当压力从 4nN 增加到 50nN 时, C10 自组装硫醇分子膜的电流变化了约 20 倍,而 C12 分子膜的电流则增加了约 65 倍.如果电荷传输完全通过链内隧穿,则不同链长分子膜在相同的压力变化下与探针电极的接触面积增加比例相同,其电流也应该呈现相同幅度的变化.另一方面,在相同的外力作用下,虽然不同链长的分子膜有相同的分子链间距,但在分子链较长的分子膜中,电荷实现链间隧穿的通道较多^[5],导致总隧穿概率增大,表现为总电流增加的更快.因此,在相同的压力变化下,分子链越长的硫醇膜电流增加越快的原因主要应归结为电荷的链间隧穿过程.

4. 结 论

利用 CAFM 研究了不同链长的硫醇分子自组装膜的电荷输运特性.结果发现分子膜的电流-电压特性表现出对称的特征.分子膜的电流随外加压力的增加而增大,其变化可以较好地用 Hertz 模型描述.此外,在相同的压力和电压下,分子膜的电流随分子链长的增加呈指数衰减,但电流衰减因子表现出先随压力增加而减小,后逐渐趋于稳定的特征.同时,分子链较长分子膜的电流随压力的变化比分子链较短的分子膜更为明显.这些分子膜输运特性的压力效应可归结为电荷在分子膜中的传输存在链间隧穿和链内隧穿两种过程.随着压力的增加或分子链长的增加,电荷在自组装膜分子链间的隧穿过程将变得更为明显和重要.

- [1] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [2] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [3] Holmlin R E, Haag R, Chabinye M L, Ismagilov R F, Cohen A E, Terfort A, Rampi M A 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5075
- [4] Slowinski K, Chamberlain R V, Bilewicz R, Majda M 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 4709
- [5] Slowinski K, Chamberlain R V, Miller C J, Majda M 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 11910

- [6] Haag R, Rampi M A, Holmlin R E, Whitesides G M 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 7895
- [7] Rampi M A, Schueller O J A, Whitesides G M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1781
- [8] Bumm L A, Arnold J J, Dunbar T D, Allara D, Weiss P S 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8122
- [9] Bumm L A, Arnold J J, Tour J M, Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
- [10] Datta S, Tian W, Hong S H, Reifenberger R, Henderson J I, Kubiak C P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2530

- [11] Li Y D , Li H H , Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2349 (in Chinese) [李英德、李海红、王传奎 2002 物理学报 **51** 2349]
- [12] Wang W , Huang L , Zhuang Y , Li C M , Zhang H Q , Gu N , Shen H Y , Chen T S , Hao L P , Peng L , Zhao L X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 63 (in Chinese) [王 伟、黄 岚、张 宇、李昌敏、张海黔、顾 宁、沈浩瀛、陈堂生、郝丽萍、彭 力、赵丽新 2002 物理学报 **51** 63]
- [13] Xia A G , Yang B , Jin J S , Zhang Y W , Tang F , Ye G X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 302 (in Chinese) [夏阿根、杨 波、金进生、张亦文、汤 凡、叶高翔 2005 物理学报 **54** 302]
- [14] Li H H , Li Y D , Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 (in Chinese) [李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
- [15] Qian L M , Luo J B , Wen S Z , Xiao X D 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2249 (in Chinese) [钱林茂、雒建斌、温诗铸、萧旭东 2000 物理学报 **49** 2249]
- [16] Chen Y J , Zhao R G , Yang W S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 284 (in Chinese) [陈永军、赵汝光、杨威生 2005 物理学报 **54** 284]
- [17] Wold D J , Haag R , Rampi M A , Frisbie C D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2813
- [18] Cui X D , Primak A , Zarate X , Tomfohr J , Sankey O F , Moore A L , Moore T A , Gust D , Nagahara L A , Lindsay S M 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8609
- [19] Cui X D , Zarate X , Tomfohr J , Sankey O F , Primak A , Moore A L , Moore T A , Gust D , Harris G , Lindsay S M 2002 *Nanotechnology* **13** 5
- [20] Tao N J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4066
- [21] Kushmerick J G , Naciri J , Yang J C , Shashidhar R 2003 *Nano Lett.* **3** 897
- [22] Kushmerick J G , Holt D B , Pollack S K , Ratner M A , Yang J C , Schull T L , Naciri J , Moore M H , Shashidhar R 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10654
- [23] Wold D J , Frisbie C D 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 2970
- [24] Wold D J , Frisbie C D 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5549
- [25] Smalley J F , Feldberg S W , Chidsey C E D , Linford M R , Newton M D , Liu Y 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 13141
- [26] Johnson K L 1985 *Contact Mechanics* (Cambridge : Cambridge University Press) p84
- [27] Salmeron M , Neubauer G , Folch A , Tomitori M , Ogletree D F , Sautet P 1993 *Langmuir* **9** 3600

Study of the transport properties of self-assembled alkanethiol monolayer by conduction atomic force microscopy^{*}

Hu Hai-Long¹⁾ Zhang Kun¹⁾ Wang Zhen-Xing¹⁾ Wang Xiao-Ping^{1)†}

1) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

2) (Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 6 June 2005 ; revised manuscript received 1 September 2005)

Abstract

Self-assembled alkanethiol monolayers (SAMs) were prepared on the Au(111) substrate. The behavior of the transport properties of SAMs under external load was investigated by the conduction atomic force microscopy. The current of SAM was found to increase with the external load , and this property can be well characterized by the Hertz model. It was also found that the conductance of SAM decreases exponentially with the chain length of the alkanethiol molecules. The corresponding current decay constant β is demonstrated to decrease with the external load at first , and then becomes independent of the external load. Furthermore , the current of SAM with long chain molecules increases more apparently than that with short ones. These features all originate from the tunneling effect via nearby molecular chains for the charges.

Keywords : self-assembled alkanethiol monolayer , transport properties , atomic force microscopy

PACC : 7360R 0779 , 7280

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274076 90406009) and the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX1-SW-07).

[†] E-mail : xpwang@ustc.edu.cn