

# 硫醇自组装分子膜末端基团 对其电荷输运特性的影响<sup>\*</sup>

胡海龙<sup>1)</sup> 张 琨<sup>1)</sup> 王振兴<sup>1)</sup> 孔 涛<sup>1)</sup> 胡 颖<sup>2)</sup> 王晓平<sup>1)†</sup>

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)

(2006 年 5 月 26 日收到, 2006 年 7 月 24 日收到修改稿)

在金(111)表面组装了具有不同末端基团的硫醇单层分子膜, 并利用导电原子力显微镜研究了分子膜的电输运性质, 发现不同末端基团的分子自组装膜的导电能力有明显差别. 结合 X 射线光电子能谱, 研究了末端基团中碳原子的结合能与相应硫醇分子电导的关系. 结果表明不同末端基团分子膜导电能力的差别可归结为末端基团碳原子电子结合能的差异. 结合能越高, 末端基团电子的局域化程度越强, 导致电子有效注入分子主链的势垒越高, 从而减弱了分子膜对电子的输运能力. 此外, 实验还发现不同末端基团的硫醇单层分子膜有不同的表面电势, 导致分子膜电流电压特性曲线的零点产生偏离.

关键词: 分子自组装膜, 输运特性, 末端基团, 导电原子力显微镜

PACC: 7360R, 0779, 7280

## 1. 引 言

硫醇类分子能在金属表面形成一层稳定且致密有序的自组装单层膜. 这种膜的制备方法简单可控, 因此被广泛应用于电化学以及分子器件等领域的研究中<sup>[1-4]</sup>. 近来, 硫醇分子自组装膜的电输运特性也受到很多研究工作者的关注, 并开展了很多相关的研究. 许多研究已经表明: 电子以隧穿的方式通过硫醇分子膜<sup>[5-9]</sup>, 且电荷在硫醇分子膜内存在两种输运机理: 链内隧穿与链间隧穿<sup>[10-13]</sup>. 在分子与外界接触相同的条件下, 分子膜的导电能力受到组装分子构型与分子尺度等因素的影响, 其中分子的化学构成决定了分子隧穿势垒的高度和隧穿衰减因子  $\beta$  的大小<sup>[14]</sup>, 分子链的长度则决定隧穿势垒的宽度<sup>[10, 12, 13, 15]</sup>. 此外, 分子的电荷输运性能还受到分子与外界电极接触的影响<sup>[16, 17]</sup>, 显然不同性质的分子末端基团也将改变分子膜的导电能力. 例如, Pflaum 等人利用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了末端基团分别为  $-\text{CF}_3$  和  $-\text{CH}_3$  的烷烃硫醇分子, 发现前者在低偏压 (电压小于 2V) 下其电导值基本不随偏压变

化, 高偏压下电导则随电压迅速上升, 而后者却没有这种特性<sup>[18]</sup>. 但是, 由于 STM 针尖无法同分子膜表面的末端基团形成良好的接触, 所以上述结果忽略了针尖与分子末端基团之间真空结的影响. 因此, 需要用更好的方法研究末端基团对分子输运特性的影响.

本文采用导电原子力显微镜 (CAFM) 实现导电探针与分子膜表面的直接接触, 从而更为可靠地研究不同末端基团对分子自组装膜电输运特性的调控作用. 我们利用 CAFM 对三种具有不同末端基团 ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) 的硫醇分子自组装单层膜进行了电输运的测量, 发现不同末端基团自组装膜的电输运能力相差很大. 在相同电压和链长的条件下, 具有  $-\text{CH}_3$  末端的分子膜的电导最大, 而以  $-\text{COOH}$  为末端的分子膜的电导最小. 此外, 虽然末端基团对分子链间的隧穿过程影响不大, 但却影响电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线的对称性. 借助 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析发现: 末端基团碳原子的结合能越高, 其对应的电子局域化程度越高, 使得电子通过分子末端进入分子链的势垒增大, 从而减弱了分子膜的导电能力.

<sup>\*</sup> 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.

<sup>†</sup> E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

## 2. 实 验

利用高真空热电阻蒸发的方法将金缓慢地沉积到新鲜解理的云母表面. 金源标称纯度为 99.999%, 沉积厚度约为 180 nm, 沉积速率约为 0.02 nm/s. 沉积时云母衬底的温度约为 380°C, 本底真空约为  $3 \times 10^{-5}$  Pa. 蒸发完毕之后, 在 380°C 下真空退火约 2 h, 然后在氮气气氛下将金膜急速冷却. 金膜从真空室取出后, 再用氢焰快速扫描表面对其退火几分钟, 然后迅速放入已配制好的相应硫醇分子的乙醇溶液中(浓度为 1 mmol/L), 在 70°C 的恒温环境下组装 18 h. 组装完毕后, 用大量乙醇溶剂冲洗样品表面, 再用氮气吹干.

实验中所用的十一碳烷烃硫醇分子(纯度 97%)、十一碳羟基硫醇分子(纯度 97%)和十一碳羧酸硫醇分子(纯度 95%)均购于美国 Aldrich 公司. 所用乙醇溶剂购于西班牙 Scharlau 公司(色谱纯, 纯度 99.9%).

自组装分子膜的形貌表征以及电性测量是利用日本精工 SPA300HV 扫描探针显微镜在高真空环境中进行. 利用 STM 观察了实验制备的三种硫醇分子自组装膜的形貌特征, 发现在较大的观察尺度( $\sim 100$  nm)下具有自组装单层膜所特有的孔洞结构及相同的平整度, 在小的观察尺度下( $\sim 5$  nm)可见高分辨像分子组装结构, 同文献 [19] 的结果一致. 据此, 我们判断三种硫醇分子都形成了致密的自组装单层膜, 具有基本相同的组装密度, 可以避免因为膜形貌的不同对测量电荷输运结果产生的影响. 然后在 CAFM 模式下, 对三种硫醇自组装单层膜进行电性测量. 具体测量过程如下: 在同一个探针压力下对自组装单层膜表面不同区域采集 10 条  $I-V$  曲线, 再对其做平均, 然后改变针尖对分子自组装单层膜的电压, 再做同样测量. 整个实验过程均采用同一根镀金导电针尖, 针尖的标称曲率半径为 50 nm, 悬臂的弹性常数为 2 N/m. 每次测量前后都用石墨作为标样测量探针的导电性能, 以确保整个实验所采集的数据真实可靠. 对自组装分子膜进行 XPS 检测的是 VG/ESCALab 250 型光电子能谱仪.

## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 不同末端基团硫醇分子自组装膜的 $I-V$ 特性

图 1 为实验采用的三种不同末端基团的硫醇分

子示意图. 十一碳烷烃硫醇  $\text{SHC}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_3$  (C11S), 十一碳羟基硫醇  $\text{SHC}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_2\text{OH}$  (C11SOH), 十一碳羧酸硫醇  $\text{SHC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOH}$  (C10SCOOH).

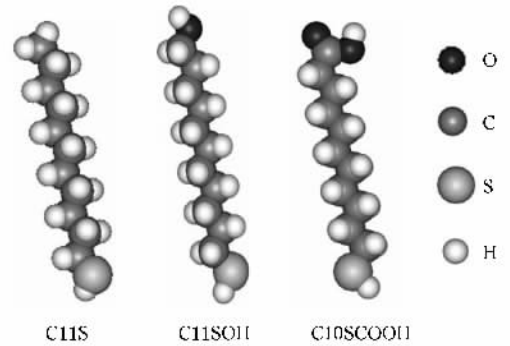


图 1 C11S, C11SOH, C10SCOOH 分子的结构模型图(三种分子的主链有着相同的结构与长度, 不同的末端基团为— $\text{CH}_3$ , — $\text{CH}_2\text{OH}$ , — $\text{COOH}$ )

三种分子均为链状硫醇分子, 其碳链骨架含有相同的碳原子数, 但末端是三种不同的基团——甲基(— $\text{CH}_3$ )、醇基(— $\text{CH}_2\text{OH}$ )和羧基(— $\text{COOH}$ ).

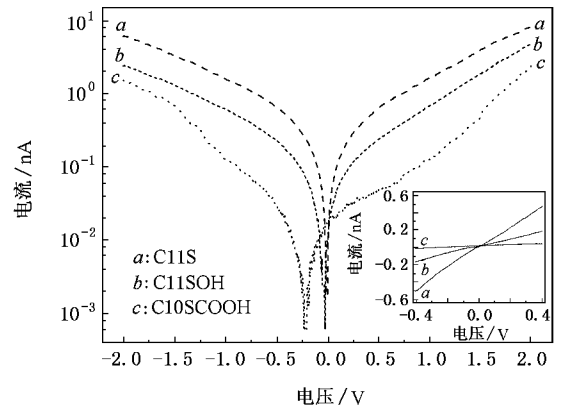


图 2 4 nN 压力下 C11S, C11SOH, C10SCOOH 分子自组装膜的  $I-V$  曲线(所示电流值为实验得到的电流值的绝对值. 插图为三种分子膜在  $-0.4$  V— $0.4$  V 范围内的  $I-V$  曲线)

图 2 为 CAFM 在 4 nN 针尖压力下测得的三种硫醇分子自组装膜的  $I-V$  曲线, 其中横坐标为加在单层膜上的电压. 从图中可见: C11S 自组装硫醇分子膜在正反偏压下所得的  $I-V$  曲线基本对称, 且当电压为零时, 硫醇膜的电流基本为零. 而对 C11SOH 硫醇膜, 其正反偏压下得到的  $I-V$  曲线不对称, 电流为零时对应的偏压约为  $-50$  mV. 对于 C10SCOOH 硫醇膜, 其正反偏压下所得到的  $I-V$  曲线也不对称, 其电流为零时对应的偏压约为  $-200$  mV. 故不同分子

膜系统对应的电流为零时偏压的偏移量大小顺序为  $C10SCOOH > C11SOH > C11S$ . 造成上述结果的原因主要是分子自组装膜表面电势的不同. 这种分子膜表面电势因分子末端改变的现象已有文献报道<sup>[20,21]</sup>. 例如, Takai 等发现末端基团为  $-NH_2$  与  $-NO_2$  的两种分子膜的表面电势相差 150 mV, 而末端基团为  $-CF_3$  和  $-NH_2$  的分子膜的表面电势差别约为 230 mV, 末端基团为  $-CF_3$  与  $-CH_3$  的分子膜的表面电势差约为 180 mV<sup>[20]</sup>. 这些数值同我们观察到  $C10SCOOH$  分子膜与  $C11S$  分子膜的表面电势相差约 200 mV 在同一量级.

图 2 的插图显示在  $-0.4\text{ V}$ — $0.4\text{ V}$  的电压范围内, 三种分子膜的  $I$ - $V$  曲线近似为线性. 因此, 我们取该电压范围内的  $dI/dV$  作为分子膜的电导值. 插图还表明: 在相同的压力下, 不同末端基团的硫醇分子自组装膜的导电能力不同. 其中, 末端为  $-COOH$  的分子自组装膜的导电能力最差, 末端为  $-CH_3$  的分子膜的导电能力最强, 末端为  $-OH$  基团的分子膜的导电能力介于两者之间. 由于实验中均采用同一根探针, 且针尖对分子膜的压力保持相同, 根据 Hertz 模型, 可知探针与分子膜的接触面积也相同<sup>[12]</sup>. 由于自组装分子膜的分子面密度是相同的, 因此上述分子膜导电性能的差异可归结为单个分子的导电性能差异.

### 3.2. 不同末端基团硫醇分子自组装膜电导随针尖压力的变化

硫醇分子自组装膜的电荷输运方式有两种<sup>[11,12]</sup>: 链内隧穿和链间隧穿. 这两种输运机理在电子隧穿分子膜时同时发生<sup>[12]</sup>. 末端基团影响分子膜导电能力的可能机理是: 1) 末端基团影响了分子本身的电荷传输能力, 从而导致了分子链内隧穿产生差异; 2) 末端基团的不同使得分子间的相互作用及其耦合不同, 引起分子链间隧穿电流的变化. 我们先前的工作表明: 通过改变 CAFM 探针加在分子膜表面的压力, 可以对上述两种机理在分子输运过程中的贡献进行分析<sup>[12]</sup>.

图 3 为三种分子自组装膜电导随针尖压力变化的测量结果. 由图 3 可见: 三种硫醇分子自组装膜的电导随着针尖压力的增大而增加, 且增加的趋势基本相同. 实线为根据 Hertz 公式得到的拟合曲线, 可以看出实验结果同拟合结果较好地符合<sup>[10,22]</sup>. 电导随压力的增加一方面是由于探针与分子膜接触面积

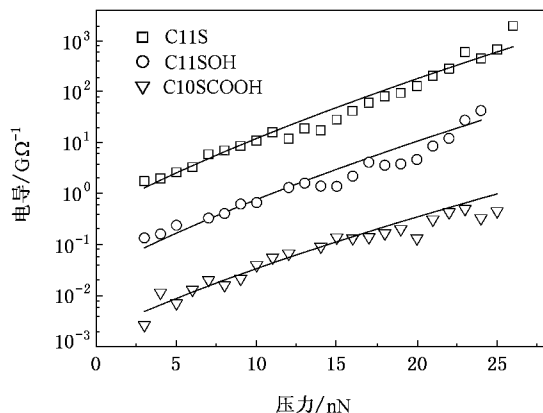


图 3 三种分子膜的电导随着针尖压力变化的关系曲线 (其中点为实验结果, 实线为根据 Hertz 公式拟合得到的曲线)

的增加所致, 另一方面则源于分子膜的形变. 实验中所涉及的硫醇分子均由刚性很强的  $\sigma$  键组成, 在外加压力下分子干链很难被压缩产生形变, 而分子膜在外加压力下形变的主要原因是自组装硫醇分子相对于衬底的倾角发生改变, 从而压缩了分子链间的距离, 增加了分子膜链间的隧穿电流, 引起整个分子自组装膜电流密度的增加<sup>[12]</sup>, 即电荷的链内隧穿不依赖于压力的变化, 而链间隧穿则随压力的增加而增大. 从实验结果看, 随着外加压力的增加, 三种硫醇分子膜的电导增加的趋势基本一样, 说明在相同的压力下, 三种硫醇分子膜有着基本相同的链间距离和相互作用. 我们认为不同的末端基团对电子在硫醇自组装膜的分子链之间隧穿的影响不大. 因此, 三种分子自组装膜导电性能差异的主要原因可归结为电子在硫醇分子链内隧穿概率的不同, 即末端基团对电子在硫醇分子链内的输运行为有较大的影响.

### 3.3. 末端基团中碳原子的结合能与相应硫醇分子电导的关系

为什么不同的末端基团能够导致分子膜电输运性能的明显不同? 从结构上看, 三种分子的末端基团都含有碳原子, 但碳原子周围的氧原子数目(化学环境)不同, 因此这三种末端基团中碳原子的价态也会不同. 这是因为当碳原子与氧结合时, 由于碳原子的电负性小于氧原子, 碳原子的外层电子有向氧原子转移的趋势, 使得碳原子的结合能增加. 图 4 是不同分子膜碳原子  $1s$  芯能级的 XPS 结果.

由图 4 可见,  $284.95\text{ eV}$  的  $C1s$  主峰均存在于三

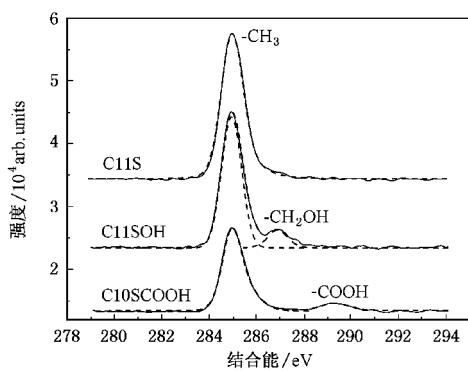
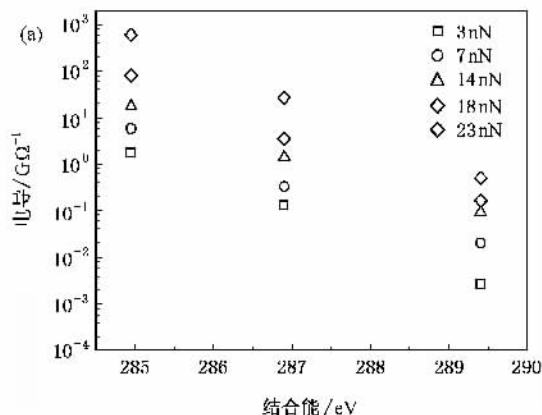


图4 三种分子膜的 XPS 结果(实线为测量结果,虚线为分谱拟合结果)

种分子膜中,它与文献报道的烷烃分子中的  $C_{1s}$  峰位基本相同<sup>[23]</sup>,其来源于分子主链结构中的 C 原子,而 C11SOH 分子膜中 286.9 eV 峰则是由于



$-CH_2OH$  基团中的碳原子与氧原子形成  $C-O$  单键导致的结合能增加,这与 Wagener 等人得到的  $C-O$  数据相同<sup>[24]</sup>,而 C11SOH 分子中  $-COOH$  基团的碳原子与氧原子既形成单键  $C-O$ ,又形成双键  $C=O$ ,因此该碳原子的电子结合能进一步提高为 289.4 eV<sup>[25]</sup>.

三种分子主链的  $C_{1s}$  的结合能都是 284.95 eV,说明主链中的电子分布基本不变,因此不同末端基团分子膜电导特性的差异不能归结为分子主链的影响.另一方面,三种末端基团中碳原子的电子结合能大小依次为  $-CH_3 < -CH_2OH < -COOH$ ,而三种分子膜的电导大小依次为  $C11S > C11SOH > C10SCOOH$ .由此可见,末端碳原子电子结合能的高低与分子膜电荷输运能力的强弱有着密切的联系.

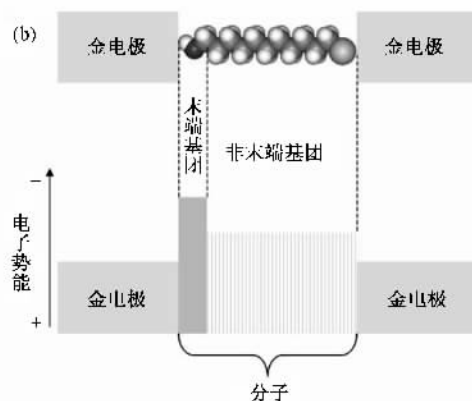


图5 (a)不同压力下分子电导与末端基团碳原子电子结合能关系 (b)电子隧穿分子时的势垒分布示意图

图 5(a)给出了不同压力下的分子膜电导与相应的末端基团中  $C_{1s}$  电子结合能的关系。从中可见,分子膜的电导近似地随末端基团中碳原子电子结合能的增大而指数减小。考虑到三种硫醇分子的主链结构和电子的化学状态基本相同,不会对电子在分子中的输运产生明显的影响,我们将分子膜电输运性能的差异主要归结为末端基团的影响。定性的理解是:当电子从金属探针注入到分子链时,电子首先经过末端基团,若末端的碳原子对电子的结合能越大,其所在基团电子的局域化程度就越高,导致电子隧穿进入分子主链越困难,这样末端基团就可简化成为一个单独的电子势垒(如图 5(b)所示),势垒高低同碳原子的电子结合能相关,因此末端基团对分子膜输运能力的影响就可以归结为这个电子势垒高度的变化。

## 4. 结 论

我们制备了三种具有不同末端基团的硫醇分子自组装膜,并利用 CAFM 研究了不同末端基团对分子自组装膜电输运性质的影响。实验发现不同末端基团的硫醇分子膜有不同的表面电势,导致分子膜电流电压特性曲线的零点产生偏离。结合 X 射线光电子能谱,我们研究了末端基团中碳原子的结合能与相应硫醇分子电导的关系。结果表明不同末端基团对分子膜导电能力的影响可归结为末端基团碳原子电子结合能的差异。结合能越高,末端基团电子的局域化程度越强,导致电子有效注入分子主链的势垒越高,从而减弱了分子膜对电子的输运能力。这一研究结果表明可以通过改变分子的末端基团实现对

## 分子自组装膜电输运特性的调控,该调控方法将有望在设计和构筑分子器件中得到应用.

- [ 1 ] Chen J , Reed M A , Rawlett A M , Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [ 2 ] Sortino S , Petralia S , Conoci S , Bella S D 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 1122
- [ 3 ] Li Z L , Wang C K , Li Y , Xue Q K 2005 *Chin. Phys.* **14** 1036
- [ 4 ] Wang W , Huang L , Zhang 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 ]
- [ 5 ] Slowinski K , Chamberlain R V , Bilewicz R , Majda M 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 4709
- [ 6 ] 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 ]
- [ 7 ] 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 ]
- [ 8 ] 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
- [ 9 ] Wold D J , Frisbie C D 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 2970
- [ 10 ] 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
- [ 11 ] Slowinski K , Chamberlain R V , Miller C J , Majda M 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 11910
- [ 12 ] Hu H L , Zhang K , Wang Z X , Wang X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1430 ( in Chinese ) [ 胡海龙、张 琨、王振兴、王晓平 2006 物理学报 **55** 1430 ]
- [ 13 ] Wold D J , Frisbie C D 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5549
- [ 14 ] Wold D J , Haag R , Rampi M A , Frisbie C D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 2813
- [ 15 ] Holmlin R E , Haag R , Chabynyc M L , Ismagilov R F , Cohen A E , Terfort A , Rampi M A 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5075
- [ 16 ] Beebe J M , Engelkes V B , Miller L L , Frisbie C D 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11268
- [ 17 ] Engelkes V B , Beebe J M , Frisbie C D 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 14287
- [ 18 ] Pflaum J , Bracco G , Schreiber F , Colorado J R , Shmakova O E , Lee T R , Scoles G , Kahn A 2002 *Surf. Sci.* **498** 89
- [ 19 ] Ulman A 1996 *Chem. Rev.* **96** 1533
- [ 20 ] Saito N , Lee S H , Takahiro I , Hieda J , Sugimura H , Takai O 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11602
- [ 21 ] Hayashi K , Saito N , Sugimura H , Takai O , Nakagiri N 2002 *Langmuir* **18** 7469
- [ 22 ] Johnson K L 1985 *Contact Mechanics* ( Cambridge : Cambridge University Press ) p84
- [ 23 ] Clark D T , Kilcast D , Adams D B , Musgrave W K R 1972 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1** 232
- [ 24 ] Wagener K , Batich C , Kirsch B , Wanigatunga S 1989 *J. Polym. Sci. Part A* **27** 2625
- [ 25 ] Nefedov V I , Salyn Y V , Majorova A G , Nazarova L A , Baranovski I B 1974 *Zh. Neorg. Khimii* **19** 1353

# The effect of terminal group on the electronic transport property of alkanethiol self-assembled monolayer<sup>\*</sup>

Hu Hai-Long<sup>1)</sup> Zhang Kun<sup>1)</sup> Wang Zhen-Xing<sup>1)</sup> Kong Tao<sup>1)</sup> Hu Ying<sup>2)</sup> Wang Xiao-Ping<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

<sup>2)</sup> Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

( Received 26 May 2006 ; revised manuscript received 24 July 2006 )

## Abstract

The electronic transport properties of the alkanethiol self-assembled monolayer (SAM) with various terminal groups on Au (111) surfaces have been investigated by the conducting atomic force microscopy (CAFM). The results show that the terminal group has obvious effect on the conductance of the SAMs. Combining the X-ray photoelectron spectrum (XPS) analysis and CAFM, we have further studied the relationship between the conductance of SAM and the C1s binding energy of the terminal group of the molecule. It is found that the higher the binding energy, the lower the conductance of the SAM. We attribute this behavior to that the high binding energy would induce strong electronic localization in the terminal group of alkanethiol molecule, which results in raising the effective barrier of the electron injecting into the molecular chains and reducing the transport ability of the electrons in the molecule. In addition, we also find that different group terminated SAMs have different surface potentials, which can shift the zero point of  $I$ - $V$  curve of SAMs.

**Keywords** : self-assembled monolayer, transport properties, terminal group, conducting atomic force microscopy

**PACC** : 7360R, 0779, 7280

<sup>\*</sup> 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 ).

<sup>†</sup> E-mail : xpwang@ustc.edu.cn