

· 成果快报 ·

# 单分子光电子开关器件的构筑和调控策略

辛娜 顾春晖 任士钊 郭雪峰\*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

[关键词] 单分子光开关; 碳基纳米间隙点电极; 界面耦合作用

使用分子作为导电电路的基本单元,一方面可以实现超小电子电路的构建,满足电子器件小型化、功能化和集成化的迫切需求;另一方面可以研究材料在分子水平上的本征物理化学现象和规律,实现生物医学和纳米电子器件中有机和无机材料的有效接合。为此,科研工作者们提出了多种方法来构建分子纳米器件,但都面临着重现性和稳定性的关键问题<sup>[1-3]</sup>。

在单分子器件的构建中,一方面是分子体系的筛选与设计,另一方面是电极材料的选择<sup>[4]</sup>。通过选择合适的电极材料可以构建良好的分子-电极界面接触,从而实现稳固的单分子异质结。现有的多种构筑分子器件的方法为电极材料的选择提供了较大的空间。目前,单分子异质结中使用的电极材料主要分为金属和非金属两类,其中非金属电极主要为碳基材料。不同的金属材料功函不同<sup>[5]</sup>,原子轨道特性各异<sup>[6]</sup>,因而选择不同的金属材料可以得到不同的界面性质。然而金属材料因其原子流动性大、化学稳定性差,使得分子器件在电荷转移或氧化还原过程中界面接触复杂化,甚至发生断裂。相比之下,碳基材料,如单壁碳纳米管和石墨烯,因其特征和原子结构尺寸,与有机、生物分子具有很好的相容性<sup>[2]</sup>。此外,碳基材料导电性优异,容易化学加工。基于此,我们前期通过一系列探索,开发出了基于单壁碳纳米管和石墨烯的末端为羧基的纳米间隙点电极<sup>[7]</sup>。这种点电极与末端为氨基的导电分子反应,在分子-电极界面处形成牢固的酰胺共价键,能够承受化学处理和外界刺激,因而大大地提高了器件的稳定性。此外,由于该点电极是分子尺寸的,从而保证了桥联分子的数目为单分子级别。

开关是大多数电子器件的核心元件,而制备可

靠的分子开关是验证能否将化学分子应用到电子器件中的关键。二芳烯是一种典型的光致变色分子,由于其可以在开环态/关环态两种不同构象之间发生可逆的转变,因而已被广泛用于分子光开关器件的研究<sup>[8,9]</sup>。在不同的光照刺激下,二芳烯分子在开环态/关环态两种不同构象之间发生转换的同时伴随着分子轨道能级较大的改变。相应地,这两种异构体的吸收光谱也存在差别:开环态时,二芳烯的吸收峰位于紫外光区;关环态时,二芳烯的吸收峰红移至可见光区。这是由于关环态下, $\pi$ 电子离域在整个分子结构中;而在开环态中,由于中间环打开,共轭体系断开, $\pi$ 电子的离域被限制。此外,二芳烯分子体系的另外一个特点是在关环态/开环态的转换中,分子的长度几乎没有变化( $\leq 0.2 \text{ \AA}$ )。二芳烯分子的这些优异的电子和结构特性,以及其良好的稳定性和抗疲劳性表明二芳烯衍生物是构建分子光开关的良好材料。然而,当将二芳烯分子桥连在固态纳米间隙电极之间时,如何保持其在溶液中的可逆的光响应特性,是一个长久以来具有挑战性的问题<sup>[10]</sup>。这其中的主要原因是强的界面耦合作用导致电极对二芳烯光致激发态的猝灭,使得二芳烯分子丧失了固有的开关功能<sup>[11]</sup>。在前期开发的碳基纳米间隙点电极平台上,本课题组围绕着界面调控这一问题,通过分子工程设计和理论模拟预测,最终成功地制备了一类全可逆的光诱导和电场诱导双模式单分子光电子开关器件。

## 1 碳基纳米间隙电极的制备

单壁碳纳米管(SWCNTs)点接触电极的制备方法如下:将PMMA旋涂在SWCNTs上,使用高分辨率电子束曝光(EBL)在PMMA掩膜上打开一个

收稿日期:2016-08-07;修回日期:2016-08-15

\* 通信作者,Email: guoxf@pku.edu.cn

纳米尺寸的窗口,经氧等离子体刻蚀将单根 SWCNT 切断形成小于 10 nm 的纳米间隙,同时在开口处形成羧基基团。将两端含有氨基的导电分子通过酰胺共价键连接到切好的 SWCNT 纳米间隙上,以此形成 SWCNT 基单分子结器件<sup>[12]</sup>。这种 SWCNT 基单分子器件可以应用到单分子生物传感等领域的工作中,实现在单分子水平上免标记、实时监控生物作用过程<sup>[13,14]</sup>。

石墨烯作为一种二维零带隙半金属材料,拥有着优异的电学性能,被广泛用于纳电子器件构建中<sup>[15]</sup>。相对于一维的 SWCNT,石墨烯具有均一的高导电性,同时便于器件的制备和集成。本课题组利用石墨烯作为电极材料,开发了第二代锯齿形石墨烯纳米间隙点电极<sup>[16]</sup>。通过物理的机械剥离法<sup>[17]</sup>或者化学的气相沉积法<sup>[18]</sup>制备得到高质量的单层石墨烯,并将其转移到硅片基底上。在石墨烯表面旋涂 PMMA 作为掩膜。然后按照如图 1A 所示的虚线刻蚀(DLL)工艺,使用 EBL 在 PMMA 上曝光线宽为 5 nm 的虚线图案,以开出 <10 nm 的掩膜窗口。通过 PMMA 掩膜窗口,用氧等离子体对石墨烯进行局部刻蚀。通过精细调控 PMMA 的切割刻蚀条件,制备得到锯齿形的石墨烯纳米间隙点电极阵列(图 1B)。这种虚线刻蚀工艺得到的石墨

烯纳米间隙电极的点接触末端具有羧基基团,可以和末端含有氨基的分子导线通过酰胺共价键连接形成分子结器件。石墨烯纳米间隙点电极的电极构型更加清晰,提高了器件的稳定性;并且通过形成电极阵列,大大地增加了单分子器件制备的成功率。基于石墨烯纳米间隙电极构建的单分子器件具有更高的稳定性和可重复性<sup>[19-21]</sup>。

## 2 通过调控界面耦合作用实现可逆的单分子光开关

早在 2007 年,为了构建单分子光开关,我们将二芳烯分子组装在了 SWCNT 纳米间隙之间,但只实现了开环低导电态到关环高导电态的单向开关功能<sup>[22]</sup>。这种单向的电导开关效应是由于在紫外刺激下二芳烯分子发生了闭环反应,进而在两个纳米间隙点电极之间提供了共轭的导电通道。理论计算表明,由于强的界面耦合作用,电极猝灭了二芳烯分子关环态的光激发态能量,使得分子被锁在了关环态。

石墨烯基单分子结器件平台的器件制备工艺简单,为通过分子工程设计来调节分子和电极界面处的能级结构提供了方法和技术基础(图 2A)<sup>[23]</sup>。我们设计合成了三种二芳烯分子 1—3。如图 2B 所

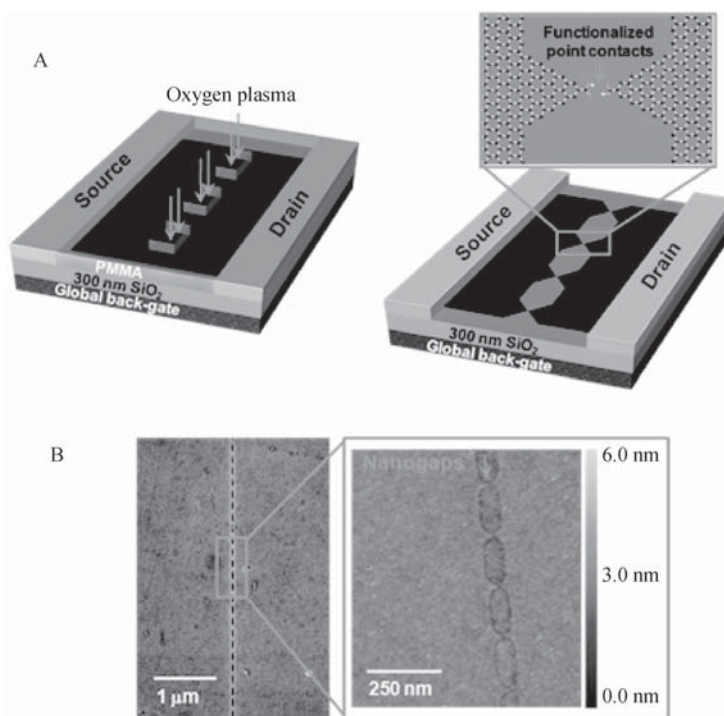


图 1 石墨烯纳米间隙点电极<sup>[16]</sup>

(A) 示意通过虚线刻蚀工艺结合氧等离子体切割来制备末端含有羧基的锯齿形石墨烯纳米间隙点电极阵列。(B) 锯齿形石墨烯纳米间隙点电极阵列的 SEM 图(左)和 AFM 图(右)。

示,分子1的侧边有给电子的氢取代环戊烯单元,分子2的侧边有吸电子的氟取代环戊烯单元,而对于分子3,两侧末端氨基基团和功能中心之间各增加了一个亚甲基(CH<sub>2</sub>)基团。通过理论计算表明,相对于分子1,分子2侧面含氟吸电子基团取代的环戊烯上具有较低电子态密度,并且氟的吸电子效应使整个分子的能级位置下移。在分子3构建的器件中,由于分子末端饱和烷基链的存在,使分子和电极间具有着较弱的界面耦合作用。因此,分子2比分子1有着更低的能级,并在分子3中达到最低。这些分子轨道理论计算研究表明,通过分子工程设计可以有效的调控分子和电极界面处的电子结构,进而可以调控二芳烯分子和电极间的界面耦合情况。

在强度为  $100 \mu\text{W cm}^{-2}$  的 365 nm 紫外光照下,三种二芳烯分子构建的单分子器件都高重现地实现了从低导电态到高导电态的开关变化(图 2C),并且可以实现高达两个数量级的电导开关比。遗憾的是,二芳烯分子 1—3 和石墨烯电极间的耦合作用仍然较强,不能实现工作器件可逆地从高导电态向低导电态的转变。

为了实现可逆的电导开关功能,二芳烯分子骨架还需要进一步通过分子工程设计来更好地调控分子器件界面处的耦合作用强度。我们在功能中心和氨基连接基团之间进一步引入了三个亚甲基基团来设计新的二芳烯分子体系<sup>[24]</sup>,从而优化分子和电极界面处的耦合作用(图 3A)。理论计算分析表明,这

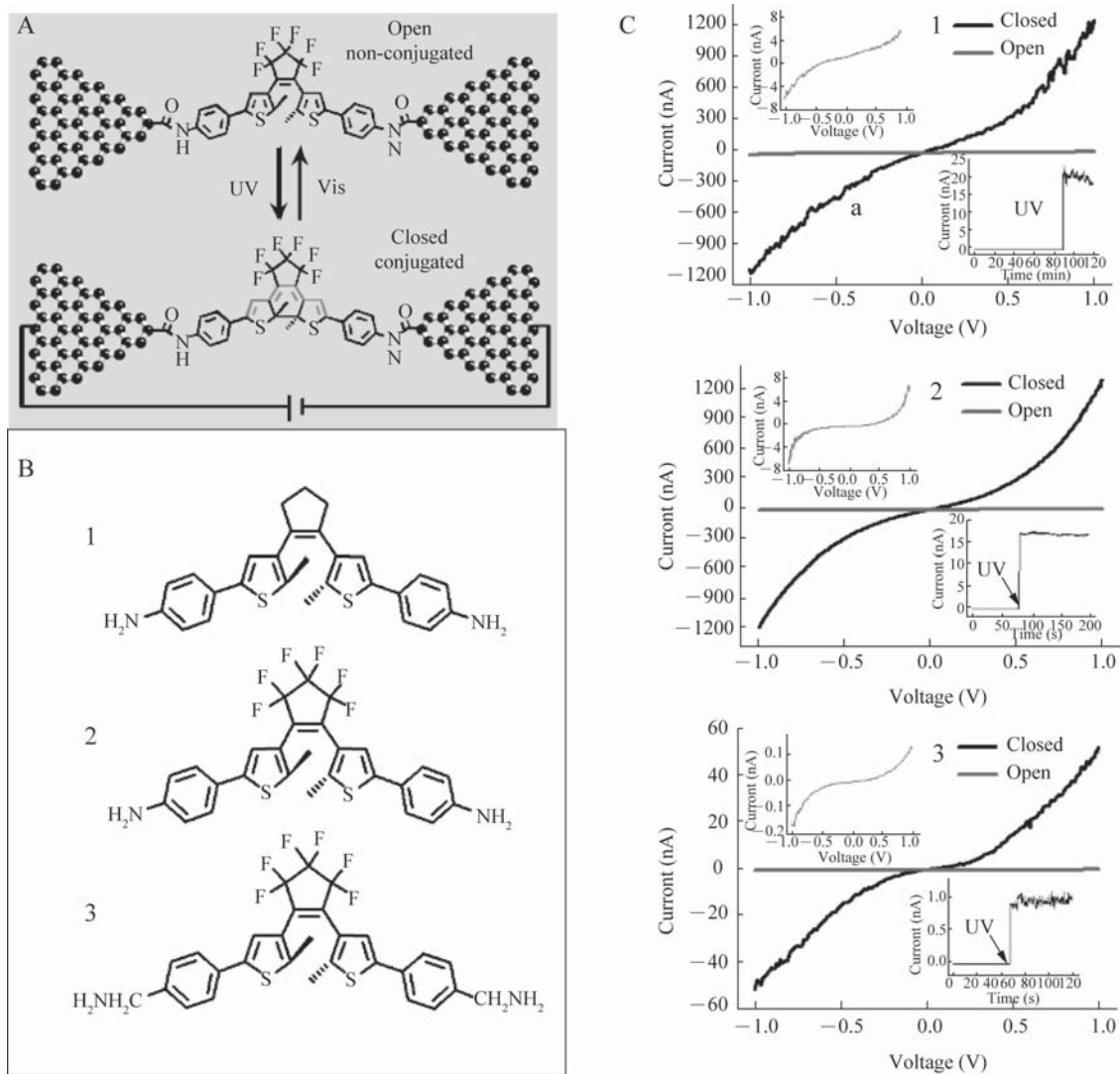


图 2 单向的石墨烯基单分子二芳烯光开关器件<sup>[23]</sup>

(A) 示意基于石墨烯电极的二芳烯分子结的光开关效应。(B) 二芳烯分子 1—3 的分子结构式。(C) 含有二芳烯分子 1—3 的分子结在紫外光照下从低导电态(开环)到高导电态(闭环)的单向光开关性能。

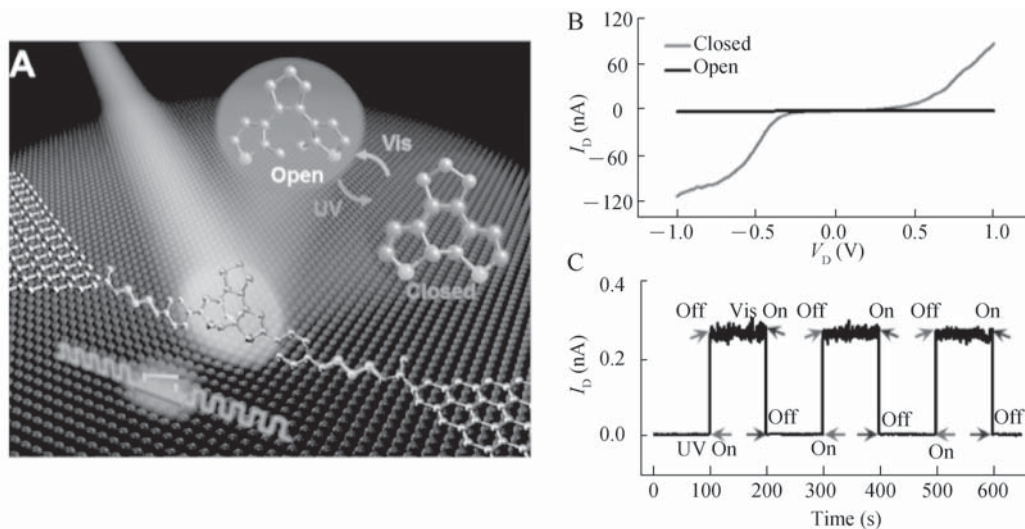


图 3 双向可逆的石墨烯基单分子二芳烯光开关器件<sup>[24]</sup>

(A) 基于石墨烯电极的二芳烯分子结器件的示意图,其中分子骨架的亚甲基延伸部分被特别地加亮标记。(B) 二芳烯分子处在开环态(黑线)和关环态(灰线)器件的  $I-V$  特性图。其中  $V_D$  是施加的漏极电压,  $I_D$  是对应的漏极电流;测试时的栅极电压  $V_G = 0$  V。(C) 通过紫外光(UV)和可见光(Vis)交替照射器件,使连接的二芳烯分子在开环态和关环态发生可逆开关变化所对应的器件实时监测电流特性图。测试条件漏极电压  $V_D = 100$  mV,栅极电压  $V_G = 0$  V。

种结构的二芳烯分子相较于前期的二芳烯分子 1—3 的界面耦合作用被大幅度减弱。在强度为  $100 \mu\text{W cm}^{-2}$  的 365 nm 紫外光和  $240 \mu\text{W cm}^{-2}$  的 540 nm 可见光的交替刺激下,我们在大量器件中(46 个)观测到了可逆的、高重现性和高稳定性的光开关效应(光开关重复性可高达 100 次,开关比可高达 100,稳定性超过一年)。这是世界范围内首例可逆的单分子光电子开关器件。

进一步,我们通过分别测试分子器件在高低导电态下电子非弹性隧穿谱(IETS),确认了光开关的机制,即光刺激导致分子构象变化,进而使得分子器件表现为高低导电态。结合理论计算表明,实现光开关的本质原因是开关环态下,分子的轨道能级不同,对分子器件的导电贡献不同所致。

此外,除了光诱导开关效应,我们在关环态二芳烯分子器件中观测到了电致诱导的开关效应。黑暗条件下,关环态二芳烯分子器件在 160 K 到 240 K 温度区间表现出电致诱导的随机开关效应(循环次数高达  $10^5 \sim 10^6$ )。理论计算表明这种电诱导随机开关效应产生的原因可能是二芳烯分子构型变化导致的:传输电子会改变分子 HOMO 轨道的占据状态,使分子被瞬间电荷化,进而引起二芳烯分子构型变化和随机开关效应出现;而开环态二芳烯分子器件中,由于在  $\pm 1$  V 偏压测试范围内,其 HOMO 轨道未进入偏置电压窗口,因而无法实现这种电致诱

导的随机开关效应。

### 3 小结与展望

我们使用酰胺共价键将二芳烯光致异构功能分子桥连在碳基纳米间隙点电极构建的单分子器件具有优良的稳定性和重现性。进一步地,结合分子工程设计和理论计算,我们通过设计和优化分子—电极界面耦合作用,一步一步成功地实现了可逆的、高重现性和高稳定性的单分子光开关。分子电子学领域的著名专家 C. Daniel Frisbie 在同期 *Science* 的 News and Views 栏目发表了长篇评述<sup>[25]</sup>,进一步阐释了实现真实、稳定、可控的单分子电子开关器件的重大意义。

该研究结果表明,功能分子可以作为核心组件来构建电子回路,这为未来将功能分子组装到电子器件奠定了重要的基础。通过筛选合适的电极材料和设计分子结构是构建功能化分子器件的两大基本策略。其中,最关键的调控因素是分子的轨道能级与电极费米能级的相对位置和相应的分子—电极的界面耦合作用。

### 参 考 文 献

- [1] van der Molen S J, Naaman R, Scheer E, Neaton J B, Nitzan A, Natelson D, Tao N J, van der Zant H, Mayor M, Ruben M, Reed M, Calame M. Visions for a molecular future. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8 (6): 385—389.

- [2] Lortscher E. Wiring molecules into circuits. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8 (6): 381—384.
- [3] Ratner M. A brief history of molecular electronics. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8 (6): 378—381.
- [4] Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X. Molecular-scale electronics: from concept to function. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (7): 4318—4440.
- [5] Bonifas AP, McCreery RL. 'Soft' Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5 (8): 612—617.
- [6] Ko CH, Huang MJ, Fu MD, Chen CH. Superior contact for single-molecule conductance: electronic coupling of thiolate and isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (2): 756—764.
- [7] Jia C, Ma B, Xin N, Guo X. Carbon Electrode-Molecule Junctions: A Reliable Platform for Molecular Electronics. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48 (9): 2565—2575.
- [8] Irie M. Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews*, 2000, 100 (5): 1685—1716.
- [9] Li J, Speyer G, Sankey OF. Conduction switching of photochromic molecules. *Physical Review Letters*, 2004, 93 (24): 248302.
- [10] Dulic D, van der Molen SJ, Kudernac T, Jonkman HT, de Jong JJ, Bowden TN, van Esch J, Feringa BL, van Wees J. One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold. *Physical Review Letters*, 2003, 91 (20): 207402.
- [11] Jia C, Guo X. Molecule-electrode interfaces in molecular electronic devices. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (13): 5642—5660.
- [12] Feldman AK, Steigerwald ML, Guo X, Nuckolls C. Molecular electronic devices based on single-walled carbon nanotube electrodes. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41 (12): 1731—1741.
- [13] Liu S, Clever GH, Takezawa Y, Kaneko M, Tanaka K, Guo X, Shionoya M. Direct conductance measurement of individual metallo-DNA duplexes within single-molecule break junctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (38): 8886—8890.
- [14] Liu S, Zhang X, Luo W, Wang Z, Guo X, Steigerwald ML, Fang X. Single-molecule detection of proteins using aptamer-functionalized molecular electronic devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (11): 2496—2502.
- [15] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Material*, 2007, 6 (3): 183—191.
- [16] Cao Y, Dong S, Liu S, He L, Gan L, Yu XM, Steigerwald ML, Wu X, Liu Z, Guo X. Building High-Throughput Molecular Junctions Using Indented Graphene Point Contacts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (49): 12228—12232.
- [17] Jia C, Li H, Jiang J, Wang J, Chen H, Cao D, Stoddart J F, Guo X. Interface-engineered bistable rotaxane-graphene hybrids with logic capabilities. *Advanced Material*, 2013, 25 (46): 6752—6759.
- [18] Jia C, Jiang J, Gan L, Guo X. Direct Optical Characterization of Graphene Growth and Domains on Growth Substrates. *Scientific Reports*, 2012, 2:700.
- [19] Cao Y, Dong S, Liu S, Liu Z, Guo X. Toward functional molecular devices based on graphene-molecule junctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (4): 3906—3910.
- [20] Gao L, Li L, Wang X, Wu P, Cao Y, Liang B, Li X, Lin Y, Lu Y, Guo X. Graphene-DNAzyme Junctions: A Platform for Direct Metal Ion Detection with Ultrahigh Sensitivity. *Chemical Science*, 2015, 6 (4): 2469—2473.
- [21] Wang X, Gao L, Liang B, Li X, Guo X. Revealing the direct effect of individual intercalations on DNA conductance toward single-molecule electrical biodetection. *Journal of Material Chemistry B*, 2015, 3 (26): 5150—5154.
- [22] Whalley AC, Steigerwald ML, Guo X, Nuckolls C. Reversible switching in molecular electronic devices. 2007, 129 (42):12590—12591.
- [23] Jia C, Wang J, Yao C, Cao Y, Zhong Y, Liu Z, Guo X. Conductance switching and mechanisms in single-molecule junctions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (33): 8666—8670.
- [24] Jia C, Migoliore A, Xin N, Huang S, Wang J, Yang Q, Wang S, Chen H, Wang D, Feng B, Liu Z, Zhang G, Qu D, Tian H, Ratner MA, Xu H Q, Nitzan A, Guo X. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science*, 2016, 352 (6292): 1443—1445.
- [25] Daniel FC. Designing a robust single-molecule switch. *Science*, 2016, 352 (6292): 1394—1395.

## Strategies to construct and regulate single-molecule photoswitches

Na Xin      Chunhui Gu      Shizhao Ren      Xuefeng Guo

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Key words** single molecule optical switch; carbon based nano gap point electrode; interfacial interaction