

分子整流器的共振隧道效应*

周淑琴 刘云圻 胡文平 徐愉 朱道本

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 讨论了与分子整流相关的 Langmuir - Blodgett 膜的共振隧道效应和单分子、双分子整流器等分子整流概念.这种整流器的整流机制不同于 Aviram - Ratner 提出的原始分子整流器模型,也不同于普通半导体的 p - n 结的整流理论.在这种新概念中,只有整流分子的成键轨道对整流有贡献,而反键轨道在外加偏压时不参与载流子传输.

关键词 共振隧道效应,分子整流器,成键轨道,反键轨道

RESONANT TUNNELING EFFECT OF MOLECULAR RECTIFIERS

ZHOU Shu-Qin LIU Yun-Qi HU Wen-Ping XU Yu ZHU Dao-Ben

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Resonant tunneling and experimental results related to molecular rectifiers are reviewed. The mechanism of molecular rectification is different from that proposed by Aviram and Ratner, and also different from that of a p - n junction in conventional semiconductors. In this new concept, only the bonding π level of the rectifies molecule contributes to rectification. The anti - bonding π^* does not participate in transport under on applied voltage.

Key words resonant tunneling effect, molecular rectifier, bonding π , anti - bonding π^*

1 引言

固体电子学的发展趋势是器件越来越小型化,从微电子学到纳米电子学或更小,这种逻辑过程最终是分子电子学^[1-8].探索分子整流器和分子三极管等分子器件,需要物理学家、化学家、材料科学家等通力合作.在过去的 20 年,分子电子学已经是许多会议、专题讨论及发表论文的热门题目之一.如果以现在的半导体理论和技术为指导,人们试图设计合成具有三极管功能的分子,测定这些分子的性能,然后排列和连接它们,合成一种分子计算机是科学家的最终目标.然而,目前对分子电子学领域的贡献只涉及到分子电子学的初级阶段:整流分子,整流分子层和通过这种层间分子轨道的共振隧道效应.

任何器件都需要与金属电极相接触,分子器件也不例外.很显然,单个分子组成的器件,不能用鳄鱼夹子夹或用焊锡与金属导线焊接.可以用平板印刷的金属条隙,然后将链状的分子桥接在窄隙^[9],或用扫描隧道显微镜 (STM) 的探针接近分子的表面^[10,11]等方法,来测量单个分子器件的伏 - 安特性

或整流性质.

2 分子整流的概念

标准的半导体整流器是一个 p - n 结,图 1 给出了众所周知的半导体能带结构及相对应的带有共轭双键的有机分子(例如苯,酞菁,聚乙炔等)的分子轨道.在半导体中,成键轨道形成价带,反键轨道形成导带.在具有共轭双键的分子中,对应的分子轨道用 π 和 π^* 标明.半导体的 p - n 结是通过掺杂形成的,由于掺杂离子排斥或吸引电子,使能带发生位移,p 侧上移,n 侧下移.在类似的共轭双键的有机分子中,分子的 π 和 π^* 轨道的能级位置也取决于它的化学环境,这种环境可修饰电子的亲能和电离能.在不同的化学环境中,共轭系统的分子轨道类似于 p - n 结中的能带结构.

1974 年,Aviram 和 Ratner^[12]提出了一种整流分子结构,它是一种由饱和键桥连接四硫代富瓦硒

* 国家自然科学基金重大项目,中国科学院“九五”重大基础研究基金资助项目

1999 - 01 - 19 收到初稿,1999 - 04 - 05 修回

(TTF)和四氰基对二次甲基苯醌(TCNQ)组成的分子,这个饱和和桥用 σ 表示,它与未饱和的TTF和TCNQ的 π 电子系统不同.TTF和TCNQ分别是

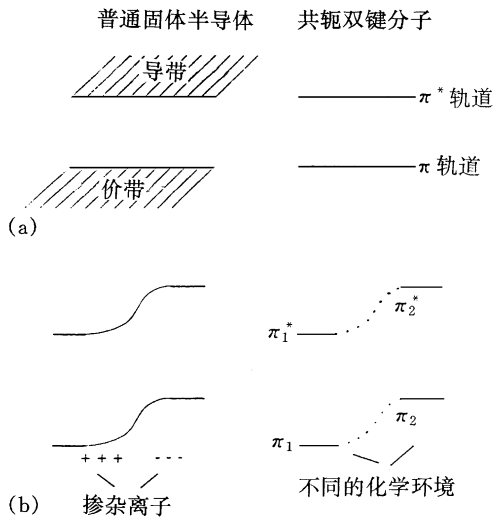


图1 半导体的 p-n 结与 σ - 桥连接共轭体系分子轨道之间能带结构的相似性
(a) 未掺杂的半导体和 π, π^* 轨道;
(b) p-n 结和 σ - 桥连接的共轭体系

有机电子给体和电子受体,它们的交替堆砌可以生长单晶,形成电荷转移盐,电子从给体向受体转移.在晶体中,堆砌内的分子轨道相互作用,形成一维能带,由于部分能带被填充,TTF-TCNQ是一维有机金属.有关该材料电导方面的报道请参阅文献[13].

Aviram-Ratner(A-R)分子的化学结构及整流机制在文献[14]中已经报道了.文献[12]给出了这个模型分子夹在两个金属电极之间时,在零偏压、正向偏压和反向偏压情况下的能级结构图.详细地讨论了当分子夹在具有功函数为 ϕ 的两个金属电极之间时,金属电极和分子轨道之间的共振隧道效应和电子隧穿过程,说明A-R分子的性质与普通半导体的p-n结形貌上很类似.

在这篇文章中,主要涉及到3种类型的化合物:带取代基的酞菁钯(PcPd),花的两种异构体N,N'-二取代花四酸酞亚胺(PTCDI-OEt)和N,N'-2-二乙氧基-乙酰酞亚胺(PTCDI-SPent),以及D- σ -A结构分子(T_3-V^{2+}).它们的化学结构如图2所示.

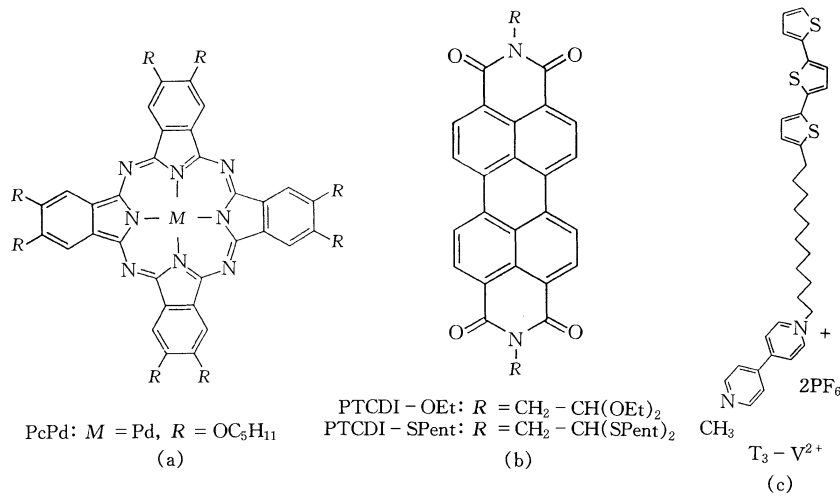


图2 3种分子材料的化学结构式
(a) 酞菁钯(PcPd); (b) 两个不同PTCDI衍生物; (c) D- σ -A分子 T_3-V^{2+}

3 隧道效应实验

3.1 同种分子的隧道结

首次涉及隧道结的实验只含有一种分子.试样1是10层的PcPd LB膜,试样2和3分别是20层的PTCDI-OEt和10层的PTCDI-SPent LB膜,这种同质结的夹心池结构和相应的能级图如图3所示.在液氮温度下测得各自的伏-安特性.所有曲线

在某一对称的电压阈值显示出电流的陡峭增加.在10层PcPd的情况下,观测到电流增加的阈值电压是 $\pm 0.27V$.20层的PTCDI-OEt在 $\pm 0.55V$ 显示电流增加的拐点.10层的PTCDI-SPent电流增加的拐点发生在 $\pm 0.68V$.从各自的分子轨道的能级可以说明各自电流增加的阈值[13,15].由于共轭键的 π -能级仅仅低于Au电极的费米能级零点几电子伏特,而 $\pi-\pi^*$ 的带隙略大于 $2eV$.当在电极上外加一电压时,电场首先使 π -能级与带正电荷的电极

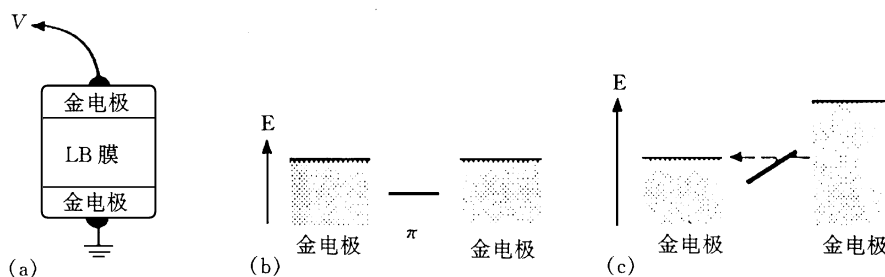


图3 定域在两个电极之间的同质结

(a) 夹心结构; (b) 费米能级和 π - 轨道能级图; (c) 当在电极上外加一定电压时, π - 能级位移与带正电荷电极的费米边共振

共振,电子从 π - 能级转移到金属电极,与电极发生共振隧道效应。 π - 能级留下的空穴与来自带负电荷电极的电子复合。因为 π - 分子轨道是电子最高占有的分子轨道(HOMO),所以也可以说从电极向 π - 态注入空穴。由于各自分子的 π - 态与 Au 的费米能级之差不同,所以由共振隧道效应引起电流增加的阈值也不同,分子的 π - 态越接近金属的费米能级,电流增加的阈值越低。这种共振隧道效应我们在对非对称取代酞菁的实验中已观察到^[16]。

3.2 双分子整流

最简单的异质结应该是只有两种不同的分子层。在这个实验中所用的异质结分别是 6 层的 PTCDI-OEt 和 6 层的 PcPd[图 4(a)]。PTCDI-OEt 作为受体部分,PcPd 是给体部分,分子间的脂肪链作为 σ - 连接桥^[15]。这与原始 A-R 分子模型的概念相类似,是作为整流器分子的非对称结构。

这种双层结构在液氮温度下测量的伏-安特性明显地显示出整流特性^[15]。为了详细地说明伏-安特性的整流性质,必须要同时考虑分子 π - 能级和分子在器件中的几何位置。分子的 π - 能级与金属电极的费米能级越接近,在电场作用下金属的费米能级越容易位移与分子的 π - 能级产生共振。在电压为 -0.3 V 和 +0.2 V 时,PcPd 的 π - 能级与相接触的 Au 电极的费米能级发生共振,电流将增加。因为在这些电压值时,PTCDI-OEt 的 π - 能级仍然低于金属的费米能级,对共振隧道电流无贡献,这时的 PTCDI-OEt 层只作为位垒[图 4(b)]。这种整流行为是由于非对称的空穴,以隧道方式通过两种不同分子的最高占有分子轨道(HOMO)的直接结果。然而这个模型的非对称性是基于通过 π - 态的传输机制[图 4(c)],而不包括 π^* - 态,这与 A-R 分子原始模型的整流机制不同。除强电流增加时的电压阈值不对称外,分子整流的伏-安特性在正向电压范围有 4 个等距离台阶,电压间隔为 140 mV^[15]。这

种现象使人联想到无机半导体的库仑电荷和单电子量子阱效应^[17],但这种现象比无机半导体更复杂,目前还不能更好地解释。

3.3 有机双位垒结构

在上述分子整流的实验中,功能分子膜可以制备为多层结构,从某种意义上说它们将导致隧道效应,可以用通过分子态特定的隧道过程解释。为了更清楚地了解共振隧道现象,可以用一种有机的双位垒结构 A-B-A 分析。如前所示,同种分子形成的隧道结,在一定的电压阈值范围内显示出对称的电流-电压特性。低于这个阈值时,这个结是高度的绝缘,也就是各自的分子层作为一种好的绝缘位垒^[18]。如果用较低能级的 π - 态分子 A 作为位垒分子,在两个位垒分子 A 之间连接能级较高的 π - 态分子 B,得到的双位垒结构和相应的能级如图 5 所示。当在电极上外加一定偏压时,分子轨道的相应的能级位置将发生位移,直到分子 B 的 π - 态打开与金属电极的共振隧道通道。但在这个电压下,分子 A 的 π - 态仍低于金属的费米能级边,仍作为一种绝缘位垒。这时只有通过 B 分子 π - 态的共振隧道过程对总的电流有贡献,在伏-安特性中可以观测到通过隧道结的电流。如果分子 B 离电极的距离已知,分子 B 的 π - 态能级相对于金电极费米能级的能级位置能够从伏-安特性的拐点测定。

双位垒结构的制备是通过分子 PTCDI-SPent 作为位垒分子 A,PcPd 作为连接的分子 B。每个位垒分子 PTCDI-SPent 是 4 层,中间的 PcPd 为 2 层。在 4.2 K 温度测量这个器件得到的伏-安特性示于图 6(实线)。在 ± 0.32 V 时,观测到电流的双向增加,这可以解释为 PcPd 分子 π - 态位垒被打开,与金属电极的费米能级发生共振隧道过程。用同样的制备方法,将 PTCDI-SPent 改为 10 层,得到的伏-安特性结果也示于图 6(虚线),电流的增加也发生在相同的电压阈值,但这种双位垒结构在

$\pm 0.65\text{ V}$ 出现了一对对称的台阶,这个台阶是 PTCDI - SPent 层 π - 态的共振隧道的贡献.附加的台阶发生在对称电压 $\pm V_s$,说明每个位垒的电压降是等同的.如果外加电压只加到 PTCDI - SPent 位垒, PcPd 层的电压应该是两个电极间电压的一半.根据 $V_s = 0.32\text{ V}$,得到 PcPd 的 π - 能级比金电极的费米

能级低 0.16 eV .发生在对称电压拐点的电流增加的事实,说明两个 PTCDI - SPent 位垒的厚度是相同的.换句话说,这种结构的制备过程和上电极的蒸发过程都没有明显地影响有机分子层的排列,说明这种双位垒结构可以通过共振隧道光谱精确测定分子轨道能级的位置.

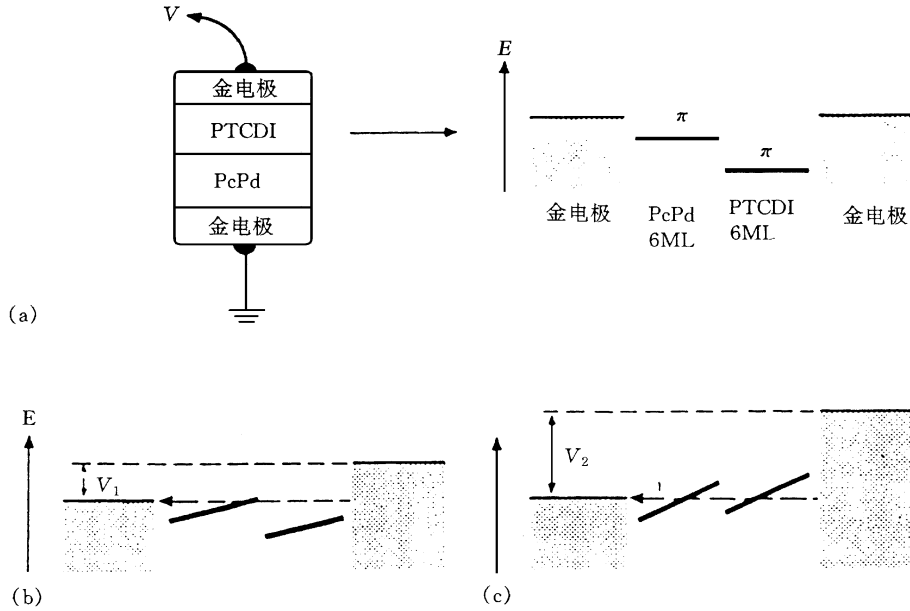


图 4

(a) 双分子整流和对应的轨道能级图; (b) 在低压时,只有 PcPd 分子对共振隧道有贡献; (c) 在高压时,PTCDI 分子也对隧道共振有贡献,电流陡峭增加

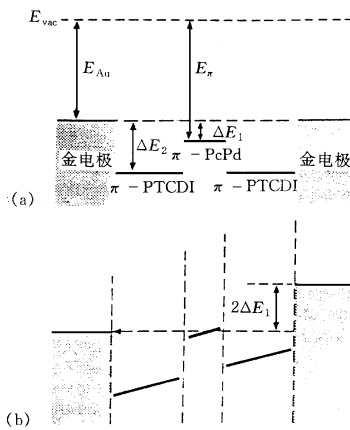


图 5 双位垒结构和能级图

(a) 在两个 PTCDI - SPent 位垒层之间连接 PcPd 层构筑的有机双位垒结构;(b) 当在电极上外加一定的偏压时,首先增加的电流是 PcPd 的 π - 轨道发生共振

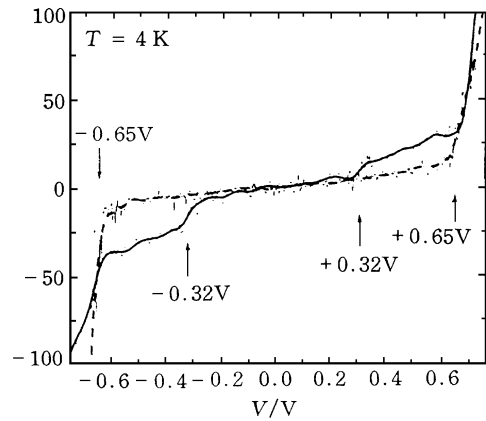


图 6 双位垒结构的 I - V 特性

[在温度 4 K 时测量的双位垒结构的 I - V 特性(实线).在电压为 $\pm 0.32\text{ V}$ 时电流出现对称拐点,而在 10 层纯的 PTCDI - SPent 同质结中不存在这个拐点(虚线)]

3.4 单分子整流

双位垒结构的实验已经表明,PTCDI - SPent 形成的 LB 膜可以很好地控制厚度,也可以用作传输中的位垒.在下面的实验中,用类似的双位垒结

构,研究通过给体 - 受体取代的单分子($T_3 - V^{2+}$)的共振隧道效应.再一次用 4 层的 PTCDI - SPent 作为两个位垒,单层的 $T_3 - V^{2+}$ 分子桥连在两个位垒分子中间.结内分子层的排列和分子轨道能级分

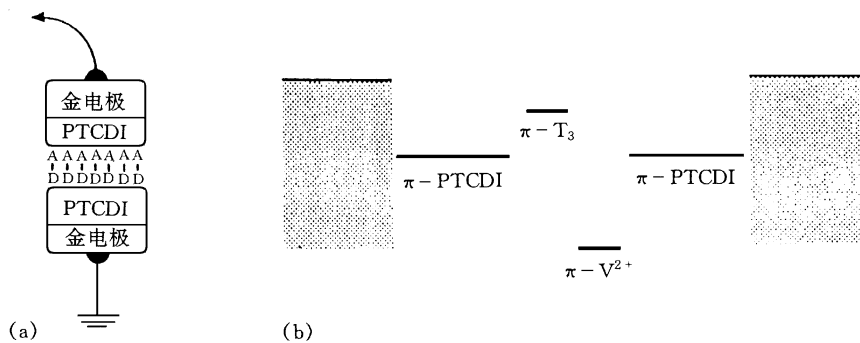


图7 结内分子层的排列和分子轨道能级
 (a) 单分子整流示意图;(b) 电流的首先增加是由于 T_3 (给体) π -轨道的隧道过程,
 V^{2+} (受体) 的 π -态能级低于 PTCDI - SPent 的 π -态位垒, 因此对电流无贡献

别如图 7(a), (b) 所示. 受体 V^{2+} 部分的 π -能级比 PTCDI - SPent 位垒分子的 π -能级更低, 因此对共振隧道无贡献. 出于相同的考虑, 所有分子的 π^* -态可以被忽略, 也就是说, 与共振隧道有关的分子轨道只是给体部分 T_3 的 π -态.

像在 3.3 节中讨论的一样, 在 4.2 K 温度时得到单分子整流的伏-安特性, 在 ± 0.65 V 观测到电流的两个主要拐点, 这归功于隧道共振打开了 PTCDI - SPent 分子 π -态的位垒. 另外, 两个非对称的电流增加的拐点分别发生在电压 - 0.53 V 和 + 0.28 V. 这两个拐点可以用给体 T_3 的 π -态与电极的共振隧道解释. 因为受体 V^{2+} 的 π -态能级较低, 受体部分只作为一种隔离层. 由于给体-受体分子中的给体部分是非对称的局域在双位垒结构中, 对于正-负电压的电压降是不同的, 位垒层的阈值电压是不同的, 所以伏-安特性是非对称的. 这种分子整流机制完全不同于 Aviram - Ratner 提出的分子整流机制, 也不同于普通半导体的 p-n 结理论. 这个模型只涉及到分子成键轨道的 π -态能级(类似于半导体的价带). 反键轨道在一般偏压下对电流无贡献.

4 结论与展望

分子器件的研究和分子电子学的实现, 必须首先优化功能分子膜的制备条件: 温和的电极沉积(软蒸发)技术, 以确保薄膜不被损毁; 在液氮温度测量器件特性, 以消除热电子对隧道效应的干扰. 建立新的物理-化学方法, 测量 LB 膜中单分子功能层的伏-安特性. 分子轨道的共振隧道效应、分子整流和分子尺寸的库仑电荷. 像无机半导体一样, 有机分子

的分子整流器、隧道二极管和量子点等理论和技术, 是未来分子电子学的基础. 分子电子学是一门新兴的学科, 它的发展将取决于新的分子功能材料的设计与合成, 相关技术和理论的不断发展和完善. 从这个领域进一步研究得到的新概念和新理论将有助于评价关于有机材料取代或补充硅材料在纳米电子学中的技术.

参 考 文 献

- [1] Carter F L. Molecular Electronics Devices. New York: Marcel Dekker, 1982
- [2] Carter F L. Molecular Electronics Devices. Vol. 11, New York: Marcel Dekker, 1987
- [3] Carter F L, Siatkowski R E, Wohltjen H. Molecular Electronics Devices. Amsterdam: North Holland, 1988
- [4] Aviram A. Molecular Electronics - Science and Technology. New York: United Engineering Trustees, 1989
- [5] Hong F J. Molecular Electronics - Biosensors and Biocomputers. Plenum Press, 1989
- [6] Ashwell G J. Molecular Electronics. New York: Wiley, 1992
- [7] 刘云圻, 朱道本. 物理, 1990, 19(5): 260-265
 LIU Yun Qi, ZHU Dao Ben. Physics, 1990, 19(5): 260-265 (in Chinese)
- [8] 朱道本, 刘云圻. 物理, 1993, 22(3): 140-145
 ZHU Dao Ben, LIU Yun Qi. Physics, 1993, 22(3): 140-145 (in Chinese)
- [9] Itou S J-L, PhD thesis. Montpellier 1995
- [10] Aviram A, Ochi M C, Pomerantz M. Chem. Phys. Lett., 1988, 146(5): 490-495
- [11] Stabel A, Herwig P, Mullen K et al. Angew Chem., 1995, 107(7): 1768-1776
- [12] Aviram A, Ratner M A. Chem. Phys. Lett., 1974, 29(3): 277-286

(下转第 60 页)