

C₅₉N 单分子整流器*

王克东 李斌 杨金龙[†] 侯建国^{††}

(合肥微尺度物质科学国家实验室 中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 通过将单个 C₅₉N 分子置于双势垒隧道结中,从而利用单电子隧穿效应和 C₅₉N 分子的特殊能级结构,我们成功地实现了一种新型的单分子整流器件. 实验中这个整流器件的正向导通电压约为 0.5—0.7 V,反向击穿电压约为 1.6—1.8 V. 理论分析表明,中性 C₅₉N 分子的半占据费米能级以及在不同充电情况下费米能级的不对称移动是形成整流效应的主要原因. 其构成原理也决定了该器件具有稳定、易重复的特点.

关键词 电子物理学,整流效应,扫描隧道显微镜 (STM),单电子隧穿 (SET),C₅₉N

Single C₅₉N molecule as a molecular rectifier

WANG Ke-Dong LI Bin YANG Jin-Long[†] HOU Jian-Guo^{††}

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

Abstract By placing a single C₅₉N molecule in a double-barrier tunnel junction we have realized a new type of single molecule rectifier device based on the single electron tunneling effect and the special electronic structure of the C₅₉N molecule. In our experiments the positive onset voltage is about 0.5—0.7 V, while the negative onset voltage is about 1.6—1.8 V. Theoretical analyses show that the half-occupied Fermi level of the neutral C₅₉N molecule and the asymmetric shift of the Fermi level when the molecule is charged are responsible for the molecular rectification. The principle of this molecular device ensures the stability and repeatability of its rectifying properties.

Keywords electronic physics, rectifier effect, scanning tunneling microscope, single electron tunneling, C₅₉N

整流效应是指电子器件对电流方向的有选择通过特性,而二极管作为整流器件的代表在电子电路中具有不可替代的重要作用. 图 1 是二极管的典型电流电压曲线,图中可见整流器件对正负电压的明显不对称响应特性,特别是正向导通电压与反向击穿电压之间存在较大差别.

当前在分子电子学器件的设计与构造研究中,分子整流器件的设计与特性研究也得到了广泛的重视^[1]. 在初期,研究者设计和实验制备分子整流器件的方法主要是沿用 Aviram 和 Ratner 的设计思想^[2]. 他们设想一个 donor-insulator-acceptor 形式的复杂分子连接到两个电极上以构成一个分子整流器. 近年以来,对于 Aviram-Ratner 机制存在一些争

论^[3],而且研究者又提出了另一种新的分子器件的整流机制:一个分子或量子点放置在距离两边电极不对称的位置,其最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)距离费米面(E_F)不对称^[4]. 本文中我们报道了实验上实现的一种新的单分子整流器件,在这里我们将一个单一的 C₅₉N 分子放置在双势垒隧道结中间,由单电子效应及 C₅₉N 分

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999075305, G2001CB3095, G2003AA302660)、国家自然科学基金(批准号:50121202, J0474087)和中国科学院超级计算中心资助项目 2005-09-05 收到初稿, 2005-10-18 修回

[†] 通讯联系人. Email: jlyang@ustc.edu.cn

^{††} 通讯联系人. Email: jghou@ustc.edu.cn

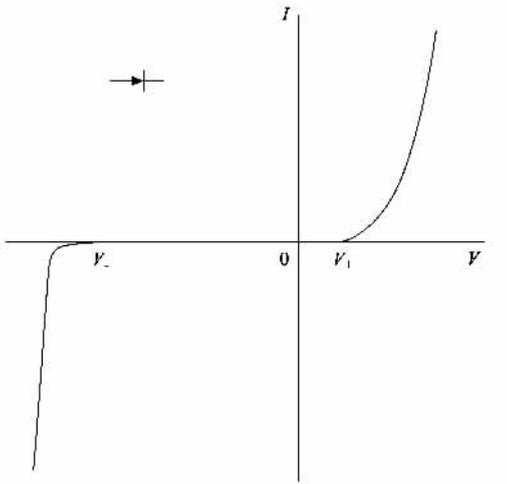


图1 二极管典型电压响应曲线(正向导电电压 V_+ 和反向击穿电压 V_- 被指示)

子特殊的能级结构效应共同实现整流效应,构成了一个稳定的可重复的单分子整流器^[5]。

$C_{59}N$ 分子的合成实验早在 1995 年就有报道,具体的合成方法见文献[6,7]。通常状况下 $C_{59}N$ 分子以二聚体形式即 $(C_{59}N)_2$ 存在,在蒸发过程中,二聚体被破坏, $C_{59}N$ 单分子得以沉积到衬底上^[8]。我们实验中采用的衬底为金膜表面自组装的高质量单层硫醇膜,其制备方法在我们的其他文章里有详细介绍^[9]。通过电子束热蒸发将名义厚度少于 0.01 单分子层的 $C_{59}N$ 分子沉积到硫醇膜表面,然后样品很快被传送到处于 5 K 温度的样品台上,低温导致 $C_{59}N$ 分子被冻结在吸附位置,不能再次聚合成二聚体^[8]。扫描隧道显微镜 (STM) 实验在 2.0×10^{-11} torr 的真空度下进行。从 STM 图像上,我们可以观察到衬底上的 $C_{59}N$ 分子表现为比较圆的亮点[图 2(a)]。图中也可见清晰的自组装硫醇膜的晶格[图 2(a)右下角],并可以凭此进行尺寸标定。

在图 2(a)中,沿着 AB 线的 STM 图像截面[图 2(a)右上插图]表明 $C_{59}N$ 分子在硫醇膜表面是一个宽约 2 nm 的一个突起,高度约 0.8 nm。作为对照,我们测量了硫醇膜表面吸附的 C_{60} 分子,发现其截面曲线与 $C_{59}N$ 是非常相似的。表明 $C_{59}N$ 分子确实以单体形式存在于表面。我们注意到 2 nm 的宽度远大于 $C_{59}N$ 分子的真实大小,这是因为 STM 图像反映的是有限尺寸的 STM 针尖的扫描包络。

在我们的实验中,将 Pt-Ir 合金材料的 STM 针尖放置在位于自组装硫醇膜上的单个 $C_{59}N$ 分子上方,这样就构成了一个双势垒隧道结 (DBTJ) 系统。

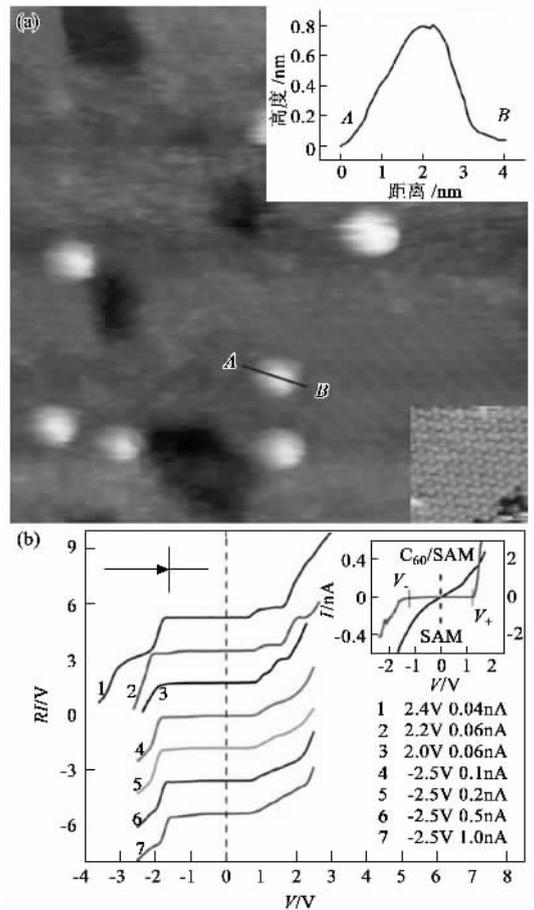


图2 (a) 吸附有 $C_{59}N$ 分子的硫醇自组装膜,右下角为进行局部扫描时获得的自组装膜高分辨图像,右上插图为沿 AB 线的截面 (b) 在 $C_{59}N$ 分子上获得的一系列 $I-V$ 曲线,插图为在 $C_{60}/SAMs$ 和直接在 $SAMs$ 上获得的 $I-V$ 曲线

在这个系统中,针尖和 $C_{59}N$ 分子之间的真空结是第一个隧道结,硫醇分子的头部活泼基团巯基与金表面结合成键,而尾部的甲基朝上,因此形成的自组装膜与位于其表面上的 $C_{59}N$ 分子相互作用比较弱^[10]。因为 $C_{59}N$ 分子与硫醇膜的甲基之间没有电荷转移与键合作用,这样硫醇膜就作为金衬底与 $C_{59}N$ 之间的绝缘势垒而存在,这是另一个隧道结。在满足某些条件的情况下, DBTJ 系统的电流电压 ($I-V$) 曲线会表现出典型的库仑阻塞和库仑台阶行为^[11]。图 2(b) 显示的是一系列不同的测量条件下在 $C_{59}N$ 分子上获得的 $I-V$ 曲线。所有的曲线相对于电压零点都具有显著的不对称性,表现为整流效应,并且这种整流效应在我们的所有测量条件下对于不同的 $C_{59}N$ 分子都是能够重复的。我们发现,虽然不同测量参数下的曲线在细节上可能稍有区别,但正向电

压下电流起点即正向导通电压 V_+ 总是在 0.5—0.7V, 而反向电压下电流起点即反向击穿电压 V_- 总是在 1.6—1.8V. 我们也发现减小针尖和分子的距离(即增加隧道电流)可以减小 V_- , 并保持 V_+ 为常数. 相反, 我们没有在同样环境下的位于自组装膜上的 C_{60} 分子上获得这种不对称的 $I-V$ 曲线, 而是表现为对称的库仑阻塞曲线, 至于在自组装硫醇膜表面, 我们获得的是接近对称的类似金属表面(即单隧道结)的隧穿谱曲线(图 2(b) 右上插图).

以上我们在 $C_{59}N$ 分子上获得的整流效应可以通过结合单电子隧穿效应的半经典正统(orthodox)理论^[12]与 $C_{59}N$ 分子的电子结构来获得定性的解释. 按照 orthodox 理论, 通过一个隧道结增加(+)或减少(-)作为量子点的库仑岛上的一个电子, 需要克服岛上已经存在的 n 个额外电子的电场做功:

$$E_c^{\pm}(n) = e^2 \cdot \left(\frac{1}{2} \pm n\right) (C_1 + C_2), \quad (1)$$

这个能量称为充电能, 其中 C_1 和 C_2 是两个隧道结的结电容. 这个充电能的存在导致了 DBTJ 系统中 $I-V$ 曲线上的库仑阻塞现象^[11].

我们不妨假定 $C_1 < C_2$, 这表明电子更容易穿越第一个隧道结而不是第二个, 因为在第一个隧道结上的分压大, 电子首先通过它比通过第二个结所需的电压小, 则 $I-V$ 曲线上库仑阻塞宽度主要由第二个隧道结电容决定:

$$V_+ = V_- = \frac{C_1 + C_2}{e \cdot C_2} \cdot E_c^{\pm}(0). \quad (2)$$

这个模型将库仑岛在费米面附近的能级简化为连续能级. 然而对于一个单分子来说, 其能级结构是分立的, 由于这种能级分立效应, 增加或减少库仑岛上的一个电子还需要克服一个由能级导致的附加能量 E_{dis}^{\pm} , 则总共所需要的能量为:

$$E_{tot}^{\pm} = E_C^{\pm} + E_{dis}^{\pm}. \quad (3)$$

如图 3(a) 所示, 对于一个具有满占据 HOMO 能级的分子例如 C_{60} 分子, 中性时分子的费米面在 HOMO 和 LUMO 中间. 当第一个隧穿电子穿越第一个隧道结到达分子时, 分子的 LUMO 会被占据, 因此由能级分立效应产生的附加能量为

$$\begin{aligned} E_{dis}^+ &= E_{LUMO} - E_F, \\ E_{dis}^- &= E_F - E_{HOMO}, \end{aligned} \quad (4)$$

此时分子离子化, 原来的 LUMO 变成一个半占据的轨道, E_F 移动到这个半占据轨道位置, 因此电子进入第二个结不需要附加能量. 如果假定中性分子的 E_F 处在 LUMO 与 HOMO 中间, 则正向导通电压和

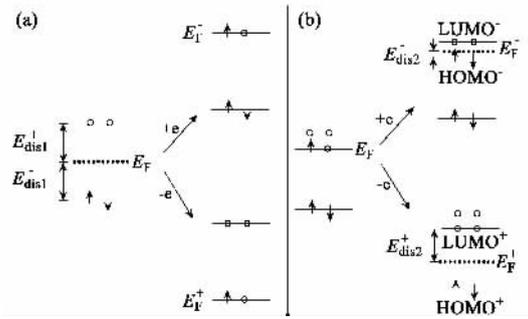


图 3 具有全占据 HOMO 轨道 (a) 和半占据 HOMO 轨道的分子 (b) 在增减一个电子后费米面变化示意图

反向击穿电压分别为

$$V_+ = V_- = \frac{C_1 + C_2}{e \cdot C_2} \left[E_C^{\pm}(0) + \frac{E_g}{2} \right], \quad (5)$$

其中 $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, 可见在这种情况下不存在明显的整流效应[因为 $E_C^+(0) = E_C^-(0)$].

当分子(例如 $C_{59}N$ 分子)具有半占据 HOMO 轨道时, 中性分子的费米面处在这个轨道上, 从而当第一个电子隧穿通过第一个隧道结的时候, 不需要克服由于能级分立效应附加的能量, 则电子通过第一个隧道结的正向导通电压和反向击穿电压为

$$V_+^1 = V_-^1 = \frac{e}{2C_2}. \quad (6)$$

在得到或失去一个电子之后, 分子的 HOMO 变成全占据, LUMO 变成全空. 对于电子隧穿通过第二个隧道结, 由于能级分立效应造成的附加能量为

$$\begin{aligned} E_{dis2}^- &= E_F^- - E_{HOMO}^- \\ E_{dis2}^+ &= E_{LUMO}^+ - E_F^+, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 E_F^- 和 E_{HOMO}^- 分别为得到一个电子的分子的费米面和 HOMO, E_F^+ 和 E_{LUMO}^+ 为失去一个电子的分子的费米面和 LUMO, 具体参见图 3(b). 因此电子通过第二个隧道结的正向导通电压和反向击穿电压为

$$\begin{aligned} V_+^2 &= [E_{dis2}^- + E_C^-(1)] \frac{C_1 + C_2}{e \cdot C_1}, \\ V_-^2 &= [E_{dis2}^+ + E_C^+(-1)] \frac{C_1 + C_2}{e \cdot C_1}. \end{aligned} \quad (8)$$

一般来说, E_F^{\pm} 处在 HOMO 与 LUMO 中间,

$$\begin{aligned} E_{dis2}^- &\approx \frac{E_{LUMO}^- - E_{HOMO}^-}{2} = \frac{E_g^-}{2}, \\ E_{dis2}^+ &\approx \frac{E_{LUMO}^+ - E_{HOMO}^+}{2} = \frac{E_g^+}{2}. \end{aligned} \quad (9)$$

其中 E_g^- 和 E_g^+ 分别为得到和失去一个电子的分子的 HOMO 与 LUMO 之间的能级间隙. 因此,

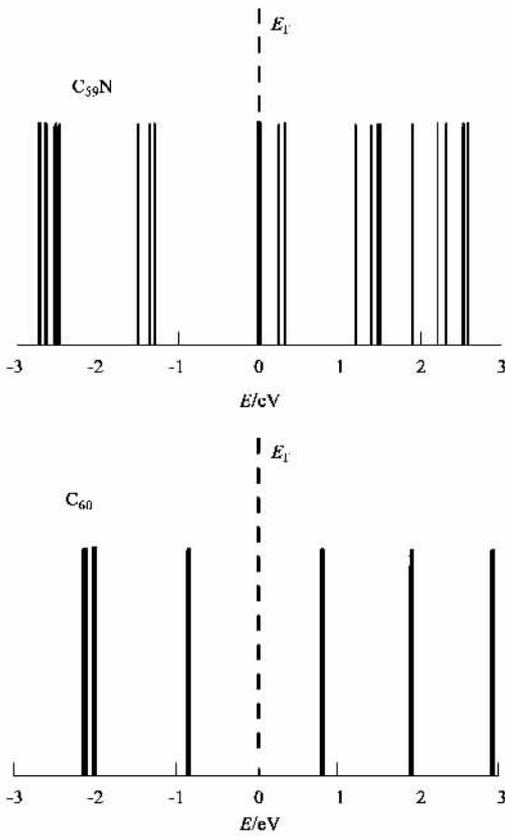


图4 理论计算获得的 C₅₉N 与 C₆₀ 的能级结构图

$$V_+^2 = \left(1 + \frac{C^2}{C_1}\right) \frac{E_g^-}{2e} - \frac{e}{2C_1},$$

$$V_-^2 = \left(1 + \frac{C^2}{C_1}\right) \frac{E_g^+}{2e} - \frac{e}{2C_1}. \quad (10)$$

最终,电子穿过整个 DBTJ 系统的正向导通电压和方向击穿电压分别为

$$V_+ = \max(V_+^1, V_+^2),$$

$$V_- = \max(V_-^1, V_-^2). \quad (11)$$

由此可见,当 E_g^+ 与 E_g^- 不同时,可能导致 V_+ 与 V_- 差别很大. 这就是造成我们实验中新发现的单分子整流效应的原因.

在我们研究的 DBTJ 系统中,STM 针尖被处理成金属半球模型,由此可估算出针尖与 C₅₉N 分子之间的结电容 C_1 约为 0.012 — 0.015 aF^[13];自组装硫醇膜层厚约 9.68 Å^[14],介电常数约 2.6^[15],因此可估算出 C₅₉N 与 Au 之间的结电容约 0.15 aF^[12]. 图 4 是理论计算获得的 C₅₉N 与 C₆₀ 分子的能级结构,可见 C₅₉N 分子的 HOMO 是半占据的,即只占据有一个电子,因此, E_g^- 与 E_g^+ 分别为 0.25eV 和 1.29eV. 如果代入前面的公式,我们获得不对称的正向导通电压和反向击穿电压分别为: $V_+ = 0.53$ V; $V_- = 1.76 - 2.04$ V. 这两个数据与实验结果符合得很好. 图

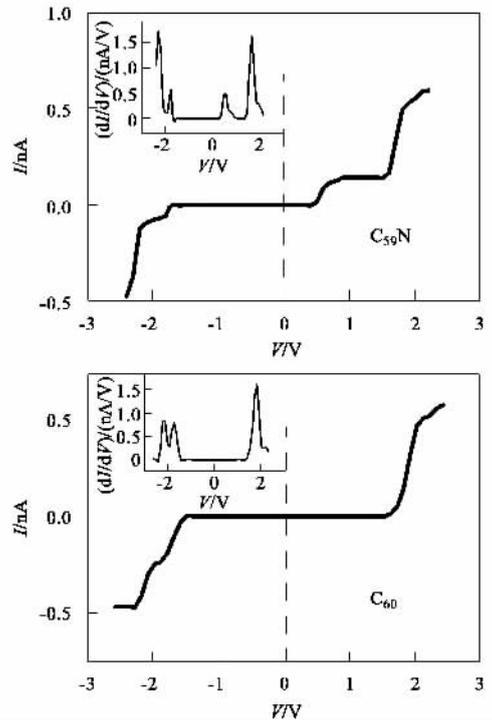


图5 利用 orthodox 理论以及 C₅₉N 和 C₆₀ 的能级结构分别模拟出的 C₅₉N/SAMs 与 C₆₀/SAMs 上的 I - V 曲线,插图为微分曲线

5 表明,我们利用 orthodox 理论以及 C₅₉N 和 C₆₀ 分子的能级结构,模拟出的 I - V 曲线很好地重复了我们的实验曲线. 需要说明的是,在 orthodox 理论模型下,库仑岛如果有非零的剩余电荷 Q_0 以及分子偶极矩存在,也可能导致 I - V 谱的不对称. 在不同分子上的实验和模拟显示,剩余电荷和分子偶极矩都不是本文中 C₅₉N 单分子整流效应的主要机制.

总之,我们利用单电子隧穿效应,成功研制出仅由一个分子组成的新型单分子整流器. 该分子器件有着和传统单分子整流器不同的工作原理,在重复性和可控性方面有着明显的优势. 在这里我们从用氮原子置换富勒烯分子上的一个碳原子以引入具有特殊性质的掺杂能级的新思路出发,为富勒烯分子在纳米电子学和分子器件方向的应用揭示了新的前景.

致谢 感谢香港科技大学萧旭东教授有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] Carroll R L, Gorman C B. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41 :4378 ; Metzger R M. *Chem. Rev.*, 2003, 103 :3803
- [2] Datta S, Aviram A, Ratner M A. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 29 :277
- [3] Datta S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79 :2530
- [4] Hansma P K. *Phys. Rep.*, 1977, 30 :145

- [5] Zhao J , Zeng C Z , Chen X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 045502
- [6] Grosser T *et al.* Angew. Chem. , Int. Ed. Engl. , 1995 , 34 : 1343
- [7] Nuber B , Hirsch A. Chem. Commun. (Cambridge) , 1996 , 1996 : 1421
- [8] Butcher M J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1999 , 83 : 3478
- [9] Zeng C *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000 , 77 : 3595
- [10] Hou J G *et al.* Nature , 2001 , 409 : 304
- [11] 郑厚植. 物理 , 1992 , 11 : 646 [Zheng H Z. Wuli (Physics) , 1992 , 11 : 646 (in Chinese)] ; 夏建白. 物理 , 1995 , 24 : 391 [Xia J B. Wuli (Physics) , 1995 , 24 : 391 (in Chinese)]

- [12] Averin D V , Likharev K K. In : Mesoscopic Phenomena in Solids. Eds. Al'tshuler B , Lee P , Webb R. Amsterdam : Elsevier , 1991
- [13] Wang B *et al.* Phys. Rev. B , 2001 , 63 : 35403
- [14] Camillone III N *et al.* Langmuir , 1996 , 12 : 2737
- [15] Porter M D *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 1987 , 109 : 3559

· 书评和书讯 ·

微分几何的入门阶梯 , 广义相对论的优秀教材

——评梁灿彬、周彬的《微分几何入门与广义相对论》(第二版·上册)

近代微分几何是研究广义相对论的强有力工具 , 国际上的前沿学者(如霍金)出版的广义相对论专著和教材大都使用整体微分几何语言. 国内已有越来越多的物理工作者(特别是中青年)希望学习这种语言, 然而, 由于微分几何的博大精深, 一个大写的难字成了初学者共同遇到的拦路虎. 大多数人或则望而却步, 或则欲入无门, 或则浅尝辄止. 国内确有专为物理学家而写的微分几何优秀著作, 但许多读者仍然觉得起点偏高, 难度过大. 至于广义相对论, 国外早已存在以近代微分几何为工具讲授广义相对论的教材, 其中不少出自名家之手, 颇有大家风范, 堪称优秀力作. 然而几乎所有这些书对多数读者而言都失之于过难. 许多初学者迫切希望有一本专为物理学工作者写的既容易入门又便于应用、既从头讲授微分几何又以此为工具深入剖析广义相对论和宇宙论的教材. 梁灿彬与周彬合著的《微分几何入门与广义相对论》(第二版·上册, 科学出版社, 2006年1月)正是这样一本优秀教材. 该书取材适当, 逻辑严谨, 讲解透彻, 图文并茂, 深入浅出, 是一本不可多得的好书. 而且用近代微分几何讲授广义相对论的教材在国内至今仍是只此一本. 本书(上册)前五章从零开始讲授微分几何的最基础知识, 对不关心广义相对论、只想学习微分几何的读者也是很好的入门读物. 值得一提的是第二版(下册)中还增加了“纤维丛理论及其在规范场论中的应用”这一重要内容并以尽量易懂的方式详加阐述, 这对许多打算学习纤维丛理论的读者(无论是否关心广义相对论)将有很大帮助.

本书主要作者梁灿彬教授是国内物理教学界的知名学者, 特别善于教书和写书, 曾于1989年荣获首届优秀教学成果国家级特等奖. 80年代初期, 他在美国芝加哥大学任访问学者期间学到了用近代微分几何研究广义相对论的现代方法, 回国后以开设研究生课的方式大力推广, 并在科研和教学双重领域中对此悉心钻研, 终于在多年讲稿的基础上写成本书. 我曾在二十多年前听过梁老师讲这门课, 的确受益不浅. 作者从一开始就把化难为易作为本书质量的一个重要

指标, 并利用自己多年积累的、独具魅力和特色的许多教学技巧千方百计尽量达到这一目标. 例如, 对重点难点不惜耗费篇幅详加解说, 在讲解某些很抽象的问题时先从具体特例入手再推广至一般, 必要时还配以直观语言(甚至比喻)加以解释, 但又保证不失严格. 在每个新词第一次出现时总要讲清其准确定义或含义, 以免读者被迫作各种猜测以及由此导致的误解. 总之, 为了化难为易, 作者真可谓用心良苦, 成效斐然. 与此有关的另一特点是“低进高出”: 一方面是门槛很低, 只要求学过多元微积分和线性代数基本知识, 不要求学过拓扑学和微分几何. 另一方面, 读者只要用心读完全书就能对广义相对论的基础知识和部分前沿动态有一个比较全面和准确的理解, 从而可以比较轻松地进入有关研究领域. 据我所知, 第一版的读者(包括北师大和中科院等院校听过梁教授的课的学生)中有许多活生生的事例. 去年出国的北师大物理系2001级的一名尖子本科生给师弟师妹们的信有如下一段: “我……是梁老师上一次开课时的学员. 现在在美国攻读博士学位. 很高兴大家和我一样, 选修了梁老师的微分几何与广义相对论系列课程, 这是非常正确的选择. 这是一门将会给大家带来巨大的收获的课程, 特别是对于以后志愿从事理论物理的研究工作的同学, 将从中受益匪浅. 当时我在学习梁老师的五门微分几何与广义相对论系列课程的时候, 只感觉这门课的内容相当重要, 但却不知道, 只有北师大物理系才开设像这样的关于相对论和数学物理的系列课程. 这是国内其他的院校所不具备的. 在我出国之后, 发现即使世界任何其它一所高等学府, 也绝找不到这样的机会: 能够有人将微分几何与广义相对论这样复杂的理论, 系统而清晰地传授给物理系的本科学生, 而且使之终身受益. 所以, 这样的课是独一无二的. 既然有这样的机会, 就不要错过, 否则有可能会遗憾终生.”

(北京师范大学物理系 赵峥)