

單分子電性研究：以電化學方法探討能階匹配現象

國立臺灣大學化學系 張哲偉、陳俊顯

一、前言

單分子電子學(single-molecule electronics)是以分子作為電流傳導的載體，這個概念是 Aviram 及 Ratner 於 1974 年提出[1]。模擬的元件架構是兩電極間將架接單分子，以整流元件為範例，將分子整流器分為三部分，包括電子予體(electron donor)、電子受體(electron acceptor)和介於兩者之間的直鏈飽和烷(spacer, σ)。當金屬電極的費米能階(Fermi level, E_{Fermi})與予體或受體的 HOMO 或 LOMO 的能量接近時，也就是達到所謂的能階匹配(energy-level alignment)的現象，電子從一端的電極傳輸到另一端，便可因分子能階的幫助，而提升傳輸效率。若能階匹配的難易度因電子傳輸方向有所差異，便可導致電流-電壓曲線(i - V curve)呈現不對稱現象，也就是表現出二極體的行為。單分子電子學的研究近年在原理、分子設計、量測方法、元件建構各方面呈現快速的進展，越來越能夠以定量方式敘述元件的電性，如單分子導線、單分子開關和二極體等，是個令人相當興奮的領域。然而也因實驗方法的侷限，不容易觀測預期中應呈現的能階匹配的電性表現。本文將敘述電化學與單分子電性量測的結合以驅動電極費米能階，以至於在分子氧化還原反應的電位，可以觀察與證實能階匹配的現象。

二、單分子電性的量測方法：STM BJ

單分子電子學領域的明顯進展，仰賴於可信的量測方法之大躍進。典型的量測平台是前述單分子在兩金電極間的形式，或稱之為金屬-單分子-金屬的 MMM 架構(metal-molecule-metal junction)。現行的量測方法雖有數種，然本文所引述的文獻，多為 STM BJ (掃描式穿隧顯微術 scanning tunneling microscopy-based break junction)，因此將聚焦於此法的介紹。STM BJ 的特色是可以重複且快速形成奈米尺度之電極間

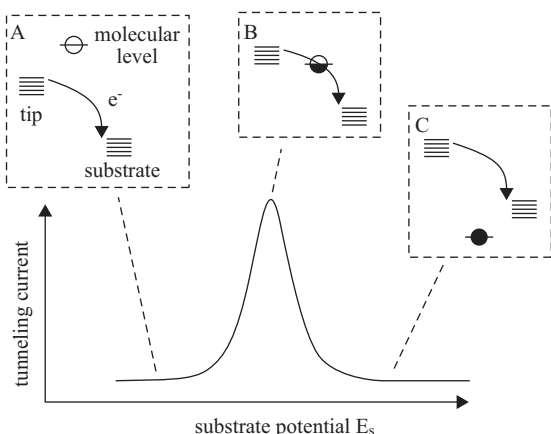
隙，break junction 則是兩電極間的縫隙(junction)形成方式的統稱，原則上是利用金屬的延展性，亦即將原先是一條的金屬線經機械力扯斷(break)而成為兩條，斷裂點的兩段金屬尖端，便是讓分子跨接的兩金屬電極。

亞利桑納州立大學的陶農建教授在 2003 年發明了 STM BJ 的量測方法[2]為單分子電性領域開創了嶄新蓬勃的氣象。STM BJ 以 STM 探針反覆撞擊與遠離金電極表面，使探針與表面的金材融合後拉斷，拉斷的瞬間(millisecond)形成奈米尺度的兩電極間隙。由於實驗大多在溶液中進行，於間隙形成瞬間若待測分子跨接於生成的兩電極間，便是前述的 MMM 量測平台。進行 STM BJ 量測時，對兩電極(STM 探針與表面的金材)間施予了定值的小偏壓(E_{bias})，同時監控通過兩電極的電流(i)。實驗成果的原始資料是隨著探針運動呈現電流變化的 i - s 曲線，若電極間隙形成後無分子架接，曲線的電流與探針運動距離呈對數衰減，吻合空間穿隧的表現。若形成 MMM，則衰減程度減緩，甚或無衰減現象，顯示在 MMM 中的分子協助了電流的傳輸。由於分子的行為表現是種分布，匯集數千到萬條 i - s 曲線可獲得分子導電值的分布情形。對電流除以所施加的 E_{bias} 可得 MMM 間隙的導電值。以典型分子與適當濃度及電極偏壓而言，STM BJ 獲得 MMM 的機率約為 20-30%，相對於這個領域中的其他方法，STM BJ 是較為容易收集量測樣本數的方法。

三、與電化學方法結合的 STM BJ

分子與電極材料與外加刺激(如光、電、磁)的交互作用，應可影響分子的能階組態、能量或電極的 E_{Fermi} 。可藉此調控 MMM 的電性表現，獲得如電器開關般的元件。

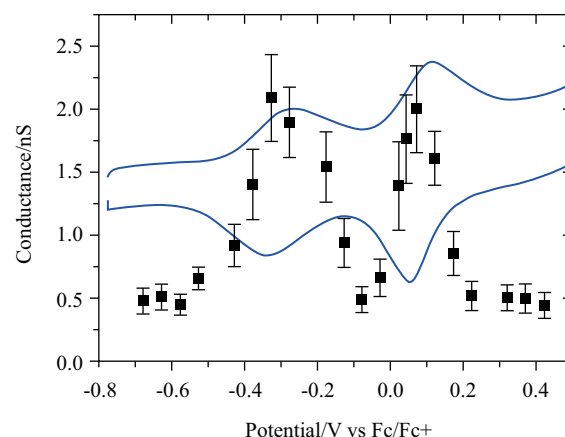
ECSTM BJ 是將 STM 結合了電化學(electrochemistry, EC)儀器，成為四電極的體系，包括



圖一 (A)工作電極的電位(E_{wk})尚未到分子的能階(亦即氧化還原電位)，電極 E_{Fermi} 距分子軌域較遠，穿隧電流小；(B)工作電位到達分子氧化還原電位， E_{Fermi} 和分子間的能階匹配效應明顯，穿隧電流上升；(C)工作電極電位遠離分子能階，穿隧電流下降[4]。

MMM 的兩個工作電極 (E_{wk} , wk: working electrode)，以及參考、輔助電極各一[3]。與一般的 MMM 量測平台相比，這個方法有兩點特色，一是相對於真空能量(E_{vacuum})的工作電極的 E_{wk} 是可以推測的，因為電化學的定電位器 (potentiostat) 可以控制工作電極相對於參考電極的電位，而參考電極具備穩定且已知的化學電位 (chemical potential)，也就是可以控制電極的化學電位或 E_{Fermi} ；承前，另一項特色是可藉由定電位器對 E_{wk} 的控制以氧化或還原 MMM 中的分子，改變分子的能階組態，進而調控 MMM 的電性。

早期的 ECSTM 僅能探討單層膜或薄膜系統的電子穿隧效率，分子與 STM 探針並無接觸，僅能以空間穿隧的電流定性地探討分子對電子輸送的影響。在能量匹配的課題，2005 年 Ulstrup 描述了 E_{Fermi} 和分子軌域相對關係如何影響 STM 穿隧電流的效率。圖一顯示 E_{wk} 的掃描可以導致穿隧電流的變化，以分子能階與 E_{Fermi} (亦即 $E_{Fermi} = E_{wk}$) 相對能量而言，當 E_{wk} 掃描至分子的氧化還原電位(E_{redox})時，電極 E_{Fermi} 和分子軌域(圖中標示 molecular level)能隙減少，能階匹配程度提高，有助於電子穿隧，獲得的穿隧電流上升；當 E_{wk} 持續改變，使分子軌域能階遠離

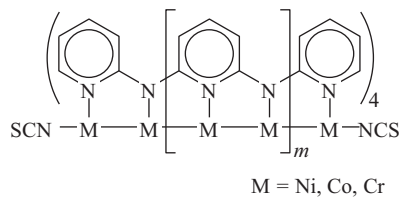


圖二 pTTF 於各個工作電位下的分子導電值，藍線為 pTTF 的循環伏安法圖，黑色為分子導電值。分子導電值於氧化還原電位附近具有較高的導電值，且呈波峰狀[6]。

電極 E_{Fermi} 時，能階匹配效應減弱，使得穿隧電流下降[4]。

關於能階匹配的 ECSTM BJ，2012 年 Ulstrup、Huggins 與 Nichols 等人研究離子液體中的 MMM 電性表現[5]。探討的分子是 pyrrolo-tetrathiafulvalene (pTTF)，結果顯示分子的導電值與其氧化還原訊號呈現正相關。當所設定的 E_{wk} 靠近該分子的氧化還原電位(E_{redox})，測得的單分子導電值明顯上升，當 E_{wk} 遠離 E_{redox} 之後又下降。在同一時間，陶農建、Gooding 與 Paddon-Row 報導了蒽醌衍生物(anthraquinone)的電性表現。蒽醌具氧化還原性質，當 E_{wk} 接近 E_{redox} 時，其導電值變化與前述之 pTTF 類似[6]。

廈門大學毛秉偉教授在單分子電性領域是位重要學者，開發了量測平台的製作，稱為 jump to contact。該方法也是在溶液中進行，溶液中含有金屬離子。對金探針施加足以使溶液中金屬離子(例如銀或銅)還原於探針上的 E_{wk} ，探針接近金電極的基材表面時，探針表面的銀或銅可藉由輕微接觸而轉移至金的基材。原本平坦的金表面可以形成錐狀的陣列金屬團簇。當分子跨接於這些團簇和探針間，變形成了 MMM 架構[7]。以此方法，毛教授在 2012 年與浙江師範大學周小順教授團隊討論銀與銅電極對分子電性的影響，分子則為不具電化學氧化還原反應的飽和烷二羧酸，實驗發現電極材料影響電子傳輸效率，且此效率與電極材料的 E_{Fermi} 與分子 HOMO 能量



圖三 金屬串結構圖，由四個螺旋配位基架構之多個金屬中心串聯的分子，當 m 值為 0、1 與 2 時，金屬核數為三、五與七。金屬的類別不限於圖中所列，且近來已發展出混合金屬種類，甚或指定金屬位置的混金屬串。

差呈現相關性。上述幾個文獻報導一致顯示 ECSTM BJ 於分子電性的實驗，可以調控 E_{Fermi} 達到能階匹配效果，調控分子導電值[8]。

四、金屬串分子與其導電研究

圖三是本實驗室與彭旭明教授合作的標竿分子，這類的分子的金屬中心乃由側向四個螺旋的配位基所架成的一維金屬串，在金屬鍵結理論的發展有其重要性。迥異於這個領域的有機分子體系，金屬串有著金屬鍵結強弱與鍵序 (bond order) 的特徵，在單分子電性領域是極有特色的。

我們以定性的 STM 影像掃描發現三、五、七核金屬串分子的導電能力與其相鄰金屬間的鍵序成正相關。我們發現可經由化學氧化、電化學氧化還原改變分子的鍵序，因此改變了金屬串分子的導電值。例如五核鎳金屬串(Ni_5)相鄰的鎳之間並無鍵結，因填入鍵結軌域的電子數同於填入反鍵結軌域的電子數，兩者相抵銷。因此一個電子的氧化，移走的是反鍵結軌域內的電子，使得 $[\text{Ni}_5]^+$ 鍵序提高，導電值較高。

五、能階匹配現象的驗證：金屬串的 ECSTM BJ

前述 ECSTM BJ 的實驗，所得的導電值與 E_{wk} 的關係是不連續的，也就是僅在特定的幾個 E_{wk} 進行導電值的量測 (例如圖二)。每個點的數據，呈現的是在該電位的擷取上千條 i - s 曲線所得的導電值分布，換言之，並非是瞬態(transient)訊息：不連續的取點的難處，則是不能排除相鄰

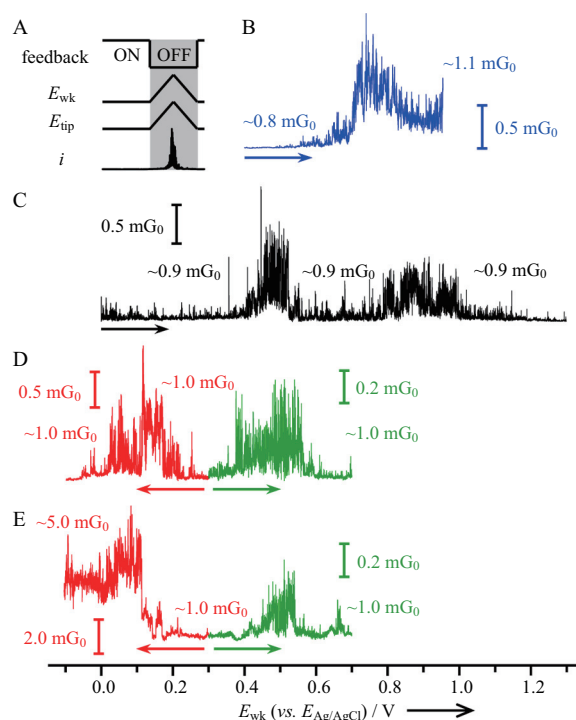
兩個 E_{wk} 之間，是否有特別的表現。

相較於飽和烷類的無電化學活性分子，金屬串分子所具備的電化學氧化還原電位 E_{redox} ，可以標記分子能階(frontier molecular orbital, $E_{\text{FMO}} \approx E_{\text{redox}}$)與電極 E_{Fermi} ($E_{\text{wk}} = E_{\text{Fermi}}$)的相對電位。我們選擇金屬串分子系列作為研究目標，因為這系列的分子擁有明確的氧化還原電位，且 HOMO-LUMO 能隙小於這個領域的典型分子，有利於探討能階匹配與導電值關係。彭旭明、金必耀與本實驗室的合作團隊於 2015 年進行 EC STM 的 MMM 量測，以 $E_{\text{wk}} \text{ scan}$ 與 $E_{\text{bias}} \text{ scan}$ 兩類電位掃描的方式，探討五核鎳、鈷和鉻金屬串分子 ($[\text{M}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2]$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$ ，如圖三)[9]。

如圖四 A 的簡圖所繪， $E_{\text{wk}} \text{ scan}$ 的實驗是在固定 E_{bias} 的條件下，掃描 E_{wk} ； $E_{\text{bias}} \text{ scan}$ 的實驗設定 (圖五 A) 則是固定 E_{wk} ，掃描 E_{wk} 。實驗方式是先建構電極間隙，以穿隧電流與儀器的回饋機制，使探針與電極基材呈現分子尺度的間隙；間歇性地固定偏壓 ($E_{\text{bias}} = E_{\text{tip-wk}} = E_{\text{tip}} - E_{\text{wk}}$)、關閉儀器的回饋控制，等待分子架接而形成 MMM。當分子架接到電極間便掃描 E_{wk} ，可獲得單一分子導電值隨 E_{wk} 變化的 G - E_{wk} 軌跡圖。與過往大部分 ECSTM BJ 量測方式相比，這個作法的特色是擷取瞬態的電性表現，而非在某電位經量測時間長度(指分子系統變得穩定的時間)後的電性分布。

圖四顯示各金屬串導電值的變化與分子的氧化還原電位有著對應關係， E_{wk} 接近 E_{redox} 便呈現較高的導電值。這個現象代表在接近氧化還原電位時，電極和分子軌域產生的能階匹配現象；經由分子軌域的電子，有著較高機率的傳輸，使得通過 MMM 的導電值上升。

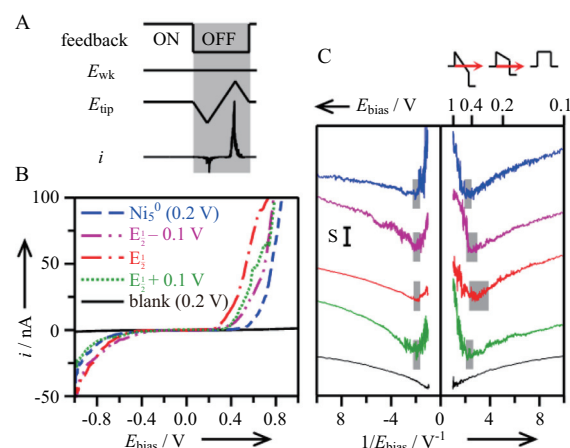
圖五呈現五核鎳金屬串的 i - E_{bias} 軌跡圖，該類資訊提供轉換電壓能譜(transition voltage spectroscopy, TVS)，代表從簡單的穿隧機制(direct tunneling 或 super-exchange mechanism)，隨著 E_{bias} 增大而轉換成場效應機制(field emission)。TVS 定性地提供和主要協助傳輸的能階(RS, resonant state)之能量差距 ($|E_{\text{tip}} - E_{\text{RS}}|$)。所謂的 RS，可能是分子的 E_{FMO} ，也可能是電極的表面能階(surface state)，也可能是分子軌域與表面電子雲混成的新組態。圖五 B 是在四個 E_{wk} 取得的 i - E_{bias} 曲線，圖 C 是將圖 B 轉換，做成適



圖四 五核金屬串的隨電位變化的單分子導電值($G-E_{wk}$ 軌跡圖)。(A)為 $G-E_{wk}$ 量測時，儀器的回饋系統、 E_{wk} 、 E_{tip} 和電流(正比於 G)的操作示意圖。金屬核種為(B) Ni、(C) Co、(D,E) Cr。這些軌跡圖的 G 值大幅變化的 E_{wk} ，對應到電化學測得的氧化還原電位(E_{redox} 或 E_{FMO})，因此可彰顯能階匹配的效應。圖中五核鉻金屬串的结构有定域(D)和非定域化(E)兩種，因此電性表現有所不同。圖中的 G_0 是量子導電值的單位($1 G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu S$)，代表一個導電通道時的導電值[9]。

於討論轉換電壓的圖。勾狀曲線的最高點對應的 E_{bias} 稱為 $V_{minimal}$ ，意指在此轉換電位的 MMM 電子傳輸機制因能階匹配現象而有所改變。

圖五的正偏壓($E_{bias} > 0$)， E_{wk} 在氧化還原電位($E_{redox} = E_{1/2}$)的 $V_{minimal}$ 小於其他 E_{wk} 的 $V_{minimal}$ ，表示能障高度降低、顯示能階匹配的現象與效果。然而在負偏壓方向($E_{bias} < 0$)， $V_{minimal}$ 不隨 E_{wk} 改變。這項特徵與五核鎳的第一個電子的還原電位($[Ni_5]^{-0}$)與氧化電位($[Ni_5]^{0+}$)相距 1.7 伏特是一致的，也就是往負電壓掃描 1 伏特的 E_{Fermi} 與分子的 LUMO 能階仍有一段電位距離，所以沒有明顯的能階匹配效果。藉由可以對 MMM 進行 E_{wk}



圖五 五核鎳金屬串的 $i-E_{bias}$ 曲線與對應的轉換電壓能譜。(A)實驗操作時的電位控制與所擷取之電流的示意圖。(B) $i-E_{bias}$ 曲線。(C) TVS 圖譜，勾狀的低點的灰色區塊是 $V_{minimal}$ 的標準差範圍[9]。

連續掃描的方法以及具備合適氧化還原電位的金屬串分子，我們結合電化學方法驅動電極的 E_{Fermi} 的效果，因此得以明確地呈現並驗證對單分子電性領域的理論發展極為重要的能階匹配現象。

參考文獻

- [1] A. Aviram and M.A. Ratner, Chem. Phys. Lett., 29, 277-283 (1974).
- [2] B. Xu and N.J. Tao, Science, 301, 1221-1223 (2003).
- [3] C. Huang, A.V. Rudnev, W. Hong and T. Wandlowski, Chem. Soc. Rev., 44, 889-901 (2015).
- [4] T. Albrecht, A. Guckian, J. Ulstrup and J.G. Vos, Nano Lett., 5, 1451-1455 (2005).
- [5] N.J. Kay, S.J. Juggins, J.O. Jeppesen, E. Leary, J. Ulstrup and R.J. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 134, 16817-16826 (2012).
- [6] N. Darwish, I. Diez-Perez, S. Guo, N. Tao, J.J. Gooding and M.N. Paddon-Row, J. Phys. Chem. C, 116, 21093-21097 (2012).
- [7] X.S. Zhou, Y.-M. Wei, L. Liu, Z.-B. Chen, J. Tang, B.-W. Mao, J. Am. Chem. Soc., 130, 13228-13230 (2008).

[8] Z.L. Peng, Z.B. Chen, X.Y. Zhou, Y.Y. Sun, J.H. Liang, Z.J. Niu, X.S. Zhou and B.W. Mao, *J. Phys. Chem. C*, 116, 21699-21705 (2012).

[9] T.C. Ting, L.Y. Hsu, M.J. Huang, E.C. Horng,

H.C. Lu, C.H. Hsu, C.H. Jiang, B.Y. Jin, S.M. Peng and C.H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 15734-15738 (2015).