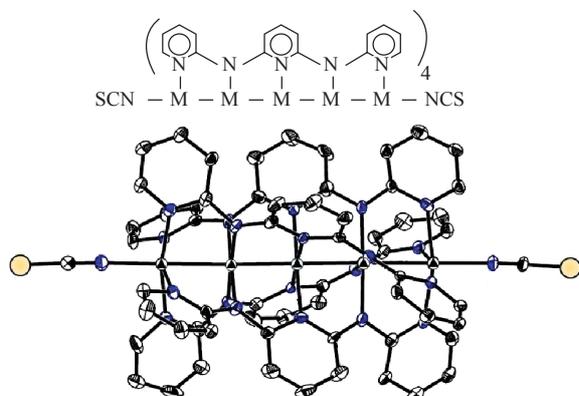


以掃描式穿隧顯微術量測單分子導電值

台灣大學化學系 陳俊顯 柯志宏
清華大學化學系 傅明棟

一、前言

隨著科技的進步，半導體工業的電路製造技術從微米尺度進展到目前的次微米尺度，由於電晶體運算速度的大幅提升與電子元件的微小化相關，導致下世代之分子元件的潛能日漸受到重視。分子元件的研究重點在於開發出理想的分子做為電子傳遞系統，應用於如導線、開關、以及整流器等等，因此對於一維線性分子的合成與其導電特性的探討，便成為當代材料研究的重點領域。類似圖一的金屬串錯合物以四個共軛的多吡啶胺配位基與中心金屬離子錯合，並在分子的兩端分別接上一個軸向配位基，具有一維結構以及良好電子傳導性質，金屬串錯合物外圍包覆的有機配基可視為一絕緣體，中間嵌入金屬離子，可當作未來分子級的電線。由台大彭旭明教授開啓的這個研究領域，在合成方面，分子導線的長度達 23 個金屬核，已解出單晶結構的分子，最長達 11 個鎳金屬核。在理論、光譜與電化學方面的研究，則分別由台大金必耀、清華陳益佳與中興大學葉鎮宇幾位教授進行深入的探討。本實驗室則專注於單一分子電性的量測，其方法的演進則簡述如后。

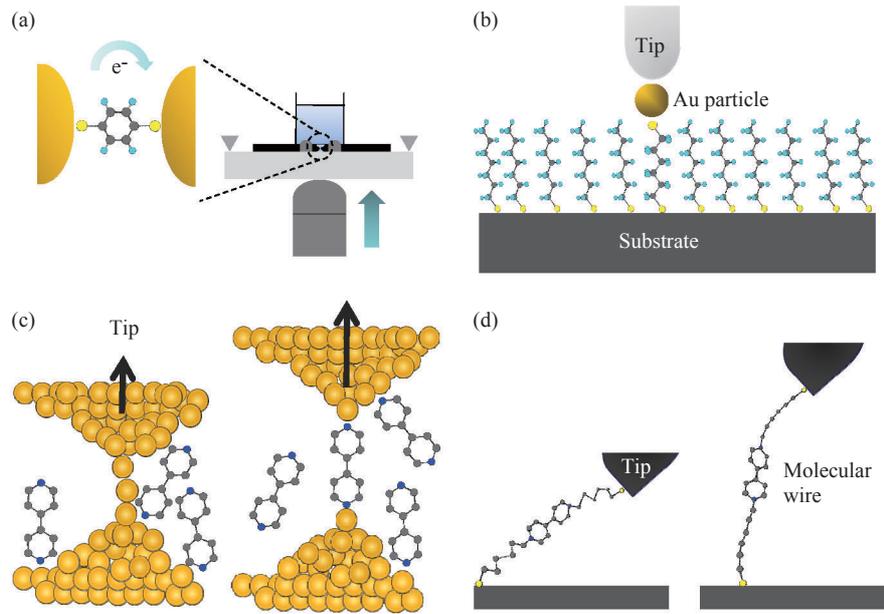


圖一 五核金屬串分子的簡圖以及其 X 光繞射結構圖(ORTEP)

二、單分子電性

掃描穿隧顯微術(STM, scanning tunneling microscopy)是表面分析領域重要的研究方法，可以解析出材料表面原子的結構，亦可用於瞭解表面或表面上分子的電子雲分佈，這是 1982 年 Binnig 及 Rohrer 的發明，他們在 1986 年因此項發明獲得諾貝爾物理獎。STM 儀器的主要組成包括 xyz 掃描器(壓電陶瓷)、探針、回饋電子迴路系統及數據讀取電腦系統。操作時，在探針與表面之間施加偏壓，當兩個電極僅相距數個埃(Å)，電子會跨越此間隙的能量障礙，產生所謂的穿隧電流，此電流會隨電極間距減小而呈指數的增加。換言之，在固定偏壓與穿隧電流的條件下，探針在表面上掃描(xy)時，回饋系統會使探針隨著表面的高低起伏而上下(z)移動，因此便可獲得表面的型態。STM 也可提供表面分子的能譜(STS, scanning tunneling spectroscopy)，亦即測量以偏壓為變數時的電流值，此時探針的位置是不掃描的(固定探針在 xy 平面的位置)。我們採用類似 STS 的模式測量單分子導電性。

量測分子電性的實驗架構，是將分子放置於電極之間，對電極施以電壓，量測通過分子的電流，如此之量測架構稱為 MMM (metal-molecule-metal)。為了將分子架接在兩個電極之間，分子兩端的官能基必須能夠與金屬電極有物理吸附、強的化學吸附或共價鍵結，如-COOH、-NH₂、-PMe₂、-NCS、-SH。藍道爾方程式(Landauer Formula)以 $G_m = T_{\text{tip-molecule}} \times T_{\text{molecule}} \times T_{\text{molecule-tip}} \times G_0$ 用於描述電子通過分子的機率。式中的 G_m 是分子的導電值；T 是 transmission function 用來描述電子通過的機率； G_0 約為 $12.9 \text{ k}\Omega^{-1}$ 或 $77.4 \text{ }\mu\text{S}$ ，稱為量子導電值(quantum conductance)，可視為描述分子電性時的導電單位。由上述公式得知所測得的分子導電性，受到電子



圖二 量測單分子電性的方法：(a) MCBJ [1]；(b) c-AFM [2a]；(c) STM BJ [3]；(d) 探針不與表面直接接觸的 STM $I(s)$ 量測[4]。相關說明請見正文

在電極-分子、分子本身及分子-電極三者間傳遞機率的影響。

三、單分子電性的測量方法

這裡介紹四種單分子電性的測量方法：(1)機械式控制 break junction 方法(MCBJ, mechanically controllable break junction)；(2)導電原子力顯微鏡(c-AFM, conductive atomic force microscopy)；(3)STM break junction (STMBJ)方法；(4)STM $I(s)$ 與 $I(t)$ 的量測。

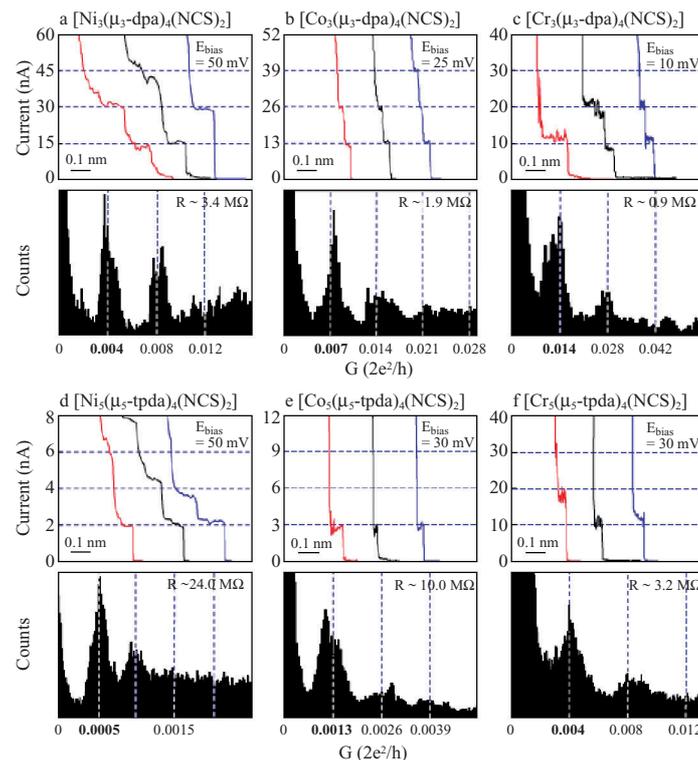
1997年 Reed 等人利用機械力將金線拉斷，稱為 MCBJ 的技術（圖二(a)）[1]。這個方法先在金表面上修飾單分子層的待測分子，再利用圖二(a)右側下方螺絲往上頂的機械力把金線撐斷，接著縮短兩金線的距離使待測分子有機會跨接到兩金線而形成迴路，施加偏壓可測得分子的導電值。然而控制金線拉斷的力及兩金線間距離有一定的難度，故這個方法並不容易操作，所獲得的 $I-V$ 曲線之數目遠少於其它的量測方法。

2001年 Lindsay 利用單層膜混自組裝方式(mixed SAMs)將直鏈烷硫醇分子及待測分子修飾在金表面上[2a]。待測分子兩端必須具備能夠與金有強作用力的官能基，當將試片浸泡於含奈米金的溶液中，金奈米粒子會吸附於待測分子末

端，提高分子被 AFM 探針接觸的面積（圖二(b)）。實驗過程中，探針與表面維持一定的偏壓值，當金屬探針接觸到金奈米粒子時，可量到通過分子的電流值，亦即導電值。2007年 Lindsay 等人將粒徑 5.4 nm 的金奈米粒子修飾在待測分子末端[2b]，這樣可消除使用 1.5 nm 金奈米粒子時產生的庫倫障礙效應(Coulomb blockade)，量到的導電值較接近分子本身的導電值。

2003年 Tao 等人發展的方法（圖二(c)）[3]，是在含有待測分子的溶液環境下，讓 STM 探針在垂直於表面的方向(z)反覆撞擊電極表面，如此在探針與電極融合後往回拉時，將可一再地形成電極間的縫隙(molecular junction)，使分子有機會可以架接在兩電極之間。施加一固定偏壓，便會得到電流(I)與探針移動距離(s)的關係，稱之為 $I(s)$ 曲線。若兩電極間有分子架接， $I(s)$ 便會呈現階梯狀，否則便會呈現穿隧電流的行為，亦即隨縫隙的變大使電流以指數形式的下降。我們所報導的單分子導電性是經由上千筆 $I(s)$ 曲線的統計結果。

2003年 Nichols 藉由探針上下移動使分子有機會架接在兩電極間[4]（圖二(d)），與 STM BJ 不同處為：第一，金基材表面先短暫地（約 30 秒）浸泡在低濃度的待測分子中形成低密度的分子膜，實驗環境並非在溶液中進行。第二，利用



圖三 金屬串分子導電值之 $I(s)$ 與柱狀統計圖。(a-c) 鎳、鈷、鉻三核金屬串。(d-f) 鎳、鈷、鉻五核金屬串。上圖：金屬串分子導電值變化的結果。下圖：超過 1000 千條階梯狀 $I(s)$ 曲線的統計結果

穿隧電流設定探針與表面的間距，使得探針不會破壞表面。因為分子末端官能基與表面的作用力是動態地吸附、脫附的(dynamic/mobile)，當一端的官能基從表面脫附，便有機會受探針電場的牽引而跨接表面與探針間，而提供單分子導電值。同樣的原因，過一段時間後，分子便不再架接於電極間，若以時間為變數，所獲得的資訊便稱為 $I(t)$ 圖。第三，可在超高真空的環境中進行量測，減少溶液等外在環境影響，對於瞭解導電機制更有幫助。我們將採 STM BJ 方法測量金屬串分子的導電性，並且以 c-AFM 觀察鉻核金屬串隨機發生的開關性質。

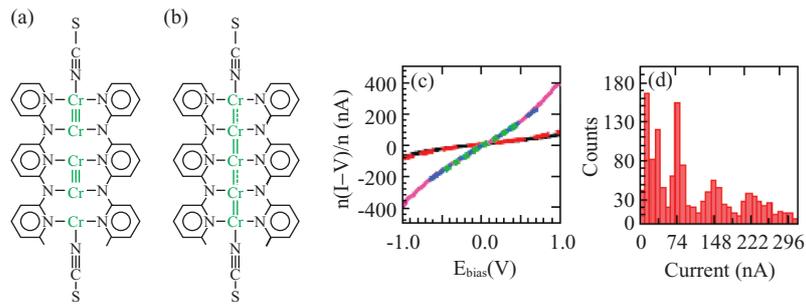
四、金屬串分子的導電性量測

如前所述金屬串分子是由台大彭旭明教授研究團隊所合成的[5]。圖三是以 STM BJ 方式獲得三、五核金屬串分子之 $I(s)$ 曲線數千條的統計結果。中心核種為鎳、鈷、鉻之金屬串導電性趨勢為：鉻核 > 鈷核 > 鎳核。我們採 extended Huckel calculations 所計算出金屬間的鍵序(bond order)，用於定性地描述相鄰金屬核之間的電子對，所算出的鎳、鈷以及鉻核金屬串分子的鍵序

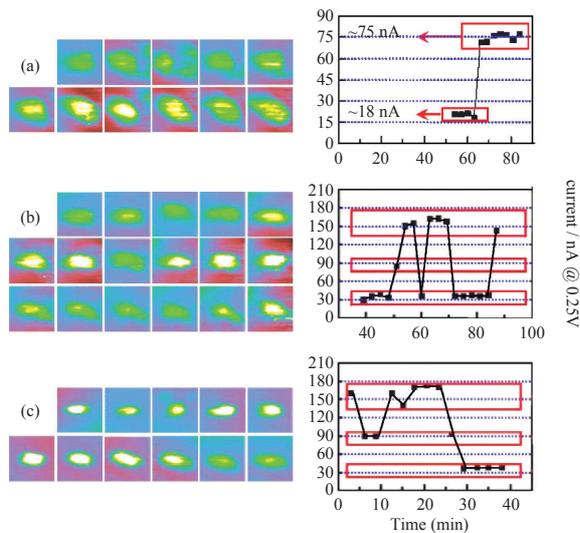
依序為 0、0.5 及 1.5，此結果顯示金屬串導電值與金屬核之間的鍵結程度有很大的關聯性。一般而言，一維之電子傳遞能力隨兩點間距增加呈現指數形式的下降。以鉻核金屬串為例，以 $G = G_0 \times \exp(-\beta d)$ 估算，可得到導電衰減常值(β)為 $0.50 \pm 0.10 / \text{Cr}$ ，相當於是 $0.21/\text{\AA}$ ，越小的 β 值代表電子傳遞的能力越不隨著分子增長而降低。與文獻中曾報導的其它分子導線相比， $0.21/\text{\AA}$ 是相當小的數值，顯示其優異的導電能力。

從五核鉻金屬串的 $I-V$ 量測發現有兩種電流值分佈，在偏壓為 250 mV 下所量測到的電流值分別為 74 nA 與 17 nA 並統計兩者出現的次數比率為 1251 : 345，出現在 74 nA 的分佈約多出 3 倍。我們認為這是由於鉻金屬串有兩種可能的鍵結方式，電子通過定域化結構的金屬串(圖四(a))必須克服零鍵的節點，因此導電能力便遜於電子雲非定域化的結構(圖四(b))。

圖四顯示五核的鉻分子串有 17 nA 與 74 nA 兩種導電值，為了瞭解這兩種導電值所代表的意義，亦即，五核鉻分子的導電能力是個定值，抑或會隨時間而變化，我們設法以長時間監控某個五核鉻金屬串分子的電流值。由於 STM BJ 的



圖四 五核鉻金屬鏈的兩種結構圖及其電性。(a)定域化(localized)的電子雲分佈；(b)非定域化的電子雲分佈(delocalized)；(c)以 c-AFM 測得之 I-V 曲線圖；(d)偏壓在 250 mV 的電流值統計圖，呈現出兩類的電流分佈[5]



圖五 五核鉻金屬串的導電值變化圖。(a)-(c)乃取自樣品中不同的位置

方法無法對同一個金屬串分子進行時間監控的實驗，因此我們採用 Lindsay 團隊所開發出的 c-AFM 法進行五、七核鉻金屬串分子的時間監控實驗。量測單分子電性時，我們固定觀測的位置，觀察該五核鉻金屬串分子的電流值是否會在高低電流值之間反覆改變。圖五(a)為連續監控同一個五核鉻金屬串分子的電流值，每 3 分鐘擷取一張影像並量測此分子的電流值。結果顯示同一個分子的電流會由 17 nA 躍升到 75 nA，與先前單分子電流值之統計結果相符合。圖五(b)和(c)為掃描另外兩個位置的結果，發現測得的電流分佈約為 38、90 和 160 nA，並且電流有高低反覆變化的現象。38 nA 的電流值可能得自於兩條並聯的金屬串，其電子雲為定域化；90 nA 電流則可能是兩條並聯的金屬串中一條是定域化而另一條是未定域化的形式；當電流約為 160 nA，

代表兩條分子同時處於未定域的形式。圖五的三個例子顯示五核鉻金屬串分子之導電性的確有著變化的現象。

五、結語

我們利用 STM BJ 量測到鎳、鈷及鉻核金屬串分子的單分子導電性，並利用 cAFM 長時間監控五核鉻金屬串分子的電流切換行為，我們推測電流的改變是由於金屬-金屬間鍵結改變造成的，目前對於控制分子導電能力的開與關的狀態仍是個待努力的課題，所以未來將朝向『控制』鉻金屬串導電狀態來努力。

參考文獻

- [1] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science*, **278**, 252 (1997).
- [2] (a) X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris and S. M. Lindsay, *Science*, **294**, 571 (2001). (b) Morita, T.; Lindsay, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7262 (2007)
- [3] B. Xu and N. J. Tao, *Science*, **301**, 1221 (2003).
- [4] W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Hobenreich, D. J. Schiffrin and R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15294 (2003).
- [5] I-W. P. Chen, M.-D. Fu, W.-H. Tseng, J.-Y. Yu, S.-H. Wu, C.-J. Ku, C.-h. Chen and S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5814 (2006).