

功能纳米结构的组装和物性调控

郭海明 王业亮 杜世萱 时东霞 申承民 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

摘要 功能纳米结构的组装与物性调控是纳米电子器件前沿基础研究领域的重要问题. 本文对我们实验室在纳米自组装结构和物性调控方面的主要研究进展进行介绍. 对扫描隧道显微镜 (STM) 的成像机制和针尖功能化问题进行了研究和探讨. 选用不同的策略和方法来实现功能分子在金属单晶基底上的可控自组装, 形成各种自组装有序结构, 通过磁性分子吸附构型的改变来实现对金属表面上单分子自旋态的量子调控.

关键词 功能分子纳米结构, 扫描隧道显微镜, 自组装, 功能调控

Self-assembly and Modulation of the Physical Properties of Functional Nanostructures

GUO Hai-Ming WANG Ye-Liang DU Shi-Xuan SHI Dong-Xia
SHEN Cheng-Min GAO Hong-Jun[†]

(Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Functional nanostructures are the basic units of future molecular electronics devices. One of the key problems in nanoelectronics is to control effectively their self-assembling structures and then realize quantum modulation. In this paper we give a brief introduction to our recent progress in this research field over the last few years. Various strategies have been applied to control the self-assembly of molecular architectures on well-defined metal single-crystal surfaces. In addition, it is feasible to control the local spin coupling and the competition between different tunneling channels in the molecular Kondo effect by changing the molecular adsorption configuration. Thus modulation of the local spin states of one single magnetic molecule on the metal surface can be realized.

Keywords functional nanostructures, scanning tunneling microscopy, self-assembly, quantum modulation

1 引言

现代微电子器件一直朝着集成化和微型化的方向发展, 沿着“自上而下”方向发展的微电子器件必将遇到其尺寸上的物理极限, 这是由于在纳米尺度上将会产生显著的量子效应和统计涨落效应等, 另外也会受到工艺和成本方面的限制. 用具有特定功能的纳米体系来组装制备纳米尺度电子器件是未来电子器件发展的重要方向. 对功能纳米体系的组装与结构进行控制, 进而实现对其量子效应的功能调控, 是构建纳米电子器件的基本思路. 研究功能分子在金属表面的吸附特性和自组装行为, 理解和分析在此过程中分子-分子、以及分子-基底之间的相互作用, 也有利于解决未来分子纳米电子器件中重要而复杂的分子与金属电极之间的界面问题. 另外,

在单分子尺度上对功能分子单元进行观察、操纵和特性测量, 认识和掌握其各种物理和电学特性, 并最终实现对其结构和性能的精确调控也是纳米电子学前沿领域的一个核心问题.

我们实验室近年来一直围绕纳米 (包括分子) 电子材料及器件这一国家重大基础研究领域, 对纳米电子信息功能新材料及其新原理进行研究和探索, 并开展纳米电子器件方面的应用基础研究. 在 20 世纪 90 年代, 我们开展了对硅表面的原子操纵及机理的研究, 首次实现了沿表面特定晶格方向的单原子有序移植, 另外在基于功能分子薄膜的超高密度信息存储领域也开展了一系列有特色的工作.

2008 - 05 - 25 收到

[†] 通讯联系人. Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

本文将简要介绍近几年来我们在功能分子纳米体系的组装和物性调控方面的一些研究工作进展情况. 我们针对以上分子纳米电子学的基本问题, 利用扫描隧道显微镜 (STM) 技术和分子自组装技术, 研究低维纳米分子结构的自组装生长过程和结构, 并希望能够实现对其自组装结构和性能的调控.

2 STM 成像机制和针尖功能化

扫描隧道显微镜 (STM) 是纳米科技领域研究的重要工具, 在对分子低维纳米体系的观察和表征中起着重要的作用. 它不仅具有极高的空间分辨率和原位的实空间探测能力, 以及对单个原子/分子的操控能力, 还可以用于测量表面的局域电子结构等信息. 对其成像机制的深入研究有利于我们更有效地认识和理解 STM 图像, 还有可能通过有目的地对针尖进行修饰, 从而观察得到更为丰富的信息. 许多年来人们在对 Si(111) - 7×7 表面成像过程中, 获得的图像一般只显示出每个元胞中的 6 个 Adatoms (增殖原子), 而一直未能同时分辨出 12 个 Rest Atoms (剩余原子). Adatoms 的悬挂键态位于费米面 (E_F) 以下 0.4 eV 附近, 而 Rest Atoms 对应的悬挂键态位于 E_F 以下 0.8 eV 附近, 通常 STM 图像给出一种“失真”的图像, 即只能观察到 Adatoms, 却观察不到 Rest Atoms, 这种观测能力的不足使人们认为 STM 测量到的半导体表面的隧穿电流绝大部分来自处于 E_F 附近的电子态. 我们从实验和理论上分别研究了针尖状态对 STM 成像的影响, 第一性原理方法计算结果表明, 针尖末端尺寸对 Rest Atoms 和 Adatoms 的同时分辨具有重要影响. 我们也通过控制针尖曲率半径得到了国际上目前为止最高分辨率的 Si(111) - 7×7 表面 STM 图像 (图 1), 清晰地观察到了该表面上所有的 Adatoms 和 Rest Atoms^[1].

在此基础上, 我们又进一步研究了特定针尖状态对 STM 成像的可能贡献. 在研究二萘嵌苯 (perylene) 分子在 Ag(110) 上的吸附性质时, 发现被 perylene 分子修饰的 STM 针尖可以很容易地将吸附在银基底上的 perylene 的电子态与银基底的电子态分开. 随着针尖和样品之间偏压和隧道电流的逐渐变化, 针尖分子的电子能级与样品电子能级之间的匹配程度也逐渐发生变化. 在偏压为 -0.67 V 时, 样品的部分银原子表现为和分子一样的凸起, 分子就如同镶嵌在银基底中. 在偏压为 -1.5 V 时, 针尖上的分子能级与样品上的分子能级不匹配, 此时的

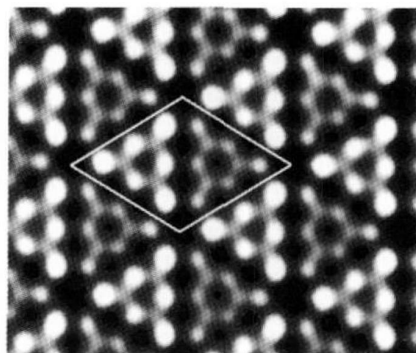


图 1 Si(111) 7×7 表面目前最高分辨率的 STM 图像, 在每个元胞中可清晰地观察到所有的 12 个 Adatoms 和 6 个 Rest Atoms

STM 图像表征的是被样品上的分子所改变的银表面电子态. 因此 STM 针尖上吸附 perylene 分子使针尖功能化后可以得到高分辨的银表面态的图像, 理论上得出了与实验结果相吻合的 STM 模拟图像^[2]. 我们通过对 STM 针尖状态实行人工控制, 以表征过去用常规方法无法得到的表面电子态结构. 这项工作大大加深了人们对 STM 成像机制的理解和对固体表面电子结构的认识.

3 功能分子低维纳米体系的自组装生长和结构控制

我们采用自组装技术、有机分子束外延技术和扫描探针显微术等实验手段研究了一系列功能分子在不同金属基底上的吸附特性和自组装结构, 并着重探讨分子-分子、分子-基底之间相互作用对该过程的影响^[2-8]. 根据以上研究结果, 提出了多种不同的策略和方法来实现对分子自组装结构的有效控制.

喹吡啶酮 (quinacridone, QA) 和它的衍生物分子是一类非常稳定的并具有优异光电和光电导特性的有机功能分子. 我们研究了 QA 的具有 4 个 (QA4C) 或者 16 个 (QA16C) 碳原子的烷基链的衍生物分子在 Ag(110) 表面上的吸附和生长^[6]. 第一性原理计算表明, QA n C 分子和 Ag 基底的相互作用主要基于氧原子和银原子间的化学键合. 分子中的氧原子以及其下银原子的空间匹配与否决定了分子主体部分的取向以及吸附位置. 我们又计算了不同烷基链对分子吸附的影响, 当分子烷基链中碳原子数小于六 ($n < 6$) 时, 侧向烷基链几乎与基底 Ag(110) 平面垂直; 而对于较长的烷基链, 则由于 QA n C 分子和基底的相互作用使其倾向于平行于基底平面. 因此 QA4C 和 QA16C 两种分子在基底上排列的间距也将会有很大的改变. 我们的 STM 和低能

电子衍射 (LEED)实验结果均证实了这一点,如图 2 所示.因此,借助不具有功能特性的烷基链来修饰功能分子,通过调节烷基链的长度,我们就可以来调节各功能单元(分子)间的距离和结构,进而对整个体系的结构与性质进行调控.利用该方法我们也成功制备了几种 QA_nC分子在金属表面上的不同自组装结构的有序分子单层薄膜结构.

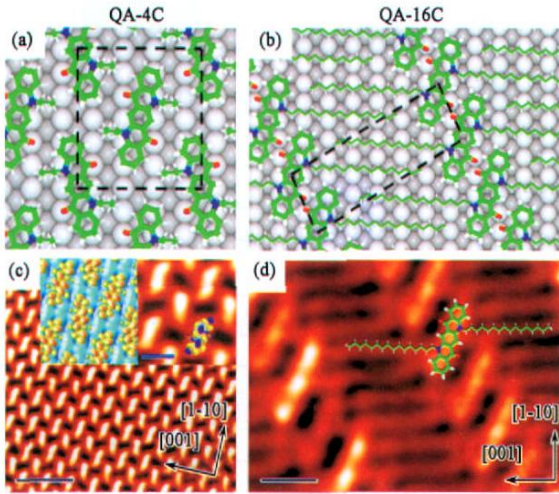


图 2 两种具有不同取代侧链长度的 QA 分子在 Ag(110)表面自组装生长结构的理论模拟 (a, b)与实验 STM (c, d)图像,其中取代基团烷基链中分别包括 4 (QA - 4C)和 16 (QA - 16C)个碳原子

在构建分子电子器件的过程中,分子在金属电极上的不同吸附位置和构型对其电子态结构有较大的影响,从而也会影响分子的输运性质^[7],因此我们期望能够将功能分子可控制地自组装到金属电极表面上的指定位置.我们知道,由于功能基团的不同,有机分子呈现出不同的物理化学性质,在不同的金属表面会表现出不同的吸附行为.利用有机分子的这种特性,探索有机分子的选择性吸附行为,有可能实现异于传统模板法组装的“非模板自组装”特征.我们选定了两种具有不同官能团(酸酐基团和羧基)的有机分子:PTCDA 分子和 DMe - DCNQI 分子,选择了一个具有不同台阶面的基底 Ag(775),它由晶面(221)和(111)组成.从实验和理论上研究了两种有机分子在 Ag 单晶不同表面上的吸附行为,发现在 Ag(775)基底上 PTCDA 分子会完全吸附在(111)台阶面上,而 DMe - DCNQI 分子则完全吸附在(221)台阶面上(如图 3),实现了非模板选择性自组装^[8].同时还阐明了 PTCDA 分子与基底原子之间的相互作用机制,提出了 PTCDA 分子与基底之间的相互作用是通过分子末端官能团的氧原子实现的,中心的共轭区域与基底相排斥,理论模拟得到的氧原子的 N KSW 相干长度

以及碳原子的 K X - ray吸收谱与实验结果符合得很好.这项研究开创了一种新的外延生长 A/B 有序纳米结构的新途径——非模板选择性自组装,对三维有序组装和各类纳米功能器件的构造具有重要的参考价值 and 指导意义.

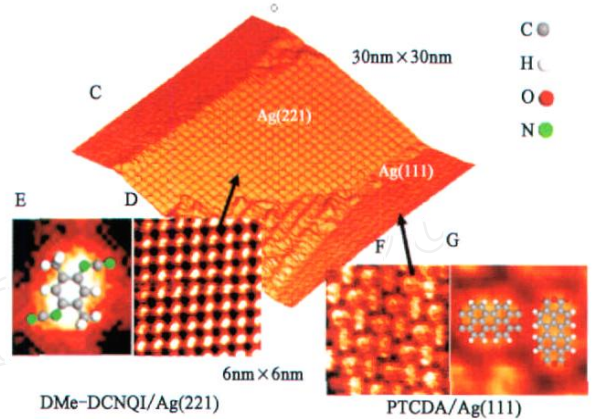


图 3 STM 图像显示两种有机分子 (PTCDA 和 DMe - DCNQI)在 Ag(775)表面上的选择性吸附. PTCDA 分子会完全吸附在(111)晶面上,而 DMe - DCNQI 分子则吸附在(221)晶面上

4 磁性分子吸附构型对其 Kondo效应的调控

对单分子功能单元的各种物性进行测量并实现有效调控是分子电子学的重要研究内容.利用扫描隧道显微技术,我们开展了多方面的研究工作,比如基于有机功能分子可逆电导转变的超高密度信息存储^[9-13],对单分子电输运特性的测量,对单分子的电子结构和声子谱(非弹性电子隧穿谱)的测量等.在此介绍我们的一个最新进展,即通过分子吸附构型的改变来实现对金属表面上单分子自旋态的量子调控.

Kondo效应(近藤效应)是指磁性杂质中的局域自旋与自由电子强关联相互作用所引起的一系列低温反常现象.单分子/原子的近藤效应对于制备单分子/原子器件是非常重要的.近年来,扫描隧道显微镜技术的迅速发展使人们能够精确地测量单个磁性原子或分子在金属表面上的近藤效应,而在原子尺度上探索影响近藤效应的因素是实现单分子自旋态量子调控的关键.最近,对磁性分子近藤效应的研究表明当磁性原子被束缚在分子中时,近藤温度会大幅度升高,而且,分子结构^[14]和分子构象^[15]也会影响分子的近藤效应.我国的科学家们也做出了一些开创性的研究成果^[16,17].

我们利用低温 STM 以及第一性原理计算对吸附在 Au(111)表面的酞菁铁(FePc)磁性分子进行

观察和分析,发现 FePc分子在 Au(111)表面存在两种吸附取向^[18,19],它们的中心 Fe原子吸附在 Au(111)表面的不同位置:第一种分子取向中 Fe原子吸附在表面两 Au原子之间的桥位置,而第二种分子取向中 Fe原子吸附在 Au原子的正上方.两种分子在 Au(111)表面的相对取向方向围绕分子中心偏转了 15°(见图 4).

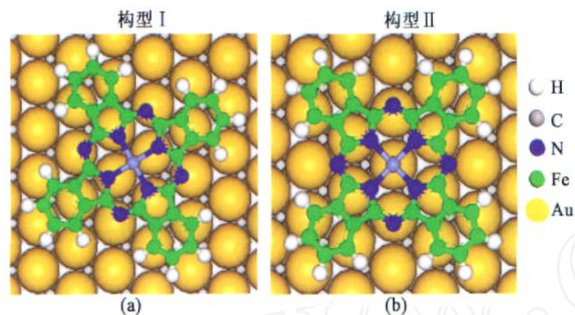


图 4 FePc分子在 Au(111)表面存在两种吸附构型

在分子中心测量的扫描隧道谱 (STS)显示两种构型分子都存在着近藤效应,并且发现由 Fano理论拟合的近藤温度 (T_K)均高于室温,分别为 357 ± 21 K和 598 ± 19 K.两种取向分子在费米面附近的近藤共振峰形状有很大的不同,构型 I为一个窄峰,而构型 II为一个窄谷(见图 5).根据 Fano理论,近藤共振的 dI/dV 曲线的线形是由线形参数 q 决定的. q 描述了通过磁性杂质能级的隧穿几率与直接到基底的隧穿几率的比值,上述结果说明构型 II中电子从 STM 针尖直接隧穿到基底的比率比构型 I大.根据我们的第一性原理和自旋极化部分电子态密度 (PDOS)的计算,构型 II中的分子-基底相互作用要比构型 I强,局域自旋与自由电子耦合相互作用也要强,STM 针尖探测到基底自由电子态的几率也比构型 I大.因此,分子-基底相互作用的强弱导致了近藤共振的微分谱中出现了峰与谷的差别. FePc/Au(111)体系的近藤温度很高,不仅与 Fe(II)的 d 体系费米能级附近的 d 轨道分布有关,而且分子与基底的键合也增强了自旋-电子之间的耦合^[19].

我们的研究结果首次表明,有机磁性分子在金属表面上的吸附构型对近藤温度和线形产生很大影响.通过改变分子的吸附构型来控制分子近藤效应中局域自旋耦合和不同隧穿通道之间的竞争是可行的.这不仅对基本物理问题的研究而且对自旋电子器件的发展都会有重要的指导意义.

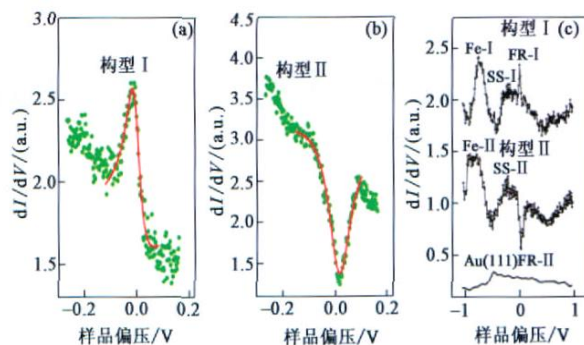


图 5 FePc分子在 Au(111)表面两种吸附构型的 dI/dV 曲线(图 c).图(a)和(b)为 Fermi能级附近的 Kondo共振峰及其 Fano曲线拟合

5 结束语

值此中国科学院物理研究所建所 80周年之际,本文对纳米物理与器件实验室在功能分子纳米自组装结构和特性调控方面研究的主要进展情况进行简单介绍.在对分子信息功能材料和器件进行研究的过程中,我们将继续沿着实现“观察(seeing)-理解(understanding)-控制(controlling)-功能化(functionalizing)的这样一条思路,着重挖掘分子纳米功能体系的新材料、新原理和新方法,深入开展系统性的前沿研究工作.在对功能分子结构与特性充分认识和理解的基础上,着重于实现低维纳米分子结构的可控自组装生长与性能调控,以及在未来纳米信息器件的实际应用.

致谢 本文得到国家科技部、国家自然科学基金委员会和中国科学院的项目资助,在此表示感谢.

参考文献

- [1] Wang YL *et al* Phys Rev B, 2004, 70: 073312
- [2] Deng Z T *et al* Phys Rev Lett, 2006, 96: 156102
- [3] Cheng Z H *et al* J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 2656
- [4] Gao L *et al* Phys Rev B, 2006, 73: 075424
- [5] Ji W *et al* Phys Rev Lett, 2006, 97: 246101
- [6] Shi D X *et al* Phys Rev Lett, 2006, 96: 226101
- [7] Hu Y B *et al* Phys Rev Lett, 2005, 95: 156803
- [8] Du S X *et al* Phys Rev Lett, 2006, 97: 156105
- [9] Feng M *et al* J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 2204
- [10] Feng M *et al* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 15338
- [11] Feng M *et al* Adv. Funct. Mater., 2007, 17: 70
- [12] Shang Y L *et al* J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 11674
- [13] Wen Y Q *et al* Adv. Mater., 2006, 18: 1983
- [14] Wahl P *et al* Phys Rev Lett, 2005, 95: 166601
- [15] Iancu V *et al* Nano Lett, 2006, 6: 820
- [16] Zhao A *et al* Science, 2005, 309: 1542
- [17] Fu Y *et al* Phys Rev Lett, 2007, 99: 256601
- [18] Cheng Z H *et al* J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 9240
- [19] Gao L *et al* Phys. Rev. Lett, 2007, 99: 106402