



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105807097 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201610145493.7

(22)申请日 2016.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105807097 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(73)专利权人 西交利物浦大学
地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高等教育区仁爱路111号

(72)发明人 杨莉 张骞 刘龙龙 陶舒晖
赵策洲 理查·尼克斯

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103
代理人 范晴 丁浩秋

(51)Int.Cl.
G01Q 60/10(2010.01)

(56)对比文件

Bin Ren..《Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching》.《Rev. Sci. Instrum》.2004,第75卷(第4期),

Taekyeong Kim, et al..《Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes》.《PNAS》.2014,

Taekyeong Kim, et al..《Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes》.《PNAS》.2014,

审查员 殷其亮

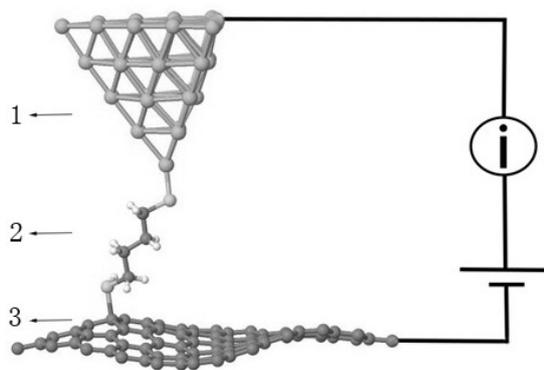
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

用石墨烯电极构筑分子节的方法及测量分子电导的方法

(57)摘要

本发明公开了一种用石墨烯电极构筑分子节的方法及测量分子电导的方法,通过扫描隧道显微镜的控制器控制金针尖往返接近石墨烯基底,同时收集在此过程中形成的金-分子-石墨烯分子节的电流信号,然后对采集到的大量曲线进行数据分析,最终得到分子的电导数值。本发明通过替换传统金基底为新型石墨烯二维材料,继而探究石墨烯作为基底构建分子结的可行性。结果得出,石墨烯在作为电极材料进行分子电导的测量时产生了清晰可辨的电导平台,相对应的电导统计直方图也具有明显的特征峰,说明了分子和基底之间的相互作用力非常稳定,相应的分子节也具有稳定且可靠的特点。



1. 一种用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S01:选择表面存在明显的石墨烯台阶,平整度较好的石墨烯,使用拉曼光谱分析石墨烯,选择单层或者多层石墨烯作为石墨烯基底;

S02:把石墨烯基底浸入分子溶液中,静置一段时间后取出晾干,得到覆盖自组装单分子膜的石墨烯基底;

S03:将覆盖自组装单分子膜的石墨烯基底置于布鲁克扫描隧道显微镜的样品台上,装上金针尖,设置合适的仪器参数,然后进针,使用敲击模式进行分子节的构建;

S04:在敲击模式下,设置金针尖移动距离和电流的阈值,然后使用瞄准射击功能选取需要敲击的位置,在敲击过程中,控制器驱使金针尖向石墨烯基底逼近,通过分子与金针尖和样品间作用力形成金-分子-石墨烯非对称分子节。

2. 根据权利要求1所述的用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,所述步骤S03中的金针尖通过以下步骤制备:

S11:使用0.25mm金线制备一个直径为7mm-9mm的金环,将该金环浸于由盐酸和乙醇配制的电解液表面;

S12:将2-3cm的金线放入金环的中心,将该金线没入电解液中;

S13:连通稳压器到金线与金环的各一端,设置电压,对金线进行电化学腐蚀。

3. 根据权利要求2所述的用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,所述步骤S12中金线没入电解液的距离为40mm-60mm。

4. 根据权利要求2所述的用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,所述步骤S13中设置的电压为4V。

5. 根据权利要求1所述的用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,所述步骤S03中仪器参数包括扫描范围:500nm,扫描频率:1hz,初始电流:1nA,样品偏压:300mV。

6. 根据权利要求1所述的用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,所述步骤S04中金针尖移动距离为4nm,电流的阈值为30nA。

7. 一种基于权利要求1-6任一项用石墨烯电极构筑分子节的方法得到的分子节测量分子电导的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S21:在得到的分子节两级施加电压,获得电流随着针尖距离而变化的信号,收集数千条电流-距离曲线;

S22:将收集得到的数千条电流-距离曲线导入Origin软件中,绘制电导与距离的二维直方图,得出电导的分布频率;绘制电导与频率的一维直方图,得出电导的特征峰,对电导特征峰进行高斯拟合即可得出相应的电导值。

用石墨烯电极构筑分子节的方法及测量分子电导的方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子电子学技术领域,具体地涉及一种基于石墨烯材料作为基底电极构建金-分子-石墨烯非对称分子节的方法,同时通过所构建的分子节进行单分子电导的测量。

背景技术

[0002] 如今的电子器件正朝着微型化,集成化的方向快速发展,极大的方便了人们的日常生活。然而随着生产工艺对技术要求的不断提高,现有硅半导体技术逐渐显示出了其瓶颈所在。为了突破这一限制,进一步的减少组装难度,提高工作效率,集成了分子的电子器件和与之相应的分子电子学应运而生。

[0003] 分子电子学的技术不但满足了电子元件微型化的需要,提高了电子器件的组装密度,也提供了在分子层面研究材料本质的窗口,因此是非常具有前景的新兴技术。然而,要想实现这一技术,首先要成功的构建出稳定的分子节并测量其电学特性。

[0004] 现有测量分子节的技术一般建立在金作为基底的基础上,比如,扫描隧道显微镜裂结法(Xu, B.; Tao, N. J. Science 2003, 301, (5637), 1221-3)和电流(距离)法(Haissetal.JACS 2003, 125, (50), 15294-15295)。在这些技术中,针尖重复且快速的接近附着了分子的基底,由于分子和电极之间存在相互作用力,单个或极少数分子会桥接在针尖和基底中间,形成金属-分子-金属的分子节,接着对分子节的两端施加电压,即可收集得到相应的电流信号。对于电流(距离)技术而言,针尖的运动轨迹和扫描隧道显微镜裂结法十分相似,关键的不同点在于针尖无限接近于基底但无需接触,从而保护探针,提高测量过程的稳定性。

[0005] 然而,以金作为基底电极构筑的分子节也表现出了许多缺点,比如与互补金属氧化物半导体技术的不兼容性,与可转换光分子设备的不兼容性,金的移动性和昂贵的价格。因此,探索新型的,兼容性好,性能高,成本低的电极材料,并将其成功应用到单分子器件上,将为新一代纳米结构器件贡献崭新的理念,对分子电子学的最终成功和单分子器件的最终形态产生深远的影响。

发明内容

[0006] 针对上述存在的技术问题,本发明目的是:提供一种用石墨烯电极构筑分子节的方法及测量分子电导的方法,通过扫描隧道显微镜的控制器控制金针尖往返接近石墨烯基底,同时收集在此过程中形成的金-分子-石墨烯分子节的电流信号,然后对采集到的大量曲线进行数据分析,最终得到分子的电导数值。石墨烯电极的运用,增强了分子节的稳定性和性能,提高了测量复杂分子中电子传输的能力,使得高质量、高强度和高稳定性分子器件的产生成为可能。

[0007] 本发明的技术方案是:一种用石墨烯电极构筑分子节的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] S01:选择表面存在明显的石墨烯台阶,平整度较好的石墨烯,使用拉曼光谱分析石墨烯,选择单层或者多层石墨烯作为石墨烯基底;

[0009] S02:把石墨烯基底浸入分子溶液中,静置一段时间后取出晾干,得到覆盖自组装单分子膜的石墨烯基底;

[0010] S03:将覆盖自组装单分子膜的石墨烯基底置于布鲁克扫描隧道显微镜的样品台上,装上金针尖,设置合适的仪器参数,然后进针,使用敲击模式进行分子节的构建;

[0011] S04:在敲击模式下,设置金针尖移动距离和电流的阈值,然后使用瞄准射击功能选取需要敲击的位置,在敲击过程中,控制器驱使金针尖向石墨烯基底逼近,通过分子与金针尖和样品间作用力形成金-分子-石墨烯非对称分子节。

[0012] 优选的,所述步骤S03中的金针尖通过以下步骤制备:

[0013] S11:使用0.25mm金线制备一个直径为7mm-9mm的金环,将该金环浸于由盐酸和乙醇配制的电解液表面;

[0014] S12:将2-3cm的金线放入金环的中心,将该金线没入电解液中;

[0015] S13:连通稳压器到金线与金环的各一端,设置电压,对金线进行电化学腐蚀。

[0016] 优选的,所述步骤S12中金线没入电解液的距离为40mm-60mm。

[0017] 优选的,所述步骤S13中设置的电压为4V。

[0018] 优选的,所述步骤S03中仪器参数包括扫描范围:500nm,扫描频率:1hz,初始电流:1nA,样品偏压:300mV。

[0019] 优选的,所述步骤S04中金针尖移动距离为4nm,电流的阈值为30nA。

[0020] 本发明还公开了一种基于上述的用石墨烯电极构筑分子节的方法得到的分子节测量分子电导的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0021] S21:在得到的分子节两级施加电压,获得电流随着针尖距离而变化的信号,收集数千条电流-距离曲线;

[0022] S22:将收集得到的数千条电流-距离曲线导入Origin软件中,绘制电导与距离的二维直方图,得出电导的分布频率;绘制电导与频率的一维直方图,得出电导的特征峰,对电导特征峰进行高斯拟合即可得出相应的电导值。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优点是:

[0024] 1.本发明在布鲁克扫描隧道显微镜仪器上成功实现,通过扫描隧道显微镜的控制器控制金针尖往返接近石墨烯基底,同时收集在此过程中形成的金-分子-石墨烯分子节的电流信号,然后对采集到的大量曲线进行数据分析,最终得到分子的电导数值。本发明通过替换传统金基底为新型石墨烯二维材料,继而探究石墨烯作为基底构建分子结的可行性。结果得出,石墨烯在作为电极材料进行分子电导的测量时产生了清晰可辨的电导平台,相对应的电导统计直方图也具有明显的特征峰,说明了分子和基底之间的相互作用力非常稳定,相应的分子节也具有稳定且可靠的特点,因此,石墨烯作为基底电极具有出色的性能,可以用来替换传统的金基底。

[0025] .替换传统分子结中的金电极为新型石墨烯电极,从而避免了金电极存在的与制备工艺兼容性差,价格高等缺点。

[0026] 石墨烯材料具有出色的电学、热力学、光学和力学特性,比如,有着颇高的电子传输效率,出色的热电导性,出色的光学透射特性,以及高杨氏模量和高强度带来的稳定性。

[0027] 石墨烯电极的运用,增强了分子节的稳定性和性能,提高了测量复杂分子中电子传输的能力,使得高质量、高强度和高稳定性分子器件的产生成为可能。

[0028] 集成了新型电极材料的分子器件会进一步刺激分子电子领域的发展,最终产生高效低成本电子产品。

附图说明

[0029] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0030] 图1为本发明用石墨烯电极构筑分子节的方法及测量分子电导的方法的原理图。

具体实施方式

[0031] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面结合具体实施方式并参照附图,对本发明进一步详细说明。应该理解,这些描述只是示例性的,而并非要限制本发明的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0032] 本发明公开了一种基于石墨烯材料作为基底电极构建金-分子-石墨烯非对称分子节的方法,同时通过所构建的分子节进行单分子电导的测量。

[0033] 图1是本发明的原理图,这一方法是在布鲁克扫描隧道显微镜上实现的。通常,金针尖1通过控制器靠近覆盖了自组装分子2的石墨烯基底3表面,随着金针尖1和基底3之间的距离接近电子的隧穿区域,设备的反馈回路随即断开,金针尖1被撤回到起始的位置,通过分子与金针尖1和样品间作用力形成金-分子-石墨烯非对称分子节。此过程中,通过对分子节两级施加电压,即可获得电流随着针尖距离而变化的信号。数千条电流-距离曲线被收集得到并进一步得到分子的电导。

[0034] 本实施例以N-烷基二硫醇(N=4,6,8,10)分子被用来构建分子节并测量相应的分子电导进行说明。

[0035] 实施例1:1,8辛二硫醇的电导测量。

[0036] 辛二硫醇分子溶液的配制。将购于Alfa Aesar公司的1,8辛二硫醇以5%的质量比稀释于甲醇溶液,然后密封保存于容量瓶中,放置阴凉干燥处待使用。

[0037] 扫描隧道显微镜金针尖的制备。首先使用0.25mm金线制备一个直径为8mm左右的金环,将金环浸于由盐酸和乙醇(50%:50%)配制的电解液表面。接着用剪刀剪下另一段2-3cm的金线并放入金环的中心,金线没入电解液的距离大概为50mm。最后连通稳压器到金线与金环的各一端,设置电压到4V,通过电化学腐蚀即可得到金针尖。

[0038] 石墨烯电极的表征。使用扫描隧道显微镜或者原子力显微镜观察石墨烯电极的表面形貌(1cm×1cm),结果得出石墨烯表面存在明显的石墨烯台阶,平整度尚可,洁净度较好。使用拉曼光谱对样品表征得出明显的石墨烯特征峰,分析得到样品为多层石墨烯,符合实验的要求。

[0039] 自组装单分子膜的制备。取2-3ml的1,8辛二硫醇分子溶液到小烧杯中,然后把石墨烯基底浸入分子溶液中,静置90秒后用镊子取出,最后放入通风橱中自然晾干或者用惰性气体吹干。

[0040] 构建金-1,8辛二硫醇-石墨烯分子节。将组装了单分子膜的石墨烯基底置于布鲁

克扫描隧道显微镜的样品台上,装上金针尖,设置好合适的仪器参数。对于1,8辛二硫醇分子,实验参数如下:扫描范围:500nm,扫描频率:1hz,初始电流:1nA,样品偏压:300mV。然后进针,使用敲击模式进行分子节的构建;在敲击过程中,控制器驱使金针尖向石墨烯基底逼近,通过分子与金针尖和样品间作用力形成金-1,8辛二硫醇-石墨烯非对称分子节。

[0041] 电流-距离曲线的采集。在仪器扫描稳定,扫描曲线重合较好的情况下,选择敲击(Ramp)模式,设置针尖移动距离为4nm,电流的阈值为30nA。使用瞄准射击(Point and shot)功能,选取需要敲击(Ramp)的位置。观察得出的电流-距离曲线,当曲线中产生明显的电导台阶,即保存这条曲线,最终收集得到数千条这样的曲线。

[0042] 数据分析与电导值的获取。将收集得到的具有电导台阶的电流-距离曲线导入Origin软件中,绘制电导与距离的二维直方图可以得出电导的分布频率。绘制电导与频率的一维直方图可以得出电导的特征峰,对电导特征峰进行高斯拟合即可得出相应的电导值。

[0043] 实施例2:N-烷基二硫醇(N=4, 6, 10)分子的电导测量。

[0044] 对于其他N-烷基二硫醇(N=4, 6, 10)分子的电导测量遵循1,8辛二硫醇的实验方法和设置参数,不同点在于分子溶液的配置与稀释浓度的些许区别。表1总结所测分子的电导值。

[0045] 表1:N-烷基二硫醇(N=4, 6,8, 10)分子的电导值

[0046]

分子	基底	分子节	电导
HS(CH ₂) ₄ SH	石墨烯	金-1,4-丁二硫醇-石墨烯	47.02nS
HS(CH ₂) ₆ SH	石墨烯	金-1,6-己二硫醇-石墨烯	24.29 nS
HS(CH ₂) ₈ SH	石墨烯	金-1,8-辛二硫醇-石墨烯	16.28 nS
HS(CH ₂) ₁₀ SH	石墨烯	金-1,10-癸二硫醇-石墨烯	4.08 nS

[0047] 其他实施例:

[0048] 其他物质的分子,只要能够构建金-分子-石墨烯非对称分子节,都可以采用上述方法进行测量分子的电导。

[0049] 以石墨烯作为新型基底构建分子节,在电流-距离曲线中表现出了清晰可辨认的电导台阶,同时在电导的二维统计直方图中具有明显的特征峰,表明分子和新型基底之间具有稳定的相互作用。新型石墨烯二维材料在作为基底电极时显现出了出色的性能,这一结果同时也说明了石墨烯可以作为电极材料构建稳定且可靠的分子节。

[0050] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修改例。

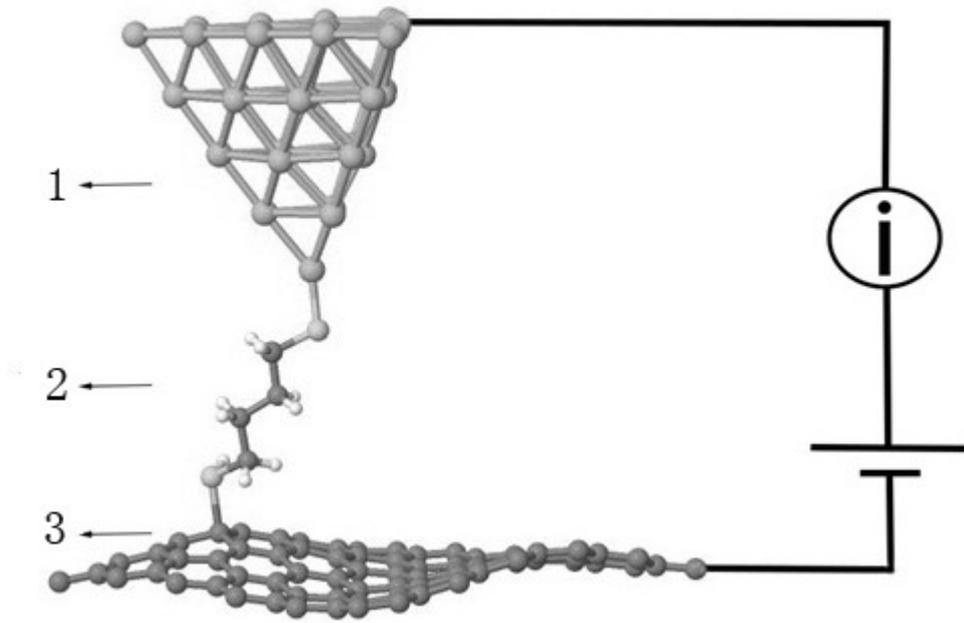


图1