



中央民族大学青年学者文库
China Minzu University Young Scholars Series

◎ 邹 斌 / 著

分子器件非弹性 电子隧穿谱的 理论研究

Theoretical Studies on
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy
of Molecular Electronic Devices

中央民族大学出版社
China Minzu University Press



中央民族大学青年学者文库
China Minzu University Young Scholars Series

◎ 邹 斌 / 著

分子器件非弹性 电子隧穿谱的 理论研究

Theoretical Studies on
Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy
of Molecular Electronic Devices



中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (C I P) 数据

分子器件非弹性电子隧穿谱的理论研究/邹斌著. —北京:
中央民族大学出版社, 2013. 7

ISBN 978 - 7 - 5660 - 0344 - 7

I. ①分… II. ①邹… III. ①超分子结构—电子
器件—理论研究 IV. ①TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 089365 号

分子器件非弹性电子隧穿谱的理论研究

作 者 邹 斌

责任编辑 李苏幸

封面设计 布拉格

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编:100081

电话:68472815(发行部) 传真:68932751(发行部)

68932218(总编室) 68932447(办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京宏伟双华印刷有限公司

开 本 880 × 1230 (毫米) 1/32 印张: 6

字 数 180 千字

版 次 2013 年 7 月第 1 版 2013 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5660 - 0344 - 7

定 价 22.00 元

版权所有 翻印必究

总 序

中央民族大学是我们党为解决民族问题、培养少数民族干部和高级专门人才而创办的高等学府。建校六十多年来，中央民族大学认真贯彻党的教育方针和民族政策，坚持社会主义办学方向，坚持为少数民族和民族地区发展服务的办学宗旨，培养了成千上万的优秀人才，取得了许多具有开创性意义的科研成果，创建和发展了一批民族类的重点学科，走出了一条民族高等教育又好又快发展的成功之路。

今天，荟萃了56个民族英才的中央民族大学，学科门类齐全、民族学科特色突出，跻身于国家“211工程”和“985工程”重点建设大学的行列。中央民族大学已经成为我国民族工作的人才摇篮，民族问题研究的学术重镇，民族理论政策的创新基地，民族文化保护和传承的重要阵地。

教师是学校的核心和灵魂。办好中央民族大学，关键是要有一支高素质的教师队伍。为建设一支能够为实现几代民大人孜孜以求的建成国际知名的、高水平的研究型大学提供坚实支撑的教师队伍，2012年4月，学校做出决定，从“985工程”队伍建设专项经费中拨出专款，设立“中央民族大学青年学者文库”基金，持续、择优支持新近来校工作的博士、博士后出站人员以及新近取得博士学位或博士后出站资格的在职教职工出版高水平的博士学位论文和博士后出站报告。希望通过实施这一学术成果出版支持计划，不断打造学术精品，促进学术探究，助推中央民

族大学年轻教师成长，形成长江后浪推前浪、一代更比一代强的教师队伍蓬勃壮大的良好局面。

青年教师正值学术的少年期。诚如梁启超先生脍炙人口的名言所祈愿：少年智则国智，少年富则国富，少年强则国强，少年独立则国独立，少年自由则国自由，少年进步则国进步，少年胜于欧洲，则国胜于欧洲，少年雄于地球，则国雄于地球。希望在各方面的共同努力下，在广大青年教师的积极参与下，《中央民族大学青年学者文库》能够展示出我校年青教师的学术实力，坚定青年教师的学术自信，激发青年教师的学术热忱，激励广大青年教师向更高远的学术目标攀登。唯有青年教师自强不息，中央民族大学的事业才能蒸蒸日上！

中央民族大学青年教师学术著作出版

编审委员会

2013年6月19日

前 言

目前单分子器件和分子膜的输运性质已成为纳电子学的研究热点，但在该研究领域始终存在如下两个问题：一是隧穿电子是否确实通过有机分子这座“桥梁”从电极一端散射到另一端，二是有机分子在电子隧穿过程中处于怎样的状态。对这两个问题的深入研究促使了分子器件非弹性电子隧穿谱（Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy）的产生和迅速发展，进行相关理论和实验研究也成为纳电子学发展的重要方向。

本书的主要工作是从理论上计算分子器件非弹性电子隧穿谱。主要在量子化学计算的基础上，充分考虑了非弹射散射过程，发展了一整套基于第一性原理的计算分子器件非弹性电子隧穿谱的理论方法。对由金属—分子—金属构成的扩展分子体系进行计算，分析了外加电场对分子器件几何结构和电子结构的影响，考虑了有外加电场情况下分子器件的电输运特性以及分子体系内电子重新分布和空间电势变化情况。讨论电极距离、分子与金属间不同的接触构型以及分子的氟化程度等诸多因素对分子器件非弹性电子隧穿谱的影响，并与他人的理论和实验结果进行了比较。

本书的主要内容和相关的后续工作，是在山东师范大学物理与电子科学学院王传奎教授的悉心指导下完成的，在此特别向敬爱的王传奎老师表示衷心的感谢。本书相关的研究内容基于瑞典皇家工学院罗毅教授研究组发展的理论方法，研究工作也得到了

罗毅教授的指导和热情鼓励，在此谨向罗毅教授表示衷心的感谢！

本书的相关工作得到国家自然科学基金（10274044，10674084，10804064，10947131）、教育部“211”工程三期建设项目、中央高校基本科研业务费专项暨中央民族大学2009—2010年度自主科研计划项目（0910KYZY47）、山东师范大学博士论文创新资助项目和山东省优秀博士学位论文项目的资助，在此一并表示感谢。

由于作者的知识在深度和广度上都有限，本书错误之处在所难免，恳切希望广大读者提出宝贵的意见和建议。

目 录

第一章 分子器件非弹性电子隧穿谱简介	(1)
1.1 非弹性电子隧穿谱介绍	(2)
1.1.1 非弹性电子隧穿谱的测量原理	(3)
1.1.2 非弹性电子隧穿谱的特点	(5)
1.2 分子器件非弹性电子隧穿谱的产生与发展	(7)
1.3 目前存在的问题和本书的主要工作	(16)
1.3.1 目前存在的问题	(16)
1.3.2 解决方案和本书的工作	(17)
第二章 密度泛函理论	(28)
2.1 Hohenberg - Kohn 定理	(30)
2.2 Kohn - Sham 方程	(33)
2.3 交换关联泛函	(35)
2.3.1 局域密度近似泛函(LDA)	(36)
2.3.2 广义梯度近似泛函(GGA)	(38)
2.3.3 杂化密度泛函	(40)
2.4 计算中基函数的选择	(42)
第三章 分子运动方式及分子振动模式	(48)
3.1 分子运动的分类	(49)
3.2 简谐近似	(50)
3.3 简正振动模式的数目	(51)

3.4	Gaussian 程序中的振动分析	(53)
3.5	典型分子振动模式	(55)
3.5.1	亚甲基基团振动模式	(55)
3.5.2	苯分子振动模式	(58)
第四章	分子器件弹性和非弹性电子输运理论方法	(64)
4.1	自由电子气的态密度	(65)
4.2	分子器件电流公式	(69)
4.3	弹性散射过程中的输运函数	(72)
4.4	非弹性电子隧穿谱理论方法	(79)
第五章	4,4'-联苯二硫酚分子器件电输运性质理论计算	(85)
5.1	外加电场对分子器件几何结构的影响	(87)
5.2	外加电场对分子器件电子结构的影响	(90)
5.3	外加电场对分子器件伏安特性的影响	(92)
5.4	外加电场对分子器件电荷和电势分布的影响	(94)
5.5	电极距离对分子器件几何结构的影响	(97)
5.6	电极距离对体系电子结构的影响	(101)
5.7	电极距离对体系伏安特性的影响	(104)
5.8	分子内的扭转角对体系伏安特性的影响	(105)
5.9	本章小结	(108)
第六章	4,4'-联苯二硫酚分子器件的非弹性电子隧穿谱	(119)
6.1	电极距离的影响	(121)
6.2	电极构型的影响	(129)
6.3	本章小结	(135)
第七章	十六烷硫醇分子器件的非弹性电子隧穿谱	(141)
7.1	氟化程度的影响	(144)
7.2	电极构型的影响	(148)

7.3	分子在金属面上倾斜角度的影响	(153)
7.4	本章小结	(157)
第八章	总结与展望	(163)
8.1	研究工作总结	(163)
8.2	工作展望	(166)
附录一	计算苯分子振动模式的 Gaussian 输入文件	(173)
附录二	分子转动 Fortran 程序	(175)

第一章 分子器件非弹性 电子隧穿谱简介

单分子器件和分子膜的输运性质是分子电子学的重要研究内容，但在该研究领域始终存在以下两个问题：一是隧穿电子是否确实通过有机分子这座“桥梁”从电极一端散射到另一端，二是有机分子在电子隧穿过程中处于怎样的状态。对这两个问题的深入研究促使了分子器件非弹性电子隧穿谱（Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, IETS）的产生和迅速发展，进行相关理论和实验研究也成为分子电子学发展的重要方向。^[1]图 1.1 给出了隧穿电子通过有机分子器件的示意图。

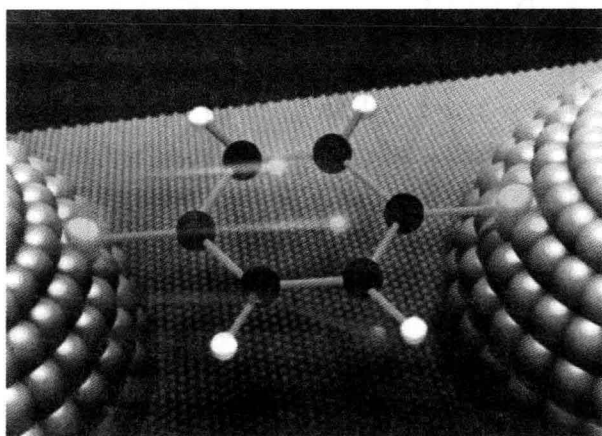


图 1.1 隧穿电子通过有机分子器件的示意图^[1]

1.1 非弹性电子隧穿谱介绍

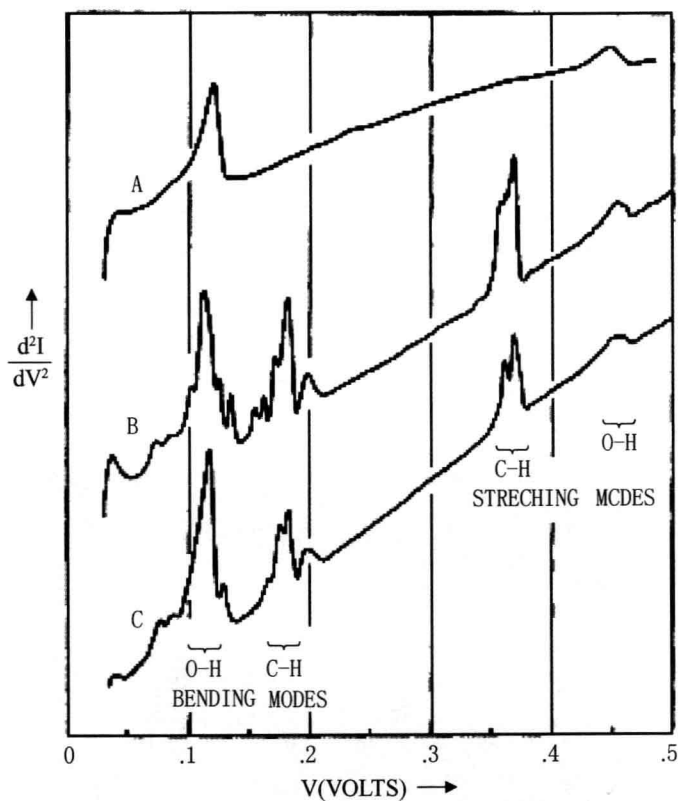


图 1.2 世界上第一次观测到的非弹性电子隧穿谱^[2]

自 20 世纪 60 年代发展起来的非弹性电子隧穿谱技术主要是

一种测量吸附在金属层—绝缘层—金属层隧道交界面上的分子振动谱技术。1966 年首先由 Jaklevic 和 Lambe 在由金属—氧化物—金属构成的隧道结构中发现了有机分子的非弹性电子隧穿谱^[2]。在实验中为了观测到隧道结偏压变化时隧穿电流的细微改变, Jaklevic 和 Lambe 采用二次导数技术, 观测到一些在相应于分子振动的特定偏压处的尖峰, 如图 1.2 所示。通过分析他们认为这些尖峰对应于因污染而附着于氧化物势垒层表面的乙酸和扩散泵油等有机分子的本征振动模式。

由于该项实验技术用电学方法研究了传统上认为需要用光学方法才能研究的内容, 并且特别适合研究吸附于衬底表面上的有机分子, 因此引起人们的广泛注意并迅速发展起来。^[3-7]

1.1.1 非弹性电子隧穿谱的测量原理

根据量子力学中的隧道效应可以知道, 粒子能以一定的几率穿过能量高于其动能的势垒。对于一般的金属层—绝缘层—金属层隧道结而言, 其隧道结所产生的势垒很窄, 此时若改变加在隧道结两侧的电压, 则可以发现隧穿电子形成的隧穿电流有两条通道: 一类是弹性通道, 隧穿电子无能量损失地通过隧道结; 另一类是非弹性通道, 此过程是由隧穿电子与吸附于隧道交界面的有机分子发生非弹性碰撞造成的, 即电子通过隧道结时损失能量使有机分子振动起来, 其振动模式的频率 ν 应满足关系式 $h\nu = eV$, 这里 h 为普朗克常数, e 是电子电荷, 而 V 是隧道结的偏压。

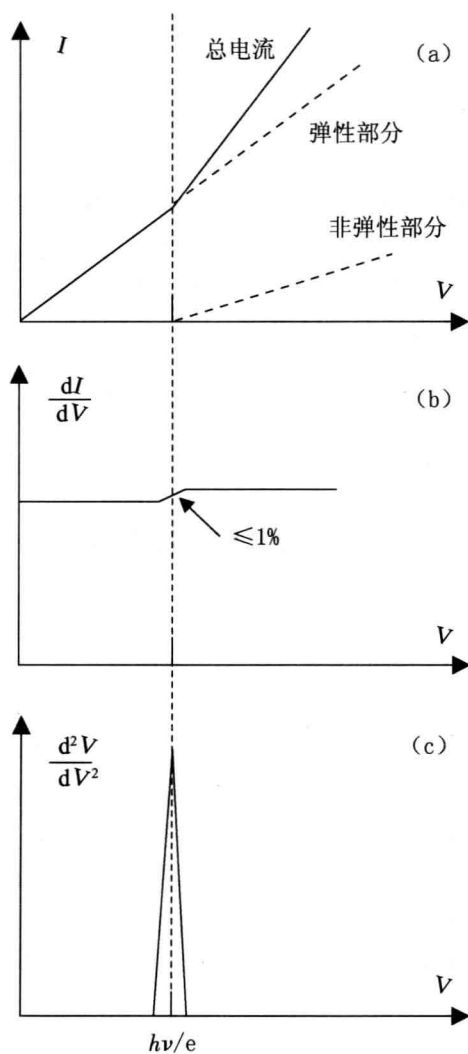


图 1.3 非弹性电子隧穿谱测量示意图

图 1.3 为非弹性电子隧穿谱 (IETS) 的测量示意图。如图 1.3 (a) 所示, 当外加偏压较小时, 隧穿电子的能量不足以激发分子的振动态, 从针尖到样品分子的电子隧穿为弹性电子隧穿; 当样品所加偏压大于激发分子某一振动模所需要的阈值时, 隧穿电子可以激发表面振动模式, 非弹性隧穿的通道被打开, 非弹性隧穿开始发生, 使总电流逐渐增大。这时隧穿电流为弹性隧穿电流与非弹性隧穿电流之和。由于非弹性隧穿电流对总隧穿电流的贡献很小, 在 $I-V$ 谱和 $dI/dV-V$ 谱上不容易测量, 通常用二次微分谱 (d^2I/dV^2-V 谱) 对振动特征进行研究, 表现为我们熟悉的振动谱形式, 如图 1.3 (b) 和 (c) 所示。

1.1.2 非弹性电子隧穿谱的特点

非弹性电子隧穿谱的特点之一是具有较高的灵敏度。通常人们利用红外光谱和 Raman 光谱技术来测定分子振动光谱, 从而鉴别分子及判断某一基团是否存在。^[8-10] 但是当待测分子数量较少或者分子层为单分子层情况下, 红外和 Raman 光谱技术就难以进行测量。考虑到电子比光子能够更好地与分子振动相耦合, 非弹性电子隧穿谱会比红外和 Raman 光谱更加灵敏。一般说来, 隧穿谱能检测的样品中最少分子数比光谱技术要低得多。特别是近年来发展起来的扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 技术, 可以做到几个分子甚至单个分子或原子的吸附, 故其灵敏度极高。^[11]

非弹性电子隧穿谱的特点之二是具有较宽的谱范围。它可以在 $0 \sim 3.0\text{eV}$ ($0 \sim 24000\text{cm}^{-1}$) 的能量范围内进行测量, 不仅包括了分子振动能级部分, 也包括了分子的电子能级部分。其最佳频率范围是 $50 \sim 500\text{meV}$ ($400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$), 几乎覆盖了大多数有机分子的全部振动模式, 该频率范围正好也是典型的红外光谱

仪的光谱范围,其测量结果很容易由红外光谱来鉴别。非弹性电子隧穿谱中能量高于 0.5eV (4000cm^{-1}) 的谱可以用于研究电子跃迁。但此时由于电子能量较大,与外界环境作用较强,因此谱的展宽很大,分辨率较低。在能量低于 50meV (400cm^{-1}) 的区域,由于金属电极超声电子的干扰,谱变得模糊。

非弹性电子隧穿谱的特点之三是具有高分辨率。隧穿谱的测量一般是在液氦温度 (4.2K) 下进行,其谱峰宽度通常在 $1.0 \sim 4.0\text{meV}$ ($8 \sim 32\text{cm}^{-1}$) 之间,因此它的分辨率足以研究多数分子。谱峰的加宽来自于调制电压加宽和热加宽。调制电压是加在隧道结上一个小的交流电压(通常频率为 1kHz ,振幅为 $0 \sim 20\text{mV}$),用来作为锁定放大器的参考信号,是检测微弱隧穿电流信号所必需的。由调制电压产生的交变调制电流将使谱峰加宽,减小调制电压可以提高分辨率。热加宽是与金属电极内电子的费米分布有关,室温下热加宽的线宽高达 1000cm^{-1} ,因此非弹性电子隧穿谱必须在低温下测量。

非弹性电子隧穿谱另一个很重要的特点是它没有严格的选择定则。选择定则是对称性的普遍结果,光学谱的选择定则是由于光的波长与分子相比长很多,因此光的电场在分子尺度范围内是均匀的。但在非弹性电子隧穿谱的情形就完全不同,无论红外活性还是 Raman 活性的振动模式都可以在隧穿谱中出现,在一般光谱学中受禁戒的跃迁也可通过隧穿谱测量得到。

另外在非弹性电子隧穿谱中,还存在一种取向择优性。理论和实验显示隧穿电子以某种方式更强烈地与平行于隧穿电流方向(即垂直于结界面)的振荡电偶极子的振动模式相互作用,而且有时分子相对于表面倾斜角度的不同也会在隧穿谱中反映出来。因此可用非弹性电子隧穿谱获得有关分子取向的信息。

由于非弹性电子隧穿谱具有上述特点,因此早期的研究工作主要关注于研究表面和界面的物理、化学性质,如表面吸附分

子、生物分子的电子辐照损伤、催化以及表面和界面上分子取向等。^[12,13]近十年来,如何利用有机分子的电学性质制备分子器件已成为分子电子学的研究热点,人们利用各种实验手段研究单分子器件和分子膜的输运性质。因此对这些分子器件的非弹性电子隧穿谱进行相关理论和实验研究是分子电子学发展的重要方向。

1.2 分子器件非弹性电子隧穿谱的产生与发展

扫描隧道显微镜技术特别是低温 STM 技术的发展和日益成熟,为单分子科学和 STM 的结合研究提供了机遇。单分子科学研究的重要工具首推扫描隧道显微术。1982 年,国际商业机器公司 (IBM) 瑞士苏黎世实验室的两位科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器,此仪器及与其相关的技术称之为扫描隧道显微术。^[14]它的出现,使人类第一次能够在三维实空间下观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理、化学性质。在表面科学、材料科学、生命科学等研究领域中立即引人注目,被国际科学界公认为 20 世纪 80 年代世界十大科技成就之一。为表彰 STM 发明者们对人类科学研究作出的杰出贡献,1986 年 Binnig 和 Rohrer 荣获诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微术是将原子尺度的探针和被研究物质表面 (即样品) 作为两个电极,将它们之间的隧道电流检出,经过一系列的信息变换,样品的表面形貌将显示在计算机的荧光屏上。样品表面的电子结构不同,其反映出来的表面特征也不同。随后又诞生了原子力显微镜 (AFM)、静电力显微镜、扫描粒子电导显微镜等,形成了一个丰富的扫描探针体系。伴随着荧光探针方法、光镊技术等的相继出现,它们被广泛应用于表面上的单分子研究。^[15]