

镓铟共晶-自组装单分子层的 功能性分子结研究进展

陈晓萍^{1,2}, 黄 士¹, 郭千千¹, 刘 宁¹, 倪建聪^{1,2}, 杨伟强^{1,2}, 林振宇³

(1. 闽南师范大学化学化工与环境学院,

2. 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 污染监测与控制福建省高校重点实验室, 漳州 363000;

3. 福州大学食品安全与生物分析教育部重点实验室,
福建省食品安全分析与检测技术重点实验室, 福州 350108)

摘要 基于液态镓铟合金(EGaIn)上电极和自组装单分子层(SAM)来构筑功能性分子器件是近年来的研究热点之一. 目前, 国内在EGaIn基功能性分子结(MJ)的研究方面处于起步阶段. 本文综合评述了以EGaIn为上电极进行分子结研究的优势, 以及自组装单分子层-分子结(SAM-MJ)的构筑, 对近年来EGaIn基分子结在整流、记忆、光电开关、热电以及固态阻抗方面的成果进行了总结, 分析了EGaIn分子结存在的难题, 并对未来分子器件的发展方向进行了展望.

关键词 镓铟共晶; 自组装单分子层; 功能性分子结; 分子器件

中图分类号 O646; O633 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240451

Research Progress on Eutectic Gallium-indium and Self-assembled Monolayer-based Functional Molecular Junctions

CHEN Xiaoping^{1,2*}, HUANG Shi¹, GUO Qianqian¹, LIU Ning¹,

NI Jiancong^{1,2}, YANG Weiqiang^{1,2}, LIN Zhenyu^{3*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment,

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology,

Fujian Province University Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control,

Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China;

3. Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology, Ministry of Education, Fujian Provincial

Key Laboratory of Analysis and Detection for Food Safety, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Functional molecular electronics based on eutectic gallium-indium as top electrode and self-assembled monolayer(SAM) as active layer is one of the research hotspots in recent years. Domestically, the study on EGaIn-based functional molecular junctions (MJ) is still in the beginning state. This review introduces the advantages of EGaIn as top electrode and the fabrication of SAM-MJ in detail, and shows recent workers on rectifiers, memory, opto-electrical switches, thermoelectrics, and solid-state impedance and so on. We analyze the challenges of EGaIn-based molecular junctions and propose the future development directions.

收稿日期: 2024-09-29. 网络首发日期: 2024-11-06.

联系人简介: 林振宇, 男, 博士, 教授, 主要从事疾病标志物以及食品安全的分析与检测方面的研究. E-mail: zylin@fzu.edu.cn

陈晓萍, 女, 博士, 教授, 主要从事功能性分子器件和化学传感方面的研究. E-mail: xiaopingchen@mnnu.edu.cn

基金项目: 闽南师范大学校长基金(批准号: KJ2023002)、福建省雏鹰计划项目、福建省自然科学基金(批准号: 2022J05173)和国家自然科学基金(批准号: 22404074)资助.

Supported by the President's Fund of Minnan Normal University, China(No.KJ2023002), the Eagle Project of Fujian Province, China, the Natural Science Foundation of Fujian Province, China(No.2022J05173) and the National Natural Science Foundation of China(No.22404074).

Keywords Eutectic gallium-indium; Self-assembled monolayer; Functional molecular junction; Molecular electronics

分子器件是基于分子/超分子特殊理化性质所构建的功能性器件,涉及到物理、化学、生物、材料和电子学等学科的综合发展^[1-6]. 1974年, Aviram和Ratner^[7]提出利用有机分子分子能级的特定性能制备整流器件的设想; Geddes等^[8]用含四氰基对苯二甲酸酯(TCNQ)基团的有机分子构筑Langmuir-Blodgett单分子层证明了分子整流的可行性. 利用有机分子可以构建比传统硅基材料更小尺寸的电子器件,从而提供延续摩尔定律极限的可能性^[1,9,10]. 因此,分子电子学是对传统硅基器件的一个不可或缺的补充.

分子结(MJ)是分子器件组成结构中最基础、最简单、最重要的组成部分,通常由底电极、中间有机分子层和上电极3部分组成^[11-13]. 与传统的无机材料相比,有机分子的结构种类丰富、易于功能修饰且形成的分子层结构明确. 分子结不但能够实现传统无机半导体器件的一些功能,而且由于中间分子层纳米级厚度的特征,使之可用于研究一些只在纳米尺度发生的量子力学效应,如量子隧穿、量子干涉^[10]、量子等离激元等^[13-15],并具有柔性、可延展性和透明性的优点^[10].

根据中间活性层有机分子的数量,分子结通常可以分为单分子分子结[SM-MJ,图1(A)]^[16]和集成分子结[主要为自组装单分子层(SAM)基分子结(SAM-MJ),图1(B)]^[13,14]. 其中,SAM-MJ中间镶嵌的分子数目众多,可以有效研究分子间、分子层与电极的相互作用,如去极化等聚集静电效应对分子结导电性^[17-19]、整流^[20,21]、介电和电容的影响^[17-19],是对SM-MJ不可或缺的补充. 目前,分子结的研究主要集中在电学性质,如分子导电性(电荷传输速率)、奇-偶效应、分子二极管及其电荷运输的机理等^[13-15,22]. 基于自组装单分子层的分子结在记忆效应、负微分电阻、超级电容和巨磁电阻方面的研究还较缺乏.

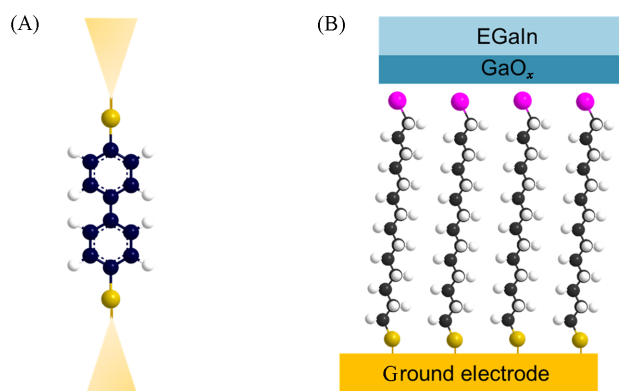


Fig. 1 Schematic illustration of basic construction of molecular junctions

(A) A single-molecule junction; (B) a SAM-based molecular junction with EGaln top electrode.

传统SAM-MJ采用热蒸镀或电沉积金属、汞滴、导电聚合物[如聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、石墨烯等制备上电极,存在导电细丝破坏分子层、缺陷多、毒性和制备难的问题^[10,23]. 镓铟共晶(EGaIn)是一种由75.5%(质量分数)镓和24.5%(质量分数)铟形成的液态共晶,属于未来有潜力的新材料,在柔性可穿戴器件、电子皮肤、生物医学和分子电子学等领域有广泛应用^[10,24]. 以EGaIn作为分子结的上电极具有显著的优势:EGaIn无毒、导电性好、塑形性佳、电极制备简便快速,更为重要的是该柔性电极能避免破坏单分子层,这些优点都为分子器件的研究提供了保障^[10,24]. EGaIn与SAM-MJ连用技术在2008年由Whitesides和Chiechi等^[25,26]共同研发,EGaIn分子器件的研究在国内仍处于初始阶段. 研究人员对EGaIn分子器件的研究主要集中在电荷传输速率^[17]、隧穿衰减系数^[17,27]、阻抗^[23]、整流^[20]及量子干涉^[10]方面. 近年来,热电^[28]、分子忆阻器^[29]和仿神经突触^[30-32]等功能性分子器件成为分子电子学的研究新热点. 本文综合评述了近年来的功能性分子器件的发展状况,并分析了分子器件存在的难题,对分子器件未来的发展方向进行了展望.

1 镓铟共晶自组装单分子层分子结

1.1 EGaIn 电极的选择

单分子分子器件的制备相对简单. 2003年, Tao等^[33]首次用隧道显微镜裂结法(STM-BJ)制备SM-MJ, 该法用来检测单分子的导电性和电荷输运速率^[34,35]. 而对于集成分子器件, 特别是基于SAM分子结的制备相对复杂, 其制备方法是一个不断发展完善的过程. 上电极的分子器件分为上电极无保护层的分子结[图2(A)~(D)]^[36-38]和具有保护层的分子结[图2(E)~(L)]^[39-45]两类. 传统分子器件的上

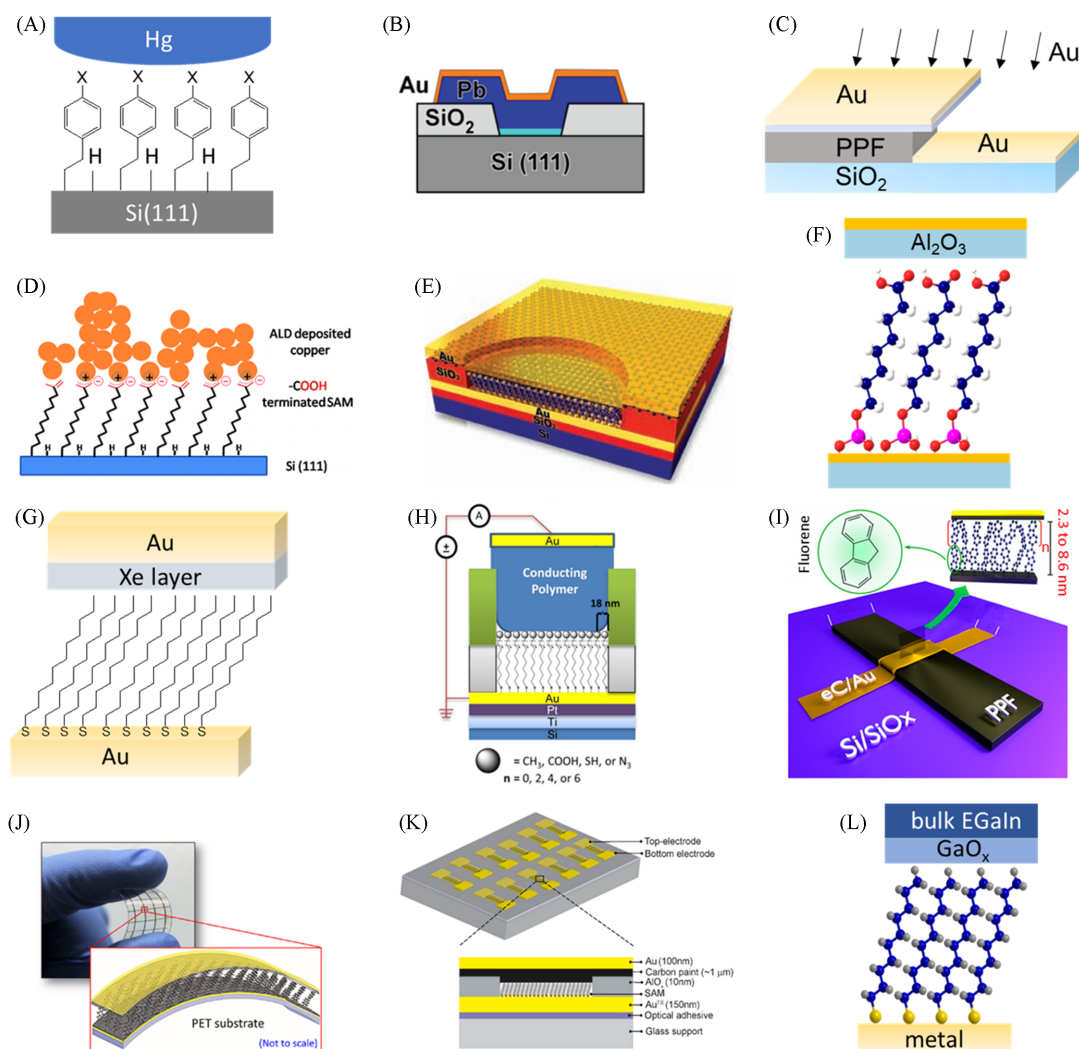


Fig. 2 Schematic illustration of molecular junctions without(A—D) or with(E—L) protective layer

(A) A junction with mercury top electrode; (B) schematic of a n-Si-SAMs//Au junction^[36]; (C) surface-diffusion-mediated deposition (SDMD) process fabricated PPF/SAM/Au (PPF: pyrolyzed photoresist film) molecular junction; (D) a molecular junction with atomic layer deposition of copper as top electrode^[38]; (E) a molecular electronic device with multilayer graphene protected top electrode^[39]; (F) an atomic layer deposition (ALD) nanometer Al_2O_3 layer used as protective layer to eliminate the penetration of Au atoms during deposition; (G) a junction with a Xe layer as protective film; (H) molecular device of SAMs with conducting polymer contact^[42]; (I) a PPF/(fluorene)/eC/Au molecular junction with 10 nm thickness of eC, 20 nm Au, and a variable oligomer film, eC is eco-carbon^[43]; (J) a robust Au/eC/anthraquinone/eC/Au junction fabricated on plastic films^[44]; (K) a junction in the form of Au-S(CH₂)_{n-1}CH₃//carbon paint//Au^[45]; (L) schematic illustration of a EGaIn junction.

(B) Copyright 2010, American Chemical Society; (D) Copyright 2009, American Chemical Society; (E) Copyright 2011, Wiley-VCH; (H) Copyright 2012, American Chemical Society; (I) Copyright 2017, American Chemical Society; (J) Copyright 2016, American Chemical Society; (K) Copyright 2020, American Chemical Society.

电极存在一些不足之处^[46]: (1) 传统的真空热蒸镀和电沉积制备金属上电极技术不仅工作量大、繁琐, 而且容易破坏有机单分子层和引发短路; (2) 导电聚合膜作为上电极容易引入聚合膜的电阻和电容, 影响分子层构效关系与性能; (3) 石墨烯上电极具有难转移和难以批量化的问题; (4) 用汞滴作电极产生较大的毒性, 且电极的面积比较大(1~2 mm). 2021年, Li等^[4]对不同电极的特点进行了详细介绍. 液态柔性EGaIn在空气中可在合金外表面形成自限性的0.7 nm氧化层(GaO_x)^[21,47], 该超薄氧化层具有良好的记忆效应, 能使EGaIn快速塑形成圆锥状电极^[21,25,48]. 在不影响分子器件导电性和电容的前提下^[23,49], 氧化层能够有效保护单分子层的完整性, 使分子层在高电场(约1 GV/m)作用下不容易因电极上原子迁移形成导电细丝而短路^[50].

1.2 EGaIn电极的制备

2008年, Whitesides等^[25]首次将EGaIn塑成圆锥状上电极[图3(A)和(B)], 成功地对Ag-S(CH₂)_{n-1}CH₃ SAMs(*n*=10, 12, 14和16)进行电学 $J(V)$ 测试[其中, $J(\text{A}/\text{cm}^2)$ 为电流密度; $V(\text{V})$ 为对分子结施加的偏压], 获得电荷隧穿衰减系数 $\beta=4.3 \text{ nm}^{-1}$. 虽然该 β 值比常见的5.8~8.7 nm^{-1} 小, 但该方法奠定了利用液态金属EGaIn上电极构筑SAM分子结的方法, 对后来的大面积分子器件的发展起到重要的作用. 同时EGaIn具有流动性, 可被灌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)的微流控通道中^[49,51][图3(C)和(D)]或被打印成柔性器件的薄膜电极, 对在有限空间内进行温控测试十分有益, 使其在能源催化(如电池、电动机和热控等)和生物医药科学方面都得到广泛的应用^[10,24,52].

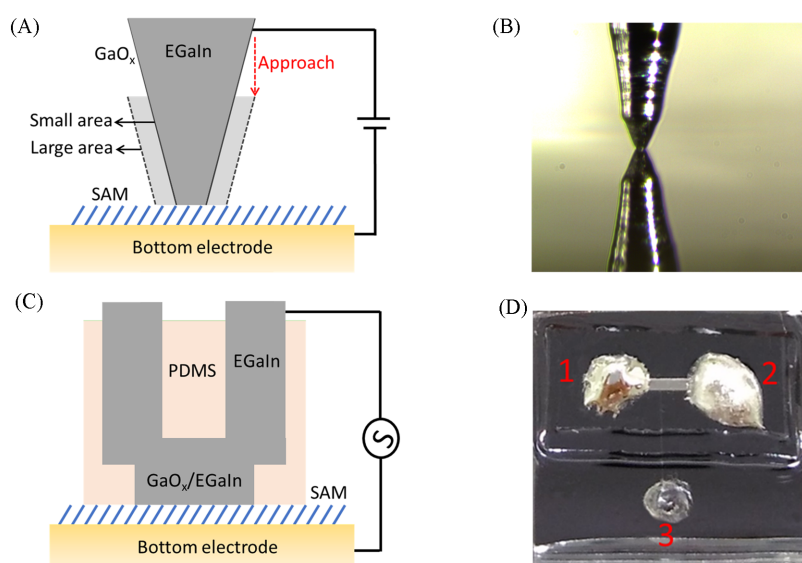


Fig. 3 Schematic illustration of molecular junctions with EGaIn conical tip(A) and the real photo capture(B), schematic illustration of molecular junctions with EGaIn confined in PDMS microchannel(C) and the real photo of the PDMS device(D)

2020年, Hong等^[3]介绍了EGaIn电极的制备和分子结的构筑方法. 简而言之, 圆尖状电极的制备需要先将EGaIn灌入针管, 再将EGaIn挤出针头, 通过微调设备接触干净的金属基片, 再往回拉取针管, 使得中间的圆尖接触面断开而形成上电极[图3(A)和(B)]^[25]. 而PDMS微流控通道器件需要先用光刻法制备相应的硅片模板, 在硅片模板上拓出PDMS通道, 用刀片切下烘干的PDMS模板, 再将EGaIn用真空方法灌入通道. 用PDMS器件制备的上电极占用空间小, 可以被放入探针台内进行稳定性、阻抗、低温及加磁场等测试^[20].

2 分子器件的研究现状及发展动态

2010~2020年, 分子结的研究主要集中在分子导电性(电荷传输速率)、奇-偶效应、分子二极管等及其电荷运输的机理等电学性质上^[13-15,22]. 这类研究对分子构效关系、生命过程探索(如DNA、RNA和

蛋白质的电荷传输)、能源装备制造以及电子器件的运行和优化都具有重大意义^[1,53,54]。2020年, Nijhuis等^[29]采用甲基紫SAM构筑EGaIn分子结, 并发现该类分子结具有电场诱导的整流和记忆双重效应, 开创了EGaIn功能性分子结的研究热点。目前, 基于SAM的分子结在记忆效应、负微分电阻、超级电容、巨磁电阻和热电方面的研究相对较缺乏。

作为大面积分子器件的上电极, 基于EGaIn的固态SAM-MJ能够有效识别SAM分子结构的细微差别, 包括不同的锚定基团(-SH, -SeH, -CN及-COOH的区别)^[55]、SAM中碳链[S(CH₂)_nCH₃]的奇-偶效应^[23]、单一尾部取代原子[S(CH₂)_nX, X=H, F, Cl, Br或I]^[17]、前驱体纯度^[56]、金属离子中心^[57]及同分异构体^[58]。如, 含有N原子的同分异构分子或单一卤素取代基[S(CH₂)_nX]的细微区别能够引起局部偶极矩的改变, 从而影响分子结的能级排列而引起隧穿电流^[58]或介电常数^[17]的变化。Chen等^[59]利用EGaIn电极探索了不同客体分子组装对柱芳烃分子单层膜导电性的影响。由此, 分子结的独特性能(如整流、记忆、热电等)可以通过合理改变有机分子的结构来实现。

2.1 分子结整流

电流整流(器件在正、负向偏压下电流的不对称响应, 即一向偏压下器件为导体, 而另一向偏压下呈现绝缘体性质)是分子结经常研究的一项功能^[20,56,60]。分子整流主要是由不对称分子在分子结中体现出不对称的能级排列而引起的, 调整分子轨道[如最高占据分子轨道(HOMO)或最低未占分子轨道(LUMO)]在分子结中的能级排列位置可实现整流效应^[20,61]。目前分子整流的机理主要包括:(1) 供体-桥-导体(LUMO-bridge-HOMO)分子结构^[61]; (2) HOMO或LUMO的单一轨道在分子结中不对称排列^[20]; (3) 镶嵌偶极矩诱导不对称电导^[62]; (4) 不对称的分子-电极耦合作用^[63]; (5) 分子嵌插诱导空间不对称^[64]; (6) 正、负偏压下分子与上电极接触的数目不一致及双HOMO通道参与电荷传输^[20]。上述1~5项的电流整流机制由于受到Landauer公式的限制, 通常整流比(R)<1000。Venkataraman等^[65]报道了在电化学池里用离子液体控制SM-MJ的电荷传递, 在370 mV的低电压下达到200的整流比[图4(A)]。

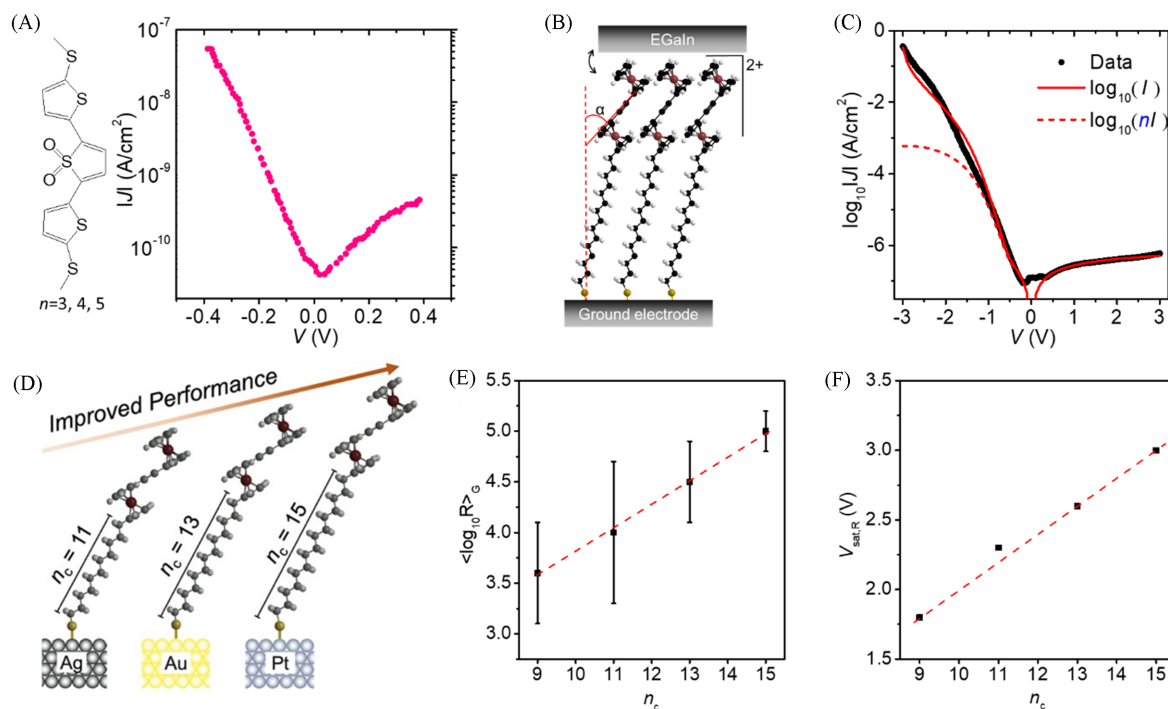


Fig. 4 Symmetric thiophene-1,1-dioxide oligomer containing molecule and the representative $J(V)$ with R of more than 200(A), schematic illustration of the superdiode molecular junction(B) and the representative $J(V)$ curve(C)^[20], the SAMs of Fc-C≡C-Fc(CH₂)_nS-M($n_c=9-15$, M=Au, Ag or Pt)(D), the Gaussian log-averaged rectification ratio $\langle \log_{10} R \rangle_c$ (E) and the saturation bias $V_{\text{sat},R}$ vs. n_c (F)^[66]

(B, C) Copyright 2017, Springer Nature; (D-F) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

我们和 Nijhuis 等^[20] 研制出基于 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}$ (Fc 为二茂铁) SAM 和 EGaIn 的分子二极管 [图 4(B)], 该二极管展现了超高的整流比 ($R=6.3\times 10^5$), 可以媲美硅二极管, 突破了分子器件电荷传输的 Landauer 理论限制 [图 4(C)]. 该二极管的作用机制是分子层在正或负电压下与 EGaIn 上电极的相互作用力不同而实现超高的整流比. 我们通过分子结在正/负电压下由隧穿电子引发的等离激元发光、分子动力学模型验证了分子结中分子与上电极的作用力在负向偏压下随电压的增大而增强. 最近, Nijhuis 等^[66] 继续探索了 $\text{Fc-C}\equiv\text{C-Fc}(\text{CH}_2)_n\text{-M}$ ($n=9\sim 15$, $\text{M}=\text{Au}$, Ag 或 Pt) 分子结的分子排列与烷基碳数目 n_c 之间的奇-偶效应 [图 4(D)], 发现其最大整流比 [图 4(E)], 整流饱和电压 [图 4(F)] 和击穿电压与 n_c 呈线性关系, 且所有链长的分子其分子结整流比均大于 1000. 近年来, 分子结在整流比的大小方面并没有进一步的提高, 研究人员对分子整流器件的探索从单一的整流器转向多功能分子器件, 如具有整流和记忆^[29] 或整流和负微分电阻^[31] 的双重现象上. 结合整流与记忆等其它现象, 有利于开发记忆存储器和人工神经突触等.

2.2 量子干涉

量子干涉是光学双缝干涉实验常见的一种现象, 干涉有相长干涉和相消干涉^[67,68]. 分子动力学构型对纳米尺度单分子器件的电流性质影响很大. 量子干涉现象便是通过特定的分子构型来调整分子导电轨道在分子结中的能级排列从而影响分子结的导电性质, 在 SM-MJ 分支领域常见报道. 如通过原子级别化学栅电极精确调控共轭吡啶衍生物的相消和相长干涉 [图 5(A)]^[69]、H 键诱导分子区域异构化而

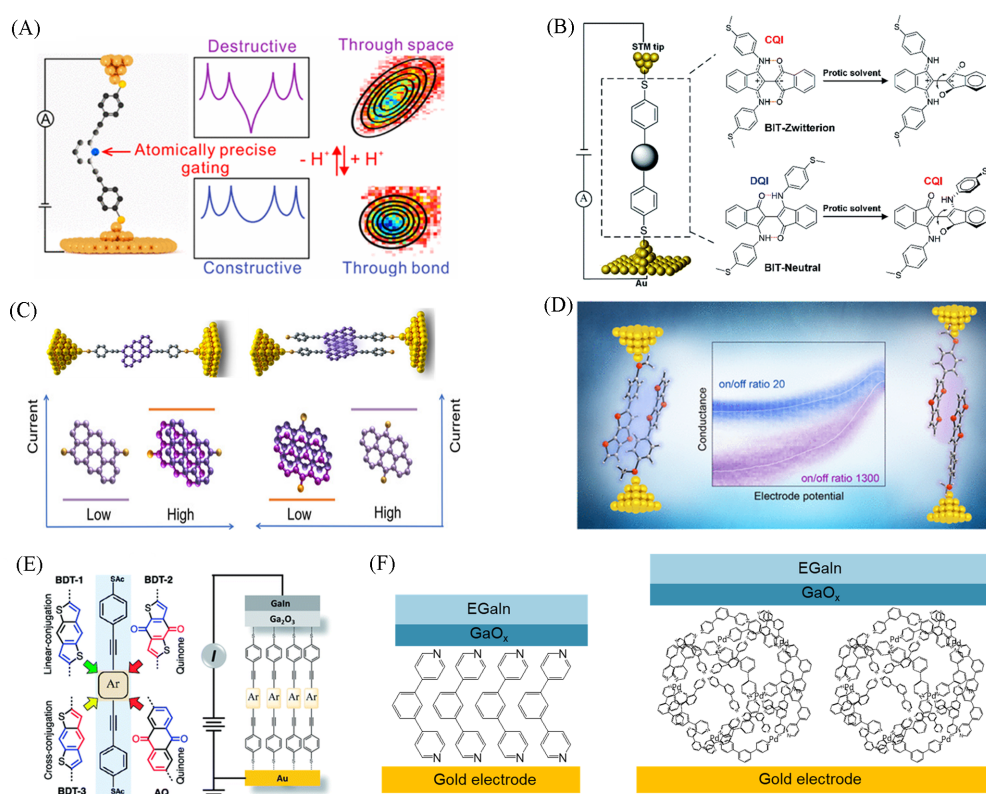


Fig. 5 Schematic illustration of SM-MJ with atomically precise gating(A)^[69], quantum interference of BIT-Zwitterion(functionalized[2,2'-Bi-1*H*-indene]-3,3'-dihydroxy-1,1-dione) and BIT-Neutral-based SM-MJ induced by hydrogen bonds(B)^[70], quantum interference-controlled conductance of graphene-like dimers(C)^[74], quantum interference-induced on-off effects in SM-MJ transistors(D)^[76], the junctions of benzodithiophenes(BDT) and quinone(AQ) derivatives(E)^[79], scaling up of quantum interference effects of 1,3-dipyridylbenzene molecules with EGaIn top electrode(F)

(A) Copyright 2021, American Chemical Society; (B) Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2022, American Chemical Society; (D) Copyright 2023, American Chemical Society; (E) Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry.

改变干涉机制和分子导电性[图5(B)]^[70]、分子结的量子干涉识别同分异构体^[71,72]、机械调控分子的量子干涉^[73]、 π - π 堆积调控类石墨烯分子的相消和相长干涉[图5(C)]^[74]、磁性分子中电子之间的强关联效应^[75]。近年来,量子干涉现象常被作为SM-MJ超分子晶体管的运行机制^[5,9,76],通过量子干涉能够减少源漏电极之间的漏电电流^[77],并有效缩减晶体管的沟道长度到 $<2.0\text{ nm}$ [图5(D)]^[76]。

SAM-MJ同样存在量子干涉现象,2011年,Chiechi等^[78]在报道了以EGaIn为上电极构筑的芳基乙炔基硫醇盐SAM-MJ的量子干涉现象;其后,他们又报道了通过线性共轭苯并二噻吩衍生物(BDT-*n*)和交叉共轭醌衍生物(AQ)的化学键拓扑结构和官能团的电负性分布控制EGaIn基分子结的相消量子干涉[图5(E)]^[79]。van der Molen等^[80]也发现了刚性 π -共轭分子线SAM-MJ的量子干涉现象,其交叉共轭分子由于相消量子干涉从而比线性共轭分子具有更低的导电性。由于在SAM内每个分子都可成为一个干涉路径,并通过其隧穿相位去修饰整个分子结的电子能级结构,由此分子间的相互作用能有效影响分子结的相干效果^[81,82]。Selzer等^[81]研究了集成组装分子结与SM-MJ之间量子效应的区别,发现分子层内分子间的静电作用、失相效应(Dephasing effects)和局域串扰(Local crosstalk)等都会显著影响分子结的量子干涉。Hong等^[82]也报道了量子干涉效应与分子结构型的关系,随着分子结从SM-MJ到SAM-MJ(EGaIn为上电极)转变[图5(F)],在维持相干隧穿机制的前提下,量子干涉效应也逐步加强,从而使2,5-二吡啶咪喃分子(相长干涉)的导电性比1,3-二吡啶苯(相消干涉)高约42倍(在SM-MJ中2,5-二吡啶咪喃的导电性仅为1,3-二吡啶苯的9倍)。因此,分子间的量子干涉效应有利于通过改变分子层内部分子的数目而调控分子结的电荷输运机制和电流大小,如改变漏电电流、分子结的开关比等,从而对功能性分子器件的实现具有积极意义。

2.3 分子记忆

器件的记忆效应是指电流对施加电压的动力学响应随扫描时间而发生去耦合(电流不绝热地随着电压而响应),从而实现电滞(热力学不可逆性)的现象。根据Nitzan等^[83]的理论模型,具有记忆(电滞)等非线性电荷传输现象的分子结通常需要至少两个导电轨道的参与。其中,一个导电轨道的导电性较弱(使得电荷传输速率较慢,电流小)并且决定着电荷价态的变化;一个导电轨道的导电性强(导电性强使得电荷传输速率大,该导电轨道主导着分子结的导电性)。目前,关于记忆功能分子结的研究报道仍然有限。SM-MJ通常在溶液中即时构筑,由于仅有一个分子的轨道参与电荷传输,较易在电场作用下诱发导电轨道的迁移从而实现电滞效应。2016年,Lörtscher等^[84]首次报道了基于trans-(MeCOSC₆H₄-C≡C-)2M(PNP)₂[M=Fe, Ru或Mo; PNP=1,2-双(二乙基膦基)乙烷]的电滞开关比 >1000 的单分子忆阻器,该忆阻器依靠电场激发金属氧化还原中心电荷状态的改变从而实现电导的高低转换。分子构型变化引起的分子轨道能级迁移或偶极距方向改变也能够产生电滞效应。Guo等^[85]构筑了基于电场驱动苯酚上酰基部分的结构重构来有效调控反应的能垒,从而实现溶液中运行的单分子非易失性忆阻器[图6(A)],该忆阻器可在高频下进行读-擦-写-读的操作。逻辑运算是计算芯片的主要功能之一,分子器件实现逻辑运算是一大关键技术难题。2022年,Hong等^[86]成功研制了以电场控制内嵌金属富勒烯(Sc2C2@Cs(hept)-C88)偶极翻转的双金属单分子结[图6(B)],在 $\pm 0.8\text{ V}$ 偏压下实现了存算一体的14种逻辑运算。该研究成果为纳米级分子器件在突破“冯·诺依曼”架构和“摩尔定律”极限,实现高密度集成和低功耗计算芯片提供了理论依据和技术方法。单分子器件由于分子结中仅有一个分子及其分子轨道参与电荷传输,根据兰道尔理论计算,其能实现的电流开关比相对有限(通常 <1000)^[20]。

基于EGaIn电极的SAM-MJ同样可以展示出电滞现象。2018年,Chiechi等^[87]研制了包含四氰基醌二甲烷(TCNQ)内核的交叉共轭化合物的SAM-MJ忆阻器,通过TCNQ基团与共轭骨架的量子干涉可控制电流的开关(仅为2.6)。SAM-MJ中大面积整齐排列的分子之间的聚集静电、协同等作用能够显著提高器件的稳定性及忆阻性能。Nijhuis等^[29]首次报道了具有整流和记忆双重效应的非易失性SAM-MJ,基于甲基紫氧化还原中心形成的二聚体和电场引发的离子迁移,可实现 2.5×10^4 的整流比和 6.7×10^3 的电流开关比[图6(C)]。仿神经突触和神经形态电路是近年来有机功能性器件的研究热点之一。

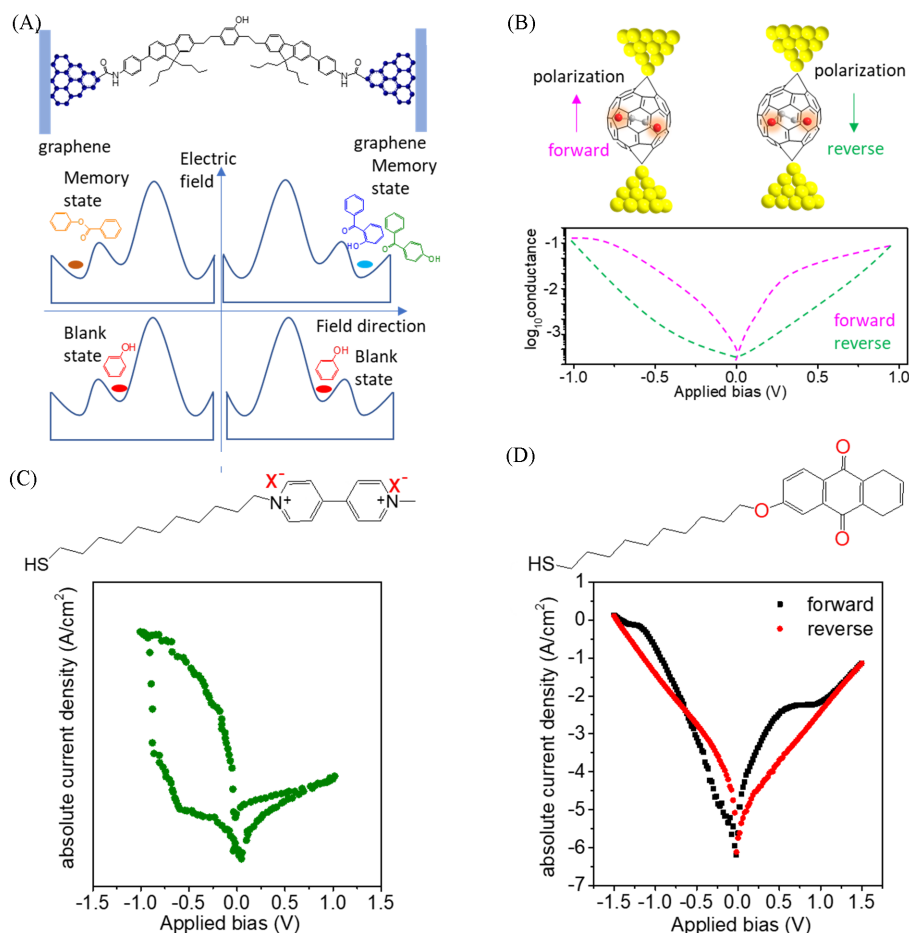


Fig. 6 Single-molecule memristor induced by the strength and direction of electric field(A), SM-MJ of metallofullerene[Sc₂C₂@Cs(hept)-C₈₈] with different direction of dipole moment and the illustration of electrical memory response(B), methylviologen-based molecule and the representative $J(V)$ curve with dual function(C), the $J(V)$ response with memory effects from Au/(CH₂)₁₀O-AQ/GaO_x/EGaIn junctions(AQ: anthraquinone)(D)

2022年, Nijhuis等^[31]又利用2.4 nm六氮杂萘活性层结合质子耦合机制引起的负微分电阻(Negative differential resistance)行为构筑了具有仿神经突触性能的SAM-MJ. Yan等^[32]也构筑了含11个氨基酸的寡肽SAM-MJ, 通过底电极Ag⁺在电场中迁移并与寡肽上氨基酸结合形成了新的电子能级, 从而实现人工神经突触功能^[32]. 易失性忆阻器在电激发停止后电流开关比会逐渐衰减, 这对其在需要仿神经突触和神经动力学的脉冲神经网络上具有广泛应用. 2023年, Hu等^[30]利用水分子或质子耦合电子输运机制, 探索了易失性动态分子忆阻器[图6(D)], 为动态分子忆阻器的研发提供了理论依据.

三元忆阻器的研发有利于进一步提高分子器件的存算速度. Venkatesan等^[88,89]采用多步氧化还原的[Ru(L₂)₂](PF₆)₂薄膜(<100 nm), 通过[Ru(L₂)₂](PF₆)₂在电场激发下发生不同氧化态下的电荷歧化实现了具有电流多步高低转换功能的三元忆阻器. Lu等^[90]和Yam等^[91]也采用高度共轭的分子薄膜(约100 nm)实现三元忆阻器. 这些成果对EGaIn分子器件后续在高速存算研究方向提供了新的思路.

2.4 光电开关

分子光电开关是指分子结的光或电响应能随着电场、机械、光及磁场等刺激信号的改变而呈现可逆的开或关状态. Guo等^[92]构建了基于共价键的SM-MJ光电开关, 该类分子结中的二芳烃分子在可见光与紫外光照射下呈现不同的开闭环状态且导电性相差100倍, 且该光电开关体现了稳定的可逆性,

他们的研究结果对SM-MJ光电器件极具参考价值^[11,14,93]. Hong等报道了诸多由电场激发^[94]和机械激发^[95]的单分子开关,并探索了分子与电极的耦合增强拓展界面反应^[96]. 由EGaIn电极构筑的SAM-MJ同样可以展现出良好的光电效应. Chiechi等^[97]利用正己烷硫醇和螺吡喃基硫醇制备混合SAM,结合EGaIn构筑SAM-MJ,该类SAM能在365和520 nm光照下呈现开、闭环构型[图7(A)],且其开、闭环构型的导电性相差34.5倍[图7(B)]. 电子自旋状态的调控同样可以使分子结展现出电流开关性质. Nijhuis等^[98]利用铁磁性Fe(III)掺杂材料构筑SAM-MJ[图7(C)],分子结在室温下展现出自旋交叉(Spin crossover)开关性质,高自旋态和低自旋态的电流开关比值可达10左右[图7(D)]. Li等^[99]利用四苯乙烯官能团在柔性金/聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上构筑EGaIn分子结[图7(E)],通过机械弯曲基底电极引发聚集诱导发光,使发光的开关比达到 $(3.8 \pm 0.1) \times 10^3$. 然而,目前报道的分子器件的光电开关比大多小于100,因此探索新的光电开关机制,实现具有良好稳定性和高开关比的微纳分子器件具有极大意义.

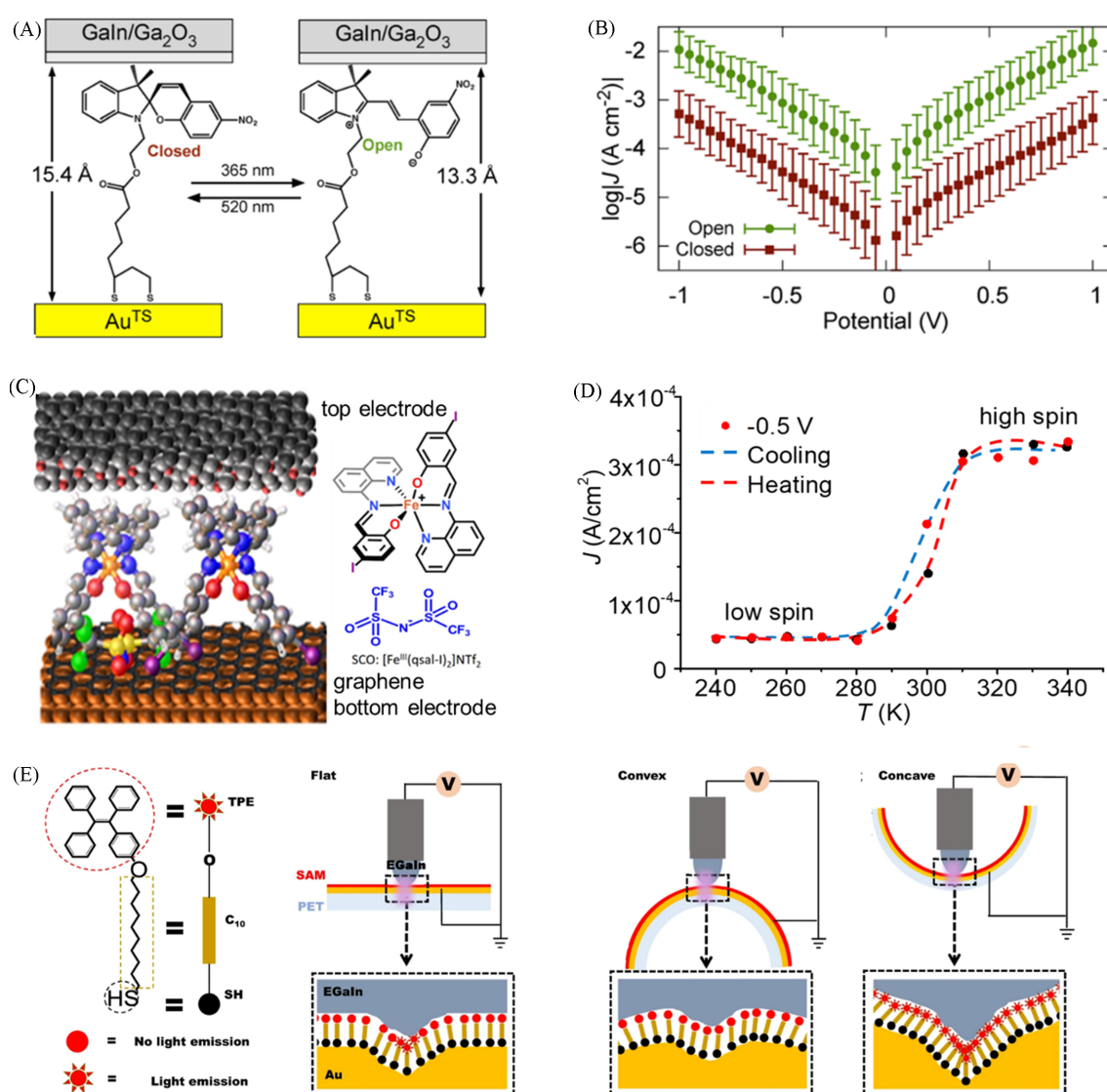


Fig. 7 EGaIn junctions with mixed monolayers of hexanethiol and spiropyran moiety(A) and the $J(V)$ responses at open and closed conformations(B)^[97], EGaIn junction of SAM[Fe^{III}(qsal-I)₂]NTf₂ (qsal-I=4-iodo-2-[(8-quinolylimino)methyl]phenolate) on graphene(C) and the current density vs. temperature(D)^[98], molecular photo switch induced by mechanical bending(E)^[99]
(A, B) Open Access; (C, D) Open Access; (E) Open Access.

2.5 分子热电

热电效应是热能与电能之间相互转化的一种现象,是近年来EGaIn分子结研究的新方向^[28,100-104].探索分子尺度的热电效应有助于纳米器件和纳米科学的发展^[28,101,103,105].碳材料(如单壁碳纳米管^[100]、石墨烯^[106,107]和MXene^[108])是常见的热电材料.由与上述碳材料类似的具有碳杂化轨道的有机分子[如N-杂环卡宾、联苯(OP)或联苯亚胺(OPI)等]构筑成的SAM-MJ[图8(A)]也展示了良好的热电效应^[101,103].

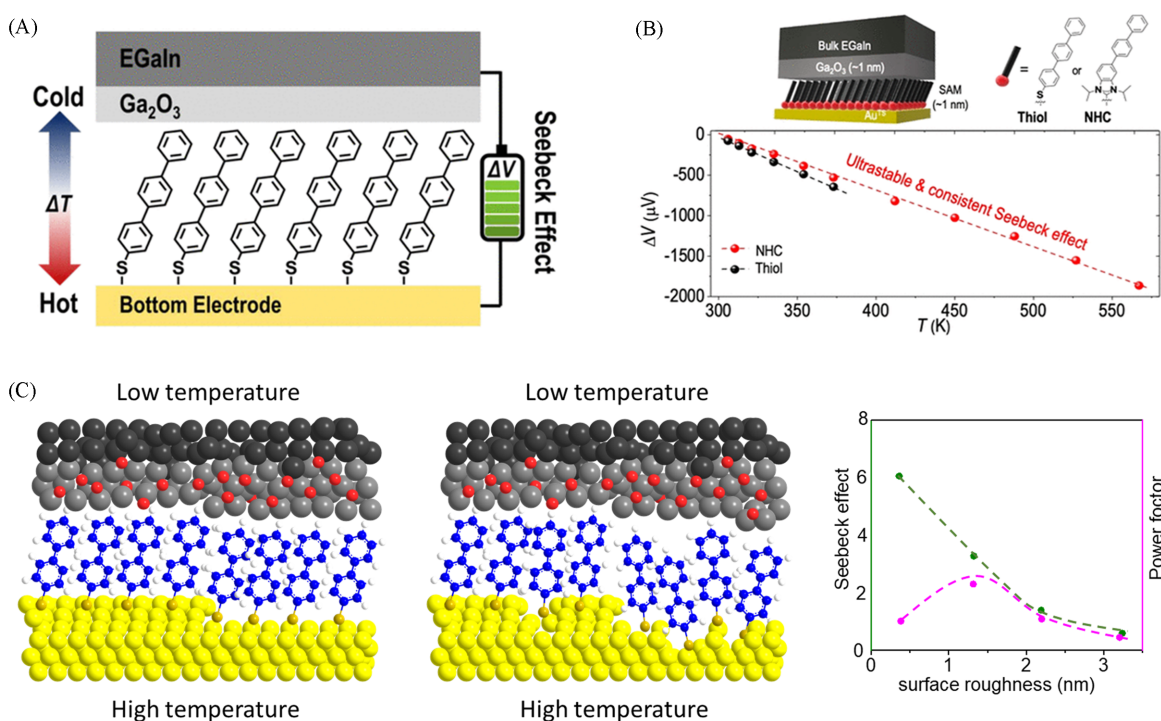


Fig. 8 Schematic illustration of Seebeck effects in a molecular junction(A)^[101], influence of anchoring group on Seebeck effect(B)^[104], Seebeck coefficient and power factor as a function of bottom electrode topology(C)

(A) Copyright 2023, American Chemical Society; (B) Copyright 2022, American Chemical Society.

Yoon等^[103]报道了不同链长的N-杂环卡宾SAM构筑的EGaIn分子结的热电效应,发现其热电压随分子链长的增加而增加,且HOMO能级与金属电极的功函数更为接近,分子结的导电机制为空穴隧穿.采用N-杂环取代基作为锚定基团比传统的SH具有更好的热稳定性,能够在高达573 K的温度下展现稳定的塞贝克效应(Seebeck effects)和高达1900 μV的热电压[图8(B)]^[104].大面积分子结的电极表面平整度能够很大程度上影响SAM排列、分子结的电流、隧穿衰减系数和整流等性能响应^[28,109,110].Li等^[28]研究了底电极表面平整度对寡苯基硫醇盐和烷基硫醇盐构筑EGaIn分子结的热电效应影响[图8(C)],发现热电塞贝克系数随电极表面平整度的增加而增加.大面积SAM-MJ的热电效应研究对于超薄有机便携式温差发电、制冷和温度传感器等领域具有重要应用.

2.6 巨磁电阻

巨磁电阻(Giant magnetoresistance)是一种量子导电现象,由铁磁性和非磁性导电材料交替组装的器件在磁场改变下发生电流的显著变化^[111,112].其电流改变的原因主要是铁磁性材料的电子自旋状态在磁场的作用下发生变化引起磁矩的变化^[112].具有共轭骨架的分子容易展现出巨磁电阻现象^[111,113,114].Frisbie等^[113]利用非磁性双金电极和共轭有机三联苯分子(OPE)构筑1~2 nm的SAM-MJ,在室温和0.1 T的弱磁场下引发分子结30%的电阻变化[图9(A)].产生巨磁电阻现象的原因是分子结中两种电荷(隧穿空穴和分子与电极接触面的定域空穴)在磁场的作用下自旋耦合而引发界面隧穿能垒由

单重态向三重态转变. Nijhuis 等^[115]也报道了采用铁蛋白(Ferritin)生物分子在 Ni 电极上构建分子层及 EGaIn 分子结[图 9(B)], 该类分子结在磁场的作用下展示出室温巨磁电阻现象, 其巨磁电阻在室温和 200 K 时分别为 25% 和 60%. 该巨磁电阻现象主要是由磁场激发铁蛋白的磁振子辅助自旋极化电荷输运引起的[图 9(C)和(D)]. SAM-MJ 的巨磁电阻对分子器件在微纳磁场传感器和信息存储设备提供了重要的技术和理论基础.

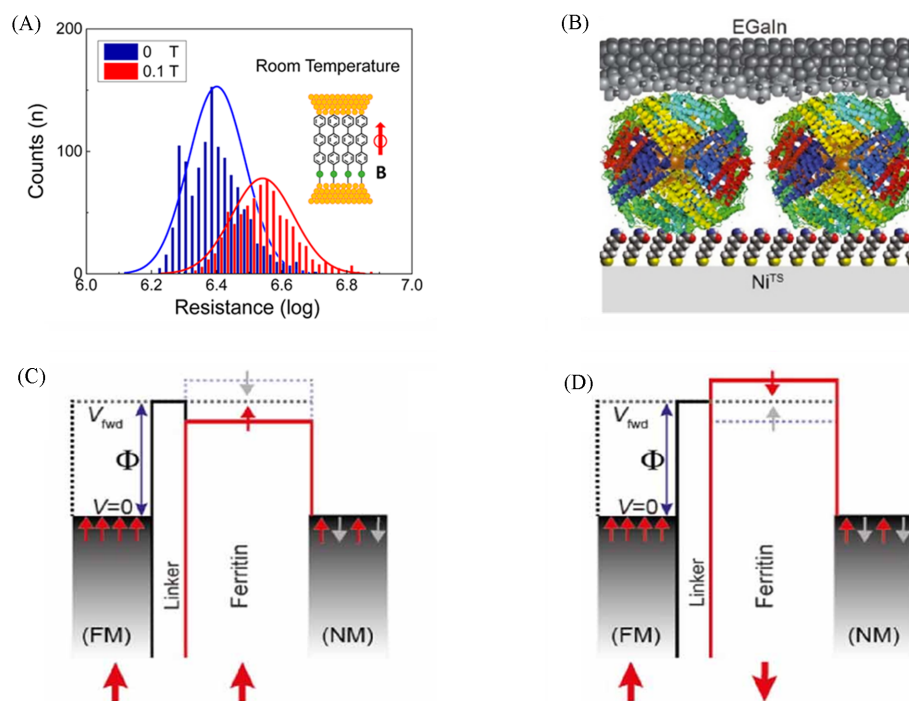


Fig. 9 Schematic illustration of the molecular junction and the resistance corresponding with the two spin states^[113], schematic illustration of the ferritin-based molecular junction^(B), the energy level diagram of the junction at low resistance state^(C) and high resistance state^(D)^[115]

(C, D) The arrows indicate the orientation of the magnetization of the Ni and biomolecule layers that determine the resistance of the junction. (A) Copyright 2016, American Chemical Society; (B—D) Open Access.

2.7 分子结固态阻抗

交流阻抗是一项功能强大的技术, 通过对器件施加一定频率范围的交流电同时测量电路的复阻抗 (Complex impedance) 值来区分各个电路元件的阻抗值. 虽然在电化学传感、太阳能电池及光伏器件等方面应用广泛, 但由于 SAM-MJ 的阻抗测定对仪器设备、分子结的构成、面积、电阻区间 ($>10^9 \Omega$) 及热稳定性要求较高, 故其应用仍然较少^[49]. 1998 年, Rampi^[116]率先用双汞电极测定 $\text{Hg-S}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{S-Hg}$ 分子结的阻抗和脂肪链烃电容, 计算出其相对介电常数为 2.7; 然而该法在测试时, 分子结难以维持热稳定状态且阻抗值会受残留溶剂的影响. 而后, Akkerman 等^[117]用阻抗方法测试了 $\text{Au-S}(\text{CH}_2)_n\text{SH}/\text{DEDOT}:\text{PSS}/\text{Au}$ 分子结, 并得出脂肪链烃的相对介电常数为 2.1. Nijhuis 等^[23,49]研发了一种以 PDMS 微流控通道灌装 EGaIn [图 3(C)和(D)] 为分子结上电极并测定其阻抗的方法. 通过特定的等效电路拟合 [图 10(A)和(B)]^[23], 该法能够准确测量 SAM 电阻 (R_{SAM})、电容 (C_{SAM})、相对介电常数 (ϵ_r) 以及 SAM 与 EGaIn 的非共价接触电阻 (R_c), 具有区分 SAM 中单个 CH_2 及单原子的灵敏度^[17]. Nijhuis 等^[17]采用 EGaIn 上电极测定 $\text{Ag-S}(\text{CH}_2)_n\text{X}/\text{GaO}_x/\text{EGaIn}$ ($n=10, 12, 14, 16$ 及 18 ; $X=\text{H, F, Cl, Br}$ 及 I) 分子结的交流阻抗, 获得不同 X 取代基分子结的隧穿衰减系数和介电常数. 因此, 交流阻抗结果可进一步从各电子元件的贡献上解释 $J(V)$ 响应的来源, 探究电场、温度及不同种类、含量的功能性基团对分子结电流响应的影响.

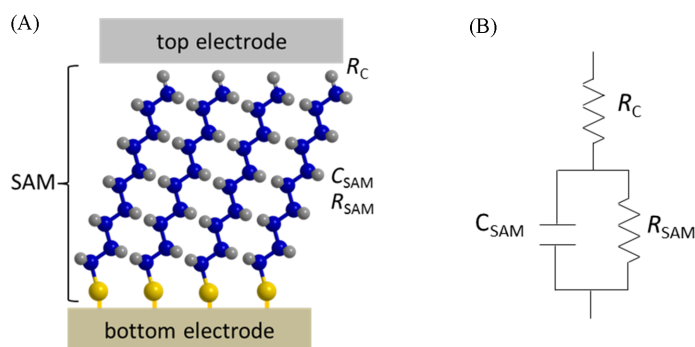


Fig. 10 Schematic illustration of the different electric components (R_{SAM} , R_{C} and C_{SAM}) in a typical EGaIn-based molecular junction (A) and the electric circuit applied to fit the raw impedance data (B)^[23]

Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH.

3 总结与展望

基于SAM的大面积分子器件,利用有机分子独特的光、电、热或磁性质以及分子智能自组装的优势,有利于探究分子间的聚集静电作用对器件性能响应的影响,为微纳功能性器件研究及突破摩尔定律极限提供理论基础和技术支持.本文介绍了EGaIn为柔性上电极分子器件的构筑及近年来在整流、记忆、光电、热电和阻抗等功能方面的研究进展.此外,分子结也可用以激发等离子体^[118]、监测化学反应与生物进程^[119]等.目前,分子器件研究仍然面临一些问题,如许多功能性器件的电荷输运机制及动力学模型解释、EGaIn电极的进一步尺寸缩减、EGaIn电极在高电压下的氧化性以及如何利用EGaIn电极构筑晶体管等.未来分子器件的研究将会向着超越简单的电荷输运、实现新型功能及集成化、微纳化方向进行.SAM-MJ具有良好的稳定性和重现性,容易实现器件的保存、转移和运输,结合分子自组装优势及EGaIn的柔性和可延展性,分子器件未来在柔性可穿戴的实际应用方面将占有一席之地.

参 考 文 献

- [1] Chen H., Fraser Stoddart J., *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6(9), 804—828
- [2] Li X., Ge W., Guo S., Bai J., Hong W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(13), e202216819
- [3] Liu T. S., Long S. C., Yao Z. Y., Shi J., Yang Y., Hong W. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(12), 2629—2637(刘天硕, 龙世川, 姚志轶, 师佳, 杨扬, 洪文晶. 高等学校化学学报, **2020**, 41(12), 2629—2637)
- [4] Zhang Z. Y., Li T., *Acta Polymerica Sinica*, **2021**, 52(6), 602—616(张召阳, 李涛. 高分子学报, **2021**, 52(6), 602—616)
- [5] Li M., Rogatch M., Chen H., Guo X., Tang J., *Acc. Mater. Res.*, **2024**, 5(4), 505—517
- [6] Zhang H., Li J., Yang C., Guo X., *Acc. Mater. Res.*, **2024**, 5(8), 971—986
- [7] Aviram A., Ratner M. A., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29(2), 277—283
- [8] Geddes N. J., Sambles J. R., Jarvis D. J., Parker W. G., Sandman D. J., *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56(19), 1916—1918
- [9] Meng L., Xin N., Hu C., Sabea H. A., Zhang M., Jiang H., Ji Y., Jia C., Yan Z., Zhang Q., Gu L., He X., Selvanathan P., Norel L., Rigaut S., Guo H., Meng S., Guo X., *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 1410
- [10] Zhao Z., Soni S., Lee T., Nijhuis C. A., Xiang D., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(1), 2203391
- [11] Li Y., Yang C., Guo X., *Acc. Mater. Res.*, **2020**, 53(1), 159—169
- [12] Mathew P. T., Fang F., *Engineering*, **2018**, 4(6), 760—771
- [13] Vilan A., Aswal D., Cahen D., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(5), 4248—4286
- [14] Xiang D., Wang X., Jia C., Lee T., Guo X., *Chem. Rev.*, **2016**, 116(7), 4318—4440
- [15] Jeong H., Kim D., Xiang D., Lee T., *ACS Nano*, **2017**, 11(7), 6511—6548
- [16] Quek S. Y., Kamenetska M., Steigerwald M. L., Choi H. J., Louie S. G., Hybertsen M. S., Neaton J. B., Venkataraman L., *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, 4(4), 230—234
- [17] Chen X., Kretz B., Adoah F., Nickle C., Chi X., Yu X., del Barco E., Thompson D., Egger D. A., Nijhuis C. A., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 3432
- [18] Chen X., Volkova I., Wang Y., Zhang Z., Nijhuis C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(33), 23356—23364
- [19] Chen X., Annadata H. V., Kretz B., Zharnikov M., Chi X., Yu X., Egger D. A., Nijhuis C. A., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10(14),

4142—4147

- [20] Chen X., Roemer M., Yuan L., Du W., Thompson D., Del Barco E., Nijhuis C. A., *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, *12*(8), 797—803
- [21] Chen X., Hu H., Trasobares J., Nijhuis C. A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*(23), 21018—21029
- [22] Thompson D., Nijhuis C. A., *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*(10), 2061—2069
- [23] Chen X., Nijhuis C. A., *Adv. Electron. Mater.*, **2022**, *8*(2), 2100495
- [24] Cheng J., Shang J., Yang S., Dou J., Shi X., Jiang X., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(25), 2200444
- [25] Chiechi R. C., Weiss E. A., Dickey M. D., Whitesides G. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2008**, *47*(1), 142—144
- [26] Dickey M. D., Chiechi R. C., Larsen R. J., Weiss E. A., Weitz D. A., Whitesides G. M., *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*(7), 1097—1104
- [27] Chen X., Salim T., Zhang Z., Yu X., Volkova I., Nijhuis C. A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(40), 45111—45121
- [28] Peng W., Cao Z., Chen N., Xie Y., Li Y., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(43), 23304—23313
- [29] Han Y., Nickle C., Zhang Z., Astier H., Duffin T. J., Qi D., Wang Z., Del Barco E., Thompson D., Nijhuis C. A., *Nat. Mater.*, **2020**, *19*(8), 843—848
- [30] Wang Z., Li Z., Li C., Ji X., Song X., Yu X., Wang L., Hu W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2023**, *120*(24), e2304506120
- [31] Wang Y., Zhang Q., Astier H., Nickle C., Soni S., Alami F. A., Borrini A., Zhang Z., Honnigfort C., Braunschweig B., Leoncini A., Qi D. C., Han Y., Del Barco E., Thompson D., Nijhuis C. A., *Nat. Mater.*, **2022**, *21*(12), 1403—1411
- [32] Zhang Y., Liu L., Tu B., Cui B., Guo J., Zhao X., Wang J., Yan Y., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 247
- [33] Xu B., Tao N. J., *Science*, **2003**, *301*(5637), 1221—1223
- [34] Isshiki Y., Matsuzawa Y., Fujii S., Kiguchi M., *Micromachines*, **2018**, *9*(2), 67
- [35] Ratner M., *Nat. Nanotechnol.*, **2013**, *8*(6), 378—381
- [36] Stein N., Korobko R., Yaffe O., Har Lavan R., Shpaisman H., Tirosh E., Vilan A., Cahen D., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(29), 12769—12776
- [37] Bonifas A. P., McCreery R. L., *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, *5*(8), 612—617
- [38] Seitz O., Dai M., Aguirre-Tostado F. S., Wallace R. M., Chabal Y. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(50), 18159—18167
- [39] Wang G., Kim Y., Choe M., Kim T. W., Lee T., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*(6), 755—760
- [40] Preiner M. J., Melosh N. A., *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*(21), 213301
- [41] Rahim A., Liu J., Shahed S. M. F., Komeda T., *Appl. Phys. Express*, **2013**, *6*(10), 105201
- [42] Neuhausen A. B., Hosseini A., Sulpizio J. A., Chidsey C. E. D., Goldhaber-Gordon D., *ACS Nano*, **2012**, *6*(11), 9920—9931
- [43] Morteza Najarian A., McCreery R. L., *ACS Nano*, **2017**, *11*(4), 3542—3552
- [44] Morteza Najarian A., Szeto B., Tefashe U. M., McCreery R. L., *ACS Nano*, **2016**, *10*(9), 8918—8928
- [45] Karuppanan S. K., Neoh E. H. L., Vilan A., Nijhuis C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(7), 3513—3524
- [46] Xue J. H., Ji X., Chen C., Ding X. H., Yu X., Hu W. P., *Prog. Chem.*, **2024**, *36*(1), 1—17
- [47] Amini S., Chen X., Chua J. Q. I., Tee J. S., Nijhuis C. A., Miserez A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*(24), 28074—28084
- [48] Rothmund P., Bowers C. M., Suo Z., Whitesides G. M., *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 129—137
- [49] Sangeeth C. S. S., Wan A., Nijhuis C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(31), 11134—11144
- [50] Yuan L., Jiang L., Nijhuis C. A., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(28), 1801710
- [51] Wan A., Suchand Sangeeth C. S., Wang L., Yuan L., Jiang L., Nijhuis C. A., *Nanoscale*, **2015**, *7*, 19547—19556
- [52] Park J. E., Kang H. S., Koo M., Park C., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(37), 2002178
- [53] Cuevas J. C., Scheer E., *Molecular Electronics.*, World Scientific, Singapore, **2017**, 848
- [54] Ha T. Q., Planje I. J., White J. R. G., Aragonès A. C., Díez-Pérez I., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *28*, 100734
- [55] Chen N., Li S., Zhao P., Liu R., Xie Y., Lin J. L., Nijhuis C. A., Xu B., Zhang L., Xu H., Li Y., *Sci. Adv.*, **2023**, *9*(42), eadh3412
- [56] Khalid H., Opodi E. M., Song X., Wang Z., Li B., Tian L., Yu X., Hu W., *Langmuir*, **2022**, *38*(35), 10893—10901
- [57] Park J., Belding L., Yuan L., Mousavi M. P. S., Root S. E., Yoon H. J., Whitesides G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(4), 2156—2163
- [58] Chen J., Gathiaka S., Wang Z., Thuo M., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(43), 23931—23938
- [59] Li X., Zhou S., Zhao Q., Chen Y., Qi P., Zhang Y., Wang L., Guo C., Chen S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(19), e202216987
- [60] Sullivan R. P., Morningstar J. T., Castellanos-Trejo E., Welker M. E., Jurchescu O. D., *Nano Lett.*, **2023**, *23*(23), 10864—10870
- [61] Metzger R. M., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(11), 5056—5115
- [62] Kovalchuk A., Egger D. A., Abu-Husein T., Zojer E., Terfort A., Chiechi R. C., *RSC Adv.*, **2016**, *6*(73), 69479—69483
- [63] Van Dyck C., Ratner M. A., *Nano Lett.*, **2015**, *15*(3), 1577—1584
- [64] Guo C., Wang K., Zerah-Harush E., Hamill J., Wang B., Dubi Y., Xu B., *Nat. Chem.*, **2016**, *8*(5), 484—490
- [65] Capozzi B., Xia J., Adak O., Dell E. J., Liu Z. F., Taylor J. C., Neaton J. B., Campos L. M., Venkataraman L., *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, *10*(6), 522—527
- [66] Roemer M., Chen X., Li Y., Wang L., Yu X., Cazade P. A., Nickle C., Akter R., Del Barco E., Thompson D., Nijhuis C. A., *Nanoscale*, **2024**, *16*, 19683—19691
- [67] Zhai L., Nguyen G. N., Spimmler C., Ritzmann J., Löbl M. C., Wieck A. D., Ludwig A., Javadi A., Warburton R. J., *Nat. Nanotech-*

- nol.*, 2022, 17(8), 829—833
- [68] Kurizki G., Gordon G., *The Quantum Matrix: Henry Bar's Perilous Struggle for Quantum Coherence*, Oxford University Press, Oxford, 2020, 44—59
- [69] Tang C., Huang L., Sangtarash S., Noori M., Sadeghi H., Xia H., Hong W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(25), 9385—9392
- [70] Ge L., Hou S., Chen Y., Wu Q., Long L., Yang X., Ji Y., Lin L., Xue G., Liu J., Liu X., Lambert C. J., Hong W., Zheng Y., *Chem. Sci.*, 2022, 13(33), 9552—9559
- [71] Zhang Y. P., Chen L. C., Zhang Z. Q., Cao J. J., Tang C., Liu J., Duan L. L., Huo Y., Shao X., Hong W., Zhang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(21), 6531—6535
- [72] Chen Z. Z., Wu S. D., Lin J. L., Chen L. C., Cao J. J., Shao X., Lambert C. J., Zhang H. L., *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9(2), 2201024
- [73] Zhu Y., Zhou Y., Ren L., Ye J., Wang H., Liu X., Huang R., Liu H., Liu J., Shi J., Gao P., Hong W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(19), e202302693
- [74] Li P., Hou S., Alharbi B., Wu Q., Chen Y., Zhou L., Gao T., Li R., Yang L., Chang X., Dong G., Liu X., Decurtins S., Liu S. X., Hong W., Lambert C. J., Jia C., Guo X., *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(34), 15689—15697
- [75] Guo X., Zhu Q., Zhou L., Yu W., Lu W., Liang W., *Nat. Commun.*, 2021, 12(1), 1566
- [76] Li X., Zheng Y., Zhou Y., Zhu Z., Wu J., Ge W., Zhang Y., Ye Y., Chen L., Shi J., Liu J., Bai J., Liu Z., Hong W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(39), 21679—21686
- [77] Chen Z., Grace I. M., Woltering S. L., Chen L., Gee A., Baugh J., Briggs G. A. D., Bogani L., Mol J. A., Lambert C. J., Anderson H. L., Thomas J. O., *Nat. Nanotechnol.*, 2024, 19(7), 986—992
- [78] Fracasso D., Valkenier H., Hummelen J. C., Solomon G. C., Chiechi R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(24), 9556—9563
- [79] Zhang Y., Ye G., Soni S., Qiu X., Krijger Theodorus L., Jonkman H. T., Carlotti M., Sauter E., Zharnikov M., Chiechi R. C., *Chem. Sci.*, 2018, 9(19), 4414—4423
- [80] Guédon C. M., Valkenier H., Markussen T., Thygesen K. S., Hummelen J. C., van der Molen S. J., *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(5), 305—309
- [81] Li P. A., Selzer Y., *Nat. Commun.*, 2022, 13(1), 4742
- [82] Xu X., Wang J., Blankevoort N., Daaoub A., Sangtarash S., Shi J., Fang C., Yuan S., Chen L., Liu J., Yang Y., Sadeghi H., Hong W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2022, 119(46), e2211786119
- [83] Migliore A., Nitzan A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(25), 9420—9432
- [84] Schwarz F., Kastlunger G., Lissel F., Eglér-Lucas C., Semenov S. N., Venkatesan K., Berke H., Stadler R., Lörtscher E., *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(2), 170—176
- [85] Guo Y., Yang C., Zhou S., Liu Z., Guo X., *Adv. Mater.*, 2022, 34(36), 2204827
- [86] Li J., Hou S., Yao Y. R., Zhang C., Wu Q., Wang H. C., Zhang H., Liu X., Tang C., Wei M., Xu W., Wang Y., Zheng J., Pan Z., Kang L., Liu J., Shi J., Yang Y., Lambert C. J., Xie S. Y., Hong W., *Nat. Mater.*, 2022, 21(8), 917—923
- [87] Carlotti M., Soni S., Kumar S., Ai Y., Sauter E., Zharnikov M., Chiechi R. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(48), 15681—15685
- [88] Goswami S., Rath S. P., Thompson D., Hedström S., Annamalai M., Pramanick R., Ilic B. R., Sarkar S., Hooda S., Nijhuis C. A., Martin J., Williams R. S., Goswami S., Venkatesan T., *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(5), 380—389
- [89] Goswami S., Goswami S., Venkatesan T., *Appl. Phys. Rev.*, 2020, 7(2), 021303
- [90] Zhou F., Wu B., Dong H. L., Xu Q. F., He J. H., Li Y. Y., Jiang J., Lu J. M., *Adv. Mater.*, 2017, 29(5), 1604162
- [91] Chan H., Wong H. L., Ng M., Poon C. T., Yam V. W. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(21), 7256—7263
- [92] Jia C., Migliore A., Xin N., Huang S., Wang J., Yang Q., Wang S., Chen H., Wang D., Feng B., Liu Z., Zhang G., Qu D. H., Tian H., Ratner M. A., Xu H. Q., Nitzan A., Guo X., *Science*, 2016, 352(6292), 1443
- [93] Gao C. Y., Cheng L., Jia C. C., Guo X. F., *Scientia Sinica Chimica*, 2021, 51(3), 1—15(高春燕, 程丽, 贾传成, 郭雪峰. 中国科学: 化学, 2021, 51(3), 1—15)
- [94] Tang C., Zheng J., Ye Y., Liu J., Chen L., Yan Z., Chen Z., Chen L., Huang X., Bai J., Chen Z., Shi J., Xia H., Hong W., *iScience*, 2020, 23(1), 100770
- [95] Li J., Shen P., Zhen S., Tang C., Ye Y., Zhou D., Hong W., Zhao Z., Tang B. Z., *Nat. Commun.*, 2021, 12(1), 167
- [96] Deng D. R., Yuan R. M., Yu P. K., Xue F., Fan X. X., Lei J., Zhang J. L., Lin X. D., Wu Q. H., Fan J. M., Chang J. K., Hong W. J., Zheng M. S., Dong Q. F., *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(33), 2101156
- [97] Kumar S., van Herpt J. T., Gengler R. Y. N., Feringa B. L., Rudolf P., Chiechi R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(38), 12519—12526
- [98] Karuppanan S. K., Martín-Rodríguez A., Ruiz E., Harding P., Harding D. J., Yu X., Tadich A., Cowie B., Qi D., Nijhuis C. A., *Chem. Sci.*, 2021, 12(7), 2381—2388
- [99] Yang Z., Cazade P. A., Lin J. L., Cao Z., Chen N., Zhang D., Duan L., Nijhuis C. A., Thompson D., Li Y., *Nat. Commun.*, 2023, 14(1), 5639
- [100] Liu Y. M., Shi X. L., Wu T., Wu H., Mao Y., Cao T., Wang D. Z., Liu W. D., Li M., Liu Q., Chen Z. G., *Nat. Commun.*, 2024, 15(1), 3426

- [101] Jang J., He P., Yoon H. J., *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56(12), 1613—1622
- [102] Ismael A., Wang X., Bennett T. L. R., Wilkinson L. A., Robinson B. J., Long N. J., Cohen L. F., Lambert C. J., *Chem. Sci.*, **2020**, 11(26), 6836—6841
- [103] Kang S., Park S., Kang H., Cho S. J., Song H., Yoon H. J., *Chem. Commun.*, **2019**, 55(60), 8780—8783
- [104] Park S., Kang S., Yoon H. J., *Nano Lett.*, **2022**, 22(10), 3953—3960
- [105] Yoon K., Lee S., Kwon C., Won C., Cho S., Lee S., Lee M., Lee J., Lee H., Jang K. I., Kim B., Lee T., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 2407759
- [106] Mulla R., White A. O., Durnill C. W., Barron A. R., *Energy Adv.*, **2023**, 2(5), 606—614
- [107] Rathi V., Brajpuria R., Gupta R., Parmar K. P. S., Kumar A., *Energy Adv.*, **2024**, 3(2), 389—412
- [108] Ould-Mohamed M., Ouahrami T., Boufatah R., Morales-García Á., Franco R., Badawi M., Errandonea D., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, 7(15), 6598—6611
- [109] Yuan L., Jiang L., Zhang B., Nijhuis C. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(13), 3377—3381
- [110] Yuan L., Jiang L., Thompson D., Nijhuis C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(18), 6554—6557
- [111] Hayakawa R., Karimi M. A., Wolf J., Huhn T., Zöllner M. S., Herrmann C., Scheer E., *Nano Lett.*, **2016**, 16(8), 4960—4967
- [112] Dagotto E., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer, Berlin, **2003**, 395—405
- [113] Xie Z., Shi S., Liu F., Smith D. L., Ruden P. P., Frisbie C. D., *ACS Nano*, **2016**, 10(9), 8571—8577
- [114] Shi S., Xie Z., Liu F., Smith D. L., Frisbie C. D., Ruden P. P., *Phys. Rev. B*, **2017**, 95(15), 155315
- [115] Karuppanan S. K., Pasula R. R., Heng T. S., Ding J., Chi X., Barco E. D., Roche S., Yu X., Yakovlev N., Lim S., Nijhuis C. A., *J. Phys. Mater.*, **2021**, 4(3), 035003
- [116] Rampi M. A., Schueller O. J. A., Whitesides G. M., *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 1781—1783
- [117] Akkerman H. B., Naber R. C. G., Jongbloed B., van Hal P. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., de Boer B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104(27), 11161—11166
- [118] Du W., Wang T., Chu H. S., Wu L., Liu R., Sun S., Phua W. K., Wang L., Tomczak N., Nijhuis C. A., *Nat. Photon.*, **2016**, 10(4), 274—280
- [119] Zhang A., Zhuang X., Liu J., Huang J., Lin L., Tang Y., Zhao S., Li R., Wang B., Fang B., Hong W., *Nat. Catal.*, **2023**, 6, 266—275

(Ed.: Y, K, S)