

单分子器件电学特性测量仪器的研制及教学设计

陈亚兰¹, 叶雨清¹, 刘豪杰², 刘俊扬^{1,2}, 吴文峰³, 白杰^{1,2,*}, 李晓慧^{1,*}, 洪文晶^{1,2,*}

¹厦门大学化学化工学院&材料学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

²嘉庚创新实验室, 福建 厦门 361005

³厦门大学化学化工学院-微瑞精仪(厦门)科技有限公司联合研发中心, 福建 厦门 361005

摘要: 为了填补本科实验教学中单分子尺度电学表征实验教学的空白, 我们自主研发了一款专为教学实验定制的高精度单分子器件电学特性测量仪器, 并基于该仪器设计了一套完整的实验教学方案。该实验已被纳入厦门大学“化学测量学与技术”专业必修课及化学“101计划”——化学测量学实验课程, 展现出鲜明的跨学科特性。通过开展单分子器件电学特性的测量实验, 不仅能够激发学生对未来半导体和芯片技术前沿动态的思考, 更能在实践过程中有效锻炼学生的跨学科思维能力, 促进学生综合素养的全面提升。

关键词: 化学测量学实验; 单分子器件; 教学仪器; 仪器研制

中图分类号: G64; O6

Development and Teaching Design of a Single-Molecule Electrical Measurement Instrument

Yalan Chen¹, Yuqing Ye¹, Haojie Liu², Junyang Liu^{1,2}, Wenfeng Wu³, Jie Bai^{1,2,*}, Xiaohui Li^{1,*}, Wenjing Hong^{1,2,*}

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering & College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

² Tan Kah Kee Innovation Laboratory, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

³ VR (Xiamen) Technology Co. Ltd., Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: In an effort to bridge the gap in undergraduate laboratory teaching content related to single-molecule scale electrical characterization, we have developed a high-precision instrument. And, this instrument, designed to measure the electrical properties of single-molecule devices, is tailored specifically for laboratory teaching courses. This experiment has become a required course for “Chemical Metrology and Technology” major at Xiamen University, as well as part of the Chemical Metrology Experiments in the Chemistry “101 Plan”, displaying a distinct interdisciplinary character. Undertaking this laboratory course allows students to explore the emerging trends in future chip technology while simultaneously honing their cross-disciplinary thinking skills in a hands-on learning environment.

Key Words: Chemical metrology experiments; Single-molecule devices; Teaching instruments; Instrument development

收稿: 2024-10-10; 录用: 2024-12-19; 网络发表: 2024-12-25

*通讯作者, Emails: whong@xmu.edu.cn (洪文晶); lixiaohui@xmu.edu.cn (李晓慧); baijie@xmu.edu.cn (白杰)

基金资助: 福建省科技计划项目(2022H6014); 国家自然科学基金(22325303, 22250003); 教育部化学“101计划”——化学测量学实验课程建设项目; 教育部第三批虚拟教研室建设试点——“101计划”化学测量学实验课程虚拟教研室

单分子电学性质研究作为纳米科技领域的前沿热点，为下一代芯片的研发开辟了全新的潜在途径。尤为值得一提的是，我国在这一领域的研究已从最初的追随者逐步成长为与欧美并驾齐驱的领导者。该领域的实验研究长期以来仅局限于少数专业研究人员，对于普通本科生而言，更是难以触及。究其原因主要有以下几个方面：首先，器件制备技术门槛高。单分子器件的研究往往依赖于微纳加工等一系列精细且复杂的工艺，然而要掌握并熟练运用这些技术充满挑战，超出了大学日常学习与研究的常规范畴。其次，电流信号测试难度大。单个分子器件电流信号的检测，要求皮安级电流分辨率，以及毫安到纳安级的检测范围，商品化仪器难以同时满足所有需求。最后，高昂的仪器成本也是一大障碍。现有商品化仪器需要经过改造后才能满足单分子器件的制备和测试需求，这不仅研发周期长、难度高，而且维护成本高，普遍在数十万至数百万之间，因此难以在本科实验教学中广泛推广。

我们团队长期致力于单分子电学仪器的研发，并在此领域取得了一定的研发成果。为攻克单分子器件研究的难点，我们坚持自主创新，研发了包括微纳运动模块、电磁屏蔽系统、控制系统等一系列核心部件，实现了除控制芯片和运放芯片以外，超过95%的部件国产化替代，从而大幅降低了仪器成本。为推动相关领域共同发展，在厦门大学支持下，我们成功推动了单分子电学表征科学仪器的产业化，并获批搭载天舟货运飞船进行太空环境下的单分子器件试验。同时，在这个过程中我们也清晰地认识到，高端芯片的研发与生产需要极高的技术积累和产业链支持，仍是我国当前科技自主可控能力中的薄弱环节，面临着欧美国家技术封锁与制裁的严峻挑战。我们坚信，在不久的将来，我国定能突破“卡脖子”技术瓶颈，打造出完整、强健且具有国际竞争力的自主可控芯片产业链。

科研与教学的深度融合是提升高等教育质量的关键。将科研成果转化为教学资源，特别是将自主研发的科研仪器引入本科生课堂，不仅是对传统教学模式的革新，更是培养创新型人才的有效途径。因此，我们针对实验教学需求，在专业的科研版单分子电学精密表征仪器和天舟货运飞船搭载专用单分子电学设备的基础上，进行了一系列针对教学的优化改进，成功研制出教学版仪器。

这款教学版单分子器件电学表征仪器不仅继承了科研仪器的高精度和强大功能，还在软件设计、硬件可视化以及可拆装等方面进行了调整，使其更加适合本科生的教学需求。目前，该课程已成为厦门大学化学化工学院“化学测量学与技术”专业的必修课。该专业融合了化学、物理、精密仪器制造、计算机科学、软件等多学科知识，旨在为我国分析测量和高端仪器制造等领域培养未来能在国际上引领的高端人才。

本文结合我们实验教学的经验，以教学版单分子器件电学表征仪器为例，从多个方面介绍了仪器的设计原理、单分子器件电学性质表征的基础课程设计等内容，并探讨了基于该新型教学仪器开展更多开放性教学的可能性。

1 高精密单分子器件电学表征仪器

高精密单分子器件电学表征仪器，其核心机制在于精准操控步进电机与压电陶瓷的协同运动，以构造出与分子尺度精确匹配的纳米间隙，从而实现单分子器件的构筑和电学特性的精确测量。图1展示了教学版高精密单分子器件电学表征仪器的整体结构，其主要由三大核心部件构成：一是一体机作为上位机载体，使用自主研发的控制软件可实现数据存储、实时数据显示以及指令发送等关键任务；二是自研控制机箱作为下位机载体，主要实现对电信号的实时控制、单分子器件电流信号转换和快速采集等功能；三是可灵活拆卸的机械运动模块，作为实验教学的重点，其核心功能在于精确构建单个分子器件。

通过全链条技术创新，这款单分子精密电学表征仪器具有可靠、高效和高灵敏度的显著优势。首先，该仪器搭载了自动化控制程序，并集成了基于统计与人工智能的数据分析算法，能够在短时间内通过智能化的操作方式实现大量单分子器件电学测量(6000余次/小时)，大幅提升了测试效率。

其次,得益于自主技术的深度应用,该仪器关键零部件95%国产化,且所有控制软件均为自主研发,这不仅大幅降低了制造成本,也为仪器在高等教育乃至基础教育领域的广泛应用提供了可能。此外,教学版仪器在设计上同样匠心独运,控制机箱采用了透明的外壳设计,配合可拆装的机械运动模块,这种直观且具有互动性的设计不仅丰富了教学内容,还有利于增强学生对仪器工作原理的理解,从而培养创新思维和科学素养。

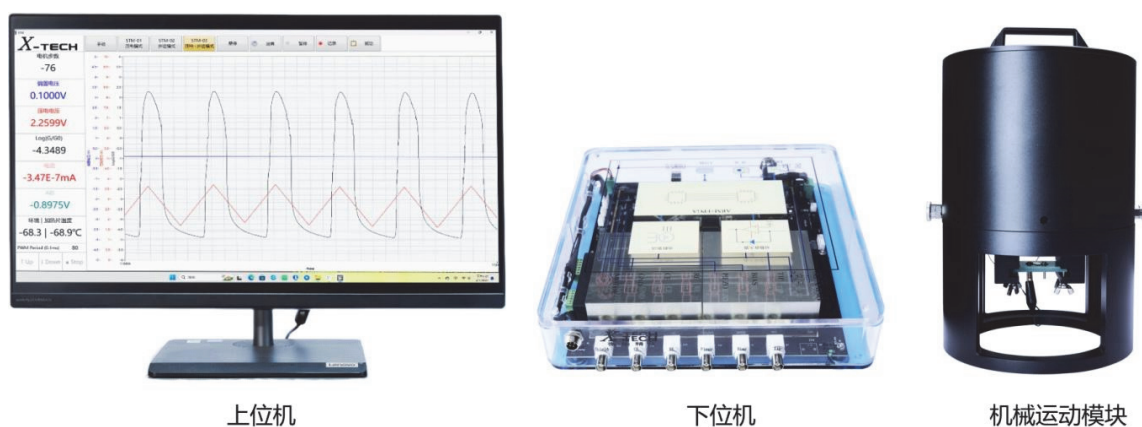


图1 面向教学的高精密单分子器件电学表征仪器实物图

利用单分子器件电学表征仪器构筑并测量单个分子器件的原理,与扫描隧道显微镜(STM)类似,其核心都是利用量子力学中的隧穿效应^[1]。在经典力学中,当粒子能量低于势垒高度时,无法越过势垒。但根据量子力学的原理,粒子具有波动性,存在一定几率穿过势垒,这种现象称为量子隧穿效应。在单分子器件两端施加一个电压,电子将有一定的隧穿几率越过分子势垒从一个电极隧穿到另一个电极,形成隧穿电流。

这款单分子精密电学表征仪器采用断裂结模式,可以在短时间内构筑大量分子器件,并对它们不同微观结构下的隧穿电流进行多次重复测试,从而显著降低了实验误差。实验过程中得到的成千上万条数据,可以通过自主研发的开源数据分析软件“XMe_DataAnalysis”进行高效处理与分析。该程序具有免安装、界面简洁、操作简单、运行速度快以及功能模块丰富等诸多优点。大家可随时通过链接https://pilab.xmu.edu.cn/Research/Software_BigData.htm直接下载已有数据和分析软件。

2 单分子器件电学特性测量实验教学设计

2.1 实验目的

(1) 了解教学版高精密单分子器件电学表征仪器的构造与测试原理,熟练掌握单分子器件电学性质的测试方法。

(2) 理解量子隧穿效应、隧穿势垒及量子电导等基本概念,并能够清晰阐述这些概念对实验结果的具体影响。

(3) 通过实测不同单分子器件的电子输运特性,掌握分子锚定基团、分子长度、分子共轭结构、浓度和溶剂等因素对器件电子输运性质的影响。

2.2 实验原理

2.2.1 单分子器件及其电学性质

电子器件的小型化一直是推动电子技术发展的核心动力,它不仅促进了集成电路技术的飞速进步,使得电子设备体积不断缩小、整体功耗降低、性能显著提升,还为物联网、人工智能、可穿戴设备等新兴领域的科技创新提供了坚实的基础。在器件小型化的过程中,纳米技术和量子效应的研

究愈发凸显其重要性，成为突破传统技术瓶颈的关键。自1958年美国的IBM公司设计制造了全世界第一台全晶体管计算机IBM7090以来，半导体行业基本遵循着摩尔定律的预测，不断推动技术革新，如今全球半导体先进制程已经达到3–5 nm水平。

为了制造极限尺度的电子元器件，亚瑟·冯·希佩尔(Arthur von Hippel)在20世纪50年代提出了分子工程(Molecular engineering)的概念，即通过操纵原子和分子，开发出具有特定性能的新型材料与器件。在这一科学设想的引领下，分子电子学(Molecular electronics)应运而生^[2-4]。分子电子学旨在采用单个分子这种极致尺寸、结构精确可控的材料作为电子器件的功能单元，以此来构筑半导体器件，进而实现逻辑运算甚至分子芯片的制备。然而，当器件尺寸进入纳米尺度，量子效应对器件性能和工作原理的影响变得愈发显著，给传统微电子器件的设计和优化带来了严峻挑战，如何控制和利用量子隧穿等量子力学效应成为未来纳米尺度电子器件发展的关键。

单分子器件的核心结构主要由功能分子和两端电极组成，尺寸主要集中在1–3 nm的范围内。在这一尺度下，电子的行为展现出显著的波动性，器件性能主要受量子力学原理的影响。在小偏压条件下，单分子器件的电输运特性可用Landauer公式表示(式(1))。其中， e 为元电荷量， h 为普朗克常数， $T(E_F)$ 为总的透射概率，可以拆分为各个传输通道的透射概率。 n 为传输通道数， $T_i(E_F)$ 为第 i 个通道电子在电极费米能级处的透射概率。分子能级展宽(Γ)与分子-电极耦合参数(γ)的关系如式(2)所示，耦合参数 γ 越大，分子能级展宽 Γ 也越大，从而影响电子在两电极之间的透射概率以及分子器件的电导。

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i=1}^n T_i(E_F) \quad (1)$$

$$\Gamma = 2\pi\gamma^2\rho(E_F) \quad (2)$$

图2展示了单分子器件在小偏压条件下电子传输过程的示意图。如图2a所示，源漏极间的真空可视作一个势垒，电极间距越大势垒越高，电子通过量子隧穿效应从电极一端穿过真空势垒到达另一电极的概率越小，电导值也就越小。除了电极间距，真空隧穿电导值也受到电极材料、温度、磁场等因素的影响。当电极间有分子存在时，分子器件的电导值受到分子结构、分子长度、分子与电极的耦合以及电极材料等因素的影响。如图2b所示，分子结可以被视为一个势垒，分子越长意味着电子需要隧穿的距离越长，隧穿概率越低。一般情况下， π 电子离域化会导致共轭分子通常有更小的HOMO-LUMO能隙，从而提高了电子的透射概率。相较而言，在无共轭结构的分子中，因为其轨道更加局域化，HOMO-LUMO能隙大，电子透射概率低。分子-电极界面耦合对分子器件电导值也具有显著影响。比如，巯基(-SH)能与金(Au)电极间形成强的Au-S键，这种化学键提供了良好的电子耦合，通常可以实现较低的接触电阻和较高的电子传输概率。因此，巯基锚定的分子结通常具有较高的电导值。

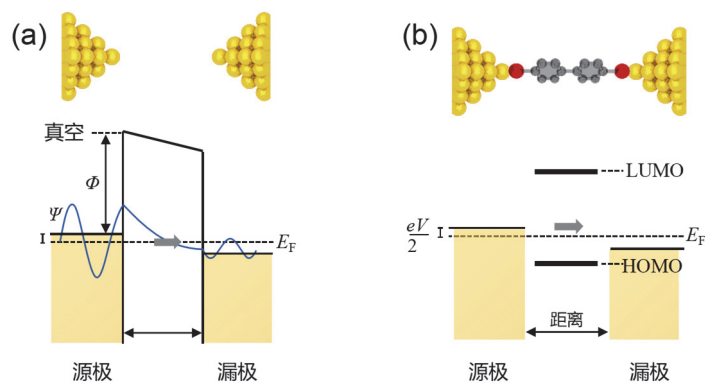


图2 电子传输过程的示意图

(a) 电极间没有分子；(b) 电极间存在分子

采用断裂结技术构筑单分子器件时，常用的电极材料包括金、银、铂等，其中金因其出色的导电性、延展性、化学稳定性，以及在纳米尺度下易于形成原子点接触的特性备受青睐，而被广泛选作单分子器件的电极材料。宏观尺度下，金、银、铂等金属材料电导(G ，电阻的倒数)遵循欧姆定律，其电导值取决于横截面面积 A 、长度 L 和其电导率 σ ($G = I/V = \sigma A/L$)，表现出连续取值的特征。然而，当金属的尺度缩小至仅几个原子接触的程度时，其电导值变得高度离散和非线性，呈现出显著的电导量子化特征。以单分子器件构筑常用的金电极材料为例，对于金-金单原子点接触结构，若导电通道完全打开(即 $T(E_F) = 1$)，则其电导值 $G = 1 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h = 7.748 \times 10^{-5} \text{ S}$)。如果原子触点结构包含两个或三个金原子，则会有两个或三个传输通道，分别对应电导值接近 $2 G_0$ 和 $3 G_0$ 的峰值^[5]。在实际测量中，由于原子级接触的不稳定性，实际测得的电导值会有所波动。

当金属电极原子点接触随电极距离增大而断开，形成亚纳米至纳米级的间隙时，电子将从一个电极隧穿至另一个电极，形成隧穿电流。隧穿电流的大小对电极间距极为敏感，并随间距的增大呈指数级衰减。单分子器件的电子传输性质更为复杂，它受到分子-电极界面、分子结构以及分子长度等多重因素的影响，甚至原子级结构的改变就会导致分子器件电导呈现数量级的变化。通常，分子-电极界面耦合越强、分子共轭程度越高、长度越短，电导值越大。对于本课程用到的烷基硫醇系列分子，其电子传输几率随分子长度的变化遵循指数衰减的规律 $G = Ae^{-\beta L}$ 。其中， A 为前因子，取决于分子-电极界面； e 为自然对数的底数； β 为衰减常数，取决于分子结构； L 为分子长度。因此，通过精细调控分子结构及其与电极的接触方式，有望实现对单分子器件电子传输性能的精确操控和优化。

2.2.2 单分子器件电学表征仪器及其测试原理

利用高精度单分子器件电学表征仪器进行单分子器件电学性质的构筑与测量，其核心原理如图3所示。在实验操作中，可以通过上位机电脑安装的“X-TECH”控制软件，便捷地调整多项实验关键参数，如数据存储路径、数据采集频率、施加在单分子器件两端的电压以及分子器件构筑快慢等。这款软件不仅集成了一键启动自动测试功能，还实现了多类型数据的即时显示，极大地提升了实验的便捷性与效率，使得学生在无需深入掌握复杂编程与参数调整技巧的前提下，即可开展实验。上位机与控制机箱通过数据线进行连接，实现数据交互。

控制机箱内部，DIO (数字输入输出)模块协同外设的电机驱动，以流经单分子器件的隧穿电流作为反馈信号，调控步进电机的移动；同时，AO (模拟输出)模块根据“X-TECH”控制软件的设定，输出施加在单分子器件两端的偏压(一般为固定值0.1 V)，并同样以单分子器件电流为反馈信号自动

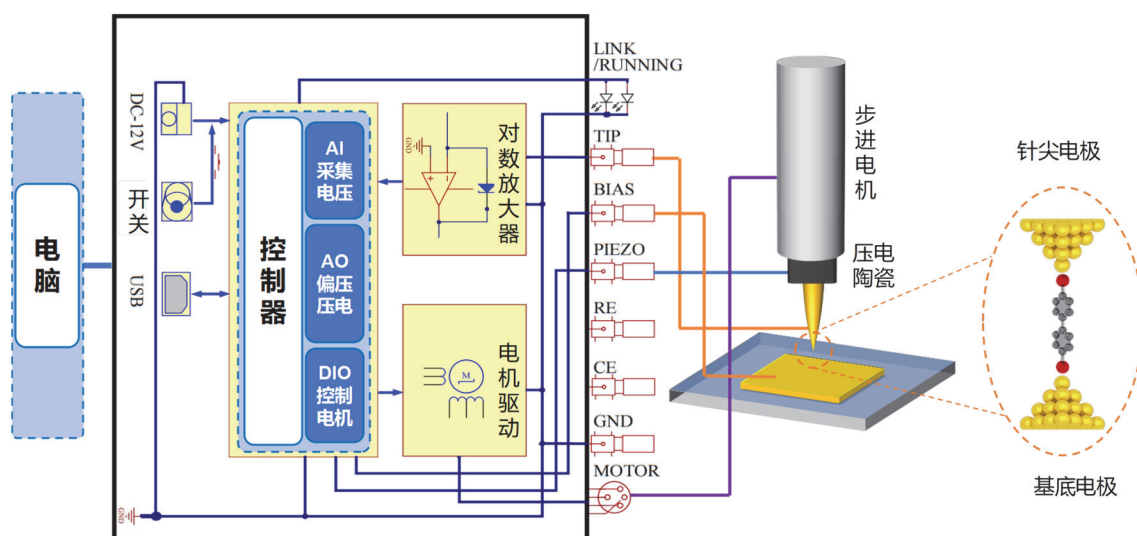


图3 教学版高精度单分子器件电学表征仪器控制和测量原理图

调节施加于压电陶瓷的电压，控制其伸缩。通过以上步骤，可实现对两电极间距高达亚纳米级精度的控制。此外，团队自主研发的高精度电流-电压对数放大器，成功将跨越至少六个数量级的微弱电流信号转化为0–10 V的电压信号，显著降低了AI（模拟输入）模块的数据采集难度，并大幅提升了单分子器件电学信号收集的精准度与效率，为基于隧穿电流反馈的电极间距纳米级精确调控提供了坚实保障。

机械运动控制模块，作为构建单分子器件的核心部件，集成了步进电机、高精度压电陶瓷、针尖电极、基底电极以及金属法拉第屏蔽箱，共同构成了一个高度集成的纳米操作平台。步进电机以其亚微米级的位移精度，同具有微米级行程和亚纳米级位移精度的压电陶瓷协同工作，共同实现对电极间距的精确调控。针尖电极作为可移动部件，通过磁铁与压电陶瓷及步进电机连接，这一设计不仅保证了针尖电极的精准移动与定位能力，而且其可拆卸的设计还大大简化了针尖电极的更换流程，提升了操作的便捷性。与此同时，为了保证分子器件的稳定性，基底电极被稳固地安装在底座上，有效抵御了外部震动的影响。

接下来，我们将详细阐述如何通过断裂结过程来实现单分子器件的反复构建。实验开始前，首先在“X-TECH”控制软件预设控制压电伸缩的电导阈值参数(图4和图6b，高电导值 G_H ，低电导值 G_L)。当系统检测到针尖电极和镀金基底电极充分接触，电导达到预设的高电导值 G_H 时，控制器中的AO模块会逐步降低施加在压电两端的电压，从而导致压电缩短，带动针尖电极向上移动。这一过程中，两电极的接触面积逐渐减小，直至最后仅剩一个原子接触，即金-金原子点接触($1 G_0$)。随后，压电陶瓷继续回缩，导致金-金原子点接触断开。该过程伴随着两电极尖端金原子的重排及弹性回缩，导致电极间距瞬时增大(约0.5 nm)。由于这一过程极为迅速，超出了当前仪器的检测极限，因此观察到的电导值会直线下降至约 $10^{-3} G_0$ 左右。

在电极间距持续增大的过程中，若电极表面没有分子，电导值会随电极间距的增加指数降低(图4绿色电导曲线)。若电极表面存在分子，分子借助两侧特定的锚定基团，例如巯基、硫甲基、吡啶基、胺基、富勒烯等，分别与两个电极表面发生相互作用，便能成功地构建出单分子器件。此时，在电极距离增大的过程中，电导-时间曲线上会出现单分子器件特有的电导信号平台(图4蓝色电导曲线编号3位置处)。当电极间距超过分子长度时，分子器件会从电极上脱离并发生断裂，导致电导值突然降低，这一过程即被称为断裂结过程。

之后，电极间距继续增加，直至电导值降至预设的低电导值 G_L 。此时，施加在压电陶瓷两端的电压开始增加，导致压电陶瓷伸长，电极间距逐渐减小。当电导值再次达到高电导值 G_H ，开启下一个断裂结过程，从而实现单分子器件的反复构建。

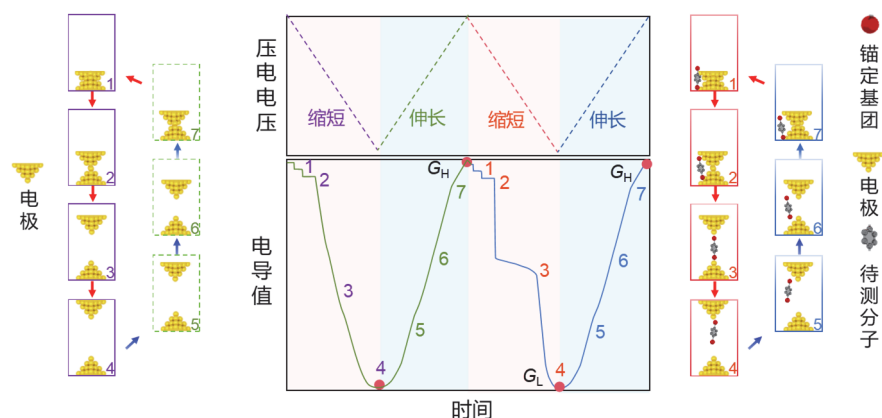


图4 以隧穿电流作为反馈控制信号实现断裂结过程示意图

电子版为彩图

2.3 仪器与试剂

仪器：教学版高精度单分子器件电学表征仪器1台、气浮隔振平台1台。

试剂：常用有机溶剂1,3,5-三甲基苯、四氢呋喃、1,2,4-三氯苯和待测分子体系比如1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、联苯-4,4'-二硫醇、联苯-4,4'-二胺等。

耗材和辅助用品：金丝(Φ 0.25 mm, 纯度: 99.99%)、镀金硅片(1.5 cm \times 1.0 cm)、2 mL试剂瓶、镊子、丁烷火枪、剪刀、移液枪(20 μ L和200 μ L各1支)。

2.4 实验步骤

2.4.1 仪器教学

在仪器教学过程中，建议采用探究式学习或者实践导向型的教学模式，教师的角色从知识的传授者转变为学习的引导者和促进者，鼓励学生通过亲自动手实践，来探索和理解仪器设计的原理。为了增强学生对单分子器件电学表征仪器的设计原理和机械结构的直观理解，教学版仪器特别设计了多信号实时显示控制界面、透明控制器外盒以及可拆卸的机械结构。

在实验教学过程中，学生可通过控制器外壳上方的电路逻辑图展示板，直观了解控制机箱内部各模块的功能及控制逻辑。揭开磁吸式电路逻辑图展示板，学生便能清晰地观察到机箱内部的电路板，该电路板高度集成了控制器、高精度电流-电压转换器以及电机驱动三大组件。为了减少外界因素及电机驱动对高精度电流-电压转换器采集电流信号的干扰，我们在转换器与电机驱动外部增设了法拉第屏蔽罩。控制机箱的设计不仅涵盖了电路学知识，还融合了计算机科学、物理学、控制科学及精密仪器等多个学科领域的内容。通过学习控制机箱，学生能够深刻体会到不同学科间的内在联系与交叉融合，从而激发他们的跨学科学习与思考。

机械运动模块的内部结构如图5所示，是实现电极间距精确控制及构筑单分子器件的关键所在。通过旋转机械运动模块外壁的两个一级旋钮，并在移除屏蔽罩后，学生可以直观地看到步进电机，其位移精度可达百纳米级，最大行程则为厘米级。在“X-TECH”控制软件的“Manual”模式下，通过设置不同参数，学生可以观察到电机在z轴方向上的运动速度变化。进一步旋转步进电机旁的两个二级旋钮，轻轻提起步进电机固定器模块，学生便能细致观察到下方的压电陶瓷固定器及磁吸针尖电极套。由于压电陶瓷的位移精度极高，达到亚纳米级，且最大行程为微米级，因此其长度变化无法通过直接调节参数来观察。然而，在分子器件的电学测试过程中，学生可以通过观察“X-TECH”控制界面上显示的压电电压和电导值变化，来间接了解压电陶瓷伸缩速度对构筑单分子器件的影响。为了有效隔绝外界震动，比如说话、走路等，对实验测试的干扰，需要带领学生一起确认气浮隔振平台处于正常工作状态。确认无误后，学生们将更好地理解，在这样一个高度控制的环境中，机械运动模块的精确操作与压电陶瓷的微调能力对于实现单分子器件的高精度构筑与测试至关重要。这一步骤不仅加深了他们对实验设备的理解，也为后续实验的成功奠定了坚实的基础。

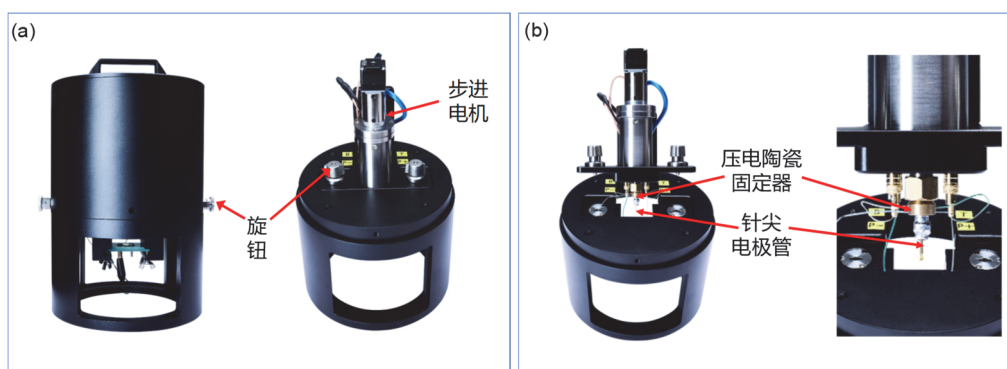


图5 机械运动模块

(a) 整体图；(b) 内部结构图

2.4.2 电流-电压对数放大器参数拟合

为了将电流-电压对数放大器输入电流 I 与输出电压 $V_{\text{转}}$ 之间的关系转化为可量化的参数,以便后续信号处理及实现精确的反馈控制,在实验开始前,需要使用标准电阻对电流-电压对数放大器的相关参数进行拟合校准。该电流-电压对数放大器的转换关系公式为:

$$V < 0: I = 10^{(a_1 \times V_{\text{转}} + b_1)} \quad (3)$$

$$V > 0: I = 10^{(a_2 \times V_{\text{转}} + b_2)} \quad (4)$$

具体操作步骤如下:首先,将参数拟合专用BNC转鳄鱼夹线接入控制机箱的“TIP”和“BIAS”接口,并将鳄鱼夹置于屏蔽箱。随后,在 ± 0.1 V偏压条件下,测试一系列标准电阻值(包括10 k Ω 、100 k Ω 、1 M Ω 、10 M Ω 、100 M Ω 、1 G Ω)所对应的输出电压 $V_{\text{转}}$,并将这些测试数据记录在表1。通过计算得出四个关键参数的具体数值,记录在表1,并填入“X-TECH”控制软件的相应位置。

表1 电流-电压对数放大器参数拟合

电阻/ Ω	$\lg I$	$V = 0.1$ V	$V = -0.1$ V
		转换电压/V	转换电压/V
10 k			
100 k			
1 M			
10 M			
100 M			
1 G			
仪器拟合参数			
a1	b1	a2	b2

2.4.3 单分子器件电学性质研究

(1) 电极间距变化速率校正

① 针尖电极的准备与安装:用镊子夹取直径为0.25 mm的金丝,随后用丁烷喷枪外焰小心地灼烧金丝的一端去除表面附着的有机物,直至形成直径约为1 mm的金球。完成后,剪取约8 mm长度的金丝段,并插入针尖电极管中。

② 基底电极的安装:用镊子夹取干净金片的一角,用螺丝固定到基底托片中间,并连接好电极。

③ 待测溶液滴加:用移液枪吸取约5 μL 纯溶剂滴加到金片中央位置。常用有机溶剂1,3,5-三甲苯和四氢呋喃混合溶液(体积比4:1)、1,2,4-三氯苯等。

④ 测试程序设置:打开电脑桌面上的“X-TECH”测试程序,设置实验关键参数,比如控制系统语言(英文或者中文)、文件保存位置及命名、记录数据类型、界面数据显示类型和颜色(图6a)、阈值电导参数(图6b)、施加在两电极之间的偏压(一般为0.1 V)等。

⑤ 粗调电极间距:首先,用如图6c所示的“Manual”或“手动”模式,手动初步调节针尖电极到金片电极的距离,直至电极间距小于1 mm。

⑥ 断裂结测试:然后,切换“Motor+Piezo”或“压电+步进”模式,开启自动测试模式。

更多实验细节和教学视频请参考网页: <https://wrpixmap.com/jxyq>。

(2) 分子长度对电子输运性质的影响

更换纯溶剂测试用的金针尖和金片,对表2所示的1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇和1,6-己二硫醇分子溶液(0.1–0.5 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$)分别进行测试和数据记录,测试流程与纯溶剂一样。需要注意的是,每次测试前需要更改文件保存的命名,不然数据会被覆盖。

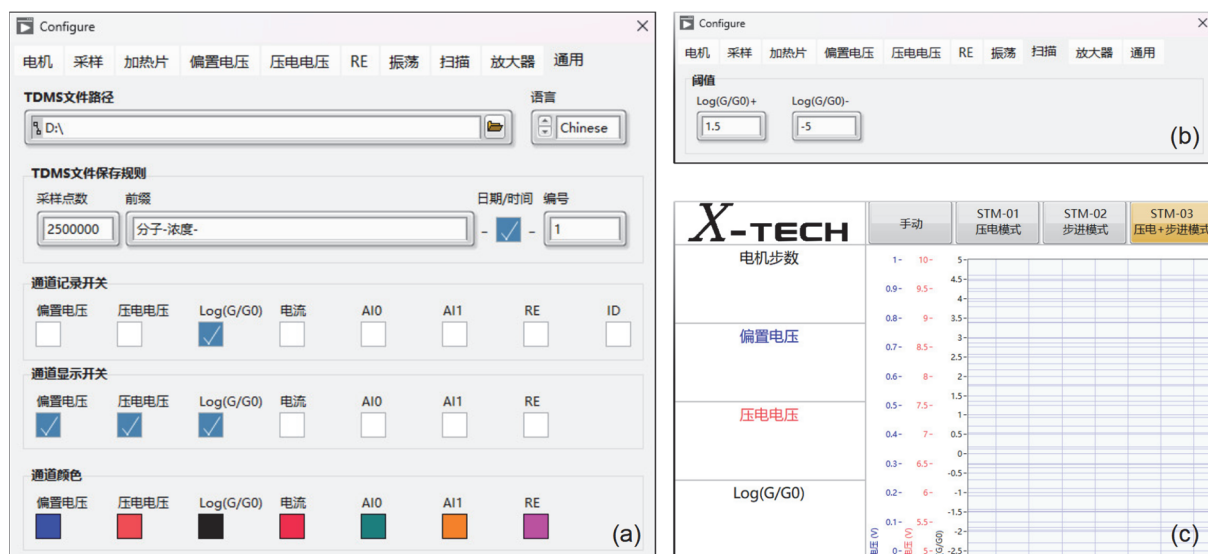


图6 “X-TECH”测试程序界面

(a) “通用”设置界面；(b) “扫描”设置界面；(c) “压电+步进”测试界面

表2 非共轭体系分子

分子名称	分子量	结构简式
1,4-丁二硫醇		
1,5-戊二硫醇		
1,6-己二硫醇		

(3) 分子共轭结构对电子输运性质的影响

更换纯溶剂测试用的金针尖和金片，对表3所示的联苯-4,4'-二硫醇分子溶液($0.1\text{--}0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)进行测试和数据记录，测试流程与数据分析流程与烷基硫醇分子一样。

(4) 锚定基团对电子输运性质的影响

更换纯溶剂测试用的金针尖和金片，对表3所示的联苯-4,4'-二胺分子溶液($0.1\text{--}0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)进行测试和数据记录，测试流程与数据分析流程与烷基硫醇分子一样。在实验过程中，可以根据实验室的仪器数量对学生进行合理分组，确保每组学生都能分别测试至少一个非共轭体系和共轭体系，以便更全面地理解和分析实验结果。

表3 共轭体系分子

分子名称	分子量	结构简式
联苯-4,4'-二硫醇		
联苯-4,4'-二胺		

(5) 浓度和溶剂对电子输运性质的影响

使用标准测试溶剂1,2,4-三氯苯配制不同浓度的联苯-4,4'-二硫醇分子溶液，比如 0.001 、 0.1 和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，研究分子溶液浓度对分子器件电子输运性质的影响；使用不同溶剂，如不同极性的正癸烷、1,2,4-三氯苯和二甲亚砜等，配制待测分子溶液进行测试，研究不同溶剂对分子器件电子输运性质的影响。

2.4.4 数据分析

(1) 电极间距变化速率校正

根据电子在电极间的隧穿电流与电极间距呈指数降低的关系，计算电极间距变化速率的校正参数。使用“XMe_DataAnalysis”系列“BasicAnalysis”数据分析软件^[6]对纯溶剂测试数据进行处理。根据实验条件填写数据记录频率、偏压等实验参数。设置长度统计范围为 $10^{-3.5}$ – $10^{-4.5}$ G_0 ，记录统计长度为0.18 nm的拉伸速度值 R_s (图7, Stretching Rate)，即为电极间距变化速率的校正值。

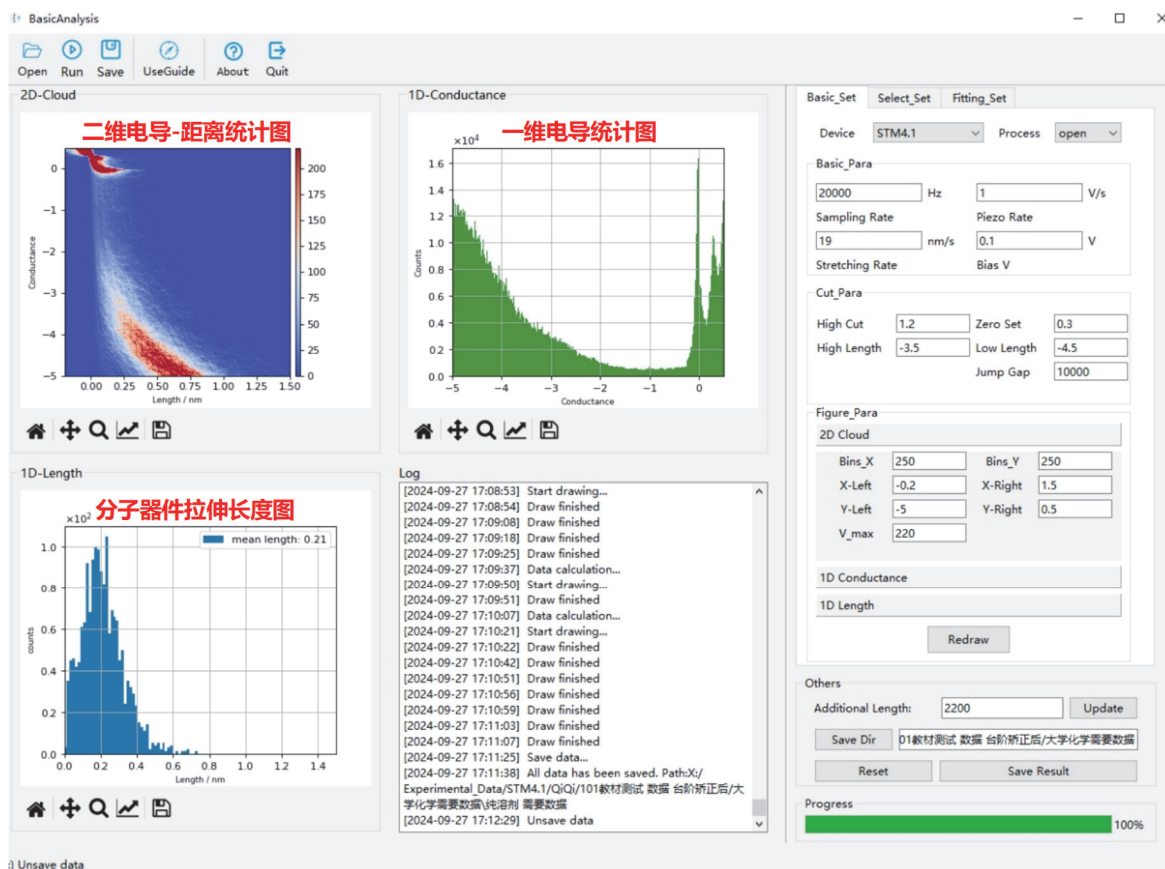


图7 “BasicAnalysis” 数据分析软件处理纯溶剂数据

Basic_Set模块下Basic_Para-Sampling Rate为采样频率，根据实际测试参数进行设置；Basic_Para-Piezo Rate为压电速率；Basic_Para-Bias V为偏压，一般设置为0.1 V；Basic_Para-Stretching Rate为拉伸速率，需要通过纯溶剂校正来得到该参数；Cut_Para-High Cut为分析软件切割单条曲线起点的电导值；Cut_Para-Zero Set为以该值作为length的0点；Cut_Para-High Length和Cut_Para-Low Length用来设置分子器件拉伸长度的电导统计范围；2D Cloud-Bins_X为二维电导-距离统计图X坐标轴的粒度，即X坐标轴数据被分成多少个区间；2D Cloud-X-Left为X坐标轴的最小值；2D Cloud-Y-Left为Y坐标轴的最小值；2D Cloud-V max为颜色映射的最大值；2D Cloud-Bins_Y为Y坐标轴的粒度；2D Cloud-X-Right为X坐标轴的最大值；2D Cloud-Y-Right为Y坐标轴的最大值；Others-Additional Length决定了切分得到的电导轨迹的长短，这里2200表示从High Cut起向后数2200点为一条电导轨迹；Others-Save Dir为数据保存地址；Progress代表数据处理进度。

(2) 分子器件电导数据结果分析

对同一台仪器不同次实验数据进行分析的过程中，如果压电陶瓷、数据记录频率参数设置与纯

溶剂相同, 则拉伸速度值的设置不变; 如果压电陶瓷参数设置为纯溶剂的 N 倍, 数据记录频率设置为纯溶剂的 M 倍, 则拉伸速度值的设置为 $N \div M \times R_S$ 。如图8所示, 选取对应实验数据进行统计分析, 可以一次性得到二维电导-距离统计图、一维电导统计图和分子器件拉伸长度图。分子器件拉伸长度指分子器件临近断裂前, 两电极间距的统计值。在统计分子器件拉伸长度时, 电导的选定范围需要根据实验测试的分子器件电导值范围进行修改。一般, 电导起始统计值设置为 $10^{-0.3} G_0$ (可认为是金-金原子点接触临近断裂的电导值), 电导终止统计值设置为分子器件断裂前的电导低值(图8a和图8b箭头位置)。对一维电导统计图和分子器件拉伸长度图进行高斯拟合, 可以得到分子器件的最可能电导 G_m 和最可能拉伸长度 L_m 准确数值。此外, 如前文所述, 金-金原子点接触在断开瞬间, 会有 0.5 nm 长度的瞬间回缩, 该过程的电学信号变化超出仪器的响应时间极限, 因此分子器件的实际拉伸为 $L = L_m + 0.5 \text{ nm}$ 。最后, 整体测试结果填入表4。

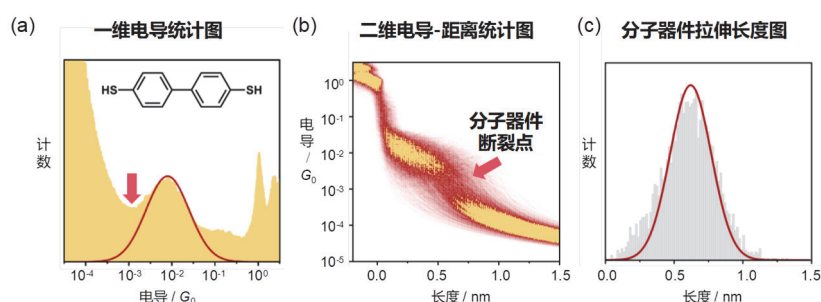


图8 联苯-4,4'-二硫醇分子为例的数据分析示例图

(a) 一维电导统计; (b) 二维电导-距离统计; (c) 分子器件拉伸长度

表4 分子电导数据参考值

分子名称	溶剂	浓度/(mmol·L ⁻¹)	电导(Log(G/G_0))	长度/nm
1,4-丁二硫醇	1,2,4-三氯苯	0.1	-2.8	0.28 + 0.5
1,5-戊二硫醇	1,2,4-三氯苯	0.1	-3.1	0.40 + 0.5
1,6-己二硫醇	1,2,4-三氯苯	0.1	-3.55	0.67 + 0.5
联苯-4,4'-二硫醇	1,2,4-三氯苯	0.1	-2.1	0.60 + 0.5
联苯-4,4'-二胺	1,2,4-三氯苯	0.1	-3.0	0.40 + 0.5

(3) 电导衰减常数计算

根据实验得到的烷基硫醇分子长度和公式, 计算其电导衰减常数。

3 结果与讨论

(1) 分子长度对电子输运性质的影响

对于以巯基为锚定基团的烷基硫醇分子, 其分子长度直接决定了电子隧穿所需跨越的距离, 而隧穿几率通常随着隧穿距离的增加而显著降低。同时, 更长的分子往往伴随着隧穿势垒的提升, 这进一步降低了电子的隧穿几率。综合以上因素, 分子长度越长的分子通常具有较高的电阻, 这与实验测得的结果一致(图9)。1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇和1,6-己二硫醇分子的电导衰减常数约为 6.0 nm^{-1} 。

(2) 分子共轭结构对电子输运性质的影响

联苯-4,4'-二硫醇是一个典型的具有共轭 π 电子结构的分子, 其电子离域性强、能垒低、隧穿几率高, 因此对应的分子器件表现出较高的电导。相比之下, 烷基二硫醇分子由于缺乏共轭结构, 电子离域性差, 导致电子隧穿能垒较高、隧穿几率较低。因此, 尽管1,6-己二硫醇与联苯-4,4'-二硫醇在分

子长度和锚定基团上相似，但由于共轭结构的缺失，其电导值低了至少一个数量级，这充分说明了分子共轭结构对电子传输性质的重要影响。

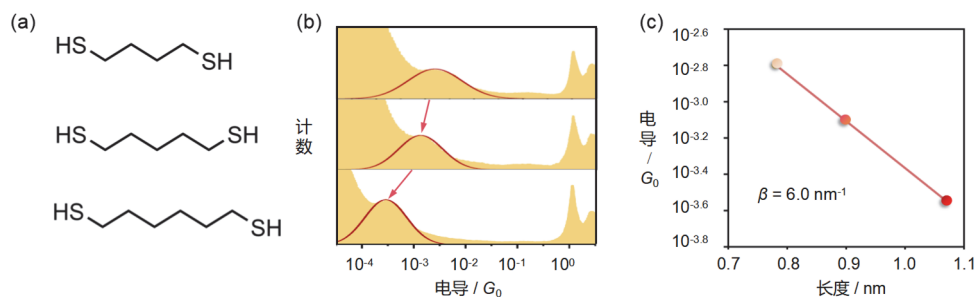


图9 1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇和1,6-己二硫醇分子的分子结构(a)、电导测试结果(b)和衰减常数(c)

(3) 分子锚定基团对电子输运性质的影响

巯基与金电极之间主要通过形成Au—S共价键来连接，这种共价键的强度通常高于金原子间形成的Au—Au键，有助于构建稳定的分子结。此外，巯基锚定通常会带来较低的接触电阻和较高的电子传输几率，因此巯基锚定的分子结通常具有较高的电导值。相比之下，胺基是一种含有孤对电子的碱性基团，与金电极之间主要通过氮原子孤对电子与金表面的不饱和位点形成配位键，其键合强度略弱于巯基，导致与金电极的接触电阻较大、电子传输几率低，导致联苯-4,4'-二硫醇(图10a, $10^{-2.1\pm 0.1} G_0$)的电导大于联苯-4,4'-二胺(图10b, $10^{-3.0\pm 0.1} G_0$)。

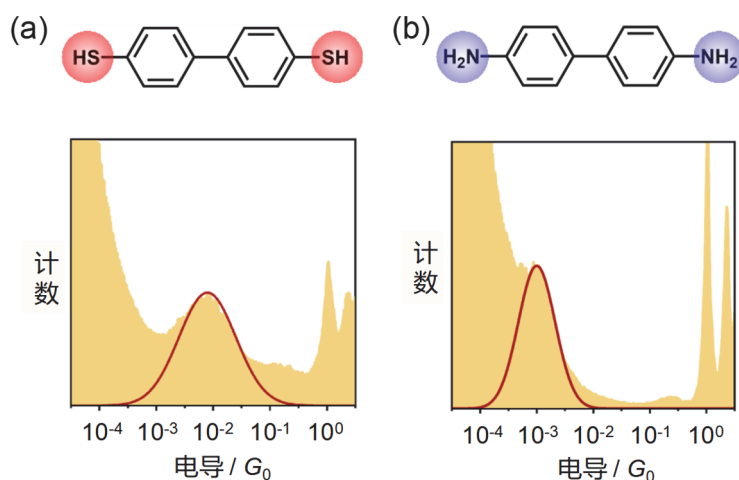


图10 联苯-4,4'-二硫醇分子(a)和联苯-4,4'-二胺分子(b)的测试结果

(4) 浓度和溶剂对电子输运性质的影响

低浓度的分子溶液可能会降低分子器件构筑的概率，高浓度的分子溶液除了会提高分子器件的构筑概率，也可能促使分子间的相互作用导致分子组装体电导信号的出现，对分子器件电导值的影响需要根据具体分子体系进行分析。就联苯-4,4'-二硫醇体系而言，不同浓度条件下的电导值并没有显著变化(图11a和11b)。溶剂对分子器件电子输运等性质的影响可能来源于以下几个方面，如溶剂与分子的相互作用会影响分子的电子结构或者溶剂与分子的反应如溶剂诱导的分子质子化会直接改变分子结构，此外溶剂在电极表面的组装也会影响电极电子结构，进而影响分子器件的电学性质等。如图11c和11d所示，联苯-4,4'-二硫醇分子器件在正癸烷和二甲亚砜溶剂中的电导值与在1,2,4-三氯苯中的电导值相比略有降低。

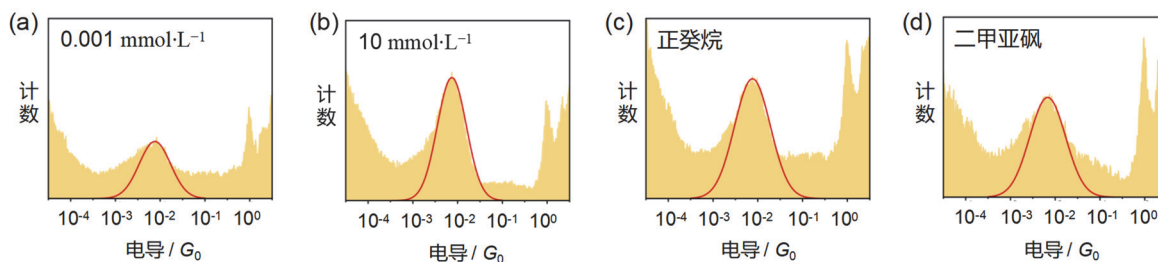


图11 联苯-4,4'-二硫醇分子
(a, b) 浓度的影响; (c, d) 溶剂的影响

4 思考题

- (1) 该仪器采用了哪些关键技术以实现单分子器件的高精度测量？这些技术如何具体提升了测量的可靠性和效率？请结合实例进行说明。
- (2) 除了巯基和胺基，还有哪些基团可以作为锚定基团？请列举并简要说明其特点。
- (3) 根据烷基硫醇分子的测试结果，预测1,7-庚二硫醇的电导和长度大概是多少？依据是什么？
- (4) 请以流程图的形式，详细描绘动态裂结过程捕捉单分子并测试其电学性质的过程。
- (5) 预测巯基锚定的苯环系列分子的电导衰减常数与烷基同系物相比会有何不同？
- (6) 单分子器件在未来电子器件领域具有哪些潜在应用？目前该领域还面临哪些技术挑战？

5 教学建议与开放性讨论

(1) 针对单分子器件电学特性测量本科实验的教学建议

该实验作为厦门大学化学化工学院“化学测量学与技术”专业的必修课，已在大三上学期连续开展了两年的教学实践，学生反馈教学和实验内容难度适中。根据实验教学的经验，我们建议本课程以小班教学为宜，每次上课由1名主讲教师和1名助理教师共同指导，学生人数控制在5人以内。为确保每位学生都能获得充分的动手操作机会和指导，建议配备至少3台仪器(1台用于拆装和演示，2台用于测试)。学时安排建议为8个学时，包括课程背景和理论讲解、仪器构造与操作原理介绍、学生分组实际操作以及数据分析与讨论等环节。在实验过程中，鼓励学生提出问题和疑惑，引导学生深入思考问题的本质和背后的科学原理，培养学生的批判性思维和科学探究能力。此外，在实验教学中融入思政元素，强调自主研发和创新能力的重要性，培养学生的爱国情怀和科学精神。

(2) 实验课程设计的开放性讨论

本实验课程具有显著的多学科交叉融合和开放性教学特征。在实验内容设计上，我们融合了物理学、化学、电子学与工程学等多个领域的先进知识与技术，为学生提供了一个跨学科的学习平台。通过本课程的学习，学生不仅能够掌握单分子器件电学测量的基本技能和原理，还能深刻理解不同学科在纳米科技领域中的相互关联和协同作用。

本教学仪器研究对象广泛、功能可拓展性强。教师可以结合前沿研究或学院研究特色，设计出一系列既具有深度又富有创新性的实验课程。例如，引入像团簇(富勒烯、金属团簇)、生物分子(蛋白酶、寡核苷酸)等丰富分子体系、理论计算、传感检测、单分子电化学等教学内容。这不仅能增强学生对学院科研实力的认识，还能激发他们对该领域的兴趣和探索欲。针对不同学生的专业背景和兴趣方向，设计差异化的教学内容和实验项目。例如，对于化学专业的学生，可以重点讲解分子的结构与电子运输的关系；对于物理专业的学生，则可以侧重介绍量子力学原理和技术。

6 结语

立足纳米尺度单分子半导体器件的教学需求，我们在保留科研仪器测量精度的同时，对教学版

仪器进行了多项创新优化。教学版高精单分子器件电学表征仪器采用了可视化、可拆装设计。控制机箱采用透明外壳，使学生能够直观地观察到内部电路板的布局和工作原理。界面简洁、功能丰富的控制软件 and 数据分析软件，有助于学生理解实验过程并顺利开展实验。考虑到教学的灵活性和可维护性，我们还对仪器进行了模块化改造，便于学生理解复杂系统的构建思路，并为故障排查和部件更换提供了便利。特别是可拆装的机械运动模块，使学生能够亲手操作并理解纳米间隙的精确构筑过程，对于培养其实践能力和创新思维具有重要意义。

在探索纳米尺度单分子半导体器件教学需求的过程中，我们深刻认识到降低成本与推动国产化仪器研发的重要性。本仪器关键零部件的95%国产化，这一努力不仅大幅度削减了制造成本，使得高端科研与教学设备得以更加广泛地普及，让更多的学生有机会接触到前沿的纳米科技知识，还深刻体现了我们对国家科技自立自强战略的积极响应。国产化仪器的广泛应用，不仅有助于增强学生对本土科技创新能力的认知与自信，更能激发他们为国家科技进步贡献力量的热情与使命感。在动手操作这些凝结着国内科研人员智慧结晶的仪器时，学生们将更深刻地感受到技术创新的魅力与价值，为未来的科研探索与产业发展奠定坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] Xu, B.; Tao, N. *J. Science* **2003**, *301*, 1221.
- [2] 洪文晶, 刘俊扬. 单分子电子学: 从测量技术到科学问题. 厦门: 厦门大学出版社, 2021.
- [3] 洪文晶. 科学通报, **2023**, *68*, 17.
- [4] Moth-Poulsen, K. *Handbook of Single-Molecule Electronics*, 1st ed.; Jenny Stanford Publishing: Singapore, Singapore, 2016.
- [5] Ye, Y.; Tang, C.; Zhang, C.; Dong, G.; Liu, J.; Hong, W. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98*, 2430.
- [6] Pan, Z.; Dong, G.; Shang, C.; Li, R.; Gao, T.; Lin, L.; Duan, H.; Li, X.; Bai, J.; Lai, Y. *Chin. J. Chem.* **2024**, *42*, 317.