单分子电子器件电极-分子界面设计和调控

宋旭伟^{1,2}, 宋楷¹, 臧亚萍^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: zangyaping@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-09-16; 接受日期: 2021-12-09; 网络版发表日期: 2021-12-21

中科院B类先导科技专项培育项目(XDPB01)和国家自然科学基金(22073109)资助项目

摘要 电极-分子接触界面在单分子器件中扮演着至关重要的作用. 通过对电极、分子的锚定基团以及电极与分子间作用方式进行设计和调控, 可以有效控制电极-分子界面结构和性质, 从而影响单分子器件的性能和功能. 本文从单分子器件研究的常用技术手段出发, 综述单分子器件中常见的电极-分子接触界面类型及构建方式, 并进一步阐述机械力、电化学及电场等外场对分子-电极接触界面的调控作用. 最后本文围绕单分子器件界面构建及调控的发展进行总结和展望.

关键词 单分子电子器件, 电极-分子界面, 外场调控, 单分子电导

1 引言

半导体行业在过去半个多世纪以来一直遵循着摩尔定律制定的蓝图发展, 集成电路尺寸越来越小, 电路集成度和运算速度得到了大幅度提高. 目前, 商用硅基芯片制造工艺已达到5 nm技术节点, 逼近了硅基半导体的工艺极限. 利用单个分子充当功能组件的单分子器件可以在纳米及亚纳米尺度实现整流、开关、存储等电子学功能, 不但满足未来电子电路进一步微型化的需求, 也有望利用分子体系丰富的化学性质实现传统硅基电子器件难以实现的新功能, 因此为未来电子产业的发展提供很大机遇.

二十世纪70年代, 美国科学家Aviram和Ratner首次提出了单分子整流器的理论模型^[1], 单分子器件研究从此受到人们的极大关注. 随后, 扫描隧道显微

镜^[2]、原子力显微镜^[3]、单分子裂结^[4]以及石墨烯纳米电极^[5]等纳米技术的发展为单分子器件的构筑与研究提供了丰富的实验平台. 利用上述技术, 研究人员可以高效地构建“电极-分子-电极”单分子结并表征其电学性质^[6], 从而为发展功能化单分子器件提供基础.

为了构筑单分子器件, 通常运用化学手段在分子两端修饰锚定基团, 并利用锚定基团与电极之间的相互作用将单分子连接到电极之间. 其中, 锚定基团与电极之间的作用方式不但可以决定单分子器件的稳定性, 同时也直接影响着器件的电荷输运特性. 通过在分子中引入不同的锚定基团或使用不同的电极材料, 可以调节电极与分子间的作用方式以及电极-分子界面的电子耦合, 从而调控器件的导电特性. 除此之外, 通过施加外场刺激(如光^[7,8]、电场^[9,10]、电化学^[11]等)能够对电极与分子间的作用方式进行原位精准调控. 外

引用格式: Song X, Song K, Zang Y. Design and modulation of electrode-molecule interfaces in single-molecule electronic devices. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 181-193, doi: 10.1360/SSC-2021-0212

场调控为创建新型电极-电子界面、发展功能化单分子器件提供了新的思路。

在本文中, 我们将对近年来单分子器件电极-分子界面的设计与调控方面的相关进展进行综述。我们将首先介绍目前单分子器件构筑及表征的主要技术, 另外对单分子器件中不同类型的电极-分子界面进行综述, 之后重点介绍外场对分子-电极接触界面的调控作用, 最后将围绕单分子器件分子-电极界面设计和调控的发展进行总结与展望。

2 单分子器件构筑及表征技术

为了构筑单分子器件并表征其电学性质, 需要在纳米尺度将单个分子连接到两个电极之间, 形成闭合回路。目前, 构筑单分子器件最常用的技术手段包括扫描隧道显微镜-裂结(STM-BJ)、机械可控裂结(MCBJ)以及石墨烯纳米电极技术等。这些技术可以在溶液大气环境以及真空中构筑及表征单分子器件。

2003年, 美国亚利桑那州立大学的Tao课题组^[12]首次利用STM-BJ技术构筑了单分子器件, 并对4,4'-联吡啶分子的电导进行了测试, 这一技术为测量单分子电导提供了重要手段。STM-BJ技术的基本工作原理如图1a所示。利用压电陶瓷精确控制扫描隧道显微镜金属探针朝衬底方向移动, 在与衬底接触后缓慢提拉探针使其分离。在拉断金属原子点接触之后, 分子可以组装到两个电极之间, 形成“电极-分子-电极”单分子结。通过反复推拉探针可以不断形成-破坏单分子结并实时记录回路的电导分布情况。通过对采集的数据进行统计分析可以获得单分子的电导以及其他单分子结特性信息。

MCBJ技术是另一种广泛使用的测量单分子电导的裂结技术^[4]。该技术工作原理如图1b所示^[13], 将中间具有切口的金属丝固定在柔性基板上, 基板中间正下方安放一根顶杆, 通过压电陶瓷精确控制顶杆不断向上或向下运动使基板弯曲, 可以在金属丝中间产生纳米间隙。在基板弯曲过程中, 利用分子在间隙中的组装作用, 可以不断形成-打破单分子结。通过对上述过程中实时采集的电导数据进行统计分析, 可以获得相应的单分子电导信息。

除上述两种最常用的裂结技术之外, “石墨烯-分子-石墨烯单分子结”技术^[14,15](GMG-SMJs)是另一类具有代表性的单分子器件构筑及表征技术。如图1c所示, 利用高精度电子束曝光及等离子体刻蚀技术制备出具有纳米间隙的石墨烯电极并将其末端羧基化, 进一步通过与末端修饰有氨基的导电分子反应形成以酰胺共价键连接的单分子器件。该类器件牢固的电极-分子接触模式赋予其优异的稳定性, 为在溶液环境中探索并监测单分子化学反应过程提供了理想平台。

除此之外, 原子力显微镜-裂结和金属纳米电极对等技术也为构筑及表征单分子器件的有效手段, 这里不再展开讨论, 感兴趣的读者可以参考其他文章^[16-18]。

3 电极-分子界面的构建和调控

3.1 电极-分子界面的构建

电极-分子界面是单分子器件的重要组成部分, 并且对器件稳定性和电荷传输性质具有重要影响^[19]。为了构建电极-分子界面, 通常通过化学手段在分子两端引入特定的锚定基团(如氨基、吡啶、硫醚等), 并利用其与金(Au)^[20]、银(Ag)^[21]、铂(Pt)^[22]、铜(Cu)^[23]

图1 (a) 扫描隧道显微镜裂结技术(STM-BJ)示意图; (b) 机械可控裂结技术(MCBJ)示意图^[13]; (c) “石墨烯-分子-石墨烯单分子结”技术(GMG-SMJs)示意图^[15] (网络版彩图)

Figure 1 (a) The schematic of scanning tunneling microscope-break junction technique (STM-BJ); (b) schematic of mechanically controlled break junction technique (MCBJ) ^[13]; (c) schematic of graphene-molecule-graphene single-molecule junctions (GMG-SMJs) ^[15] (color online).

等电极之间的共价键或者配位键等作用形成电极-分子接触. 因此, 合理设计与构建电极-分子接触界面, 是构筑结构稳定、性能优异的单分子器件的关键.

3.1.1 电极-分子界面的电荷传输

当分子与电极接触时, 它们之间的轨道杂化使原来分立的分子能级发生移动与展宽. 电极-分子界面作用方式直接影响了分子能级展宽(Γ)程度以及分子前线轨道(HOMO和LUMO)与电极费米能级之间的能量差(ΔE), 从而影响电子在两电极之间的透射概率以及器件的电导(如图2所示). 通常来讲, 电极与分子之间的连接方式直接影响界面电子耦合, 且耦合强弱直接体现在分子能级的展宽上. 例如, 分子传输轨道与金电极在界面连接处的充分杂化会带来较强的界面电子耦合, 因此带来更大程度的能级展宽, 从而促进电荷在界面的传输. 另一方面, 电极-分子作用方式也会影响分子能级相对费米能级的位置, 从而有可能决定主导电荷传输的通道类型(HOMO或LUMO). 例如, 对于苯环分子来讲, 通过控制电极-锚定基团之间化学键相对于分子骨架的取向, 可以分别实现HOMO或LUMO轨道主导的电荷传输. 值得注意的是, 对于骨架较长的分子, 其主导的传输轨道主要由骨架自身电子结构决定.

3.1.2 锚定基团

在单分子器件中, 锚定基团提供了分子与电极的接触位点^[24]. 目前通常使用的锚定基团主要通过配位

图2 单分子结的能级示意图 (网络版彩图)

Figure 2 Schematic of energy level for a single-molecule junction (color online).

键或共价键作用与电极结合(表1). 例如, 氨基(NH_2)、吡啶(Py)、硫醚(SR)等^[25-30]锚定基团可以提供孤对电子与金电极配位, 创建配位键连接的电极-分子界面. 富勒烯、苝等^[31-36]共轭分子可以作为锚定基团并通过提供 π 电子直接与金电极配位, 形成配位键界面. 除此之外, 巯基(SH)、炔基^[37-43]等锚定基团可以与金电极形成共价键, 因此常被用来创建稳定的金-硫(Au-S)和金-碳(Au-C)共价键界面. 最近, Stoddart课题组^[44]研究发现分子的锚定基团可以通过静电作用与电极连接. 通过对带正电的联吡啶基分子进行单分子电导测试发现, 末端吡啶基与金电极可以通过库仑相互作用形成稳定的单分子结.

锚定基团与电极的作用方式不但影响器件的稳定性, 同时直接影响电荷在电极-分子界面的传输及器件的导电性. 例如, Venkataraman课题组^[45]通过对比分别修饰有氨基、硫甲基、二甲基膦等配位键锚定基团的同一分子体系发现, 以二甲基膦为锚定基团构建的单分子器件具有更低的接触电阻, 因此器件展现出更高的电导(如图3a). 相比于配位键作用, 共价键作用通常带来更强的界面电子耦合以及更低的接触电阻. 2011年, Venkataraman课题组^[37]利用STM-BJ技术分别在以三甲基锡基为端基的饱和烷烃以及联苯分子与金电极之间创建了Au-C共价键接触界面(如图3b). 这一共价键作用将界面接触电阻降低到接近理论最小值($1/G_0$, $G_0=2e^2/h$). 此外, 末端炔基也可以作为锚定基团与金电极形成Au-C共价键接触. 例如, 2018年, Bejarano等人^[46]合成了两端乙炔取代的全氯三苯甲自由基(PTM)并利用MCBJ技术对其进行了电导测试(如图3c). 研究发现与基于噻吩锚定基团的相同分子相比, 炔基取代的PTM分子可以与金电极形成更加牢固的Au-C共价键, 并获得更高的电导. 2020年, Li等人^[21]使用银作为电极, 在其与末端乙炔取代的联苯分子之间创建了稳定的银-碳(Ag-C)共价键界面, 并且发现对于相同的分子体系, Ag-C接触带来的电导相较于Au-C接触提高了近10倍.

3.1.3 电极

电极是单分子器件的另一重要组成部分, 并且直接影响电极-分子界面性质. 贵金属Au由于具有优异的导电性、稳定性、延展性以及易与有机分子作用的特性, 因此成为目前构筑单分子器件的最为常用的电

表 1 与电极相互作用的锚定基团主要类型

Table1 Molecular structures of anchor groups interacting with electrodes

配位键		共价键	
孤对电子	参考文献	π 共轭	参考文献
[25]		[36]
$-\text{C}\equiv\text{N}$	[29]		[31]
$-\text{NH}_2$	[30]		[33]
$-\text{SR}$	[26]		[34]
[28]		[35]
$-\text{I}$	[27]		[32]
			[37]
			[42]
			[41]

极材料。其他常见的贵金属如Ag、Pt、钯(Pd)等也可以用作电极与分子进行连接。除金属以外,低维碳材料如碳纳米管和石墨烯因具有优异的导电性和机械稳定性等性质也被发展为构筑单分子器件的电极材料。利用不同电极材料构筑的单分子器件会展现出不同的电荷输运性质。探究并理解不同类型电极材料对电极-分子界面以及器件电荷传输性质的影响将有助于设计并发展新型单分子器件。

2017年, Venkataraman课题组^[47]利用STM-BJ技术对含有SH或者NH₂锚定基团的硅烷单分子体系的电导进行了研究,如图4a所示。通过对比Au、Ag、Pt三种电极材料发现,当SH作为锚定基团时,器件的电导分布遵循Ag>Au>Pt电极的趋势,而基于NH₂锚定基团的分子的电导分布趋势则相反。此外, Ko等人^[48]研究了Au、Pt及Pd电极对于基于异硫氰根锚定基团的分子体系SCN(CH₂)_nNCS (*n* = 4, 6, 8)导电性的影响,如图4b所示。与Au相比,由于Pt和Pd金属具有更强的d轨道

特征并在费米能级处展现出更高的局域态密度,因此与异硫氰根锚定基团的耦合作用更强,带来更高的器件电导。这些结果表明金属种类对于电极-分子作用及器件电导具有重要影响。

除了应用最为广泛的金属电极材料,利用sp²杂化的碳材料如碳纳米管、石墨烯等作为非金属材料电极与分子连接可以获得更为稳定和可控的界面结构,并使构筑的单分子器件展现出独特的电荷传输性质。2006年, Guo等人^[49]利用高精度的电子束曝光和选择性等离子体刻蚀方法,精确制备了具有纳米间隙的单壁碳纳米管(SWCNT)电极,并通过电极末端羧基化与两端修饰有氨基的导电分子反应形成酰胺共价键,首次制备出稳定的SWCNT-分子-SWCNT单分子结,如图5a所示。与一维碳纳米管相比,石墨烯材料作为二维导电材料为未来分子尺度器件的集成提供了机遇。Guo等人^[50]通过发展新型纳米电极加工技术——虚线刻蚀法,制备了锯齿形石墨烯纳米间隙点电极阵列(图

图 3 (a) 以氨基(NH_2)、硫甲基(SMe)、二甲基膦(PMe_2)为锚定基团的烷基分子的一维电导直方图(左图); 电导与分子骨架中亚甲基数量关系图(右图) [45]; (b) 联苯化合物P1~P4的一维电导直方图和通过 SnMe_3 原位形成 Au-C 共价键的示意图(左图); 电导与分子骨架中苯环数量的关系图(右图) [37]; (c) 基于2-Rad及3-Rad的单分子结示意图(左图); 2-Rad及3-Rad的一维电导直方图(右图) [46] (网络版彩图)

Figure 3 (a) One-dimensional (1D) conductance histograms for alkyl molecules terminated with NH_2 , SMe , and PMe_2 anchors (left panel); conductance against the number of methylenes (right panel) [45]; (b) 1D conductance histograms for oligophenylenes (P1~P4). Inset: schematically illustrating the *in situ* formation of Au-C covalent bonds (left panel); conductance against the number of phenylene units (right panel) [37]; (c) schematic of single-molecule junctions composed of 2-Rad and 3-Rad molecules (left panel); 1D conductance histograms for 2-Rad and 3-Rad molecules (right panel) [46] (color online).

5b), 并通过石墨烯末端羧基化与分子的氨基锚定基团作用形成酰胺键从而构筑了稳定的单分子器件。2018年, van der Zant等人 [51] 基于MCBJ技术利用石墨烯电极研究了石墨烯的量子干涉性质。具体来讲, 单层石墨烯电极在机械力作用下不断接触与断裂, 可以实现电导从 $1G_0$ 到 $10^{-6}G_0$ 的可逆切换。在单层石墨烯裂结过程中, 能够观察到与石墨烯片层重叠位移相关的电导的

图 4 (a) 基于不同金属构筑的单分子结示意图(左图); 电导与分子骨架中硅原子数量关系图(右图) [47]; (b) 由 $\text{SCN}(\text{CH}_2)_n\text{NCS}$ 分子构成的单分子结示意图(左图); 不同分子-电极界面的接触电导与Mayer键级(右图) [48] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic of single-molecule junctions composed of different electrode materials (left panel); conductance against the number of silicon atoms (right panel) [47]; (b) schematic of single-molecule junctions composed of $\text{SCN}(\text{CH}_2)_n\text{NCS}$ (left panel); contact conductance and Mayer bond order at different molecule-electrode contacts (right panel) [48] (color online).

周期性振荡, 其来源于两层滑动的石墨烯电极之间量子干涉以及晶格相称效应的组合。2019年, Hong课题组 [52] 使用基于石墨烯电极的MCBJ技术利用富勒烯分子构筑了全碳单分子器件, 通过比较 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 和 C_{90} 的单分子电导(图5c), 发现随着富勒烯尺寸(碳原子数)的增加, 分子HOMO轨道与LUMO轨道间隙减小, 因此单分子结的电导值逐渐增大。2020年, 他们进一步发展了跨平面裂结(XPBJ)技术利用石墨烯电极对一系列平面共轭分子进行了电导测试 [53], 并发现随着苯环数目增加, 电极与分子的范德华作用面积增大, 导致电荷传输通道扩大从而电导增加(图5d)。

除了上述单一金属或碳材料电极以外, Tao等人 [54] 在2007年首次以透明的氧化铟锡(ITO)为电极构建了与羧基锚定基团连接的分子结并测试了其电导, 虽然研究发现电导比金电极与羧基连接所形成的分子结要低, 但是通过使用透明电极, 为之后研发光电器件提供了新平台。除此之外, 2021年, Nichols等人 [55] 的研究发现吡啶-芳酸分子能够选择性地地在ITO底电极上形成“ITO-分子-Au”分子结, 这一结果为进一步构筑

图5 (a) 末端羧基功能化的单壁碳纳米管电极示意图^[49]; (b) 末端羧基功能化的石墨烯电极示意图^[50]; (c) MCBJ和石墨烯-富勒烯-石墨烯单分子结示意图(左图); C₆₀, C₇₀, C₇₆和C₉₀的一维电导直方图(右图)^[52]; (d) 跨平面电荷传输示意图以及电导随苯环数目变化图^[53] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematically illustrating the fabrication of SWNT electrodes decorated with carboxylic acids ^[49]; (b) Schematically illustrating the fabrication of graphene electrodes decorated with carboxylic acids ^[50]. (c) Schematic of MCBJ and graphene-fullerene-graphene junction (left panel); 1D conductance diagrams of C₆₀, C₇₀, C₇₆, and C₉₀ (right panel) ^[52]. (d) Schematically illustrating cross-plane charge transport and the conductance against the number of benzene rings ^[53] (color online).

基于ITO的单分子器件提供了新的策略。除ITO之外,人们还发展了利用硅电极来构筑单分子器件的方法。例如,2010年Ashwell等人^[56]使用 n 型掺杂的硅作为底电极,多晶硅作为顶电极,通过4-乙炔基苯甲醛分子的炔基部分与硅电极作用形成硅-碳键,进而形成分子结。2017年,Diez-Pérez等人^[57]在常温环境下利用硅和金电极与炔基为锚定基团的烷基链分子作用形成了单分子二极管,同时他们发现当低掺杂硅作为底电极时,这种单分子二极管的整流比可以达到4000以上,同时具有很高的机械稳定性。2019年,他们进一步通过电化学反应使得具有高氧化还原电位的重氮盐^[58],分别在硅底电极和金探针上与碳原子通过共价键进行连接,形成具有高机械稳定性的分子结。这些工作为单分子电子学和硅电子学的融合提供了思路。除了上述电极材料以外,2021年,Chen课题组^[19]利用欠电位沉积(UPD)技术在金电极表面沉积单层银原子形成双层金属电极,并与锚定基团为羧基的饱和烷烃分子结合形成单分子器件。研究表明,通过引入单Ag原子层可

以改变电极表面d能带结构并裂分出离费米能级更近的反键轨道,从而使器件电导提高40~60倍。这一运用电极设计提高电荷传输效率的方法为构筑高性能单分子功能器件提供了新的思路。

3.1.4 电极与多锚定基团相互作用

传统上,单分子器件的构建基于分子两端的单锚定基团与电极的相互作用。为了获得更加丰富的器件结构和功能,近年来研究人员设计并发展了具有多锚定基团的功能分子,并基于此构建了具有新型电极-分子界面的单分子器件。例如,2011年,Ie等人^[59]通过在分子两端引入 sp^3 碳原子,合成了末端各具有三个吡啶锚定基团的三脚架型分子(3Py-PE-3Py,如图6a所示)。X射线光电子能谱(XPS)测试显示末端多个吡啶基团的p轨道与金的相互作用有助于三脚架结构通过物理吸附呈一定角度“平铺”在金电极上。通过STM-BJ技术构筑的相应的单分子电导较末端单吡啶锚定基团修饰且分子长度更短的低聚亚苯基乙炔(OPE)分子高

图 6 (a) 3Py-PE-3Py分子和分子5结构式(左图)以及3Py-PE-Py分子的电导轨迹图(右图)^[59]; (b) PBIT(3Th)-A-PBIT(3Th)的分子结构式(左图)以及MCBJ示意图(右图)^[60]; (c) 咔唑基四足分子的结构式及构型^[61] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Molecular structures of 3Py-PE-Py and 5 (left panel); conductance-displacement traces of 3Py-PE-Py molecule (right panel) ^[59]; (b) molecular structure of PBIT(3Th)-A-PBIT(3Th) and schematic of MCBJ setup ^[60]; (c) molecular structure and geometry of the carbazole-based tetrapodal molecules ^[61] (color online).

两个数量级。这一结果表明单分子的多个锚定基团与电极同时作用能有效提高单分子器件的电导。此外,这种多位点电极-分子结合方式较传统的单位点结合更加牢固,因此可以提高器件的稳定性。2021年,Ohno等人^[60]进一步设计了新型的以噻吩为锚定基团的7,7-二苯基-7H-苯并[6,7]茚并[1,2-b]噻吩(PBIT)分子骨架,并在末端引入三个噻吩进一步合成三脚架结构分子(PBIT(3Th)-A-PBIT(3Th))。其中,三脚架型锚定基团可以有效控制分子取向,并将分子牢固地连接到金电极上(如图6b)。同时,这一设计可以避免在分子中引入 sp^3 碳原子,因此可以提高器件的电荷输运效率。除三脚架型锚定基团以外,Bryce等人^[61]设计了基于咔唑衍

生物的四足型锚定基团,如图6c所示。这一锚定基团同样可以避免分子中 sp^3 碳原子的引入,同时有助于分子与金电极形成稳定的接触。

通过多锚定基团的设计,可以进一步调节电极-分子结合方式从而调控单分子器件的电荷输运性质。2015年,Hong课题组^[62]合成了同时具有两个吡啶锚定基团和两个三异丙基甲硅烷锚定基团的十字形正交共轭分子(M1),如图7a所示。在常规条件下,基于MCBJ技术M1分子可以选择性的通过两端的吡啶基团与金电极结合形成导电通路(M1-N)。这一结构带来的器件电导较低,为 $10^{-5.1} G_0$ 。当在测试的溶液体系中加入强碱四丁基氟化铵(TBAF)后,可以引发三异丙基甲硅烷锚定基团的反应,从而选择性形成C-Au共价键接触并创建新的导电通路(M1-C),因此获得高的电导($10^{-3.9} G_0$),如图7b所示。密度泛函理论(DFT)计算进一步表明加入TBAF使电极与分子的结合方式从Au-N配位作用切换成Au-C共价作用时,器件电导增加约10倍,与实验结果相符(图7c)。这一结果为设计发展新型分子开关提供了思路。

3.2 电极-分子界面的外场调控

近年来,随着单分子器件研究技术的不断进步,研

图 7 (a) 基于M1-N和M1-C构型的单分子结; (b) M1-N和M1-C的一维电导直方图; (c) 计算得到的两种分子结的电子透过率(蓝色代表M1-N, 红色代表M1-C)^[62] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic of single-molecule junctions with M1-N and M1-C configurations. (b) 1D conductance histograms for M1-N and M1-C. (c) Calculated transmission functions for single-molecule junctions with M1-N and M1-C configurations (blue for M1-N and red for M1-C) ^[62] (color online).

究人员发展了多种利用外场原位调控电极-分子接触界面的新方法。例如, 在单分子裂结技术中可以利用机械力精确调控金属电极与分子的相互作用。此外通过电化学^[63]、电场^[10]等外场也可以调节电极-分子接触界面, 从而调控单分子器件的电荷传输性质并获得更为丰富的器件功能。

3.2.1 机械力调控

在单分子裂结技术如STM-BJ和MCBJ中, 利用压电陶瓷可以精确控制电极的位移, 从而能够施加机械力在亚纳米尺度上控制分子与电极之间的作用方式。例如, Venkatarman课题组^[64]通过STM-BJ技术实现了机械力对4,4'-联吡啶分子与金电极作用方式的有效调控。在这一研究中, 通过改变STM探针与衬底之间的距离, 可以原位改变吡啶基团与金电极的配位方式。当STM探针离衬底较近时, 吡啶同时通过Au- π 和Au-N配位键作用与金电极结合, 从而带来较强的界面电子耦合和较高的器件电导。随着探针与衬底之间距离的增大, Au- π 作用消失, 单独的Au-N配位键作用使电极-分子界面电子耦合降低, 从而降低器件电导。基于这一原理, 在不断上下推拉STM探针的过程中, 可以精确控制吡啶与电极之间接触方式在两种状态之间切换, 从而实现开关功能。进一步研究表明, 一系列以吡啶为锚定基团的分子在机械力作用下, 均展现出类似的双电导态(如图8a)^[65]。2019年, Ferri等人^[66]设计了一系列具有(甲硫基)噻吩锚定基团的功能分子并利用STM-BJ技术对其电导进行测试(如图8b)。在这一锚定基团中, 两个硫原子均可以与金电极配位, 并带来不同的界面电子耦合强度。通过反复上下推拉STM探针, 在机械力作用下Au-S接触位点不断反复切换, 从而实现了电导在高低态之间的可逆调控, 并且获得了高达100的开关比。上述机械力调控机制将为设计发展新型单分子开关提供思路。

3.2.2 电化学调控

电化学可以通过驱动电极与分子之间的电荷转移诱导分子发生氧化还原反应, 从而提供了调控电极-分子作用方式的新思路。2017年, Zang等人^[63]发展了在单分子尺度利用电化学原位调控电极-分子接触界面的新方法。基于STM-BJ技术, 通过在电化学环境中对STM探针施加正偏压, 可以诱导一系列多联苯二胺分

图8 (a) 机械力诱导的分子构型切换(左图); 四种吡啶端基分子: 4,4'-联吡啶(分子1)、1,2-双(4-吡啶基)乙烯(分子2)、4,4''-双(4-三联吡啶)(分子3)和1,2-双(4-吡啶基)乙烷(分子4)的结构式(中图); 分子2和分子4的二维电导直方图(右图)^[65]; (b) 金电极与分子通过单齿和双齿接触结构的示意图(左图)和两种结构分子的电导-时间分布图(右图)^[66] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Mechanically induced switching for molecular configurations (left panel); Four molecules with pyridyl anchors: molecular structures of the 4,4'-bipyridine (molecule 1), 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (molecule 2), 4,4''-bis(4-terpyridine) (molecule 3) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (molecule 4) (middle panel); 2D conductance histograms of molecule 2 and molecule 4 (right panel)^[65]; (b) schematic of contact configurations between gold electrodes and the molecules through monodentate and bidentate (left panel); conductance vs. time density maps for compounds with two structures (right panel)^[66] (color online).

子发生氧化反应, 从而将氨基锚定基团与金电极的作用方式从配位键转换为共价键。这一转换使界面电子耦合强度大幅度提高, 有效降低了界面接触电阻并提高了器件电导(如图9a)。随后, Doud等人^[67]利用同样的电化学方法, 实现了在原位电化学反应驱动下氮杂环卡宾(NHC)与金电极的有效结合, 如图9b所示。具体来讲, 在对STM探针施加负偏压时, 由于驱动含有不同金属的氮杂环卡宾衍生物NHC1-CuCl, NHC1-AgCl和NHC1-AuCl的还原反应, 使其能够与金电极结合形成稳定的单分子结。这些工作为利用电化学方法原位调控分子-电极界面并构建新型单分子器件奠定了基础。

最近, Starr等人^[27]利用STM-BJ技术实现了芳基卤化物与金电极的共价连接。通过在电化学环境中对末端碘取代的多联苯化合物进行单分子电导测试, 发现可以通过控制施加的偏压在电极表面驱动分子进行

图 9 (a) Au-N 配位键原位氧化后生成 Au-N 共价键的示意图(左图)及不同偏压下四联苯二胺分子的一维电导直方图(右图) [63]; (b) 原位还原形成基于 NHC-电极接触的单分子结(左图)和相应的一维电导直方图(右图) [67]; (c) Au-I 配位键原位氧化加成形成 Au-C 共价键的示意图(左图)以及芳基碘化物的一维电导直方图(右图) [27] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic of the formation of Au-N covalent bonds after *in situ* oxidation (left panel) and 1D conductance histograms of tetraphenylene diamines at different bias (right panel) [63]; (b) schematic of the formation of single-molecule junctions with NHC-electrode contact by *in situ* reduction (left panel) and 1D conductance histograms for NHC1-MCl molecules (right panel) [67]; (c) schematic of the formation of Au-C covalent bonds through oxidative addition reaction (left panel) and 1D conductance histograms for aryl iodide (right panel) [27] (color online).

氧化加成反应, 从而创建 Au-C 共价键接触界面(如图 9c 所示). 这一 Au-C 共价键作用相较于 Au-I 配位键作用带来了单分子电导的提高.

除了原位电化学反应以外, 在电化学环境中控制工作电极的电势可以影响分子的取向以及电极-分子接触界面, 从而调控器件的电导. 例如, 2019 年, Afsari 等人 [63] 发现在 STM 金衬底电极电势为负时, 均苯三甲酸(TMA)分子“平躺”在电极上. 而当衬底电极电势

为正时, TMA 分子则“站立”在电极上(图 10). 单分子电导测试发现“平躺”型 TMA 的电导比“直立”型 TMA 分子的电导高大约 400 倍. 因此可以通过控制电极电位在常温下实现具有高开关比(电导比)的可逆单分子开关.

3.2.3 电场调控

在单分子器件中, 通过施加电压可以在两个电极纳米间隙中创建超强电场. 最近的研究表明, 在这一强电场作用下, 可以通过静电效应影响分子化学键的断裂和生成 [69,70]. 此外, 利用电极间的强电场还可以调控电极-分子接触界面, 从而改变电子传输通路及器件电导. 2020 年, Hong 课题组 [71] 及其合作者设计合成了中间含有吡啶且末端修饰有乙酰硫基(SAc)锚定基团的功能分子(M1, 如图 11a 所示). 基于 MCBJ 技术测试发现 M1 分子通过 Au-S 作用形成单分子器件, 同时由于量子干涉效应得到较低的电导. 通过进一步将 M1 质子化得到 M1-H 分子并对其进行电导测试, 发现对电极施加高偏压可以促进质子化的吡啶鎓与金电极进行结合, 形成具有高电导的新的导电通路(图 11b). 理论计算进一步表明这一现象是由静电作用导致. 由于 M1-H 的偶极矩远大于 M1, 在施加高偏压时, 电极更倾向于与吡啶鎓原子连接, 而当电场减小时, 电极则倾向于与硫原子连接, 如图 11c 所示. 因此, 可以通过外加电场来可逆的调控电极与分子的连接位点. 这一结果提出了一种可逆操纵分子-电极接触界面的新方法.

除上述常见调控手段以外, 其他外场如光、pH、水分子等均能对单分子器件的电荷输运性质产生影响. 例如, Long 等人 [72] 发现空气环境中存在的水分子

图 10 Au 电极与 TMA 分子相互作用形成的两种构型的示意图 [68] (网络版彩图)

Figure 10 Schematics of two molecular configurations formed by interaction between Au electrodes and TMA molecule [68] (color online).

能够通过水合作用影响以巯基为锚定基团的分子体系的电荷传输. 水分子与硫原子形成弱的硫-氢键, 从而抑制巯基与电极之间的电子耦合, 降低电流以及电子器件稳定性. 这一发现有助于理解不同环境条件下的电子传输行为, 也为后续构建稳定的单分子器件提供了新的思路. 此外, Kamenetska课题组^[73]发现可以通过改变溶液pH调节咪唑与金电极的作用方式, 从而形成稳定的分子结. 如图12a所示, 只有在碱性环境下咪

唑氮原子能够失去质子与Au电极进行牢固的Au-N连接, 从而形成稳定的具有高电导的单分子结. 这一调控为研究基于咪唑锚定基团的生物分子体系的电荷输运提供了基础. 最近, Chang等人利用分子内的质子转移实现了对酰胺锚定基团与金电极连接方式的调控, 实现了金-氧(Au-O)连接与金-氮(Au-N)连接方式的转换(图12b)^[74]. 进一步, 可以通过改变溶液环境调控这一转换过程, 从而调节器件的导电性.

图 11 (a) 基于M1-H的单分子结示意图; (b) M1和M1-H分子的一维电导直方图; (c) 电场诱导的间位-对位连接切换^[71] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Schematically illustrating single-molecule junctions of M1-H; (b) 1D conductance histograms of M1 and M1-H; (c) schematics of electric-field-induced switching between *meta*- and *para*-connectivity^[71] (color online).

图 12 (a) pH调控的咪唑分子与金作用的示意图及一维电导直方图^[73]; (b) 电极-分子连接位点切换示意图及4-巯基苯甲酰胺的一维电导直方图^[74] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Schematics of imidazole-Au binding and 1D conductance histograms^[73]; (b) schematics of electrode-molecule connection-site switching and 1D conductance histograms of 4-mercaptopbenzamide^[74] (color online).

4 总结与展望

近十年来, 分子电子学领域研究不断发展, 研究人员对单分子器件结构与功能的研究日趋深入. 分子-电极接触界面作为单分子电子器件的重要组成部分不但影响器件的稳定性, 同时影响其电荷输运特性. 通过对形成界面的电极和分子的锚定基团进行合理、巧妙设计, 能够构建新的器件结构, 提高器件稳定性和界面电子耦合强度, 提升电荷输运效率. 另外, 通过施加外场可以对分子-电极接触界面结构和性质进行有效调控, 从而实现分子开关、整流等功能, 为功能化单分子电子器件的设计提供新思路.

尽管取得了上述进展, 相关研究中仍存在诸多挑战. 例如, 现有的电极-分子接触界面类型不够丰富, 难以满足分子器件多功能化的发展需求; 目前的界面电子耦合强度普遍较低且存在较大界面接触电阻, 限制了单分子器件的电荷输运效率; 在纳米尺度影响电极-分子界面的参数较多, 难以利用化学作用以及外场精准调控电极-分子界面性质等. 针对这些挑战, 我们认为未来单分子器件电极-分子界面研究可着重关注以下方向: (1) 设计、发展新型锚定基团和电极材料, 以实现新的电极-分子连接方式. 例如, 可以利用复合金属电极创建新型电极-分子界面, 并探索其独特的界面性质. (2) 调控电极-分子界面轨道杂化性质, 提高电极-分子界面耦合强度, 以降低甚至消除界面接触电阻, 提升电荷输运效率. (3) 探索同时具有多种锚定基团的分子体系与电极的作用方式, 并基于此设计并实现非常规的电极-分子接触, 从而发展新型单分子功能器件. (4) 为了实现丰富的器件功能, 需进一步发展外场精准调控电极-分子界面的方法. 除单一外场调控外, 利用多种外场对分子-电极接触界面协同调控, 有望实现更多新的器件功能.

参考文献

- 1 Aviram A, Ratner MA. *Chem Phys Lett*, 1974, 29: 277–283
- 2 Binnig G, Rohrer H. *Surf Sci*, 1982, 126: 236–244
- 3 Binnig G, Quate CF, Gerber C. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930–933
- 4 Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP, Tour JM. *Science*, 1997, 278: 252–254
- 5 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 DH, Tian H, Ratner MA, Xu HQ, Nitzan A, Guo X. *Science*, 2016, 352: 1443–1445
- 6 Wang G, Kim TW, Jo G, Lee T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5980–5985
- 7 Xin N, Jia C, Wang J, Wang S, Li M, Gong Y, Zhang G, Zhu D, Guo X. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 2849–2854
- 8 Lara-Avila S, Danilov AV, Kubatkin SE, Broman SL, Parker CR, Nielsen MB. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 18372–18377
- 9 Zeng BF, Wang G, Qian QZ, Chen ZX, Zhang XG, Lu ZX, Zhao SQ, Feng AN, Shi J, Yang Y, Hong W. *Small*, 2020, 16: 2004720
- 10 Gao T, Pan Z, Cai Z, Zheng J, Tang C, Yuan S, Zhao SQ, Bai H, Yang Y, Shi J, Xiao Z, Liu J, Hong W. *Chem Commun*, 2021, 57: 7160–7163
- 11 Hosseini S, Madden C, Hihath J, Guo S, Zang L, Li Z. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 22646–22654
- 12 Xu B, Tao NJ. *Science*, 2003, 301: 1221–1223
- 13 Sun L, Diaz-Fernandez YA, Gschneidner TA, Westerlund F, Lara-Avila S, Moth-Poulsen K. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7378–7411
- 14 Guan J, Jia C, Li Y, Liu Z, Wang J, Yang Z, Gu C, Su D, Houk KN, Zhang D, Guo X. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar2177
- 15 Xin N, Li X, Jia C, Gong Y, Li M, Wang S, Zhang G, Yang J, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 14026–14031
- 16 Zhang Q, Tao S, Fan Y, Zhao C, Zhao C, Su W, Dappe YJ, Nichols RJ, Yang L. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 23200–23207
- 17 Frei M, Aradhya SV, Koentopp M, Hybertsen MS, Venkataraman L. *Nano Lett*, 2011, 11: 1518–1523
- 18 Huang L, Xu L, Zhang H, Gu N. *Chem Commun*, 2002, 72–73
- 19 Gu MW, Peng HH, Chen IWP, Chen CH. *Nat Mater*, 2021, 20: 658–664
- 20 Stuyver T, Danovich D, Joy J, Shaik S. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 10: e1438
- 21 Li S, Yu H, Chen X, Gewirth AA, Moore JS, Schroeder CM. *Nano Lett*, 2020, 20: 5490–5495
- 22 Yelin T, Korytár R, Sukenik N, Vardimon R, Kumar B, Nuckolls C, Evers F, Tal O. *Nat Mater*, 2016, 15: 444–449
- 23 Li DF, Mao JC, Chen DL, Chen F, Hong ZW, Zhou XY, Wang YH, Zhou XS, Niu ZJ, Maisonhaute E. *Electrochim Acta*, 2015, 174: 340–344
- 24 Su TA, Neupane M, Steigerwald ML, Venkataraman L, Nuckolls C. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16002
- 25 Borges A, Fung ED, Ng F, Venkataraman L, Solomon GC. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 4825–4829
- 26 Kim NT, Li H, Venkataraman L, Leighton JL. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11505–11508
- 27 Starr RL, Fu T, Doud EA, Stone I, Roy X, Venkataraman L. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 7128–7133
- 28 Ie Y, Tanaka K, Tashiro A, Lee SK, Testai HR, Yamada R, Tada H, Aso Y. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3754–3759
- 29 Hong W, Manrique DZ, Moreno-Garcia P, Gulcur M, Mishchenko A, Lambert CJ, Bryce MR, Wandlowski T. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2292–2304
- 30 Chen F, Li X, Hihath J, Huang Z, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15874–15881
- 31 Isshiki Y, Fujii S, Nishino T, Kiguchi M. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 7947–7952
- 32 Sadeghi H, Sangtarash S, Lambert C. *Nano Lett*, 2017, 17: 4611–4618
- 33 Schneebeli ST, Kamenetska M, Cheng Z, Skouta R, Friesner RA, Venkataraman L, Breslow R. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2136–2139
- 34 Meisner JS, Ahn S, Aradhya SV, Krikorian M, Parameswaran R, Steigerwald M, Venkataraman L, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20440–20445
- 35 Prins F, Barreiro A, Ruitenberg JW, Seldenthuis JS, Aliaga-Alcalde N, Vandersypen LMK, van der Zant HSJ. *Nano Lett*, 2011, 11: 4607–4611
- 36 Limburg B, Thomas JO, Holloway G, Sadeghi H, Sangtarash S, Hou ICY, Cremers J, Narita A, Müllen K, Lambert CJ, Briggs GAD, Mol JA, Anderson HL. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1803629
- 37 Chen W, Widawsky JR, Vázquez H, Schneebeli ST, Hybertsen MS, Breslow R, Venkataraman L. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17160–17163
- 38 Olavarria-Contreras IJ, Perrin ML, Chen Z, Klyatskaya S, Ruben M, van der Zant HSJ. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8465–8469
- 39 Ferradás RR, Marqués-González S, Osorio HM, Ferrer J, Cea P, Milan DC, Vezzoli A, Higgins SJ, Nichols RJ, Low PJ, García-Suárez VM,

- Martin S. *RSC Adv*, 2016, 6: 75111–75121
- 40 Hong W, Li H, Liu SX, Fu Y, Li J, Kaliginedi V, Decurtins S, Wandlowski T. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19425–19431
- 41 Hines T, Díez-Pérez I, Nakamura H, Shimazaki T, Asai Y, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3319–3322
- 42 Inkpen MS, Liu ZF, Li H, Campos LM, Neaton JB, Venkataraman L. *Nat Chem*, 2019, 11: 351–358
- 43 Cheng ZL, Skouta R, Vazquez H, Widawsky JR, Schneebeli S, Chen W, Hybertsen MS, Breslow R, Venkataraman L. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 353–357
- 44 Chen H, Bräsiense V, Mo J, Zhang L, Jiao Y, Chen Z, Jones LO, He G, Guo QH, Chen XY, Song B, Schatz GC, Stoddart JF. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 2886–2895
- 45 Park YS, Whalley AC, Kamenetska M, Steigerwald ML, Hybertsen MS, Nuckolls C, Venkataraman L. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15768–15769
- 46 Bejarano F, Olavarria-Contreras IJ, Droghetti A, Rungger I, Rudnev A, Gutiérrez D, Mas-Torrent M, Veciana J, van der Zant HSJ, Rovira C, Burzuri E, Crivillers N. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1691–1696
- 47 Li H, Su TA, Camarasa-Gómez M, Hernangómez-Pérez D, Henn SE, Pokorný V, Caniglia CD, Inkpen MS, Korytár R, Steigerwald ML, Nuckolls C, Evers F, Venkataraman L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14145–14148
- 48 Ko CH, Huang MJ, Fu MD, Chen CH. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 756–764
- 49 Guo X, Small JP, Klare JE, Wang Y, Purewal MS, Tam IW, Hong BH, Caldwell R, Huang L, O'Brien S, Yan J, Breslow R, Wind SJ, Hone J, Kim P, Nuckolls C. *Science*, 2006, 311: 356–359
- 50 Cao Y, Dong S, Liu S, He L, Gan L, Yu X, Steigerwald ML, Wu X, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12228–12232
- 51 Caneva S, Gehring P, García-Suárez VM, García-Fuente A, Stefani D, Olavarria-Contreras IJ, Ferrer J, Dekker C, van der Zant HSJ. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 1126–1131
- 52 Tan Z, Zhang D, Tian HR, Wu Q, Hou S, Pi J, Sadeghi H, Tang Z, Yang Y, Liu J, Tan YZ, Chen ZB, Shi J, Xiao Z, Lambert C, Xie SY, Hong W. *Nat Commun*, 2019, 10: 1748
- 53 Zhao S, Wu Q, Pi J, Liu J, Zheng J, Hou S, Wei J, Li R, Sadeghi H, Yang Y, Shi J, Chen Z, Xiao Z, Lambert C, Hong W. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba6714
- 54 Chen F, Huang Z, Tao N. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 162106
- 55 Planje IJ, Davidson RJ, Vezzoli A, Daaoub A, Sangtarash S, Sadeghi H, Martin S, Cea P, Lambert CJ, Beeby A, Higgins SJ, Nichols RJ. *ACS Sens*, 2021, 6: 530–537
- 56 Ashwell GJ, Phillips LJ, Robinson BJ, Urasinska-Wojcik B, Lambert CJ, Grace IM, Bryce MR, Jitchati R, Tavasli M, Cox TI, Sage IC, Tuffin RP, Ray S. *ACS Nano*, 2010, 4: 7401–7406
- 57 Aragonès AC, Darwish N, Ciampi S, Sanz F, Gooding JJ, Díez-Pérez I. *Nat Commun*, 2017, 8: 15056
- 58 Peiris CR, Vogel YB, Le Brun AP, Aragonès AC, Coote ML, Díez-Pérez I, Ciampi S, Darwish N. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 14788–14797
- 59 Ie Y, Hirose T, Nakamura H, Kiguchi M, Takagi N, Kawai M, Aso Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3014–3022
- 60 Ohto T, Tashiro A, Seo T, Kawaguchi N, Numai Y, Tokumoto J, Yamaguchi S, Yamada R, Tada H, Aso Y, Ie Y. *Small*, 2021, 17: 2006709
- 61 O'Driscoll LJ, Wang X, Jay M, Batsanov AS, Sadeghi H, Lambert CJ, Robinson BJ, Bryce MR. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 882–889
- 62 Huang C, Chen S, Baruel Ørnsø K, Reber D, Baghernejad M, Fu Y, Wandlowski T, Decurtins S, Hong W, Thygesen KS, Liu SX. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14304–14307
- 63 Zang Y, Pinkard A, Liu ZF, Neaton JB, Steigerwald ML, Roy X, Venkataraman L. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14845–14848
- 64 Quek SY, Kamenetska M, Steigerwald ML, Choi HJ, Louie SG, Hybertsen MS, Neaton JB, Venkataraman L. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 230–234
- 65 Kamenetska M, Quek SY, Whalley AC, Steigerwald ML, Choi HJ, Louie SG, Nuckolls C, Hybertsen MS, Neaton JB, Venkataraman L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6817–6821
- 66 Ferri N, Algethami N, Vezzoli A, Sangtarash S, McLaughlin M, Sadeghi H, Lambert CJ, Nichols RJ, Higgins SJ. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16583–16589
- 67 Doud EA, Inkpen MS, Lovat G, Montes E, Paley DW, Steigerwald ML, Vázquez H, Venkataraman L, Roy X. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8944–8949
- 68 Afsari S, Yasini P, Peng H, Perdew JP, Borguet E. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 14275–14280
- 69 Zhang L, Laborda E, Darwish N, Noble BB, Tyrell JH, Pluczyk S, Le Brun AP, Wallace GG, Gonzalez J, Coote ML, Ciampi S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 766–774

- 70 Huang X, Tang C, Li J, Chen LC, Zheng J, Zhang P, Le J, Li R, Li X, Liu J, Yang Y, Shi J, Chen Z, Bai M, Zhang HL, Xia H, Cheng J, Tian ZQ, Hong W. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw3072
- 71 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: 100770
- 72 Long DP, Lazorcik JL, Mantooth BA, Moore MH, Ratner MA, Troisi A, Yao Y, Cizek JW, Tour JM, Shashidhar R. *Nat Mater*, 2006, 5: 901–908
- 73 Pan X, Lawson B, Rustad AM, Kamenetska M. *Nano Lett*, 2020, 20: 4687–4692
- 74 Huang M, Zhou Q, Liang F, Yu L, Xiao B, Li Y, Zhang M, Chen Y, He J, Xiao S, Chang S. *Nano Lett*, 2021, 21: 5409–5414

Design and modulation of electrode–molecule interfaces in single-molecule electronic devices

Xuwei Song^{1,2}, Kai Song¹, Yaping Zang^{1,2*}

¹ CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zangyaping@iccas.ac.cn)

Abstract: The interface between molecules and electrodes plays a crucial role in determining charge transport properties of single-molecule electronic devices. The electrode–molecule interfacial properties can be manipulated by tuning the structures of anchor groups and electrodes. In this review, we first introduce the techniques employed for fabricating and characterizing single-molecule devices, and then describe the design principles of the anchor, the electrode and their interactions for forming electrode–molecule contact interface. Finally, we examine the recent progress of modulating the interfacial properties through external stimuli such as mechanical force, electrochemical potential and electrical field.

Keywords: single-molecule electronic devices, electrode–molecule interface, conductance modulation, single-molecule conductance

doi: [10.1360/SSC-2021-0212](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0212)