单分子器件的高时间分辨电学表征研究进展

张承扬, 李瑞豪, 刘俊扬*, 洪文晶*

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

* 联系人, E-mail: jyliu@xmu.edu.cn; whong@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-12-08 修回, 2021-01-14 接受, 2021-01-22 网络版发表

国家自然科学基金(21722305, 21673195, 21933012, 21703188, 31871877)、国家重点研发计划(2017YFA0204902)和中央高校基本科研业务费专项(20720200068)资助

摘要 现代信息技术正处在飞速发展的阶段, 这对电子器件提出了更高工作频率和更快运算速度的需求. 尽管单分子电子学展现了将分子构建成电子器件的潜力, 但目前单分子电子学的研究大多只能在毫秒水平上进行, 这样的时间尺度难以对单分子乃至表界面尺度上电荷、能量转移等瞬态过程进行有效观测; 同时如果要满足信息技术对电子器件的高频、高速要求, 对分子器件乃至其外围电路的高频电学性能研究亦是必不可少的. 因此, 对于单分子的高速过程测量与高频信号表征的探索就显得愈发重要. 我们结合本课题组已有研究基础, 对单分子尺度的高时间分辨电学表征方法与研究进展进行了总结, 包括单分子尺度的高时间分辨电学表征需要解决的问题、解决问题的方式, 及其具体的应用场景.

关键词 高带宽, 高时间分辨率, 单分子电子学, 单分子器件, 精密仪器

在过去的半个多世纪里, 摩尔定律一直推动着集成电路指数级发展, 越来越先进的芯片制造工艺使得集成电路上能够排布更多的电子元件, 其性能也得以指数式的提升, 促进了现代信息化社会的高度发展. 然而最近5年, 传统硅基半导体电子器件制造工艺的提升速度开始逐渐放缓, 即使是提出摩尔定律的英特尔公司, 也在14 nm的工艺节点上停留了相当长的时间. 采用“自上而下”方式的半导体器件制造工艺也不可能无限地缩小. 这意味着终有一天, 半导体电子器件的制程终会遭遇瓶颈, 集成电路上电子元件密度将难以得到进一步的提升, 尺寸逐渐缩小的器件其量子隧道效应和发热量也将难以控制. 因此, 寻找和开发全新架构的半导体器件制作工艺和潜在替代品的研究工作也一直备受重视. 1974年, Aviram和Ratner^[1]首次提及利用单个分子作为电子元件的可行性. 与传统二极管电子器件相比, 分子二极管的体积将显著减小, 这有助于

器件排列密度的增加从而提供更出色的性能. 近些年来, 单分子电子学的研究也越来越受到重视, 很多关于单分子电子学原型器件的研究迅速涌现, 比如分子开关^[2~4]、分子二极管^[5~7]、分子晶体管^[5,8]、分子整流器^[9~11]、分子存储器^[12]等, 极大拓宽了分子电子学的视野.

目前常用的单分子电子学研究方法包括, 以机械可控裂结技术(mechanically controllable break junction, MCBJ)^[13,14]、扫描隧道裂结技术(scanning tunneling microscope break junction, STM-BJ)^[15~17]和导电探针原子力显微镜裂结技术(conductive probe-atomic force microscope break junction, cpAFM-BJ)^[18,19]等为主的单分子裂结技术, 以及基于滴汞电极法(Hg drop electrode)和镓铟共熔合金电极法(eutectic of gallium and indium, EGaIn)等为主的自组装单分子层电学测试技术^[20,21]. 这些测量技术的原理是类似的, 都是通过制备合适的纳

引用格式: 张承扬, 李瑞豪, 刘俊扬, 等. 单分子器件的高时间分辨电学表征研究进展. 科学通报, 2021, 66: 1115–1130

Zhang C Y, Li R H, Liu J Y, et al. High temporal resolution electrical characterization technology of single-molecule devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1115–1130, doi: 10.1360/TB-2020-1320

米间隔匹配目标分子,并以此构筑金属/分子/金属结(以下简称分子结),从而将分子连接到外围电路中以进行电学测量.然而,这些外围电路在研究过程中引入了一些新的问题,比如电路中元器件带来的寄生电容会拖慢整个电路系统的响应速度,低性能的数据采集设备只能提供有限的数据采样率等.受此影响,传统的单分子电子学测量技术时间分辨率通常被限制在毫秒级别,时间尺度小于这个分辨率的一些过程被检测到的可能性将显著降低.然而,分子结尺度,即分子-电极接触界面上的许多过程是快速且瞬时的,金属电极原子的重排和分子构象的变化,以及一些电荷转移的过程往往都发生在纳秒甚至更低的时间尺度上^[22,23].这些现象的准确观测需要依赖于响应速度更快的电路和数据采样率更高的终端设备,任何一个短板都将导致测量系统时间分辨率的下降.

另一方面,传统的单分子电子学测量都是基于直流信号驱动的.研究者对分子的高频电学特性知之甚少^[24],由此制备的单分子电子器件也将会被限制在较低的工作频率,且只能处理低频信号.这与现在电子器件高频、高速化的发展趋势相矛盾,更遑论将单分子电子器件投入实际使用和生产生活中.目前主流中央处理器的运行频率已达3 GHz以上,并且可以处理相当复杂的高频电信号,而这是目前单分子电子学研究技术难以企及的.因此在这样的背景下,单分子器件的高时间分辨电学表征技术应运而生并受到越来越广泛的关注.

本文将主要介绍单分子器件高时间分辨电学表征技术的实现途径、具体应用以及未来的发展前景.详细解释目前单分子电子学的测量技术瓶颈及时间分辨率受限的原因;具体描述在提升时间分辨率上的技术探索及所研究的一些典型体系;最后对高时间分辨电学表征技术的前景作出展望.

1 单分子电子学研究时间分辨率瓶颈

前文提到,目前单分子电子学表征存在时间分辨率低的瓶颈.这个问题与单分子电子学仪器的架构和组成部件有关,本节将对其进行详细分析.

1.1 单分子电子学研究仪器的架构

以单分子裂结技术常用的MCBJ方法为例简要介绍单分子电学测量装置的架构.如图1(a)所示,弹性不锈钢基板上固定有两个电极(电极大多为金属,但也有

关于非金属电极的研究工作报告,如本课题组^[25,26]此前基于石墨烯电极的研究工作),两电极间会施加一定的偏置电压.弹性基板由下方与步进电机和压电陶瓷相连的推杆推动产生形变,基板的形变会导致电极之间的距离发生变化.原本互相连接的两个电极便会因基板的形变被拉伸开,直至电极间的连接处被拉断,从而打开一定长度的纳米间距.当两电极之间的间距合适时,两端带有锚定基团的待测分子便有可能与这两个电极锚定,从而形成与外围电路相连的分子结.如果此时电极间的间距进一步扩大,分子结将会随之断裂.此时测得的电信号反馈回仪器驱使推杆往下移动,基板在自身弹性的作用下恢复形变,带动两个电极再次闭合,完成一次裂结(break junction)实验过程.MCBJ仪器通过不断重复上述的裂结过程来大量重复构筑分子结,并同时通过FPGA设备(field programmable gate array,现场可编程逻辑门阵列,图1(a)以本课题组使用的Compact RIO作为示例)采集整个过程中通过两个电极之间的电流数据,从而记录成文件以供后续分析.电极打开并实现分子结构筑的过程如图1(b)中黑色轨迹所示,电极拉伸过程会伴随着电导平台的出现,这些轨迹上的平台分别来源于金属单原子量子点接触($1G_0$, G_0 为量子电导单位, $1G_0=2e^2/h=77.6\times10^{-6}\text{ S}$; e 为基本电荷, $e=1.60\times10^{-19}\text{ C}$; h 为普朗克常数, $h=6.63\times10^{-34}\text{ J s}$)和分子结($10^{-2}G_0$)的形成.将电流转换为电导数据,并叠加这些轨迹,便可以得到如图1(b2), (b4), (b6)所示的统计直方图.我们可以从图中获得金属量子点接触以及分子结最可能分布的电导值^[27].

一般来说,在金属电极上施加过大的偏置电压会导致更显著的热效应,这会加剧金属原子的振动,造成所测得电输运性质的不稳定性;除此之外,过高的偏置电压将可能使金属电极的费米能级太靠分子的前线轨道而发生场发射隧穿,甚至发生分子与电极之间的电荷交换使分子发生氧化还原反应^[28].因此通常的单分子电学性质测试实验过程中的偏置电压不能设置得太高.而单分子的电导值又相对较低,通常在 $0.1G_0$ 以下.上述这两者共同导致了通过分子结的电流十分微弱,通常仅有几十皮安到几十纳安,因此也难以被采集设备检测到.为了解决这个问题,就需要将微弱的电流信号进行有效放大,所以单分子裂结实验装置需要加入如图1(a)所示的电流放大器,其作用是将微弱电流信号转换为可以被采集到的较大电压信号.而如图1(b1), (b3), (b5)的电流轨迹所示,裂结实验需要电极在互相连

图 1 单分子裂结技术实验装置的硬件结构(以MCBJ装置为例)和实验数据分析结果(以STM-BJ为例). (a) 机械可控裂结技术的架构简图; (b) 电导轨迹和电导统计直方图. (b1), (b2) 金属原子点接触和形成分子结, 电导轨迹上留下台阶; (b5) 直接溶剂隧穿, 电导轨迹无台阶; 彩色插图分别是上述3种情况的电极连接状态示意图; 将(b1)、(b3)、(b5)中的电导轨迹叠加后可以得到(b2)、(b4)、(b6)中的统计直方图, 在统计直方图上可以清晰地看出原子点接触或分子结造成的电导峰^[27]

Figure 1 The hardware structure (MCBJ) and experimental data analysis results (STM-BJ) of single-molecule break junction technology. (a) The architecture diagram of MCBJ; (b) the conductance traces and statistical histograms of conductance. (b1, b2) Metal atom point contacts and molecular junctions formed, leaving steps on the conductance track; (b5) direct solvent tunneling, no steps on the conductance trace. The three insert pictures with color are the schematic diagrams of electrode connection states in the above three cases. The histograms shown in diagram (b2), (b4) and (b6) are obtained by superimposing conductance traces in diagram (b1), (b3) and (b5) respectively, the peaks caused by metal atom point contacts and molecular junction could be seen clearly^[27]

接的状态和完全分离至分子结完全断开的状态之间连续切换. 这个过程中, 系统的电流将横跨毫安到背景噪声电流(一般可以达到纳安级别), 这就要求电流放大器具有相当大的量程. 通常单分子电子学研究的时间分辨率瓶颈主要存在于电流放大过程中.

除电流放大过程外, 实验装置的采样率也影响着单分子电子学研究的时间分辨率. 如果测量电路本身的时间分辨率足够, 但是终端采集设备数据采样率过

低, 那么就会出现数据的漏采集问题, 有限的采样数据便无法准确反映测量电路输出的电信号. 得益于技术的进步, 终端信号采集设备的性能已经能够初步满足单分子电子学研究的时间分辨率需求. 常用的FPGA数据采集终端设备经过不断的发展, 其性能已经得到了大幅度的提升. 比如有研究表明现有的FPGA设备可以做到40 MHz的板载时钟频率和4 MHz的采样频率^[29], 这个速度已经大幅超过了直流电路的响应速度. 如果

要做到更高的时间分辨率,则可与示波器这样的高速采集设备^[30]结合使用。

1.2 电流放大器带来的瓶颈

目前,单分子电子学研究中常用的电流放大器有线性放大器和对数放大器。线性放大器的输出电压在一定范围内与输入电流成正比^[31]。虽然线性放大器可以提供相对较大的有效带宽,但由于输出电压和供电的限制,单个线性放大器通常只能对2~3个数量级的电流进行有效放大,不能覆盖单分子电学测量实验所需的电流范围(通常为毫安级到皮安级,约9个数量级)。因此如果要在单分子裂结实验中使用线性放大器,就需要多个线性放大器的系统组合,并根据输入电流的大小在不同线性放大器之间进行切换^[32],然而多个放大器之间的切换会导致在切换位置的部分电流数据丢失^[33]。与线性放大器不同的是,对数放大器的输出电压和输入电流之间遵循对数函数关系。由于对数函数的特性,对数放大器在弱电流采样时具有较高的增益,而在大电流时则会降低增益以避免超过电压输出极限。因此,对数放大器的测量范围可以达到多个数量级,如果对数函数关系合适,单个对数放大器便可以满足单分子电学性质测试从毫安级到皮安级的量程需求^[34]。图2(a)展示了Dürig等人^[33]设计的对数放大器示意图。

然而,电流放大器本身也存在诸如漏电流、输入偏置电流和输入噪声等问题^[35]。这些问题都可能影响放大器在低电流下的性能表现,最终放大器的量程、电流分辨率、响应速度是相互制约的,可以由式(1)表示^[34]。

$$\text{dynamic}_{\text{range}} = \frac{\left(\frac{u_{\text{out,sat}}}{R}\right)}{\sqrt{\frac{4kTB}{R}}} = \frac{u_{\text{out,sat}}}{\sqrt{4kTB}} = \frac{u_{\text{out,sat}}\sigma_{i,R}}{4kTB}, \quad (1)$$

图2 对数放大器的结构和响应速度特性^[33]。(a) 对数放大器的电路图; (b) 对数放大器的响应速度和输入电流大小的关系
Figure 2 The structure and response speed of logarithmic amplifier^[33]. (a) Circuit diagram of the logarithmic amplifier; (b) the frequency response of the amplifier at different input currents

其中, $u_{\text{out,sat}}$ 是放大器的最大输出电压, k 是玻尔兹曼常数, T 表示温度, R 为电路中的反馈电阻, $\sigma_{i,R}$ 表示反馈电阻的噪声, B 表示测量电路能提供的带宽, $\text{dynamic}_{\text{range}}$ 指放大器的动态范围, 其值等于最高可测量的电流除以电流分辨率, 在放大器最大输出电压的限制下, 其最高可测量电流的理论值即为最大输出电压除以反馈电阻, 即 $u_{\text{out,sat}}/R$ 。电流分辨率则受众多因素共同影响, 包括其核心元器件运算放大器的输入偏置电流、失调电流以及反馈电阻的电流噪声等, 一般用于低电流放大的运算放大器其输入偏置电流和失调电流都能控制在一个较低的范围。例如, 本课题组使用的OPA129U运算放大器均能将输入偏置电流和失调电流控制在30 fA左右, 对电流分辨率的影响很小, 因此影响电流分辨率的主要因素便是反馈电阻的电流噪声($\sigma_{i,R} = \sqrt{4kTB/R}$)。通过式(1)可知, 对数放大器的量程与所需的电流分辨率成正比, 与测量电路的带宽成反比。而带宽越大, 系统的时间常数就更低, 系统就能跟随变化速度越大的信号, 即系统响应速度越快。因此, 单分子裂结实验对放大器量程和电流分辨率的高要求会大大降低测量电路的带宽, 削减其响应速度。如图2(b)所示, 放大器的响应速度随着输入电流的减小显著下降。需要注意的是, Dürig等人^[33]采用有源补偿方案提高了放大器在小电流下的带宽, 对没有采用这种方案的常规对数放大器, 小电流下的响应速度可能只有几百赫兹甚至更低^[36]。

2 提高时间分辨率的方法

2.1 提升电流放大器的性能

克服放大器电路中存在的上述瓶颈, 最直接的解决办法就是提高放大器的性能。放大器系统改进的关键在于如何减少系统内有限杂散电容的影响^[37]。如上

文所述, Dürig等人^[33]采用了基于电容反馈的有源补偿方案, 消除了大部分二极管的寄生电容效应, 他们的对数放大器响应速度在1 mA电流下能达到100 kHz, 1 nA下能达到2 kHz.

为了进一步提升放大器的响应速度, Mészáros等人^[34]在放大器的二极管上增加了一个内部偏置电压. 它会在内部形成静态电流, 而静态电流会限制二极管的微分电阻, 从而降低放大器的时间常数. 通过调整内部偏置电压的大小, 就可以动态调整放大器的电流分辨率和响应速度, 这种放大器系统在35 nA的低电流下可以提供大于4 kHz的响应速度. 本课题组的放大器系统也使用了类似的原理, 通过内部的偏置电压限制二极管的微分电阻来提升响应速度, 对放大器里的电磁敏感器件进行屏蔽的同时, 加入了温度控制模块以限制核心模块的温漂, 进一步提升了放大器在低电流下的性能. 这一套放大器系统的测量下限可以达到几皮安, 能够为单分子电子学研究提供有效可靠的数据^[38,39]. 以图3(a)所示的寡聚苯乙炔(OAE2)分子实验为例, 该放大器系统实现了图3(b)所示的二维电导-拉伸距离统计直方图中约10个量级范围的单分子电学性质测量^[40].

2.2 交流信号的引入

如需进一步提高单分子电学研究的时间分辨率,

单纯地依赖直流放大电路是相当困难的, 科学家也因此将注意力放在了交流信号领域. 由于交流信号本身具有相对比较明确的频率信息, 且时间分辨率比直流信号高得多, 因此交流信号有潜力对微观世界进行科学探索, 如分子自旋、分子极化和分子振荡等现象. Durkan和Welland^[41]将STM与高频交流信号检测技术相结合, 并通过这套装置测量了苯自由基络合物 α,γ -双二苯基- β -苯基烯丙基(BDPA)分子在室温下的自旋噪声, 证明了其有探测表面电子自旋的能力. 除了探测自旋以外, 引入高频的交流信号还能测量分子的极化率^[42], 其原理是分子被极化之后的电子云会因高频偏置电压调制而变形, 进而影响隧道电流. Müllegger等人^[43]则利用交流信号在低温下测量了分子链的振荡, 提供了一种研究和控制纳米机械振荡器共振特性的新策略. 2008年, Prociuk和Dunietz^[44]提出, 在单分子电子学研究中, 直流信号是由金属电极费米能级附近的开放电子通道引起的, 而交流响应则与分子器件的电子态叠加引起的干扰有关, 如果能够将交流信号与传统单分子裂结电学测量技术相结合, 那么就能够利用交流信号高频域高时间分辨率的特性, 将单分子电子学的时间分辨率整体向前推进一大步.

与直流电路相比, 交流电路的组成更加复杂, 其主要部件包括射频放大器^[45]和锁相放大器^[46-49]等, 前者用于对交流信号进行有效的放大采集, 后者主要用于

图3 本课题组进行的分子测试. (a) 实验使用的OAE2分子的结构式; (b) 电流对数放大器的采出数据, 图示为经数据处理后的拉伸和闭合过程的二维电导-拉伸距离统计直方图, 纵坐标显示了约10个量级范围的电导^[40]

Figure 3 The molecular test carried out by our research group. (a) The structural of the OAE2 molecule used in the experiment; (b) the output data of logarithmic amplifier, the diagram shows the two-dimensional conductance-distance statistical histogram of opening and closing processes after data processing, and the vertical coordinate shows the conductance of about 10 orders of magnitude^[40]

提取特定频率的交流信号信息^[50]。以射频放大器为例进行介绍,其原理是将原始信号与两个频率相同但具有一定相位差(一般为90°)的参考信号相乘。假设参考信号的频率为 f ,将得到频域空间中0频率和 $2f$ 频率的峰值。相乘之后的两个信号将会送入低通滤波器进行滤波处理,低通滤波可以提取接近0频率的信号,两个信号经过滤波后的输出结果分别被称为 X 分量和 Y 分量。然后锁相放大器就可以根据 X 和 Y 分量分别通过算式 $\sqrt{X^2 + Y^2}$ 和 $\arctan Y/X$ 计算出原始信号中频率为 f 的信号幅值和相位信息。射频放大器和锁相放大器等设备可以根据不同的研究目的进行选择或组合,它们的引入给单分子电子学带来了许多新的应用场景和研究分支。

3 相关研究工作和应用场景

3.1 单分子尺度高速过程的研究

上文提到,提高单分子尺度研究时间分辨率的最直接方式是提高电流放大器的响应速度。如图4(a)所示,Johnson等人^[36]设计了一个基于惠斯通电桥的放大器,通过测量电桥的电势差,就可以通过简单的计算得到分子结的电导值。由于惠斯通电桥的所有元件都是线性电阻元件,其响应速度比传统的电流放大器要快,在1 nA下可以达到20 kHz,他们使用这种放大器在金原子点接触断裂的时刻(约1 G_0 电导处)得到了比传统放大器更多的数据点。

如2.2节所述,单分子电子学的研究可以从交流信号中获得更丰富的电学信息。Tao课题组^[51]展示了一种通过交流信号来判断纳米电极对间隙内电流信号是来自途经分子隧穿还是通过溶剂直接隧穿的方法。由于纳米间隔是通过压电陶瓷的形变控制的,压电陶瓷的形变程度随施加于其上的电压线性变化。他们在压电

陶瓷上施加了一个高频小振幅的正弦电压,驱动纳米间距产生正弦振荡,然后测量通过电极两端的直流和交流分量。图5显示了通过溶剂和分子两种情况下交流信号的显著差异,当有分子连接时,交流分量的响应会出现大幅度下降,而没有分子连接的情况则不会出现明显变化。通常情况下,判断电导曲线的台阶是否完全来自分子结是比较困难的,也会引入许多主观因素,但是借助交流信号,这种判断就会相对容易。

除了更丰富的电学信息外,交流信号的高时间分辨率更有助于捕捉到一些传统实验中难以测量的快速过程。例如,Chang等人^[52]成功地利用交流信号的突变定位到了金原子点接触在裂结实验中由于其自身弹性出现的快速回弹(snap-back)现象^[53]。这个现象通常发生在微秒尺度,传统单分子电子学仪器毫秒级别的时间分辨率通常难以准确定位到这个过程,他们认为图6中蓝色的交流信号的突变是金原子快速回弹导致的。

为了研究金原子点接触过程中的瞬态过程,Tao课题组^[50]在传统的STM-BJ技术中加入了一个如图7(a)所示的LC谐振电路(LC circuit,是一个电感和一个电容连接在一起的电路)。该装置可以从金属单原子点接触的电流信息中分离出交流分量和直流分量。LC电路中的电感将直流分量分离后送入直流放大器,而电容将交流分量分离后送入由3个射频放大器组成的射频放大系统,该射频放大系统能够为交流分量提供足够的增益。与传统的STM-BJ仪器一致,直流分量用于测量电导,而交流信号则用于检测金属原子点接触断裂时纳秒级别的瞬时状态。实验结果如图7(b)~(d)所示,黑色曲线表示直流信号的电导变化伴随着蓝色交流信号中1个或多个瞬时的小波。这些小波的总持续时间一般在10 ns以内,每个小波内部又普遍存在间隔非常短的双重尖峰。他们推断这些尖峰源自金原子的滑移、重新排列和组合,这些事件导致了金原子连接不同的状态。

图4 基于惠斯通电桥的放大器结构图^[36]

Figure 4 The amplifier system based on the Wheatstone bridge designed^[36]

图5 裂结实验得到的直流信号和交流响应^[51]. 红色曲线表示直流, 蓝色表示交流. 实验体系分别为纯均三甲苯溶剂(a), 没有加入分子; (b)~(d) 溶有0.2 mmol/L 1,8-辛二硫的均三甲苯溶液, 实验过程中形成了分子结连接

Figure 5 The DC signal and AC response obtained from the break junction experiment^[51]. The red curve represents the DC signal and the blue curve represents the AC response. The experimental systems are as follows: (a) Pure mesitylene, no molecular junction formed; (b)~(d) mesitylene containing 0.2 mmol/L 1,8-octanedithiol, the molecular junction formed

图6 借助交流信号辅助观测到的回弹现象^[52]. 红色曲线表示电导和STM针尖拉伸距离的关系, 蓝色曲线表示交流信号的变化

Figure 6 The observed “snap-back” phenomenon assisted by AC signal^[52]. The red curve shows the relationship between the conductance and the stretching distance of STM tip, and the blue curve indicates the fluctuation of AC signal

而如果只有直流电导信号, 这个过程的速度远远小于直流电路的时间分辨率, 因此只能在直流电导中看到如图7(c)所示的黑色平滑轨迹, 无法捕捉到这样的瞬态过程. 这个工作对于单分子电子学有非常重要的意义, 它成功地将单分子电子学研究的时间分辨率从原来的

毫微秒量级提高到纳秒乃至亚纳秒水平.

3.2 单分子尺度动力学性质的研究

2016年, Guo课题组^[54]展示了一种如图8(a)所示的基于石墨烯-BPP34C10(bis-p-phenylene[34]crown-10, 双(1,4-亚苯基)-34-冠10-醚)单分子结的电子器件. 他们将冠醚合成在寡聚苯乙炔类分子导线, 并通过分子两端的酰胺键固定到石墨烯触点上制造了这种单分子器件. 之后他们向该器件加入甲基紫精(methyl viologen, MV), 并对这个单分子器件进行了实时的电学测量. 该测量电路包含一个截止频率为50 MHz的锁相放大器和一块采样率设置为28.8 kHz的采集卡.

实验结果如图8(b)~(d)所示, 可以清晰地看出两个不同大小的电流值, 而后续研究表明该状态与温度和溶剂环境密切相关. 经过热力学和动力学分析, 他们认为这种现象和MV与电极间分子的结合有关, 即电极间的BPP34C10分子会与加入的MV分子结合形成MVcBPP34C10络合物, 导致通过这个单分子器件的电流增大, 而温度和溶剂的改变会极大程度地影响这种结合反应, 最终会导致图8(d)中高低电流的大小和观测到数目的差异. 这个研究为单分子动力学研究开辟了一条新途径, 并且成功地达到了可检测化学反应发生

图7 用于检测原子点接触中瞬态过程的实验装置电路简图和实验结果。(a) 实验装置简图; (b~d) 实验结果, 黑色曲线表示直流电导, 蓝色曲线表示与直流同步的交流信号响应, 直流电导的变化伴随着交流信号时长10 ns以内的波动, 每个小波内部存在间隔非常短的双重尖峰^[50]

Figure 7 Circuit diagram and experimental results of the experimental setup used to detect the transient process in atomic point contact. (a) Diagram of the experimental setup; (b~d) the experimental results, the black curve represents the DC conductance, and the blue curve represents the response of the AC signal synchronized with the DC signal. The change of DC conductance is accompanied by the fluctuation of AC signal for the duration within 10 ns, and there are double peaks with very short interval in each wavelet^[50]

图8 基于石墨烯-BPP34C10单分子电子器件的动力学研究^[54]。(a) 单分子器件简图; (b) 该单分子器件经实时电学测量后得到的时间-电流数据; (c) 截取160~180 s部分的时间-电流数据; (d) 时间-电流数据的统计直方图

Figure 8 The kinetic study of single-molecule electronic devices based on graphene-BPP34C10^[54]. (a) Schematic diagram of the single-molecule device; (b) the $I-t$ data of the single molecule device obtained by real-time electrical measurement; (c) partial $I-t$ data (160 to 180 s); (d) the histogram of $I-t$ data

的微秒级时间分辨率。

除了化学反应外, Guo课题组^[55]还利用这个仪器测试了带有氢键的单分子器件, 该单分子器件同样基于石墨烯电极制造。因为氢键会使得分子结构发生一定

的变化, 从而影响整体的传输性能, 因此对这个带有氢键的单分子器件进行上文所示的实时电学测量, 就能确定单分子尺度上氢键的动力学特性。同年, 他们的另一个研究工作针对基于羰基官能团的单分子器件也进

行了类似的测试. 他们在该器件上加入了 NH_2OH 溶液, 分子上的羰基会与 NH_2OH 发生亲核加成反应. 羰基首先与 NH_2OH 反应生成中间体, 然后脱去一个水分子形成最终产物. 反应期间分子构型的变化会影响器件的电导, 通过实时电学测量就能监测到电导状态的快速变换, 从而得知各阶段反应进行的难易程度和中间体寿命等信息, 因此成功实现了单分子尺度下亲核加成反应的动力学特征研究^[56]. 值得一提的是, 在上述两个研究工作中, 他们将采样率提高到了57.6 kHz, 从而进一步提升了单分子尺度动力学研究的时间分辨率.

3.3 单分子尺度的高频信号研究

对于单分子电子学这门学科来说, 构筑可靠的高性能电子器件是其重要的研究目标. 而如果要满足信息技术对电子器件的高频、高速要求, 对分子器件乃至其外围电路的高频电学性能研究是不可缺少的. 比如2015年, Aoyama等人^[57]就检测了金和铂的单原子点接触在9 kHz~1 GHz不同频段的信号传输谱. 他们以100 mV的偏置电压进行裂结过程, 当电导下降到 $1G_0$ 之前停止电极的运动, 让金原子连接自发断裂, 这个过程可以稳定几秒钟的时间. 在这段时间内, 他们通过开关将测量电路切换至高频电路, 使用频谱分析仪分析9 kHz~1 GHz的电学参数. 结果表明, 金和铂单原子接触的电学特性与施加交流信号的频率无关. 这意味着在射频机制中, 它们的性质接近纯电阻, 可以顺利地集成到需要高频运作的分子器件中. 此外, 类似的研究也证明了铜的单原子点接触在射频机制中表现为纯电阻^[58], 即单原子点接触作为将分子器件连接到外围电路的重要方式, 其本身不会在高频操作时带来过大的阻抗.

单分子尺度高频信号研究的另一个相关领域是高频噪声测量. 噪声测量可以提供许多常规方法无法检测到的信息. 例如, Taniguchi等人^[59]就提出了一种利用机器学习分类技术从电噪声背景中识别单个分子的方法, 在单分子分辨率下实现了对2型、3型和4型核苷酸的高精度识别. 在传统的单分子分析方法中, 如果不同分子的电导比较接近, 在电导统计直方图上便会发生重叠, 单分子识别的精度是比较低的. 有鉴于此, 他们提出了一种基于机器学习的单分子识别方法. 他们将从MCBJ中得到的电信号平均切分为10个脉冲信号, 将这10个脉冲信号中的9个作为训练集, 另一个作为验证集, 基于此进行机器学习训练. 首先, 他们从已知种类

核苷酸的实验数据中提取这样的脉冲信号进行机器学习的训练. 其次, 由于噪声的影响是不可避免的, 因此他们也同时将仅有噪声信息的数据加入了训练. 通过对不同种类核苷酸噪声脉冲特征进行学习, 该方法能够精确地从电噪声背景中辨别单个分子.

在单分子电子学领域中, 经常被研究的噪声有以下几种: 闪烁噪声(flicker noise)、随机电报噪声(random telegraph noise)、热噪声(thermal noise)和散粒噪声(shot noise). 闪烁噪声源于电子器件的局部缺陷, 如不均匀的阴极表面导致发射电子的随机波动等. 这种噪声通常发生在低频段, 它又被称为 $1/f$ 噪声, 能量与其频率成反比关系, 在kHz以上会出现非常显著的衰减^[60]. 随机电报噪声, 又称脉冲噪声、 $1/f^2$ 噪声, 是一种发生在半导体中的电子噪声, 其能量会随着频率的增加而出现衰减, 一般上限也在kHz级别^[61]. 这两种噪声的频率相对较低, 也处在目前对数放大器kHz级别的有效响应频率之内. 目前已经有许多单分子电子学的研究工作利用到了闪烁噪声和随机电报噪声, 如可以采用闪烁噪声作为判据, 判断分子结的电输运是通过成键耦合(through-bond coupling)还是通过空间耦合(through-space coupling)^[62]. 本课题组^[63]通过将电导测量与闪烁噪声分析相结合, 研究了碳硼烷3种不同连接构型的电导, 发现3种连接构型均表现出不同程度的低电导, 并且间位连接构型的分子电导最小. 通过理论计算发现, 3种构型的电输运由 π 通道和3c-2e(三中心-两电子键)通道共同作用, 其中3c-2e通道的相消量子干涉效应导致了3种构型的导电抑制特性. 通过闪烁噪声分析发现间位连接构型表现出很强的through-space电输运特征, 证实了该构型明显小于其他构型的低电导来源于 π 轨道相消量子干涉和3c-2e通道相消量子干涉的共同作用. 我们还与美国西北大学^[64]合作, 研究了噻吩衍生物单体和二聚体分子结的电输运性质, 通过闪烁噪声分析发现该系列分子中通过金- π 键与电极相互作用的单体为through-bond输运, 但是通过 π - π 堆叠相互作用的二聚体表现出through-space的输运性质. 进一步地, 还在室温下成功识别了如图9(a)所示的柔性环己烷分子的构象异构体, 单纯从如图9(b)所示的电导统计直方图中是不能将二者进行区分的, 而闪烁噪声相当于提供了更高维度的电学信息, 两类环己烷分子传导的闪烁噪声表现出如图9(c), (d)所示不同的双模分布. 这与环己烷的不同构象异构体相关, 以此作为判据就能对环己烷的构象异构体进行鉴定. 而这样的构象异构

图9 本课题组对闪烁噪声进行的研究工作。(a) 两类环己烷分子的示意图; (b) 两类环己烷分子的电导统计直方图; (c), (d) cySMe和cySAc的平均电导-闪烁噪声功率的二维统计直方图

Figure 9 Our group's research on flicker noise. (a) The diagram of cySMe and cySAc; (b) conductance histogram of cySMe and cySAc; (c), (d) the 2D histogram of flicker noise power versus average conductance of cySMe and cySAc

体由于能量差异很小,在室温下极易翻转,在系综状态下难以通过核磁进行检测,因此这也是首次能够利用单分子电学检测技术分辨这两个构象异构体^[65]。而通过随机电报噪声的测量可以对DNA和氨基酸等生物分子进行测序^[66,67]。热噪声则是由电子的布朗运动引起的,它随温度的变化很明显^[68],不具有普遍性,因此在这里不做过多展开。

而散粒噪声则来源于电荷的离散性,广泛存在于各种电子系统中^[69]。它可以揭示电荷的输运特性,如确定Fano因子或计算电子量子传输的通道数,这些将有助于研究纳米器件中的量子特性^[70]。考虑到闪烁噪声和随机电报噪声在低频段的影响以及散粒噪声极宽的频率范围,在其他噪声显著减小的高频段进行散粒噪声测量是一种较好的选择^[71]。因此散粒噪声的测量需要与直流电路有所区别的高频电路^[70,72]。例如,图10(a)是Wheeler等人^[70]开发的一种可以在常温下进行散粒噪声测量的装置原理图。采用一个T型偏置器来分离射频信号,随后送入有70 dB增益的射频放大器中,之后再经过标称带宽为250~520 MHz的带通滤波器进行滤

波处理。最后,经过放大和滤波的射频信号被发送到功率计检测功率信息,该射频功率计的输出由锁相放大器检测。同样地,由于闪烁噪声随施加偏置电压的增大而显著增大,因此在高偏压下测量散粒噪声必须考虑高频测量方法。图10(b)便是Chen等人^[73]根据这一要求开发的可在高偏置电压下进行散粒噪声测量的装置原理图,其原理与Wheeler等人^[70]的实验装置类似,他们的散粒噪声测量结果分别如图10(c), (d)所示。

从图10(c), (d)所示实验结果表明,在电导值为整数倍 G_0 时,平均噪声功率会出现显著降低。这种现象在其他研究工作中也有提及^[74,75]。这与电导值为整数倍 G_0 时的电子量子传输通道开放的情况有关。在消除闪烁噪声和热噪声的影响后,由肖特基公式可以推导出散粒噪声的表达式。假设此时有 n 个量子传输通道,每个通道的传输概率为 τ_n , V 代表偏置电压, k 是玻尔兹曼常数, T 表示温度,则散粒噪声功率可表示为^[71,73,75~77]

$$S_1 = 2eVG_0 \coth\left(\frac{eV}{2kT}\right) \sum_{n=1}^N \tau_n (1 - \tau_n). \quad (2)$$

图 10 用于检测散粒噪声的实验装置(a), (b)以及对应的测量结果(c), (d)^[70,73]
 Figure 10 Experimental devices used to detect shot noise (a), (b) and the corresponding measurement results (c), (d)^[70,73]

根据式(2)可知, 在少数量子传输通道的限制下, 当通道完全打开, 即 τ_n 趋于1时, 散粒噪声能量将被强烈抑制^[70]. 因此, 散粒噪声功率被抑制的现象意味着电导在整数倍 G_0 时, 电子是通过完全开放的传输通道进行传输的, 而通道开放的数量也在一定程度上能够反映原子点接触中的原子数量^[78]. 这个信息是以往实验研究中单纯的电导测量所无法获得的. 利用这个原理, Var-dimon等人^[79]解释了金和铂原子链拉伸过程中的电导波动现象. 他们认为原子链在拉伸过程中会反复形成锯齿形和线性结构, 这种变化导致费米能级附近电荷密度的空间分布发生变化, 从而引起电导的波动. 为了验证这个假设, 他们对原子链拉伸过程进行了散粒噪声的测量, 并从测量得到的散粒噪声中计算出了如图11所示的各个量子传输通道的传输概率. 量子传输的主通道 T_1 保持着相对稳定的传输概率, 而第二通道 T_2 的传输概率正好符合电导的波动的趋势, 即单原子接触时, 外围原子所在的位置导致了电导的波动, 这个结论和他们的假设相吻合.

2006年, Djukic和van Ruitenbeek^[80]通过锁相放大器和频谱分析仪的组合电路测量了铂-氩气-铂(Pt-D₂-Pt)分子结隧穿电流的散粒噪声, 他们观察到了和上文所述的金原子点接触中类似的散粒噪声功率抑制现象.

对实验结果进行计算分析后, 他们发现D₂分子结上的量子传输也是经过单一的完全开放的量子传输通道, 几乎不经过额外的传输通道. 这一结论证实了在Pt-D₂-Pt分子结中, D₂分子是平行于两个Pt电极的, 而不是垂直于Pt-Pt原子点接触的. 之前关于D₂分子是平行还是垂直于Pt-Pt原子点接触的连接构型一直有所争议, 但是Djukic和van Ruitenbeek^[80]的研究工作就从传输通道的角度, 证明了平行连接构型的合理性, 因为后者不可能仅仅依赖单一的量子传输通道. 而2016年, Karimi等人^[81]展示了一个测量Au-1,4-苯二硫醇-Au分子结隧穿电流的散粒噪声的研究工作, 他们同样也根据散粒噪声测量结果计算出通过该分子结的量子传输也是遵循单一的传输通道, 这和他们后续的模拟计算结果也相吻合. 这个结果表明Au-1,4-苯二硫醇-Au分子结上的量子传输主要受金硫键的影响, 而几乎不会受到金电极到苯环上 π 键直接隧穿的影响. 这两个工作证明了散粒噪声的测量同样可以用于研究单分子结的电荷输运特性.

散粒噪声的应用场景也远不止如此. 据报道, 散粒噪声可以作为单原子自旋极化输运的检测手段^[82], 也有研究证明散粒噪声随偏压的非线性变化可以作为检测分子结或原子链中振动模式的一种方法^[83,84]. 这意

图11 散粒噪声测量与实际科学研究相结合的示例^[79]. (a) 原子链拉伸过程中的锯齿形和线性结构示意图; (b) 从散粒噪声测量结果中计算得到的各个量子传输通道的传输概率

Figure 11 Example of combining shot noise measurement with actual scientific research^[79]. (a) The zigzag and linear structure of atomic chain during the stretching process; (b) the transmission probability of each quantum transmission channel calculated from the measured shot noise

意味着散粒噪声测量的研究体系可以得到进一步的扩展。

量手段。

4 展望与总结

4.1 潜在的应用场景

作为一种新兴的研究手段, 高时间分辨电学表征技术可以验证此前只能存在于模拟计算中的理论。例如, George等人^[85]在2013年通过模拟计算的方式研究了原子长度尺度和皮秒时间尺度上的结构起伏对微米尺度和微秒尺度上电荷转移的影响。然而, 由于传统电学表征仪器时间分辨率上的限制, 这种瞬态的波动很难被测量到, 而高时间分辨电学表征技术则提供了观察这种瞬态过程的可能性。此外, 该技术也有望为高速单分子器件提供必要的检测手段。例如, Hsu等人^[86]提出了一种新型电子器件, 它的电导随中心分子的旋转而出现显著变化, 并且呈现很大的开关比, 展现了作为分子开关的潜力。他们指出这个器件可以在纳秒级的时间分辨率上运行, 这意味着它可以达到千兆赫兹以上的运行速度。但因其开关状态切换速度很快, 测试难度大, 传统的单分子电子学研究手段是难以企及的, 而高时间分辨电学表征技术则有望为其提供有效的测

4.2 未来的发展前景

除了潜在的应用场景, 单分子器件的高时间分辨电学表征技术的未来发展也是一个需要被考虑的问题。首先, 随着科技的不断进步, 我们有理由相信未来会出现高速高带宽的电流放大器, 而如前文所述, 单分子电子学研究目前在时间分辨率上的主要瓶颈便是直流放大电路。如果放大器在分子电导级别的低电流下能够达到GHz甚至THz级别的响应速度, 就有希望将单分子电子学研究的时间分辨率相应地提高到纳秒至皮秒级别。从高频噪声的测量与分析的角度来看, 高速高带宽的电流放大器系统能提供更加丰富的直流信息, 得益于此, 高频噪声与直流电导的时间同步也能更加准确。例如, Kumar等人^[87]就在2014年展示了一种带宽为1.7 GHz的线性放大器模块。类似的放大器方案将有希望与单分子电子学研究相结合, 给单分子器件的高时间分辨电学表征技术带来更大的发展空间。此外, 如何与其他高速技术手段联用也会是未来的一大发展方向, 需要不断地被挖掘和探索。比如Arielly等人^[88]提到飞秒级的表面等离子体脉冲具有快速检测分子电导的潜

力, 也有文献[89,90]报道可以将THz光谱与传统的单分子电子学仪器相结合以检测单分子尺度的电荷转移过程。我们期待有更多单分子器件的高时间分辨电学表征技术的研究和相关应用, 并且也相信它在未来能有更好的发展。

4.3 总结

本文介绍了单分子电子学的一个新的领域, 即高时间分辨电学表征技术。受电路设计、仪器结构等问题的限制, 目前单分子电子学的表征大多停留在毫秒的水平上, 而在单分子尺度乃至分子-金属电极界面上

有许多瞬态的过程是难以用目前的时间分辨率进行有效观测的。如果单分子电子学的研究能有更高的时间分辨率水平, 它将有机会在未来的实际应用中得到更多的重视, 这同时也有助于开发能在高频工作的单分子电子学器件。令人高兴的是, 即使困难重重, 科研工作者也通过各种各样的方式, 直接或间接地将单分子器件的高时间分辨表征技术向前一步步地推进。事实上, 由于对仪器和电路设计的要求很高, 高时间分辨表征技术还处于起步阶段, 然而由于其潜在的重要应用场景以及现在电路科学的不断进步, 它的未来无疑是值得期待的。

参考文献

- 1 Aviram A, Ratner M A. Molecular rectifiers. *Chem Phys Lett*, 1974, 29: 277–283
- 2 Hasegawa T, Terabe K, Tsuruoka T, et al. Atomic switch: Atom/ion movement controlled devices for beyond von-Neumann computers. *Adv Mater*, 2012, 24: 252–267
- 3 Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, et al. Quantized conductance atomic switch. *Nature*, 2005, 433: 47–50
- 4 Whalley A C, Steigerwald M L, Guo X, et al. Reversible switching in molecular electronic devices. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12590–12591
- 5 Lehmann J, Camalet S, Kohler S, et al. Laser controlled molecular switches and transistors. *Chem Phys Lett*, 2003, 368: 282–288
- 6 Ng M K, Lee D C, Yu L. Molecular diodes based on conjugated diblock Co-oligomers. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11862–11863
- 7 Kim W H, Mäkinen A J, Nikolov N, et al. Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 3844–3846
- 8 Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. *Science*, 1999, 286: 1550–1552
- 9 Trasobares J, Vuillaume D, Thérion D, et al. A 17 GHz molecular rectifier. *Nat Commun*, 2016, 7: 12850
- 10 Zhao J, Zeng C, Cheng X, et al. Single C₅₉N molecule as a molecular rectifier. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 045502
- 11 Vezzoli A, Brooke R J, Ferri N, et al. Single-molecule transport at a rectifying GaAs contact. *Nano Lett*, 2017, 17: 1109–1115
- 12 Green J E, Wook Choi J, Boukai A, et al. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 1011 bits per square centimetre. *Nature*, 2007, 445: 414–417
- 13 Xiang D, Jeong H, Lee T, et al. Molecular electronics: Mechanically controllable break junctions for molecular electronics. *Adv Mater*, 2013, 25: 4818
- 14 Arroyo C R, Tarkuc S, Frisenda R, et al. Signatures of quantum interference effects on charge transport through a single benzene ring. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3152–3155
- 15 Zhou X S, Wei Y M, Liu L, et al. Extending the capability of STM break junction for conductance measurement of atomic-size nanowires: An electrochemical strategy. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13228–13230
- 16 Arroyo C R, Frederiksen T, Rubio-Bollinger G, et al. Characterization of single-molecule pentanedithiol junctions by inelastic electron tunneling spectroscopy and first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2010, 81: 075405
- 17 Zang Y, Zou Q, Fu T, et al. Directing isomerization reactions of cumulenes with electric fields. *Nat Commun*, 2019, 10: 4482
- 18 Kelley T W, Granstrom E, Frisbie C D. Conducting probe atomic force microscopy: A characterization tool for molecular electronics. *Adv Mater*, 1999, 11: 261–264
- 19 Wold D J, Frisbie C D. Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5549–5556
- 20 Chiechi R C, Weiss E A, Dickey M D, et al. Eutectic gallium-indium (EGaIn): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 142–144
- 21 Nijhuis C A, Reus W F, Whitesides G M. Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18386–18401
- 22 Gil M, Malinowski T, Jazykov M, et al. Estimating single molecule conductance from spontaneous evolution of a molecular contact. *J Appl Phys*,

- 2018, 123: 104303
- 23 Moore A M, Mantooth B A, Donhauser Z J, et al. Real-time measurements of conductance switching and motion of single oligo(phenylene ethynylene) molecules. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10352–10353
- 24 Yamauchi K, Kurokawa S, Sakai A. Admittance of Au/1,4-benzenedithiol/Au single-molecule junctions. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 253510
- 25 Tan Z, Zhang D, Tian H R, et al. Atomically defined angstrom-scale all-carbon junctions. *Nat Commun*, 2019, 10: 1748
- 26 Zhao S, Wu Q, Pi J, et al. Cross-plane transport in a single-molecule two-dimensional van der Waals heterojunction. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba6714
- 27 Xu B, Tao N J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 2003, 301: 1221–1223
- 28 Kim B S, Choi S H, Zhu X Y, et al. Molecular tunnel junctions based on π -conjugated oligoacene thiols and dithiols between Ag, Au, and Pt contacts: Effect of surface linking group and metal work function. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19864–19877
- 29 Maeda E, Nguyen-Van T, Abe R, et al. High-speed sampled-data control of digital grid routers using labview FPGA program. In: Proceedings of the 2018 IEEE 7th Global Conference on Consumer Electronics (GCCE). New York: IEEE, 2018
- 30 Soni S, Tandon A, Mankadiya K. High speed real time data acquisition system using PXIe technology. In: Proceedings of the 2013 Nirma University International Conference on Engineering (NUICONE). New York: IEEE, 2013
- 31 Petruskas A A, Van Atta L C. A high gain linear amplifier employing degeneration. *Rev Sci Instrum*, 1940, 11: 103–104
- 32 Koçum C. Digitally gain controlled linear high voltage amplifier for laboratory applications. *Rev Sci Instrum*, 2011, 82: 084702
- 33 Dürig U, Novotny L, Michel B, et al. Logarithmic current-to-voltage converter for local probe microscopy. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68: 3814–3816
- 34 Mészáros G, Li C, Pobelov I, et al. Current measurements in a wide dynamic range—Applications in electrochemical nanotechnology. *Nanotechnology*, 2007, 18: 424004
- 35 Fonderie J, Huijsing J H. An operational amplifier with 1 V rail-to-rail multi-path-driven output stage. In: Proceedings of the 1991 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers. New York: IEEE, 1991
- 36 Johnson T K, Ivie J A, Jaruvang J, et al. Fast sensitive amplifier for two-probe conductance measurements in single molecule break junctions. *Rev Sci Instrum*, 2017, 88: 033904
- 37 Wang Y, Shan X, Tao N. Emerging tools for studying single entity electrochemistry. *Faraday Discuss*, 2016, 193: 9–39
- 38 Bai J, Daaoub A, Sangtarash S, et al. Anti-resonance features of destructive quantum interference in single-molecule thiophene junctions achieved by electrochemical gating. *Nat Mater*, 2019, 18: 364–369
- 39 Huang X, Tang C, Li J, et al. Electric field-induced selective catalysis of single-molecule reaction. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw3072
- 40 Liu J, Zhao X, Zheng J, et al. Transition from tunneling leakage current to molecular tunneling in single-molecule junctions. *Chem*, 2019, 5: 390–401
- 41 Durkan C, Welland M E. Electronic spin detection in molecules using scanning-tunneling-microscopy-assisted electron-spin resonance. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 458–460
- 42 Moore A M, Yeganeh S, Yao Y, et al. Polarizabilities of adsorbed and assembled molecules: Measuring the conductance through buried contacts. *ACS Nano*, 2010, 4: 7630–7636
- 43 Müllegger S, Rashidi M, Mayr K, et al. Radio-wave oscillations of molecular-chain resonators. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 117201
- 44 Prociuk A, Dunietz B D. Modeling time-dependent current through electronic open channels using a mixed time-frequency solution to the electronic equations of motion. *Phys Rev B*, 2008, 78: 165112
- 45 Chen Y J E, Hamai M, Heo D, et al. RF power amplifier integration in CMOS technology. In: Proceedings of the 2000 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No. 00CH37017). New York: IEEE, 2000
- 46 Barone F, Calloni E, DiFiore L, et al. High-performance modular digital lock-in amplifier. *Rev Sci Instrum*, 1995, 66: 3697–3702
- 47 Kotler S, Akerman N, Glickman Y, et al. Single-ion quantum lock-in amplifier. *Nature*, 2011, 473: 61–65
- 48 Lu J, Pan D A, Yang B, et al. Wideband magnetoelectric measurement system with the application of a virtual multi-channel lock-in amplifier. *Meas Sci Technol*, 2008, 19: 045702
- 49 He G, Li J, Ci H, et al. Direct measurement of single-molecule DNA hybridization dynamics with single-base resolution. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9036–9040
- 50 Guo S, Hihath J, Tao N. Breakdown of atomic-sized metallic contacts measured on nanosecond scale. *Nano Lett*, 2011, 11: 927–933
- 51 Xia J L, Diez-Perez I, Tao N J. Electron transport in single molecules measured by a distance-modulation assisted break junction method. *Nano Lett*, 2008, 8: 1960–1964
- 52 Chang S, He J, Zhang P, et al. Gap distance and interactions in a molecular tunnel junction. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14267–14269
- 53 Hong W, Manrique D Z, Moreno-García P, et al. Single molecular conductance of tolans: Experimental and theoretical study on the junction evolution dependent on the anchoring group. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2292–2304
- 54 Wen H, Li W, Chen J, et al. Complex formation dynamics in a single-molecule electronic device. *Sci Adv*, 2016, 2: e1601113
- 55 Zhou C, Li X, Gong Z, et al. Direct observation of single-molecule hydrogen-bond dynamics with single-bond resolution. *Nat Commun*, 2018, 9: 807
- 56 Guan J, Jia C, Li Y, et al. Direct single-molecule dynamic detection of chemical reactions. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar2177

- 57 Aoyama S, Kurokawa S, Sakai A. High-frequency signal transmission through single-atom contacts of Au and Pt. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 123507
- 58 Mizukami Y, Kurokawa S, Sakai A. Transmission of voltage pulses through the Cu single-atom contact. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 095203
- 59 Taniguchi M, Ohshiro T, Komoto Y, et al. High-precision single-molecule identification based on single-molecule information within a noisy matrix. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 15867–15873
- 60 Voss R F, Clarke J. Flicker ($1/f$) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 556–573
- 61 Xiang D, Sydoruk V, Vitusevich S, et al. Noise characterization of metal-single molecule contacts. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 063702
- 62 Adak O, Rosenthal E, Meisner J, et al. Flicker noise as a probe of electronic interaction at metal-single molecule interfaces. *Nano Lett*, 2015, 15: 4143–4149
- 63 Tang C, Chen L, Zhang L, et al. Multicenter-bond-based quantum interference in charge transport through single-molecule carborane junctions. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10601–10605
- 64 Chen H, Zheng H, Hu C, et al. Giant conductance enhancement of intramolecular circuits through interchannel gating. *Matter*, 2020, 2: 378–389
- 65 Tang C, Tang Y, Ye Y, et al. Identifying the conformational isomers of single-molecule cyclohexane at room temperature. *Chem*, 2020, 6: 2770–2781
- 66 Ohshiro T, Tsutsui M, Yokota K, et al. Detection of post-translational modifications in single peptides using electron tunnelling currents. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 835–840
- 67 Chang S, He J, Lin L, et al. Tunnel conductance of Watson-Crick nucleoside-base pairs from telegraph noise. *Nanotechnology*, 2009, 20: 185102
- 68 Nishiguchi K, Ono Y, Fujiwara A. Single-electron thermal noise. *Nanotechnology*, 2014, 25: 275201
- 69 Song Y, Lee T. Electronic noise analyses on organic electronic devices. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 7123–7141
- 70 Wheeler P J, Russom J N, Evans K, et al. Shot noise suppression at room temperature in atomic-scale Au junctions. *Nano Lett*, 2010, 10: 1287–1292
- 71 Tewari S, van Ruitenbeek J. Anomalous nonlinear shot noise at high voltage bias. *Nano Lett*, 2018, 18: 5217–5223
- 72 DiCarlo L, Zhang Y, McClure D T, et al. System for measuring auto- and cross correlation of current noise at low temperatures. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77: 073906
- 73 Chen R, Wheeler P J, Di Ventra M, et al. Enhanced noise at high bias in atomic-scale Au break junctions. *Sci Rep*, 2014, 4: 4221
- 74 Vardimon R, Klionsky M, Tal O. Experimental determination of conduction channels in atomic-scale conductors based on shot noise measurements. *Phys Rev B*, 2013, 88: 161404
- 75 Chen R, Matt M, Pauly F, et al. Shot noise variation within ensembles of gold atomic break junctions at room temperature. *J Phys-Condens Matter*, 2014, 26: 474204
- 76 Kiguchi M, Tal O, Wohlthat S, et al. Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 046801
- 77 Tal O, Krieger M, Leerink B, et al. Electron-vibration interaction in single-molecule junctions: From contact to tunneling regimes. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 196804
- 78 Takahashi R, Kaneko S, Marqués-González S, et al. Determination of the number of atoms present in nano contact based on shot noise measurements with highly stable nano-fabricated electrodes. *Nanotechnology*, 2016, 27: 295203
- 79 Vardimon R, Yelin T, Klionsky M, et al. Probing the orbital origin of conductance oscillations in atomic chains. *Nano Lett*, 2014, 14: 2988–2993
- 80 Djukic D, van Ruitenbeek J M. Shot noise measurements on a single molecule. *Nano Lett*, 2006, 6: 789–793
- 81 Karimi M A, Bahoosh S G, Herz M, et al. Shot noise of 1,4-benzenedithiol single-molecule junctions. *Nano Lett*, 2016, 16: 1803–1807
- 82 Burtzlaff A, Weismann A, Brandbyge M, et al. Shot noise as a probe of spin-polarized transport through single atoms. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 016602
- 83 Kumar M, Avriller R, Yeyati A L, et al. Detection of vibration-mode scattering in electronic shot noise. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 146602
- 84 Tewari S, Sabater C, van Ruitenbeek J. Identification of vibration modes in single-molecule junctions by strong inelastic signals in noise. *Nanoscale*, 2019, 11: 19462–19467
- 85 George C, Szleifer I, Ratner M. Multiple-time-scale motion in molecularly linked nanoparticle arrays. *ACS Nano*, 2013, 7: 108–116
- 86 Hsu L Y, Li E Y, Rabitz H. Single-molecule electric revolving door. *Nano Lett*, 2013, 13: 5020–5025
- 87 Kumar T B, Ma K, Yeo K S, et al. A 35 mW 30 dB gain control range current mode programmable gain amplifier with DC offset cancellation. In: *Proceedings of the 2014 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS2014)*. New York: IEEE, 2014
- 88 Arielly R, Ofarim A, Noy G, et al. Accurate determination of plasmonic fields in molecular junctions by current rectification at optical frequencies. *Nano Lett*, 2011, 11: 2968–2972
- 89 Cocker T L, Peller D, Yu P, et al. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*, 2016, 539: 263–267
- 90 Du S, Yoshida K, Zhang Y, et al. Terahertz dynamics of electron-vibron coupling in single molecules with tunable electrostatic potential. *Nat Photon*, 2018, 12: 608–612

Summary for “单分子器件的高时间分辨电学表征研究进展”

High temporal resolution electrical characterization technology of single-molecule devices

Chengyang Zhang, Ruihao Li, Junyang Liu^{*} & Wenjing Hong^{*}*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*^{*} Corresponding authors, E-mail: jyliu@xmu.edu.cn; whong@xmu.edu.cn

Single-molecule electronics is a cross-discipline which aims at employing the individual molecule as the functional element for further miniaturization of the silicon-based microelectronics, and also focuses on the physical and chemical phenomena at single-molecule level. With the development of the single-molecule electronics, numerous novel physical and chemical effects such as Kondo physics, superconductivity and chemical reactions catalyzed by local strong electric fields, and single-molecule electronic devices including field-effect transistors, diodes, and photo-switches have been widely explored. However, most of the abovementioned investigations are implemented at the millisecond level owing to the low temporal resolution of the measurement instrument, which makes it difficult to monitor the reaction events at faster time scales as well as meet the requirement of the high operating speed of the single-molecule devices. As a result, more attentions have been paid to develop the high temporal resolution electrical characterization techniques. In conventional single-molecule electrical measurement techniques, there is a big challenge that the extremely weak current signal through the single-molecule junction puts higher demands on the current amplification system of the instrument. However, the response speed of such amplifying circuits is relatively low, which limits the temporal resolution for single-molecule electrical measurements. In order to break through the limitation of temporal resolution, much efforts have been made in recent years. On the one hand, the low response speed caused by DC circuits can be improved through increasing the response speed of the current amplifying circuits. On the other hand, AC signal provides a promising approach to improve the temporal resolution, considering that the AC signal has already proven its application potential in the study of other micro-scale high-speed processes. This method requires the addition of AC signal measurement equipment in the circuit, including AC-DC separation circuits, RF amplifiers and lock-in amplifiers, etc., in addition, how to conduct effective data analysis is also a challenge worth considering.

In this article, we will give a comprehensive review on the high temporal resolution electrical characterization techniques in the field of single-molecule electronics. This review will describe the challenges, developments, and applications of high temporal resolution electrical characterization techniques. We will briefly explain the significance of the research on the high temporal resolution electrical characterization techniques in the first part, the second part will describe the technical bottleneck of conventional single-molecule electrical measurement techniques, the third part will focus on the applications of the high temporal resolution electrical characterization techniques, and we will draw some expectations and conclusions in the fourth part.

Although the high temporal resolution electrical characterization technology of single-molecule devices is still staying at the primary stage for its high requirements for circuit technology and measurement equipment, but this characterization technology can provide us with effective means to study higher-speed processes and more essential properties at the single-molecule scale, which includes the rearrangement of atoms, the structural transformation of molecules, and even the charge or energy transfer at the molecule-electrode interface. Those properties are also the guarantee for the manufacture of high-performance single-molecule electronic devices in the future. Therefore, we believe that the high temporal resolution electrical characterization techniques of single-molecule devices is full of development prospects and will be employed widely in the future.

high bandwidth, high temporal resolution, single-molecule electronics, single-molecule device, precise instrumentdoi: [10.1360/TB-2020-1320](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1320)