

电极维度对单分子器件伏-安特性的影响^{*}

李宗良¹⁾ 王传奎^{1)†} 罗毅²⁾ 薛其坤³⁾

¹⁾ 山东大学物理系, 济南 250014)

²⁾ Laboratory of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, SCFAB S-10691 Stockholm Sweden)

³⁾ 中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2003 年 7 月 3 日收到, 2003 年 8 月 18 日收到修改稿)

在测量分子结的伏-安特性时, 电极可以由不同维度的电子体系构成. 在弹性散射格林函数理论基础上, 发展了研究分子结电输运性质的理论方法, 并着重研究了电极维度对分子结伏-安特性的影响. 选择 1,4-苯二甲硫醇分子作为例子, 定量地计算了不同维度的电极下分子结的伏-安特性曲线. 计算结果表明, 不同维度电子体系的电极给出的分子结伏-安特性曲线形状具有较大的差别. 因此, 理论工作要解释实验结果, 必须考虑电极维度效应.

关键词: 电极维度, 伏-安特性, 分子电子学

PACC: 7340G, 7115A, 3450D, 7200

1. 引言

近年来, 随着纳米技术的发展, 以单分子^[1-4]或分子簇^[5-7]为基元的分子器件的研制工作取得了快速发展. 为了理解分子器件的电子输运性质, 需要发展不同实验条件下的理论方法. 到目前为止, 众多的理论方法大体可以分为两类, 即分子量子化学方法^[8-14]和固体能带理论方法^[15,16]. 固体能带理论方法更适合于分子簇器件, 因此, 尽管它也可以应用于单分子器件, 但其理论结果和实验结果符合得不好^[15,17]. 与此相反, 分子量子化学方法则可以很好地描述单分子器件. Ratner 等人^[8]发展了弹性散射格林函数理论用于研究分子结的电子输运特性, 取得了有意义的结果^[18-20]. Datta 等人^[9]采用了类似的方法来研究分子结的电输运特性. 最近, Hall 等人的工作^[11]表明 Ratner 和 Datta 的理论框架基本是等价的, 只不过是两者的电流值存在一个两倍的关系. 仔细地分析显示, Ratner 的电流公式中没有考虑电子自旋简并度. 然而, 上述的理论方法给出的理论结果都不能较好地描述实验测量的结果. 出现此问题的一个主要原因是这些方法没有准确地描述分子和金属间的化学键^[11,21].

最近, 我们利用杂化密度泛函理论和前线轨道

理论定量地描述了分子和金属的相互作用常数^[13,22], 并在弹性散射格林函数的框架下发展了研究分子结伏-安特性的理论模型^[13,14,23,24]. 该方法应用到 1,4-苯二硫醇 (benzene-1,4-dithiol) 分子结, 其数值结果和实验结果符合得很好^[13]. 易见, Mujica-Ratner 和 Datta 的电流公式是基于一维 Landauer 公式, 即电子源为一维电子体系. 而我们的电流公式是基于三维 Landauer 公式, 即电子源为三维电子体系. 从相应的电流公式可见, 电子源的维度影响了分子结的伏-安特性. 然而, 这种影响一直没有被关注. 显然, 要想解释测量结果, 理论工作应该充分考虑实验条件. 本文将系统地研究电子源不同的维度 (即电极的维度) 对分子结电输运特性的影响, 从而可以更好地解释实验结果.

我们首先给出了理论方法, 然后, 选择 1,4-苯二甲硫醇 (α, α' -xylyl dithiol) 作为例子讨论了电极的维度对单分子器件伏-安特性的影响.

2. 理论方法

2.1. 电 流

图 1 给出了分子结的示意图. 设分子为一维电子体系, 则电子通过分子的输运是一维过程 (设电子

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10274044) 和瑞典国际发展合作局资助的课题.

[†] E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

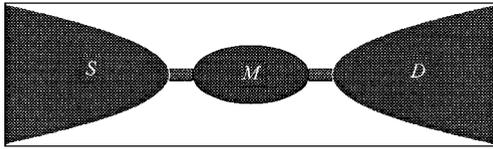


图 1 分子结示意图

运输方向为 z 方向). 在有效质量近似下, 电子源 S 和 D 的导带电子态能量可表示为 $E = E_{x,y} + E_z + E_c$, 其中 E_c 是导带底能量, 并假设该电子态能量色散关系为抛物线性. 设电子的初态为 $|i\rangle$, 末态为 $|f\rangle$, 电子从 $|i\rangle$ 到 $|f\rangle$ 经过分子轨道的透射系数为 $|T_{fi}|^2$. 如果仅考虑弹性散射过程, 从电子源 S 到 D 的电子转移率 ν 表示为^[8, 25]

$$\nu = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{E_{x,y}, E_z^i, E_z^f} f(E_{x,y} + E_z^i) [1 - f(E_{x,y} + E_z^f)] \times |T_{fi}(E_z^i, V)|^2 \delta(E_z^f - E_z^i), \quad (1)$$

其中 $f(E)$ 是费米分布函数, 式中的求和是对电子源 S 到 D 中的所有态. 当施加一偏压 V 时, 从 S 到 D 的电流密度为

$$j_{SD} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{E_{x,y}, E_z^i, E_z^f} f(E_{x,y} + E_z^i) \times [1 - f(E_{x,y} + E_z^f + eV)] \times |T_{fi}(E_z^i, V)|^2 \delta(E_z^f - E_z^i), \quad (2)$$

同理, 从 D 到 S 的电流密度可表示为

$$j_{DS} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{E_{x,y}, E_z^i, E_z^f} [1 - f(E_{x,y} + E_z^i)] \times f(E_{x,y} + E_z^f + eV) \times |T_{if}(E_z^f, V)|^2 \delta(E_z^f - E_z^i). \quad (3)$$

考虑到时间反演对称性, 即 $|T_{if}|^2 = |T_{fi}|^2$, 总电流密度可写为

$$j = j_{SD} - j_{DS} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{E_{x,y}, E_z^i, E_z^f} [f(E_{x,y} + E_z^i) - f(E_{x,y} + E_z^f + eV)] \times |T_{fi}(E_z^i, V)|^2 \delta(E_z^f - E_z^i). \quad (4)$$

为了测量通过单分子的电流, 人们采用各种纳米技术来制备电极. 一般来说, 在能量表象中, 电子源大体可分为三种情况, 即三维电子体系, 如体金属; 二维电子体系, 如金属薄膜; 一维电子体系, 如金属线. 从(4)式可见, 采用不同维度电子体系的电极测量得到的分子伏-安曲线是不一样的.

当电极具有一维电子体系, 如由原子线(或称量子线)构成时; 二维电子体系, 如由金属薄膜构成时; 三维电子体系, 如由体金属构成时, 通过分子结的电流密度可分别表示为

$$j^{1d} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} [f(E^i) - f(E^f + eV)] \times |T_{fi}(E^i, V)|^2 \delta(E^f - E^i) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV)] \times |T(E, V)|^2 n^S(E) n^D(E) dE, \quad (5)$$

$$j^{2d} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{E_z^i} \left\{ \int_0^\infty [f(E_x + E_z^i) - f(E_x + E_z^i + eV)] \times \rho_{1d}(E_x) dE_x \right\} |T_{ii}(E_z^i, V)|^2 n_{1d}^D(E_z^i) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^\infty \left\{ \int_0^\infty [f(E_x + E_z) - f(E_x + E_z + eV)] \times \rho_{1d}(E_x) dE_x \right\} \times |T(E_z, V)|^2 n_{1d}^S(E_z) n_{1d}^D(E_z) dE_z, \quad (6)$$

和

$$j^{3d} = \frac{2\pi e m^* k_B T}{\hbar^3} \times \int_0^\infty \ln \left\{ \frac{1 + \exp[(E_F - E_z)/k_B T]}{1 + \exp[(E_F - eV - E_z)/k_B T]} \right\} \times |T(E_z, V)|^2 n_{1d}^S(E_z) n_{1d}^D(E_z) dE_z. \quad (7)$$

方程(5)中 $n^S(E)$ 和 $n^D(E)$ 分别是电子源 S 和 D 的态密度. 在方程(6)中 ρ_{1d} 是电子源在 x 方向上单位长度的态密度, 且假设体系仅处于 y 方向上的第一量子化能级上. 如果体系可处在 y 方向上的几个能级上, 则是准二维电子体系情况. 如果在 x 方向上电子能量为量子化, 即 $E_x = E_n$, 此时电极被称为准一维电子体系(Q1D), 则方程(6)可简化为

$$j^{q1d} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{E_n} \left\{ [f(E_n + E_z) - f(E_n + E_z + eV)] \times |T(E_z, V)|^2 n_{1d}^S(E_z) n_{1d}^D(E_z) dE_z \right\}. \quad (8)$$

如同人们所知, 在 GaAs-AlGaAs 异质结上可形成量子点接触^[26], 通过量子点接触的电流可由(8)式来描述, 其相应的电导具有平台特征. 方程(7)中 m^* 是电子有效质量.

对于一维电子体系, 通过分子结的电流为 $I^{1d} = i^{1d}$ (或 i^{q1d}). 对于二维电子体系, 电流表示为 $I^{2d} =$

$r_{2s} l^{2d}$, 其中 r_{2s} 是电子的有效注入长度, $r_{2s} \approx [1/(N_{2d}\pi)]^{1/2}$. N_{2d} 是电子源的电子密度, $N_{2d} = (4\pi n^* E_F)/h^2$. 当电极是三维电子体系时, 通过分子结的电流与电流密度的关系是 $I^{3d} = A i^{3d}$, 其中 A 是电子有效注入面积, $A \approx \pi r_{3s}^2$. 注入半径可表示为 $r_{3s} = [3(4\pi N_{3d})]^{1/3}$, 它与电子密度 $N_{3d} = (2m^* E_F)^{3/2}/(3\hbar^3 \pi)$ 有关. 分子结的电导 g 可写为

$$g = \frac{\partial I}{\partial V}. \quad (9)$$

2.2. 迁移矩阵元

根据弹性散射格林函数理论, 迁移矩阵元表示为^[13,14]

$$T_{fi}(E, V) = Y_{li} Y_{fN} \sum_{\gamma} \frac{1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle}{z - \epsilon_{\gamma}}, \quad (10)$$

其中

$$Y_{li} = \sum_{\alpha} V_{i\alpha} d_{1\alpha}^*, \quad Y_{fN} = \sum_{\beta} V_{\beta f} d_{\beta N}, \quad (11)$$

是分子的两端和电子源的相互作用常数. 如果假设任一金属态和分子态具有相同的作用常数, 即 $Y_{li} = Y_{lS}$ 和 $Y_{fN} = Y_{DN}$, 则迁移矩阵元可写为

$$\mathcal{T}(E, V) = Y_{lS} Y_{DN} \sum_{\gamma} \frac{1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle}{z - \epsilon_{\gamma}}. \quad (12)$$

在上式中, $z = E + i\Gamma_{\gamma}$, 其中 E 入射电子能量, Γ_{γ} 是能态 $|\eta\rangle$ 的能级展宽. 该展宽是由于分子和金属的相互作用. 迁移强度可表示为

$$\begin{aligned} |\mathcal{T}(E, V)|^2 &= \sum_{\gamma} |\mathcal{T}(E, V)|_{\gamma}^2 \\ &= \sum_{\gamma} \frac{Y_{lS}^2 Y_{DN}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2}{(\epsilon_{\gamma} - E)^2 + \Gamma_{\gamma}^2} \end{aligned} \quad (13)$$

求解自能的虚部可以得到 Γ_{γ} ^[8,9,27],

$$\begin{aligned} \Gamma_{\gamma}(E) &= \Delta_S + \Delta_D \\ &= \pi Y_{lS}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 \sum_p \delta(E - E_p^S) \\ &\quad + \pi Y_{DN}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 \sum_p \delta(E - E_p^D) \\ &= \pi Y_{lS}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 n^S(E) \\ &\quad + \pi Y_{DN}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 n^D(E), \end{aligned} \quad (14)$$

其中

$$n(E) = \rho_{1d} r_{is}, \quad (15)$$

r_{is} ($i = 1, 2, 3$) 是电子的平均半径, 其表达式见前节.

对于对称的分子和等同的电极来说, 有 $Y_{lS} = Y_{DN}$ 和

$$\begin{aligned} |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 &= |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2, \text{ 从而能级展宽为} \\ \Gamma_{\gamma}(E) &= 2\pi Y_{lS}^2 |1|\eta\rangle\langle\eta|N\rangle|^2 n(E). \end{aligned} \quad (16)$$

在我们以前的公式中^[13,14], 能级展宽通过费米黄金规则来确定, 即能级展宽近似地取为分子和金属相互作用强度的倒数. 显然, 在此近似中, 我们忽略了态密度的贡献, 该近似将降低电流和电导的值^[28].

2.3. 讨论

一般情况下, 电流是外加电压的非线性函数. 但当偏压很小和温度很低时, 方程(5)可简化为^[8,22]

$$I = \frac{2\pi e^2}{h} V |\mathcal{T}(E_F)|^2 n^S(E_F) n^D(E_F). \quad (17)$$

相应的电导为

$$g = \frac{I}{V} = \frac{2\pi e^2}{h} |\mathcal{T}(E_F)|^2 n^S(E_F) n^D(E_F). \quad (18)$$

当入射电子的能量共振于分子的量子化能量时, 电导成为一个量子单元, $g = e^2/h$. 显然, Landauer-Büttiker 的电导量子单元是该值的两倍^[29]. 这和 Hall 等人的结论是一致的^[11], 即 Datta 理论的结果^[9]是 Mujica-Ratner 理论结果^[8]的两倍.

3. 计算结果和讨论

从上面的电流表达式可见, 对于不同维度的电极, 测得的分子结伏-安特性是不同的. 我们以 1,4-苯二甲硫醇分子为例, 说明维度效应.

图 2 给出了 1,4-苯二甲硫醇分子结构示意图. 当该分子和金原子相互作用时, 分子官能团上的氢脱离, 从而硫原子和金原子形成共价键, 即分子是化学吸附于金表面. 相互作用能常数和扩展分子轨道利用从头计算法给出, 具体结果见文献[13]. 这样, 我们可以计算分子结的电流.

对于一维电子体系的电极, 图 3 给出了电流和电导随外加偏压的变化曲线. 由图 3(a)可见, 电流呈现出平台特征. 当偏压很小时, 无电流通过分子. 当电压升至 0.7 V 时, 电流开始增加, 在出现一个小平台后继续增加. 当电压加到约 1.1 V 时, 电流出现一个较宽的平台. 外加电压为 4.6 V 时, 电流值约为 $3\mu\text{A}$. 从分子结的能级结构可见, 每当电流开始出现一个新的平台时, 表明新的电子输运通道开通. 该电流台阶形状可见文献[8, 11, 18, 19].

图 3(b)显示了分子结的电导谱结构. 在电压低的区域内, 出现了电导禁区. 在电导出现峰值时, 入射电子的能量共振于分子结的能级. 电导的峰值

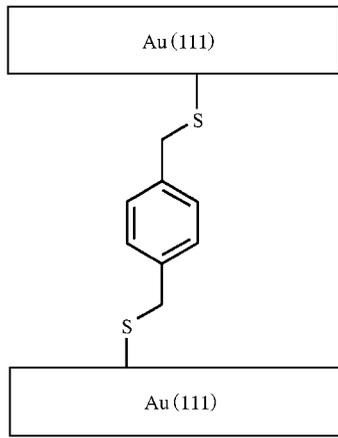


图2 单分子1,4-苯二硫醇组成的分子器件示意图

远小于电导的量子单元, $e^2/h \approx 37\mu S$, 表明相对于在 GaAlAs/GaAs 异质结上的量子点接触来说, 分子是一个弱导电体。

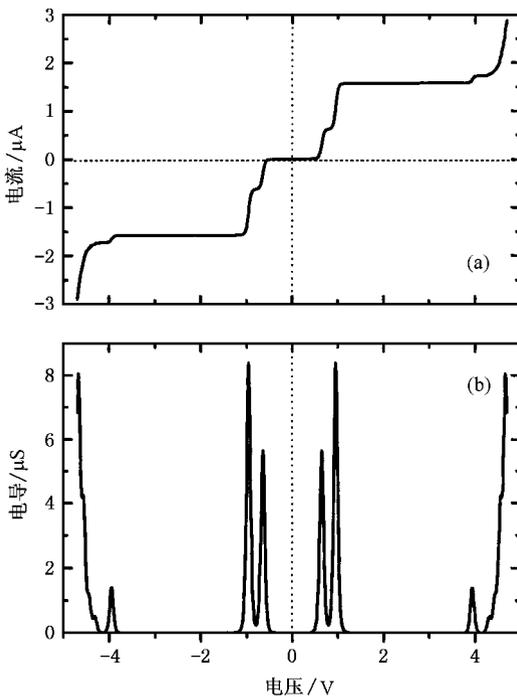


图3 室温下一维电子体系的电极测得的分子器件的电流(a)和电导(b)

图4是两维电子体系的电极测出的分子结的伏-安特性曲线。相对于图3(a)来说, 分子的电流平台特征不明显, 且电流值降低。外加电压为4.6V时, 电流值约为 $0.85\mu A$, 相当一维情况的1/3。相对于一维情况来说, 对于相同的外加电压, 电子在 z 方

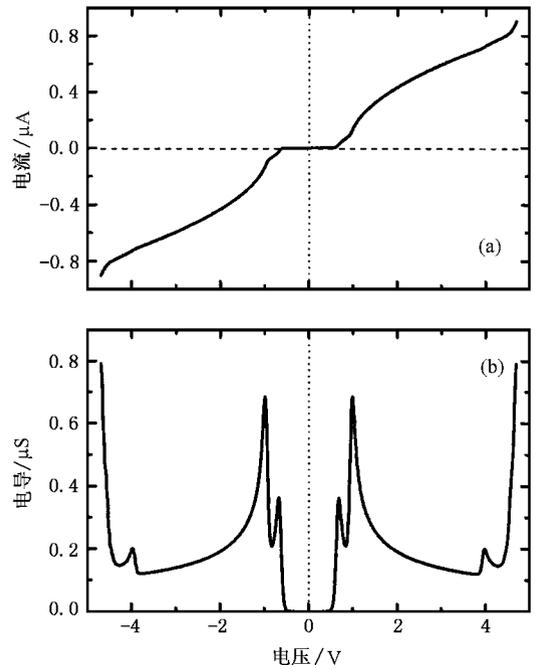


图4 室温下二维电子体系的电极测得的分子器件的电流(a)和电导(b)

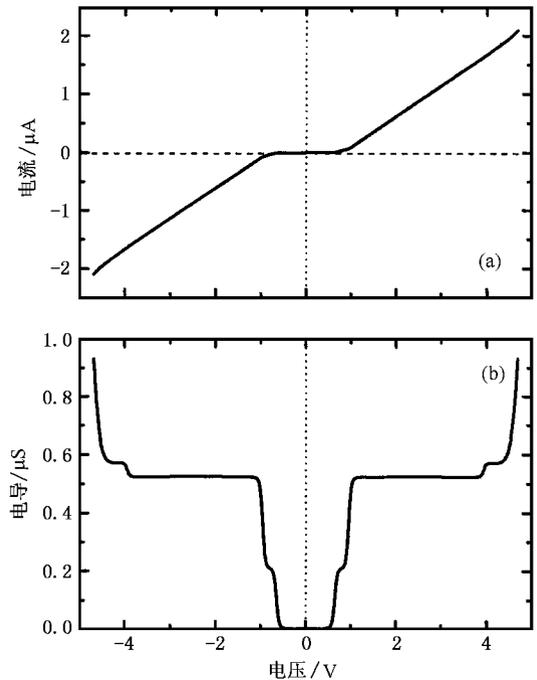


图5 室温下三维电子体系的电极测得的分子器件的电流(a)和电导(b)

向上的平均速度降低, 导致迁移强度减小。尽管对于两维情况来说, 电子源的电子密度增加, 但总体上导致了在两维情况下电流值的减小。在图4(b)中,

电导的峰值比一维情况减小了一个数量级,且电导峰变得扩展起来,从而电导的峰谷差距减小,电导的平台特征呈现出来.

对应于三维电极,分子结的伏-安特性由图 5 给出.从图 5 可见,电流的平台特征消失,而电导呈现出较好的平台特征, $g = 0.45 \mu\text{S}$. 比较图 3(a) 和图 3(b), 可以看到一维情况的电流和三维情况的电导具有类似的形状. 这一点可以从(5),(8)和(9)式看到. 三维情况的电导等于(8)式对外加电压的导数,从而得到了与(5)式相似的被积函数.

当电极维度不同时,测量得到的分子结的伏-安特性是不一样的. 究其原因归于费米分布函数的特性. 在以前研究 1,4-苯二硫酚分子结的电子输运特性时,三维情况的伏-安特性曲线和实验结果符合得很好^[13],从而说明了只考虑一维情况的 Landauer 公式的理论工作无法解释实验结果的原因. 通过对 1,4-苯二甲硫醇进一步的研究表明,不同的测量条件得到的分子结伏-安曲线形状是不同的. 因此,为了从理论上解释实验结果,必须考虑实验测量技术,即采用的电极情况.

- [1] Reed M A , Zhou C , Muller C J , Burgin T P and Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [2] Tans S J , Verschueren R M and Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [3] Frank S , Poncharal P , Wang Z L and de Heer W A 1998 *Science* **280** 1744
- [4] Cui X D , Primak A , Zarate X , Tomfohr J , Sankey O F , Moore A L , Moore T A , Gust D , Harris G and Lindsay S M 2001 *Science* **294** 571
- [5] Bumm L A , Arnold J J , Cygan M T , Dunbar T D , Burgin T P , Jones II L , Allara D L , Tour J M and Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
- [6] Andres R P , Bielefeld J O , Henderson J I , Janes D B , Kolagunta V R , Kubiak C P , Mahoney W J and Osifchin R G 1997 *Science* **273** 1690
- [7] Chen J , Reed M A , Rawlett A M and Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [8] Mujica V , Kemp M and Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849
- [9] Tian W , Datta S , Hong S , Reifenberger R , Henderson J I and Kubiak C P 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [10] Emberly E G and Kirczenow G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 10911
- [11] Hall L , Reimers J R , Hush N S and Silverbrook K 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1510
- [12] Seminario J M , Zacarias A G and Tour J M 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 7883
- [13] Wang C K , Fu Y and Luo Y 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5017
- [14] Luo Y , Wang C K and Fu Y , 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10283
- [15] Di Ventra M , Pantelides S T and Lang N D , 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979
- [16] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejon P , Taylor J and Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [17] Di Ventra M , Kim S G , Pantelides S T and Lang N D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 288
- [18] Yaliraki S N , Kemp M and Ratner M A 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3428
- [19] Yaliraki S N , Roitberg A E , Gonzalez C , Mujica V and Ratner M A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6997
- [20] Mujica V , Roitberg A E and Ratner M 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6834
- [21] Damle P S , Ghosh A W and Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [22] Li H H , Li Y D and Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 [Chinese] 李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
- [23] Li Y D , Li H H and Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2349 [Chinese] [李英德、李红海、王传奎 2002 物理学报 **51** 2349]
- [24] Wang C K , Li H H , Li Y D , Luo Y and Fu Y 2002 *Science in China (A)* **32** 704 [in Chinese] 王传奎、李红海、李英德、罗毅、付英 2002 中国科学(A) **32** 704]
- [25] Tersoff J and Hamann D R 1985 *Phys. Rev. B* **31** 805
- [26] Wees B J , Houten H , Beenakker C W J , Williamson J G , Kouwenhoven L P , Marel D and Foxon C T 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 848
- Thornton T J , Newbury R , Pepper M , Ahmed H , Frost J E F , Hasko D G , Peacock D C , Ritchie D A and Jones G A C , 1988 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **21** L209
- [27] Newns D M 1969 *Phys. Rev.* **178** 1123
- [28] Wang C K and Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4923
- [29] Büttiker M , Imry Y , Landauer R and Pinhas S , 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207

Effect of the electronic dimensionality of electrodes on the current-voltage characteristics of single molecular devices ^{*}

Li Zong-Liang¹⁾ Wang Chuan-Kui^{1)†} Luo Yi²⁾ Xue Qi-Kun³⁾

¹⁾(*Department of Physics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China*)

²⁾(*Laboratory of Theoretical Chemistry , Royal Institute of Technology , SCFAB S-10691 Stockholm , Sweden*)

³⁾(*State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 3 July 2003 ; revised manuscript received 18 August 2003)

Abstract

The electrodes can be constructed by different dimensionality of electronic systems in energy representation when the current through the molecular junction is measured. Basing on the elastic scattering Green function theory , we have developed the theoretical methods for studying the electronic transport properties of molecular junctions and paid attention to the influence of the dimensionality of electrodes. The α - α' -xylyl dithiol molecule is taken as an example and its current-voltage characteristics have been investigated for electrodes with different-dimension electronic systems. The numerical results show that dimensionality of metal contacts has strong effect on the current-voltage characteristics of molecular junction , in particular the shape of the conductance curves.

Keywords : dimensionality of electrodes , current-voltage curves , molecular electronics

PACC : 7340G , 7115A , 3450D , 7200

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10274044) and the Swedish International Development Cooperation Agency(Sida).

[†]E-mail : ckwang@sdu.edu.cn