

分子的位置取向对分子器件电输运特性的影响^{*}

夏蔡娟¹⁾ 房常峰¹⁾ 胡贵超¹⁾ 李冬梅¹⁾ 刘德胜^{1)†} 解士杰¹⁾

1 山东大学物理与微电子学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2 济宁学院物理系, 曲阜 273100)

(2006 年 11 月 8 日收到, 2007 年 1 月 17 日收到修改稿)

以 1,4-二硫酞 (DTB) 分子为研究对象, 利用第一性原理计算方法和非平衡格林函数理论, 研究了分子的位置取向对分子电子结构以及分子结电输运性质的影响. 计算结果表明, 分子位置取向的改变会影响分子的电子结构, 从而影响分子体系的电输运特性. 扩展分子的平衡态不是电子运输的最佳状态, 适当调节分子的位置取向可以提高分子的电输运特性.

关键词: 位置取向, 电子输运, 分子电子学

PACC: 7115A, 3450D, 7200

1. 引 言

近年来, 分子器件由于其广泛的应用前景而备受人们的关注. 实验上, 通过对分子器件的研究发现, 分子具有开关作用^[1]、负微分电阻效应^[2]、晶体三极管现象^[3]以及近藤效应^[4]等一系列重要特征, 这些研究为利用分子实现电子器件的功能化打下了坚实的基础. 伴随着研究的进一步深入, 理论上也采用各种方法, 如半经验方法^[5,6]和第一性原理方法^[7-15]来模拟和解释分子器件的工作原理, 寻找分子的几何结构与其电子结构、电学性质的关系. 然而在目前的实验条件下, 还很难保证分子与金属电极的界面处在一个理想的状态, 界面的细微变化^[16,17] (如分子与金属电极界面间的距离、分子末端原子的束缚位置、分子的转动以及外加偏压、热扰动等) 都会影响分子器件的导电性质. 因此在理论上, 即便是用第一性原理方法模拟所得的计算结果^[15]仍然与实验结果^[2]有差异, 尤其是 $I-V$ 特性甚至相差 2—3 个数量级. 同时相关实验研究^[18]也证明, 这些微结构的变化对分子导电性质的影响也十分显著.

如何理解和掌控分子与金属电极界面间的相互作用成为当今分子电子学研究中的关键问题之一. 而分子与金属电极界面间的相互作用, 则会导致体系产生许多变化 (如分子与电极间距离、分子末端原

子的束缚位置、分子自身的转动等等). 因此, 研究分子与金属电极界面间的相互作用能够为更好地理解分子器件的导电特性打下基础. 人们已提出了一系列影响分子器件导电的诸多因素^[16,17], 本文以 1,4-二硫酞 (DTB) 分子为研究对象, 从第一性原理出发, 利用密度泛函理论和非平衡格林函数理论, 讨论分子的位置取向改变对单个以及两个 DTB 分子电子结构及电输运性质的影响.

2. 模型和方法

DTB 分子是目前分子电子学研究中常采用的一种小分子^[1,18-22]. 本工作以 Reed 等^[1]在实验中提出的模型为基础, 建立了如图 1 所示的两个模型来模拟分子的位置取向对分子器件电输运特性的影响. 本文以 DTB 分子为研究对象, 选用 Au 作为金属电极, 建立了一个电极-分子-电极的“三明治”结构形式, 考虑到分子与电极相互作用的局域性等因素^[12,23,24] 选用 4×4 的 Au(111) 面模拟半无限大电极与分子间的相互作用^[25]. Au 与 Au 之间的距离固定为 Au 的晶格常数 0.288 nm, 自由分子的一端处于由 3 个 Au 原子组成的等边三角形中心的上方^[13,14,25] (即 hollow 位置上), 通过 S 原子化学吸附于 Au 表面, 共同组成扩展分子. 整个系统包括三个部分, 即左电极、右电极以及中心区域, 如图 1 所示.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 310574082, 10474056) 和山东省自然科学基金 (批准号: Z2005A01) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liuds@sdu.edu.cn

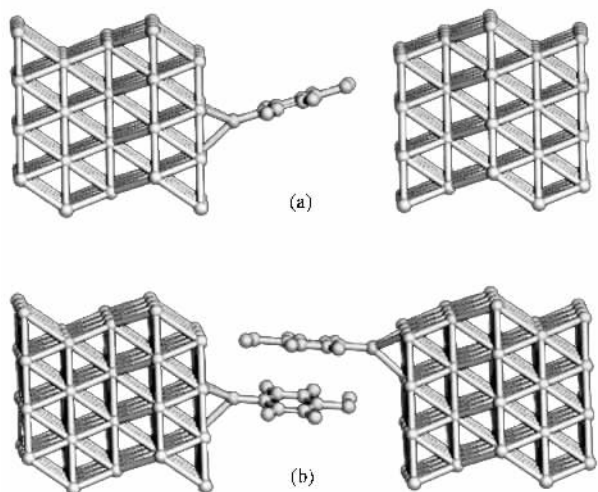


图1 电极-分子-电极的“三明治”结构模型 (a)单个 DBT 分子体系 (b)两个 DBT 分子体系

在中心区域,与分子连接的两层 Au(111)面与左右电极采用相同的模型,用相同的参数进行描述^[25].同时用 d , α 与 β 三个位置参量^[17]确定分子的位置,如图 2 所示, d 为分子末端原子与电极间的距离, α 为分子沿自身轴线转动的角度, β 为分子与 z 轴的夹角,即分子偏离平衡位置的角度.

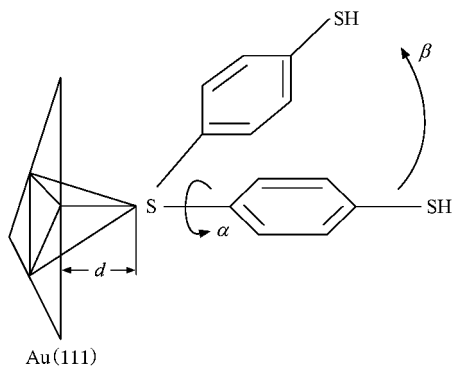


图2 模型中的三个位置参量

近年来,关于分子末端原子与电极间的距离 d 对电极-分子-电极结构导电性质影响的研究很多^[12,25,26].但是,有关分子沿自身轴线转动以及分子偏离平衡位置等因素对电极-分子-电极“三明治”结构导电性质影响的研究较少.因此,本工作主要以分子的位置取向为出发点,采用图 1 的模型,讨论在外加偏压下由位置参量 α , β 的改变引起的对分子导电性质的影响.首先将讨论单个 DTB 分子位置参量 α , β 的改变对分子导电特性的影响,进而讨论两个 DTB 分子,当其中一个分子不发生偏转,仅改变另一个分子的位置参量 α 对分子导电性质的影

响,并将两者进行比较.实际上,在外加偏压下,电流通过分子会导致分子产生细微的形变.我们将电流通过分子的输运过程考虑为一个非常快的过程,在这个过程中分子还来不及发生任何形变时电流已经通过分子^[27].因此,可以把 DTB 分子作为一个刚性分子考虑^[14,25,27-29],即忽略分子在外加偏压下的形变因素.

在计算中,选取体系能量最低的态为 α 和 β 的零点,分别改变 α 和 β 的角度(由于选取的是 Au(111)面,鉴于电极的对称性考虑, α 的变化范围在 $0^\circ-60^\circ$ 之间;同时鉴于周期性边界条件的考虑, β 的变化范围在 $0^\circ-45^\circ$ 之间),使其处于不同的分子位置,利用下式^[30,31]研究分子的不同位置取向体系 $I-V$ 特性:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V_b) [f_L(E) - f_R(E + eV_b)] dE.$$

这里 f_L 和 f_R 是左右电极的费米函数, V_b 为外加偏压.

自由分子和扩展分子体系几何结构的优化、电子结构以及 $I-V$ 特性的计算利用 ATK 2.0 程序包^[30,31]. DTB 分子选 DZP(double ζ + polarization)为基矢, Au 电极选 SZ(single ζ)为基矢.内层电子用 Troullier-Martins 赝势^[32],电子交换关联势为广义梯度近似(GGA)^[33].

3. 计算结果及讨论

3.1. 分子的位置取向改变对单个 DTB 分子导电性质的影响

3.1.1. β 的改变对单个 DTB 分子输运特性的影响

由于受边界条件的影响,当 $\alpha = 0^\circ$ 时, β 的取值范围只能能够在 $0^\circ-45^\circ$ 之间变化.当 $\beta > 45^\circ$ 时分子将会超出 4×4 结构的电极边界,因此, $\beta > 45^\circ$ 的情况将不予考虑.取 $\beta = 0^\circ-45^\circ$ 之间的一系列数值对 DTB 分子的透射率进行计算,计算结果发现随着 β 角度的变化,DTB 分子的透射率也出现了相应的变化.为了便于清楚地观察透射率的变化,分别选取 β 为 $0^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ 和 45° 时所对应的分子透射率 $T(E)$ 结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,在能量 $E = -0.5-1.0$ eV 和 $E = 1.8-2.5$ eV 范围内, $\beta = 0^\circ$ 时相对应的透射率最大,而 $\beta = 10^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ 和 45° 时,相对应的透射率随着角度的增加而逐渐减小.但是在能量 $E = -2.46, -2.34$ eV 时, $\beta = 10^\circ$ 和 15° 时出现了两个峰

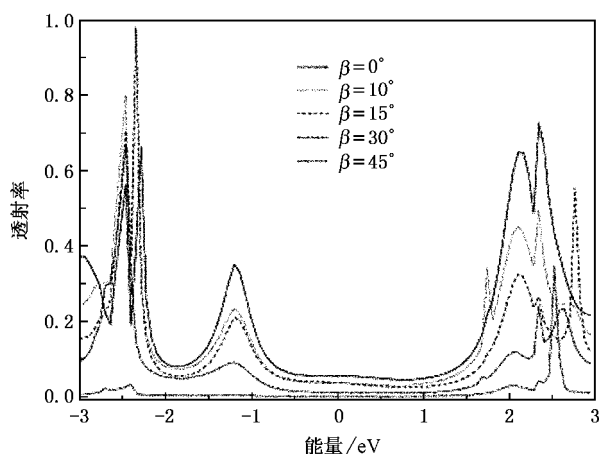


图3 外加偏压 V_b 为 0 V 时分子的透射率随 β 的变化

值较高的透射峰,当 $\beta = 10^\circ$ 时,能量 $E = -2.46, -2.34$ eV 对应的峰值分别为 0.80165, 0.98153; 当 $\beta = 15^\circ$ 时,能量 $E = -2.46, -2.34$ eV 对应的峰值分别为 0.70501, 0.97543. 并且当 $\beta = 10^\circ$ 时,在能量 $E = -2.46, -2.34, -1.2, 1.74, 2.1, 2.34, 2.7$ eV 时共出现了 7 个对应的透射峰;而当 $\beta = 0^\circ, 15^\circ$ 和 30° 时,在能量 $E = -3 \sim -3$ eV 范围内只出现了 6 个透射峰,特别是当 $\beta = 45^\circ$ 时,在能量 $E = -3 \sim -3$ eV 范围内只出现 5 个透射率很小的透射峰. 因此可以预计,当 $\beta = 10^\circ$ 时,系统将具有更好的电输运特性.

β 的改变对体系的电子结构也会产生影响,图 4 是不断改变 β 的角度而得到的最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)能级附近

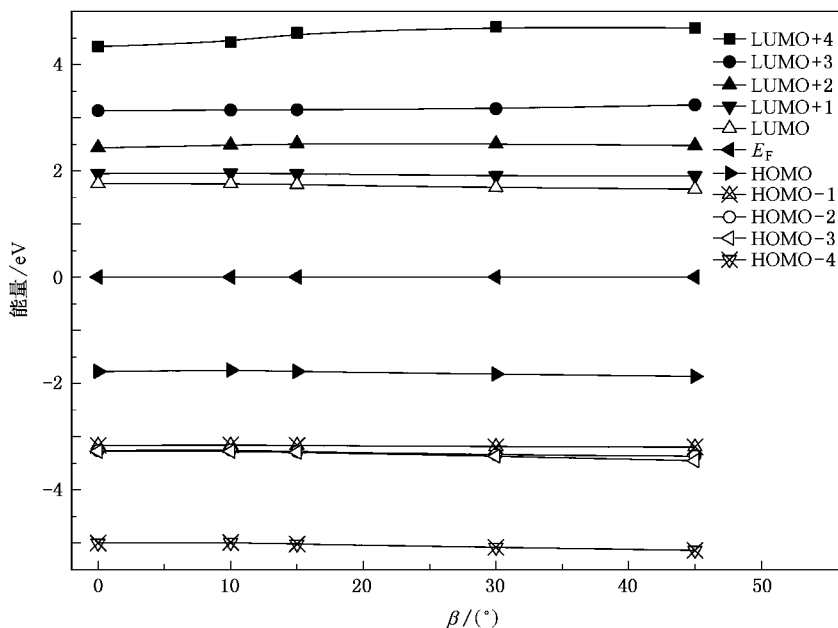


图4 分子轨道能量随 β 的变化

10 个能级的变化情况.

由图 4 可以看出,随着 β 角度的增加,LUMO + 2, LUMO + 3 和 LUMO + 4 三个能级所对应的能量略有增大,LUMO 和 LUMO + 1 两个能级所对应的能量略有减小.HOMO 的情况较 LUMO 复杂一些,HOMO 和 HOMO - 4 的能级主要呈下降趋势,其中 HOMO - 1, HOMO - 2 和 HOMO - 3 三个能级所对应的能量较为接近.而 HOMO - 1 和 HOMO - 2 在 $0^\circ, 10^\circ$ 和 15° 时都发生了简并;在 $\beta = 30^\circ$ 和 45° 时 HOMO - 1 和 HOMO - 2 能级又发生了分离.能级之间的简并与分离表明, β 的变化会改变体系的对称性.

为了比较 β 的改变对分子导电特性的影响,选取了在外加偏压为 3 V 时, β 分别为 $0^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ 时的电流值进行比较,结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出,尽管平衡态 $\beta = 0^\circ, \alpha = 0^\circ$ 时,系统的能量最低,但是电流值并不为最大值,而是在 $\beta = 10^\circ$ 时电流值最大.这是由于随着 β 角度的增加,分子与右电极的距离将逐渐增大,当间距较大时,由于分子与 Au 电极没有充分耦合,其 $I-V$ 曲线下降.当间距过小时,由于过于挤压分子,将会导致 S 原子和 Au 电极之间的结合减弱,体系的 $I-V$ 曲线也会降低.这就证实了当 $\beta = 10^\circ$ 时,系统将具有更好的电输运特性,而分子在平衡态下并不是电子运输的最佳状态.

3.1.2. α 的改变对单个 DTB 分子输运特性的影响

为了方便,我们取 $\beta = 0^\circ$,改变单个 DTB 分子

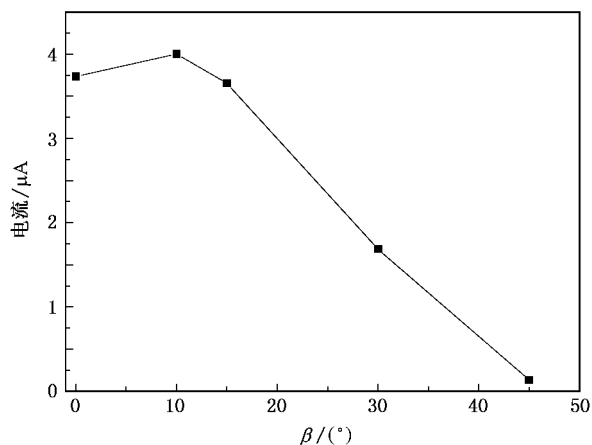


图5 外加偏压 V_b 为 3 V 时分子电流随 β 的变化

的位置参量 α , 研究其对分子输运特性的影响. 在 0° — 60° 的范围内选取了 α 的一系列不同值进行研究, 为了更为清晰地比较 α 在 0° — 60° 改变时透射率的变化情况, 分别选取 $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 时透射率的变化, 结果如图 6 所示.

从图 6 可以发现, 当 $\beta = 0^\circ$ 时, 在能量 $E = -3$ — 3 eV 范围内, $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 时都出现了 6 个透射峰, 并且透射率随着 α 的改变整体上变化都不显著, 即 α 的转动对透射率变化影响不明显, 因此可以认为, 当 α 改变时对分子与电极界面的耦合强度影响较小.

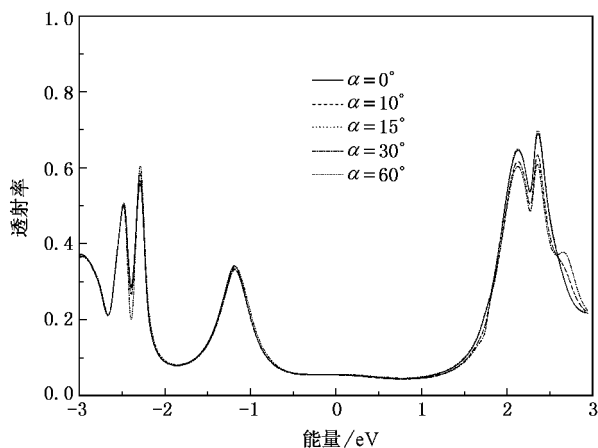


图6 外加偏压 V_b 为 0 V 时透射率随 α 的变化

3.2. 分子的位置取向改变对两个 DTB 分子输运特性的影响

如图 1(b) 所示, 建立了一个由两个 DTB 组成的双分子体系. 通过对单个 DTB 分子几何自由度改变的研究, 发现当 β 变化时, 将主要影响分子与电极

界面的耦合强度, 对系统透射率的影响较为显著. 而当 α 变化时, 对分子与电极界面的耦合强度以及分子自身结构的影响较小, 对系统透射率的影响不显著. 但对于图 1(b) 中的两个 DTB 分子体系, α 的改变对体系的结构对称性产生很大的影响, 因此这里我们重点研究 α 的改变对分子输运特性的影响.

在实际计算中我们固定其中一个 DTB 分子使其位置不变, 改变另一个分子的位置参数 α . 考虑到模型中两个 DTB 分子间的距离为 0.36 nm^[25], 为了不使两个分子产生交叠, α 的取值应该在 0° — 30° 范围内变化. 研究发现, 当 α 在 0° — 30° 范围内变化时, 两个 DTB 分子的透射率随 α 的变化改变很显著. 为了便于清楚地观察透射率的变化, 选取了 $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 30^\circ$ 时, 分子的透射率和投影态密度 (PDOS), 结果如图 7 所示. 研究发现, 在能量 $E = -3$ — 3 eV 范围内, 在两个 DTB 分子和单个 DTB 分子体系中 α 改变相同角度时, 两个 DTB 分子透射率的变化远比单个 DTB 分子透射率的变化显著得多. 从图 7(a) 可以看出, 特别是在费米能级附近, 在能量 $E = -1.5$ — -0.5 eV 范围内, 透射率 $T_{0^\circ} > T_{10^\circ} > T_{30^\circ}$ (其中 T_{0° 为 $\alpha = 0^\circ$ 时的透射率, T_{10° 为 $\alpha = 10^\circ$ 时的透射率, T_{30° 为 $\alpha = 30^\circ$ 时的透射率), 而在 $E = 0.5$ — 1.5 eV 范围内, $T_{0^\circ} < T_{10^\circ} < T_{30^\circ}$. 从图 7(b) 中的 PDOS 可以看出, 透射率的一系列透射峰的特征态在 PDOS 上都有相应的体现, PDOS 反映了整个系统的状态在分子空间的投影.

α 的变化对体系的电子结构也会产生一定的影响, 比较两个 DTB 分子和单个 DTB 分子 α 的改变对体系电子结构的影响, 给出了当 α 改变时, LUMO 和 HOMO 能级附近 10 个能级的变化情况 (图 8).

从图 8(a) 可以看出, 随着 α 的增加, LUMO + 2—LUMO + 4 三条能级的能量逐渐增加, 而 LUMO 和 LUMO + 1 两条能级的能量却逐渐减小. HOMO 的变化情况则较为复杂一些, 随着 α 角度的增加, HOMO 的能量逐渐增加, 而 HOMO - 1 的能量却逐渐减小, 然后 HOMO - 2 的能量又逐渐增加, 而 HOMO - 3 和 HOMO - 4 两条能级的变化不显著. 与图 8(a) 相比较, 图 8(b) 的情况则比较简单, 除了 HOMO - 1, HOMO - 2 和 HOMO - 3 三条能级发生简并, 其余能级的变化都不显著. 这说明随着 α 的改变, 对体系的电子结构会产生影响, 同时也会对系统的导电特性产生影响, 如图 9 所示. 当外加偏压在 -2 V— 2 V 范围内变化时, 从图 9 可以比较单个 DTB 分子和两个 DTB 分子体系的 $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 30^\circ$ 时的 I - V 特性.

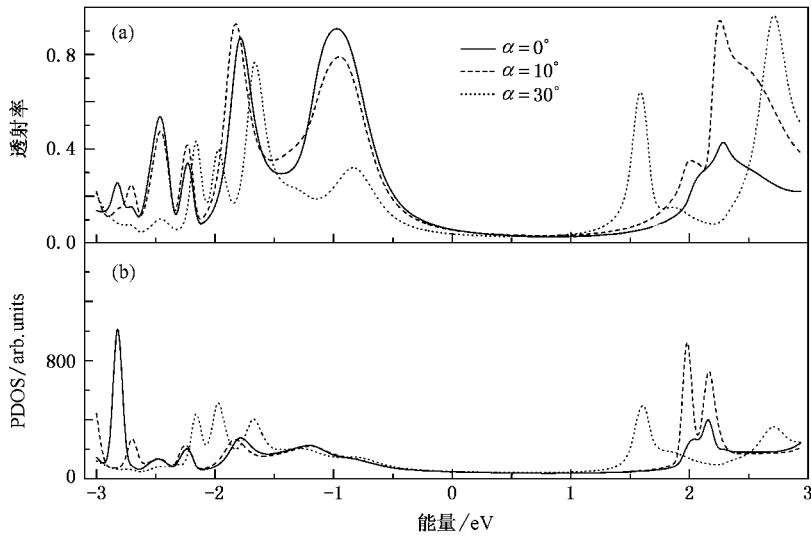


图 7 外加偏压 V_b 为 0 V 时 α 改变对分子透射率 T 和 PDOS 的影响 (a) 分子透射率, (b) PDOS

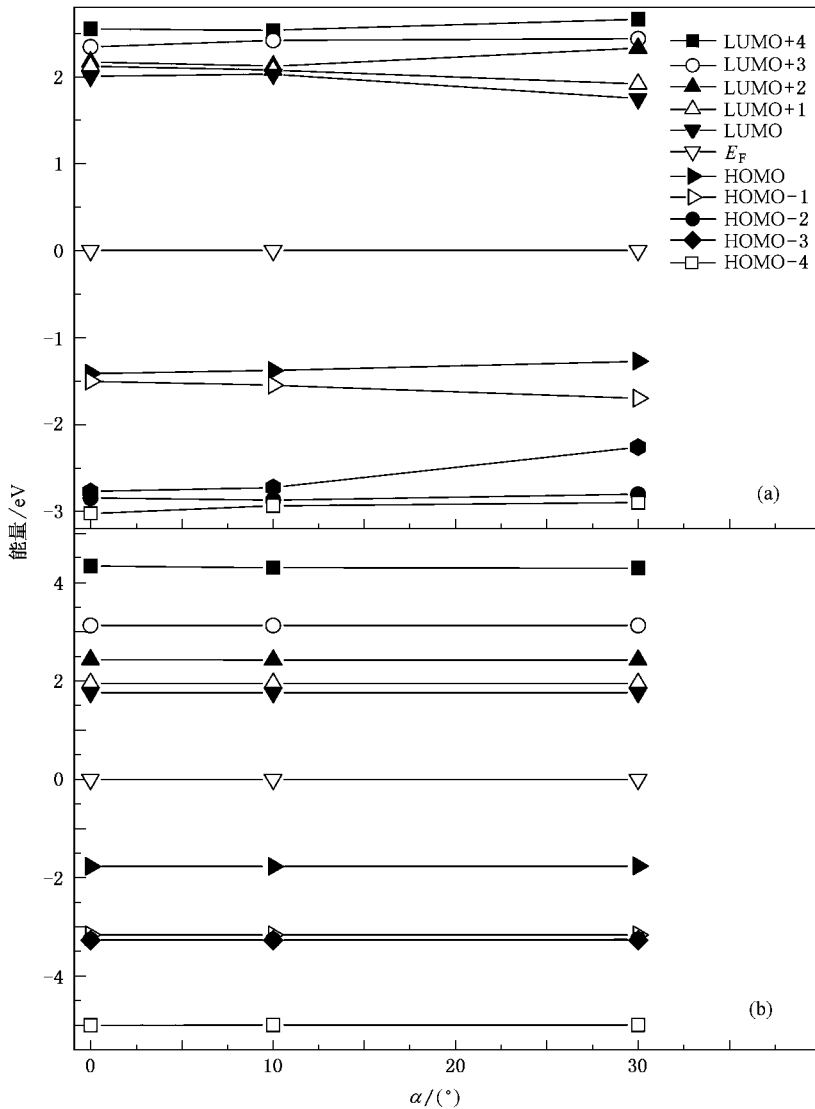


图 8 分子轨道能量随 α 的变化 (a) 两个 DBT 分子体系 (b) 单个 DBT 分子体系

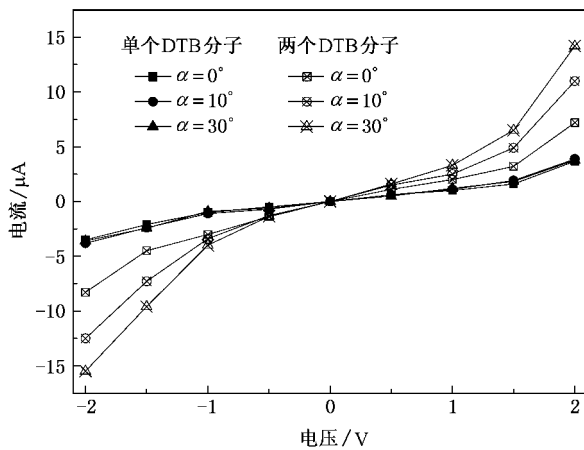


图9 单个DTB分子和两个DTB分子体系的 $I-V$ 特性比较

从图9可以发现,在单个DTB分子体系中,当 $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 30^\circ$ 时所对应的 $I-V$ 曲线的变化不显著,对应了图6中的透射率变化不显著.但是在两个DTB分子体系中,发现当 $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 30^\circ$ 时随着 α 的增大电流逐渐增大.这是由于随着 α 的增大两个DTB分子的间距逐渐缩小,因此两个分子的电子云交叠范

围更广,更加有利于电流的通过;而当 α 较小时,两个DTB分子的间距较大,两个分子的电子云交叠范围较小,从而导致体系的导电特性降低.

4. 结 论

对于单个DTB分子体系,改变位置参量 β 时,分子的电子结构有较为明显的变化,从而导致分子的 $I-V$ 特性有较大的变化;而改变分子的位置参量 α 时,分子的电子结构变化不显著.对于两个DTB分子体系,改变其中一个分子的位置参量 α 时,分子的透射率和电子结构都有明显的变化,从而导致分子的 $I-V$ 曲线有较大的变化.通过计算分子的位置取向改变时分子的 $I-V$ 特性,发现电子运输的最佳状态并非分子的平衡态.因此,通过适当调整分子的位置取向,可以改善分子的电输运特性.同时针对两个DTB分子的研究,考虑位置参数 β 的改变对分子透射率及 $I-V$ 特性的影响,是我们进一步要做的工作.

[1] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252

[2] Guisinger N P, Basu R, Baluch A S, Hersam M C 2004 *Nanotechnology* **15** 452

[3] Philip G C, Michael S A, Phaedon A 2001 *Science* **292** 706

[4] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, Chang C, Yaish Y, Petta J R, Rinkoski M, Sethna J P, Abruna H D, McEuen P L, Ralph D C 2002 *Nature* **417** 722

[5] Datta S, Tian W D, Hong S, Henderson J I, Kubiak C P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2530

[6] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press)

[7] Xue Y, Datta S, Ratner M A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4292

[8] Palacios J J, Prez-Jimnez A J, SanFabin E, Vergs J A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035322

[9] Li H H, Li Y D, Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 (in Chinese) [李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]

[10] Li Z L, Wang C K, Luo Y, Xue Q K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1490 (in Chinese) [李宗良、王传奎、罗毅、薛其坤 2004 物理学报 **53** 1490]

[11] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104

[12] Ke S H, Baranger H U, Yang W T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 15897

[13] Liu R, Ke S H, Baranger H U, Yang W T 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 44703

[14] Ke S H, Baranger H U, Yang W T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114701

[15] Ventra M D, Pantelides S T, Lang N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979

[16] Hu Y B, Zhu Y, Gao H J, Guo H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 156803

[17] Evers F, Weigend F, Koentopp M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235411

[18] Yaliraki S N, Roitberg A E, Gonzalez C, Mujica V, Ratner M A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6997

[19] Hall L, Reimers J R, Hush N S, Silverbrook K 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1510

[20] Derosa P A, Seminario J M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 471

[21] Ventra D, Pantelides M, Lang S T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 46801

[22] Karzazi Y, Crispin X, Kwon O, Bredas J L, Cornil J 2004 *J. Chem. Phys. Lett.* **387** 502

[23] Mehrez H, Wlasenko A, Larade B, Taylor J, Grutter P, Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195419

[24] Reichert J, Weber H B, Mayor M, Löhneysen H V 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4137

[25] Geng H, Yin S W, Shuai Z G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12304

[26] Zou B, Li Z L, Wang C K, Xue Q K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1341 (in Chinese) [邹斌、李宗良、王传奎、薛其坤 2005 物理学报 **54** 1341]

- [27] Luo Y , Wang C K , Fu Y 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10283
- [28] Stokbro K , Taylor J , Brandbyge M 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 3674
- [29] Xue Y , Datta S , Ratner M A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4292
- [30] Haug H , Jauho A P 1996 *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Berlin : Springer-Verlag)
- [31] Brandbyge M , Taylor J , Guo H 2006 *Atomistix ToolKit Version 2.0* (Copenhagen : Atomistix)
- [32] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejon P , Taylor J , Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [33] Di V M , Kim S G , Pantelides S T , Lang N D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 288

Effect of the relative orientation of molecules on the electronic transport property of molecular devices ^{*}

Xia Cai-Juan¹⁾ Fang Chang-Feng¹⁾ Hu Gui-Chao¹⁾ Li Dong-Mei¹⁾ Liu De-Sheng^{1)†} Xie Shi-Jie¹⁾

¹ *School of Physics and Microelectronics , State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China*)

² *Department of Physics , Jining University , Qufu 273100 , China*)

(Received 8 November 2006 ; revised manuscript received 17 January 2007)

Abstract

Based on ab initio methods and nonequilibrium Green 's function theory , we have investigated the electronic transport properties of single and double 1,4-dithiolbenzene molecular devices which have different molecular relative orientations on molecule-metal contacts. Numerical results show that different molecular relative orientations have various influences on the electronic structure of molecules and current-voltage characteristics , which obviously affects the electronic transport properties of metal-molecule-metal systems. The equilibrium state of the extend molecule is not the best situation for electronic transportation. The characteristics of electronic transportation can thus be improved by adjusting the molecular relative orientation on molecule-metal contacts.

Keywords : relative orientation , electronic transport , molecular electronics

PACC : 7115A , 3450D , 7200

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574082 , 10474056) and the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Z2005A01).

[†] Corresponding author. E-mail : liuds@sdu.edu.cn