

端基对分子器件整流性质的影响^{*}

邓小清¹⁾²⁾ 周继承^{1)†} 张振华^{2)‡}

1) (中南大学能源科学与工程学院, 长沙 410083)

2) (长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410004)

(2009 年 6 月 21 日收到; 2009 年 7 月 25 日收到修改稿)

利用基于非平衡 Green 函数加密度泛函理论的第一原理方法, 研究了以 S(Se) 为端基的三并苯环分子夹在两半无限长的 Au 电极之间构成双探针系统的运输特性, 发现体系具有较好的整流效应, 最大整流系数达到 6; 用 H 取代右端同一位置的一个 S(Se), 整流行为明显减弱. 分析认为, 这种整流是由于分子两端与电极的耦合不对称, 使正负偏压下分子能级的移动和空间轨道分布不同所致. 比较而言, S 端基与电极的耦合导致的整流比 Se 强.

关键词: 电子输运, 整流行为, 非平衡 Green 函数方法

PACC: 7115A, 3450D, 7210

1. 引 言

分子器件由于其广泛的应用前景而备受人们的关注. 一些重要的物理性能如: 负微分电阻效应^[1,2]、开关效应^[3,4]、晶体三极管现象^[5,6]和整流效应^[7,8]等被相继发现, 其中分子整流器是研究最多的分子器件之一. 早在 1974 年, Aviram 和 Ratner^[9]就提出了分子整流器的设想, 认为由有机给体、受体桥连而成的分子结构, 能显示类似 p-n 结特性的电流-电压整流特性, 这种模型被称为 D- σ -A 型整流. 目前为止, D- σ -A 型分子的合成并没有成功, 但是以这种理论为基础, 人们设计出一系列的整流分子器件, 并尝试着分析它们的整流机理. 2003 年, 用整流分子 alkoxy naphthalene thiol 制成的一种“Pt/SAM 单层/Ti/Al”结构的单层分子整流器件^[10], 达到 5×10^5 的整流比, 这是一种器件结构不对称引起的整流. C₁₆H₃₃Q-3CNQ 分子的整流含有 D- π -A 型整流^[11], 但细致的分析认为也是由于器件结构不对称(长烷基链 C₁₆H₃₃ 所为)引起的. 近几年, 有实验报道^[12-14], 利用电场诱导分子构型发生变化实现了整流, 但比较难以掌握分子发生构型转变的确切条件. 尽管越来越多的整流分子被发现, 但人们对于

分子整流的机理并不完全清楚.

目前, 具有 π 共轭特性的苯分子吸引了很多研究者的目光, 人们通过两种途径寻找新的分子: 一种方式是在苯上悬挂施主或受主^[15-17]; 另一种方式是寻找苯的聚合物^[18-20].

理论和实验研究已表明: 分子器件的运输性质是由分子本征特性及分子-电极界面特性共同决定的^[21,22], 前者取决于分子的原子种类和空间构型, 后者涉及的内容更为广泛. 目前的实验条件很难确保分子与金属电极处在一个理想的状态, 界面的细微变化^[23,24](如分子与电极的距离, 分子端基与电极的键连位置等)都会影响分子器件的运输性质, 弄清决定界面性质的一些主要因素对于设计出具有期望值的分子器件是很必要的.

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的非平衡 Green 函数(NEGF)方法, 研究了三并苯环分子夹在两 Au 电极之间组成分子器件的运输性质, 通过改变分子端基, 得到 4 种不同的器件模型, 分析了它们在运输性能上的区别, 发现基端的改变对于系统的运输特性有明显的影响.

2. 模型和方法

目前, 由于单个的 phenyl dithiol (PDT) 分子在

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60771059)、湖南省教育厅科技项目(批准号: 08A005, 08C110)、湖南省科技厅科技项目(批准号: 2009wk3042)和长沙理工大学重点学科建设项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jicheng@mail.csu.edu.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: cscuzh@163.com

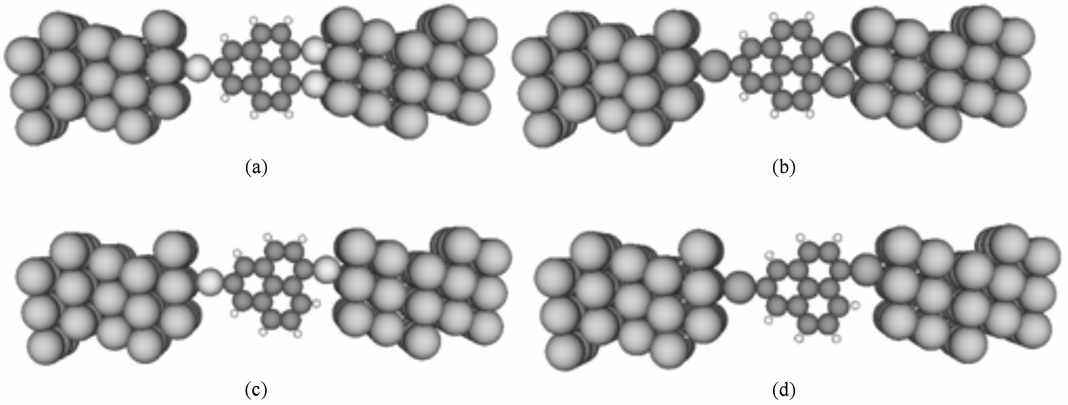


图1 三并苯环与 Au 电极组成的电极-分子-电极的三明治结构示意图 (a),(b),(c)和(d)分别为 A1,B1,A2 和 B2 4 种模型体系

小电压范围的响应不够好,人们开始寻找苯的衍生物.本文以三并苯环分子(Terphenyl)为研究对象,选用 Au 作为金属电极,建立了如图 1 所示的模型,选用 3×3 的 Au (111)面模拟半无限大电极与分子间的相互作用. Au 与 Au 之间的距离固定为 Au 的晶格常数 0.288 nm ,分子平面与 Au (111)面垂直,末端 S 原子化学吸附于 Au 表面.整个系统包括 3 个部分,即左电极、右电极以及中心散射区域,中心散射区域由三并苯环分子和每电极的两层金原子组成,这些金原子层用以屏蔽分子对电极的势扰动.我们根据分子端基的不同,设计出 4 种不同的模型系统,分别记为 A1,A2,B1 和 B2. A1 系统的 3 个分子端基全部为 S 原子,A2 的系统的分子端基是两个 S 原子和一个 H 原子;用 Se 原子取代体系中的 S 原子后,构成相应的 B1 和 B2 系统.

模型系统的电流可以由 Landauer-Buttiker 公式求出^[23]:

$$I = (2e^2/h) \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, V_b) [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

其中, μ_L 和 μ_R 分别是左右电极的电化学势, V_b 为左右两端的电压, $V_b = (\mu_R - \mu_L)/2$, $\mu_R = E_f - V_b/2$, $\mu_L = E_f + V_b/2$, $[u_L, u_R]$ 为能量积分区间,也称为偏压窗.由于计算中 Fermi 能处的能量设为零, $[-V_b/2, +V_b/2]$ 即为计算偏压窗, $f_L(E - \mu_L)$ 和 $f_R(E - \mu_R)$ 是左右电极的 Fermi 分布函数; $T(E, V_b)$ 为能量 E , 外加偏压为 V_b 时体系的透射系数,可由下式求得

$$T(E, V_b) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)], \quad (2)$$

其中, $G^R(E)$ 和 $G^A(E)$ 分别是散射区的延迟和超

前 Green 函数, $\Gamma_{L(R)}(E) = i[\sum_{L(R)}^R(E) - \sum_{L(R)}^A(E)]$ 为加宽函数, $\sum_{L(R)}^R(E)$ 和 $\sum_{L(R)}^A(E)$ 是左右电极对散射区的自能.

在本文的计算中,模型系统的几何结构优化,电子结构以及 I - V 特性的计算等均利用基于非平衡态 Green 函数和密度泛函理论的第一原理方法(ATK 软件).采用准 Newton 算法优化时,每个原子上的作用力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$.三联苯分子和基端 S (Se)的价电子轨道的基函数选为 DZP (双 ζ + 极化),Au 电极原子的价电子轨道的基函数选为 SZ (单 ζ),并通过 Siesta 局域化数字轨道进行具体运算.对于格点截断,我们取 150Ry ,格点截断主要控制实空间积分时网格划分的大小以及 Poisson 方程的数值求解,其数值越高越接近真实值,但耗时也越长.原子实采用 Troullier- Martins 赝势模型.电子交换关联势设为广义梯度近似(GGA-PBE).输运计算中传输方向上 K 取 500,与传输方向垂直的另外两个方向上 K 点均取为 1.

3. 计算结果与讨论

3.1. 电流-电压特性及整流系数

图 2(a) 和 (b) 分别显示了 A1 和 B1, A2 和 B2 4 个体系在 $-2.8 \sim 2.8 \text{ V}$ 范围内的伏安 (I - V) 特性曲线以及系统的整流系数随偏压的变化,整流系数的定义采用

$$R(V) = \frac{I(V)}{|I(-V)|}, \quad (3)$$

如图 2(a) 所示, A1 和 B1 体系的电流在正负电压下呈现明显的不对称性, 正偏压下, 在 0—2.4 V 范围内, A1 体系的电流比 B1 体系大; 而在负偏压下, 在 0—1.4 V 范围内, A1 体系的电流比 B1 体系小. 可以从整流曲线上看出, A1 体系的整流系数随电压逐渐增大, B1 体系的整流系数在电压 1.2 V 以后才大于 1. 整体上分析, 三并苯环与 Au 电极组成的体系具有明显的整流特性, 在电压为 2.8 V 时, A1 和 B1 体系的整流系数分别达到最大为 5.7 和 6.0. 与 A1 和 B1 体系相比, A2 与 B2 体系的 $I-V$ 特性曲线以及系统的整流系数有较大的变化, 如图 2(b) 所示, 在 -2.8—1.8 V 电压范围内, B2 体系的电流均大于 A2 体系电流, 也就是说, B2 体系较 A2 较早地开启了大电流, 但从整流效果来看, A2 体系的效果更加明显, 在 2.0 V 时达到最大的系数 3.0; 相比之下, B2 体系在 1.6 V 时达到最大整流值 2.0.

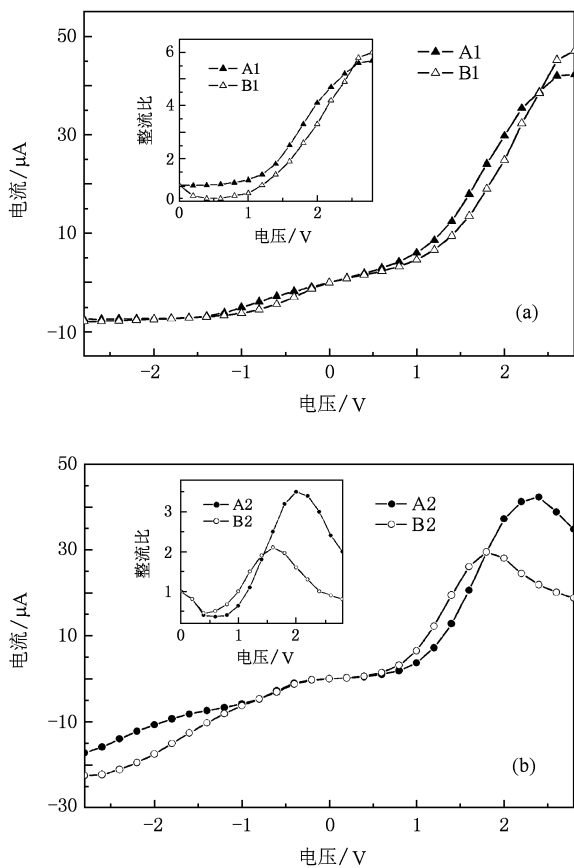


图 2 $I-V$ 曲线和整流曲线 (a) 体系 A1 和 B1, 内插图为 A1, B1 的整流曲线, (b) 体系 A2 和 B2, 内插图为 A2, B2 的整流曲线

3.2. 体系的透射谱和 MPSH 分析

3.2.1. A1 与 B1 体系的传输分析

当分子与两电极形成双探针系统时, 电子结构

会由于分子与电极的耦合而受到影响, 在分子电子态扩展到了电极中的同时, 电极的电子态也扩展到分子中. 分子的电子态起到了连通两边电极电子库的作用, 在电压作用下具有特定能量的电子按一定的几率从一个电极通过分子结而进入另一电极, 形成透射谱. 为此, 我们计算了体系透射谱随偏压的变化曲线, 以分析分子-电极系统的输运信息. 图 3 为 A1 和 B1 体系在 0, ± 1.4 和 ± 2.4 V 偏压下的透射谱, 由图可知, 平衡态下, 透射谱的典型特征是在 Fermi 能级附近宽大的 HOMO 透射峰, 低偏压下的电流主要由这个峰决定^[25,26]; 零偏压下, 左右电极的电化学势相等, 施加偏压后会使得他们上下移动而形成偏压窗, 图中虚线范围即为能量偏压窗. 随着偏压的变化, 透射峰的位置和透射系数发生了较大的变化, 根据 Landauer-Buttiker 公式, 电流的值取决于透射曲线与能量区间(偏压窗)的面积大小. 比较而言, 两体系在正偏压下的透射系数比对应的负偏压的要大得多, 从而在相同偏压窗内的面积(电流)也就相差较大, 表现为整流行为. 正偏压下, B1 体系电流的增大主要来源于透射系数随偏压的增大, 而 A1 体系电流的增大主要是偏压窗增大所致, 负偏压的透射受偏压的影响较小, 由于较低的透射系数, 整个负偏压下电流保持较小的值.

一般说来, 透射系数的大小主要与分子前线轨道, 尤其是最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占

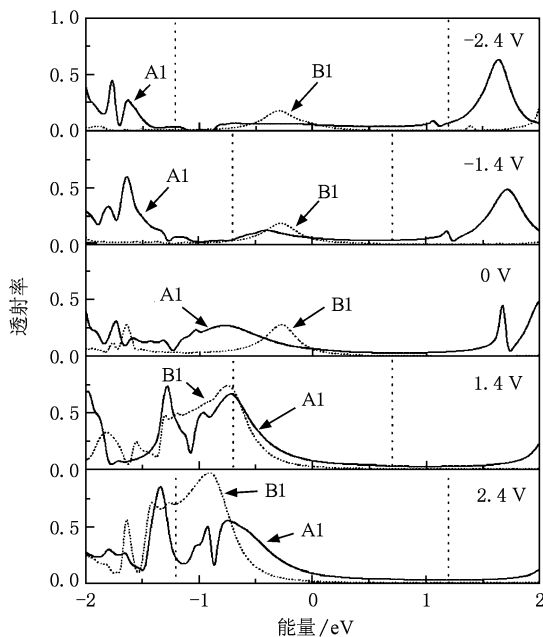
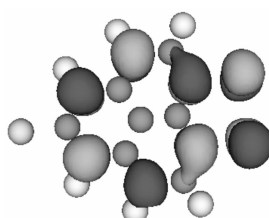
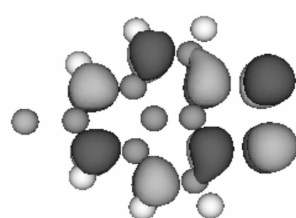
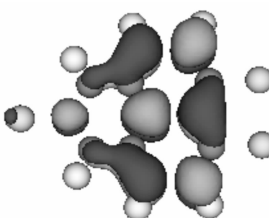
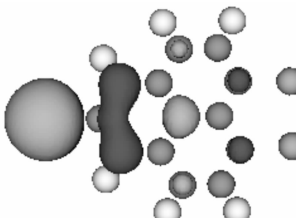


图 3 不同偏压下 A1 和 B1 体系的透射谱

表 1 平衡态下体系 A1 和 B1 在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 分析

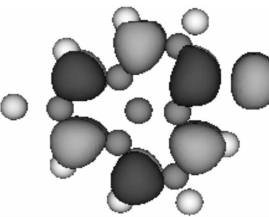
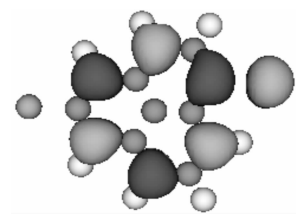
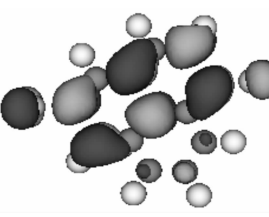
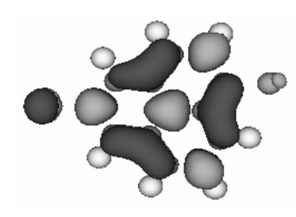
分子轨道	A1	B1
HOMO		
LUMO		

据分子轨道(LUMO)的空间分布有关,对分子与电极的耦合程度.电子在分子中的隧穿行为起着重要的作用.为了重点分析整个开放系统中分子的HOMO和LUMO的空间分布,本文计算得到了分子投影自洽Hamilton量(MPSH)对应的轨道.MPSH是系统的自洽Hamilton在分子上的投影,与自由分子的Hamilton相比,它包含了左右电极对分子轨道的影响.MPSH由如下方式得到:当Kohn-Sham方程自洽完成后,得到一个自洽Kohn-Sham有效势,以及Hamilton矩阵元,然后,对与分子中原子轨道相关的Hamilton进行对角化而得到MPSH.由于这些Hamilton矩阵元是在有电极和偏压的情况下获得,因此考虑了分子与电极的耦合.表1列出了平衡态

下体系A1和B1在HOMO和LUMO轨道上的MPSH.可以看出,两体系分子的HOMO和LUMO都比较局域化,A1和B1的HOMO主要局域在分子的骨架和右边部分,A1的LUMO主要局域在分子的中间,而B1的LUMO主要局域在分子的左边,分子轨道的空间分布不对称是系统整流的内在原因^[15].

分析A1和B1体系,三并苯环分子两端与Au电极的的耦合作用不对称,分子与右电极的耦合明显要比左电极的耦合强,体系的整流性质主要取决于右电极与分子接触形成的Schottky势垒,在正偏压下,Schottky势垒下降,电子容易通过界面,电流增大明显;相反,负偏压下的Schottky势垒增大,电子受到势垒的阻挡,电流较小^[22].

表 2 平衡态下体系 A2 和 B2 在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 分析

分子轨道	A2	B2
HOMO		
LUMO		

3.2.2. A2 与 B2 系统的传输分析

把 A1 (B1) 体系中三并苯环分子右端的一个末端原子 S (Se) 用 H 取代, 得到了对应的 A2 (B2) 体系, 由于分子与电极的接触界面发生了变化, 分子与电极的耦合也将与 A1 (B1) 体系有所不同, 由图 2 (b) 可知, 整流行为有了较大的变化, 两个体系的整流系数都比取代前明显减小, 在整个电压区域内, 经历着先减小再增大然后再减小的过程, 低偏压下的电流近似相同, 这一点可以从图 4 (a) 平衡态下的透射谱看出, Fermi 能处的透射系数几乎为零, HOMO 和 LUMO 透射峰都比较宽大, 但 HOMO 更靠近 Fermi 能级, 平衡态下两个体系在 Fermi 能量附近 ($-0.8 \sim -0.4$ eV) 有相似的透射谱, 在电流-电压曲线上表现得比较明显, 这一段偏压 ($-0.8 \sim -0.4$ V) 区域内, 两体系的电流近似相等, 随着偏压的变化, 透射峰的位置和形态也变化. 图 4 (b) 和 (c) 分别为对应偏压为 $-2.4 \sim 2.4$ V, 每相隔 0.4 V 的透射谱图, 随负偏压的增加, LUMO 透射峰向低能方向移动, 透射系数增大, 电流表现为线性地增大. 正偏压下 HOMO 为主, 透射率先增大后减小, 并且 HOMO 透射峰随偏压逐渐向低能级移动, LUMO 向高能级方向移动, 偏压窗内的电流先增大后减小. 由于分子与电极两端的非对称耦合, 使沿着分子方向的电势分布也不对称, 不对称的电势分布对于分子能级在正负电压下的移动作用是不相同的, 在正电压和负电压下, 分子的能级移动方向不一致, 这就导致了电流的不一致, 出现了整流现象^[7].

同样, 我们也对 A2 和 B2 体系平衡态下的前线轨道进行了分析, 如表 2 所示, 各分子轨道程度的局域化比取代前有所降低, 特别是 LUMO 轨道, 由于 S 基团与 Au 表面能形成强烈的化学键^[27], 因此能级的宽化导致了图 4 (a) 中宽而高的透射峰^[25,26]. 在元素周期表中, Se 与 S 属于同一主族, Se 比 S 的原子半径大, 所以 B2 体系中 Se 与 Au 的距离比 A2 体系中 S 与 Au 表面距离大^[28], 意味着 B2 体系中 H 与 Au 耦合比 A2 体系中弱. 总体上分析, A2 (B2) 分子两端与电极耦合比取代前的 A1 (B1) 降低, Schottky 势垒小, 对正、反偏压下的电流大小的影响不大, 故整流性能下降^[15].

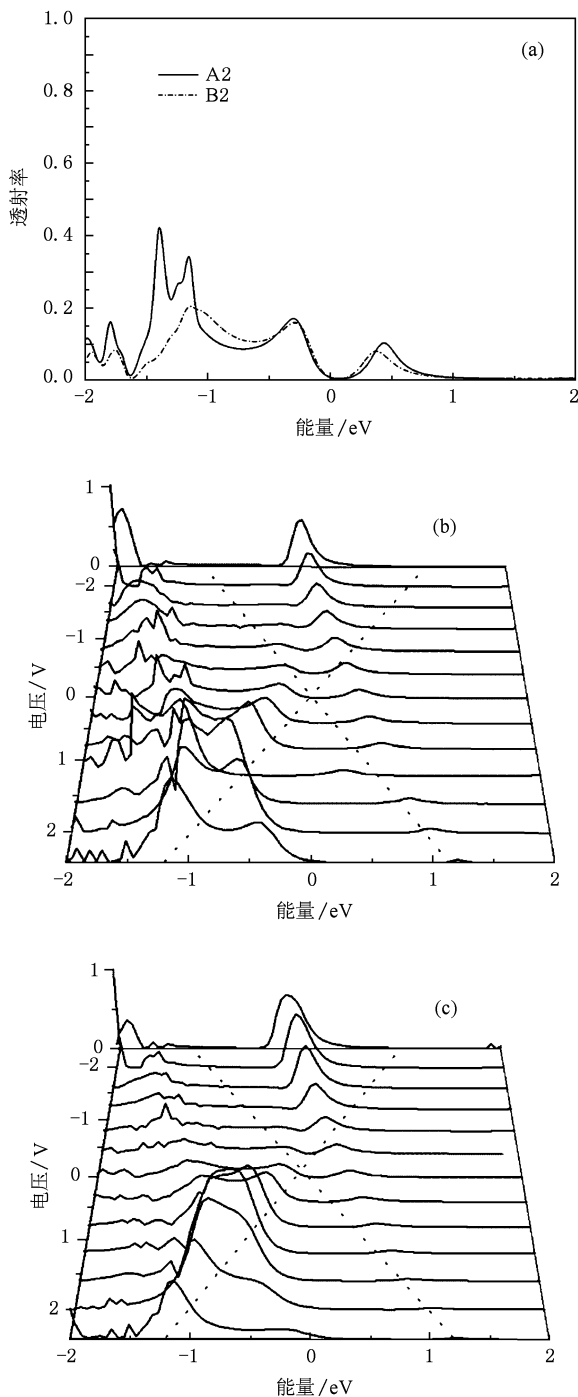


图 4 透射谱图 (a) 零偏压下, A2 和 B2 体系的透射谱, (b) $-2.4 \sim 2.4$ V 偏压下, A2 和 (c) B2 体系的透射谱, 电压间隔为 0.4 V, 虚线为偏压窗

4. 结 论

采用不同分子端基 Se 和 S, 使三并苯环分子与金电极连接得到不同的 4 个体系, 在 A1 (B1) 体系

中,3 个 S(Se) 与 Au 电极耦合从而在分子与电极的接触界面处形成左右不对称的 Schottky 势垒,此 Schottky 势垒使得体系在正负偏压下的电流不同,导致了明显整流现象. 在 A2(B2) 体系中,分子右端的一个基端 S(Se) 被 H 取代后,分子左右两端的 Schottky 势垒的非对称降低,整流行为比取代之前

明显减弱. 同时,由于 Se 比 S 原子半径大,B2 体系中右端 H 基端与 Au 的耦合比 A2 体系差,由于 S—Au 的耦合比 Se—Au 强,B2 体系的电势不对称没有 A2 体系明显,其整流系数也就比 A2 低,该整流主要为正负电压下分子能级的移动方向和空间轨道分布不同导致.

- [1] Guisinger N P, Basu R, Baluch A S, Hersam M C 2004 *Nanotechnology* **15** 452
- [2] Long M Q, Chen K Q, Wang L L, Zou B S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233512
- [3] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [4] Donhauser Z J, Mantooth B A, Kelly L A, Monnell J D 2001 *Science* **292** 2303
- [5] Philip G C, Michael S A, Phaeton A 2001 *Science* **292** 706
- [6] Liang W J, Shore M P, Bockrath M, Long J R, Park H 2002 *Nature* **417** 725
- [7] Deng X Q, Zhou J C, Zhang Z H, Tang G P, Qiu M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103113
- [8] Stephane L, Christophe K, Christophe D, Guy A, Dominique V 2003 *Nano. Lett.* **3** 741
- [9] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [10] Chang S C, Li Z Y, Williams R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3198
- [11] Krzeminski C, Delerue C, Allan G, Vuillaume D, Metzger R M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085405
- [12] Ashwell G J, Gandolfo D S 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 411
- [13] Mecreey R, Dieringer J, Solak A O 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 10748
- [14] Yasuda S, Nakamura T, Natsumoto M 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 16430
- [15] Liu H M, Li P, Zhao J W, Yin X, Zhang H L 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 224704
- [16] Zhang Z H, Yang Z Q, Yuan J H, Deng X Q, Qiu M 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 094702
- [17] Zhang Z H, Yang Z Q, Yuan J H, Qiu M 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 1212 [张振华、杨中芹、袁剑辉、邱明 2007 科学通报 **52** 1212]
- [18] Zhao P, Fang C F, Xia C J, Liu D S, Xie S J 2008 *Chem. Phys. Lett.* **453** 62
- [19] Yoshishige O, Shiyoshi Y 2008 *Thin Solid Films* **516** 2630
- [20] He H Y, Ravindra P, Govind M, Shashi P K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 1575
- [21] Majumder C, Mizuseki H, Kawazoe Y 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 9809
- [22] Zhang Z H, Qiu M, Deng X Q, Ding K H, Zhang H 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 184703
- [23] Xia C J, Fang C F, Hu Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4884 (in Chinese) [夏蔡娟、房常峰、胡朝贵 2007 物理学报 **56** 4884]
- [24] 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]
- [25] Li Z Y, Daniel S K 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19116
- [26] García V M, Lambert S J 2008 *Nanotechnology* **19** 455203
- [27] 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]
- [28] Kazumichi Y, Masateru T, Hiroyuki T, Tomoji K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165416

Effects of end groups on the rectifying performance in molecular devices^{*}

Deng Xiao-Qing¹⁾²⁾ Zhou Ji-Cheng^{1)†} Zhang Zhen-Hua^{2)‡}

1) (School of Energy and Power Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

(Received 21 June 2009; revised manuscript received 25 July 2009)

Abstract

Based on the density-functional theory and the non-equilibrium Green's function method, a theoretical study of the electron transport for the systems consisting of the terphenyl molecule connected to two Au electrodes through end-group S (Se) is carried out. The results show that these systems have good rectifying performance and the maximum rectification ratio may reach approximately 6 at a bias of 2.8 V. The rectifying behavior is reduced significantly when one of the two S (Se) atoms located at right end of the molecule is replaced by H. The asymmetric coupling between the molecule and the metal interface leads to different spatial distributions of the MPSH and different shifts of molecular orbital energy levels under positive and negative biases, which is the mechanism of rectifying performance. The systems with S end-groups have obvious rectifying performance because the interaction between S and Au electrode is stronger than that between Se and Au electrode.

Keywords: electronic transport, rectifying performance, non-equilibrium Green's function method

PACC: 7115A, 3450D, 7210

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771059), the Scientific Research Foundation of Hunan Province Education Bureau (Grant Nos. 08A005, 08C110), the Scientific Research Foundation of Hunan Province Science and Technology Agency (Grant No. 2009wk3042), and the Construct Program of the Key Discipline in Changsha University of Science and Technology.

[†] Corresponding author; E-mail: jicheng@mail.csu.edu.cn

[‡] Corresponding author; E-mail: cscuzzh@163.com