

## D-B-A 分子整流特性的端基效应\*

郭超 张振华<sup>†</sup> 潘金波 张俊俊

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410004)

(2011年1月28日收到; 2011年2月26日收到修改稿)

利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法,研究了基于同一 D-B-A 分子在改变端基后形成的 4 个不同的分子器件的电子输运特性及整流效果. 研究表明:端基的改变,能明显影响分子器件的整流效果,这是因为端基能影响分子与电极的耦合程度,从而改变了分子轨道的离域性,进而影响分子的电子输运特性及整流效果. 更有趣的是,由于分子轨道 HOMO 和 LUMO 随偏压极性不同的非对称移动,导致整流器的整流方向与 Aviram 和 Ratner 分子整流器相反.

**关键词:** 分子整流器, 端基, 密度泛函理论, 非平衡格林函数

**PACS:** 73.23.-b, 72.10.-d, 85.65.+h

## 1. 引言

分子器件由于其重要物理性能,如整流效应<sup>[1-7]</sup>、负微分电阻现象<sup>[8-10]</sup>、开关效应<sup>[11-13]</sup>、场效应<sup>[14]</sup>等,日益受到了人们的关注. 分子整流器作为分子电路及分子器件芯片中最重要的组成部分,自然成为人们研究的热点. 1974 年, Aviram 和 Ratner 提出分子整流器设想<sup>[15]</sup>,认为由电子给体(D)和受体(A)以及  $\sigma$  隧穿桥(B)三部分构成的非对称分子结构,能显示类似 p-n 结特性的电流-电压整流特性,称为 D- $\sigma$ -A 型或 A-R 型整流器. 在这种模型中,在某一方向偏压驱动下电子由受体 A 到施主 D 的传输更容易,偏压反向后,电子隧穿较难,导致不同偏压下电子流不对称,呈现出整流特性.

以 Aviram-Ratner 整流理论为基础,人们设计出一系列的整流分子器件模型,并尝试着分析它们的整流机理. 20 世纪 90 年代, Metzger<sup>[16]</sup>发现  $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$  分子构成的 LB 膜有明显的整流特性,并认为其符合 A-R 型整流机理;但其后的 Delerue 等<sup>[17]</sup>计算分析,认为  $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$  分子整流不完全是 D- $\sigma$  ( $\pi$ )-A 型整流,并认为是由于器件结构不对称(长烷基链  $C_{16}H_{33}$  所)引起的; Ford 研究小组<sup>[18]</sup>及

Stadler 研究小组<sup>[19]</sup>又分别对 D-B( $\sigma$  或  $\pi$ )-A 分子的整流性进行 DFT 计算,发现其整流是非常小的,甚至发现在低偏压时不符合 A-R 型整流机理. 另外,人们还对电极材料和形状的差异<sup>[20,21]</sup>、电极距离和维度<sup>[22,23]</sup>、分子桥<sup>[24,25]</sup>、官能团<sup>[26]</sup>等因素导致的整流进行研究和分析. 尽管越来越多的整流分子及影响因素相继被提出,但人们对于其整流机理及物理原因的认识仍存在较大争议.

本文构建一 D-B-A 型分子模型,并连接到两 Au 电极表面,利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法(NEGF-DFT),研究了端基 S, Se,  $CH_3$ , OH 对 D-B-A 型分子的电子输运和整流效果的影响,结果发现其电子输运和整流效果对端基种类有明显的依赖性.

## 2. 模型和方法

图 1 所示为我们所构造的分子整流器模型,它由两个具有  $\pi$  共轭特性的苯环、一个吡嗪(pyrazine)和连接它们的炔烃构成,吡嗪位于中间,形成电子隧穿桥,左右苯环分别连接硝基( $NO_2$ )和氨基( $NH_2$ ),它们是典型的得电子和失电子官能团. 本文分别以硝基苯和苯胺作为整流器的电子受体 A

\* 国家自然科学基金(批准号:61071015, 60771059)、湖南省教育厅科技项目(批准号:08A005)和湖南省研究生科研创新项目(批准号: CX2011B367)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: cscuzzh@163.com

和电子给体 D. 选用  $3 \times 3$  的 Au(111) 面作为金属电极, Au 与 Au 的距离为 Au 的晶格常数 0.288 nm. 整个体系分为左电极、右电极、中心散射区 3 个部分. 中心散射区由器件分子及左、右电极各靠近器件分子内侧的两层 Au 原子组成, 包括部分电极原子的目的是为了屏蔽分子对体电极的影响. 为了得出端基对分子器件整流效果的影响, 我们设计出 4 种不同的模

型, 分别记为  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$ , 这 4 种模型的端基分别为 S, Se,  $\text{CH}_3$  和 OH. 在 4 个模型中, 靠近左电极的为受主 A、靠近右电极的活性单元为施主 D. 当左电极接电源负极、右电极接电源正极时(电子隧穿为  $A \rightarrow D$ ), 我们定义为正偏压, 反之(电子隧穿为  $D \rightarrow A$ )为负偏压. 显然, 若该分子的整流符合 A-R 型整流机理, 则应为正向整流(正向电流大于反向电流).

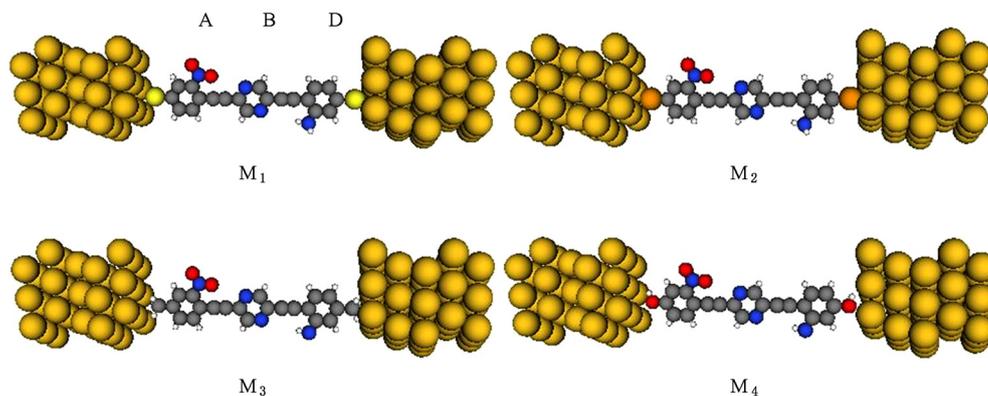


图1 A-B-D 分子与 Au 电极组成的电极-分子-电极的三明治夹心结构示意图

整个体系的几何机构优化、电子结构以及输运特性的计算采用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理方法(Atomistix ToolKit 软件). 在电流模拟计算之前, 选择了 Quasi Newton 算法对模型的几何结构进行优化, 使体系原子间的残存应力减小到  $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$  以内. 能量截断半径(Mesh cut-off)主要控制实空间积分时网格划分的大小以及泊松方程的数值求解, 其值越高越接近真实值, 但耗时也越长, 在本文中取值为 150Ry, 以达到计算效率和精度的平衡. 原子实采用 Troulliar Martins 赝势模型. 计算中, 交换关联势选用广义梯度近似(GGA). 对不同的原子我们采用了不同的轨道基函数, C, S, N, O, Se 原子选 DZP(double  $\xi$  + polarization)为基函数, H 原子和 Au 原子选 SZP(single  $\xi$  + polarization)为基函数. 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.

通过模型的电流可以由 Landauer-Büttiker 公式求出<sup>[27,28]</sup>

$$I(V) = 2 \frac{e}{h} \int T(E, V_b) [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

其中,  $V_b$  为左右两端的电压,  $V_b = (\mu_R - \mu_L)/e$ ,  $\mu_L$  和  $\mu_R$  分别是左右电极的化学势,  $\mu_R = E_f - V_b/2$ ,  $\mu_L$

$= E_f + V_b/2$ ,  $[\mu_L, \mu_R]$  为能量的积分区间, 也称为偏压窗口,  $E_f$  为 Fermi 能, 取为 0.  $f(E - \mu_L)$ ,  $f(E - \mu_R)$  是左右电极的电子费米分布函数.  $T(E, V)$  为在能量  $E$ 、外加偏压  $V_b$  时体系的透射系数, 可由以下公式求出:

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

其中  $G^R(E)$ ,  $G^A(E)$  分别是散射区域的延迟和提前格林函数,  $\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R}^R(E) - \Sigma_{L,R}^A(E))$  为线宽函数,  $\Sigma_{L,R}^R(E)$ ,  $\Sigma_{L,R}^A(E)$  是分子对散射区域的自能.

### 3. 计算结果与讨论

图 2 为模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  在  $[-2V, 2V]$  偏压下的  $I-V$  特性曲线. 从图中可以看出, 1) 4 个模型的电流大小有明显的区别: 模型的电流由大到小依次为  $I_{M_1} > I_{M_2} > I_{M_4} > I_{M_3}$ , 意味着不同的端基与电极的耦合作用不同, 耦合作用越好, 形成的势垒越低, 导电性越好. 2) 在负偏压下, 模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  的电流随电压的变化较快, 约在  $-1.4 \text{ V}$  时模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  的电流急剧上升; 四个模型在正偏压下的电流明显小于负偏压下的电流.

电流的这种非对称性, 可以通过整流比来表征, 如图 3 所示. 整流比的定义为

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

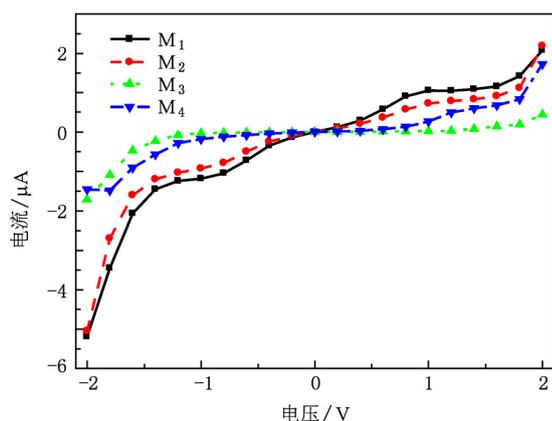


图2 模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  的  $I$ - $V$  曲线

当  $R(V) = 1$ , 无整流;  $R(V) > 1$  时为反向整流;  $R(V) < 1$  时为正向整流. 显然, 模型  $M_1, M_2, M_3$  在计算的整个偏压范围内,  $M_4$  在较低和较高的偏压区, 均为反向整流, 完全不同于 A-R 型整流机理.  $M_4$  仅在中等大小的偏压区 (0.7—1.4 V), 为正向整流, 与 A-R 型整流机理相同. 模型  $M_1$  在 2.0 V 时有最大的整流比, 大小为 2.5; 模型  $M_2$  在 1.8 V 时有最大的整流比, 大小为 2.4; 模型  $M_3$  在 1.8 V 时有最大的整流比, 大小为 5.7, 因而表现出良好的整理效果; 模型  $M_4$  在 1.8 V 时有最大的整流比, 其大小达到 1.8. 其中  $M_1, M_2, M_3$  3 个模型的整流比总体呈逐渐增大的趋势, 直至达到最大后开始减小; 模型  $M_4$  整流比呈波浪形上升, 在 1.2 V 时最小 ( $< 1$ , 正向整流), 1.8 V 时最大. 上述结果表明端基的改变能明显影响器件的整流特性.

对上述 4 个模型的整流特性, 我们可以从电子透射谱获得解释.

在双探针系统中, 由于分子轨道与电极能级的耦合作用, 使得分子的电子态与电极的电子态发生一定程度的杂化, 导致器件分子的电子结构发生变化. 在偏压作用下, 那些具有特定能量的电子按照一定的透射概率从一个电极通过分子结而进入另一电极, 形成电流.

在 Aviram-Ratner 模型中, 最重要的就是最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO), 它们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. 在分子前线轨道理论中, 我们把透射谱中低于费米能级的第一个隧穿峰被认为是 HOMO 隧穿峰, 高于费米能级的第一

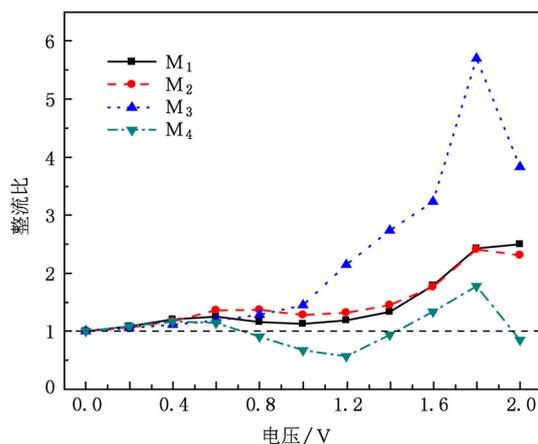


图3 模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  在不同偏压下的整流比

个隧穿峰被认为是 LUMO 隧穿峰. 根据 Landauer-

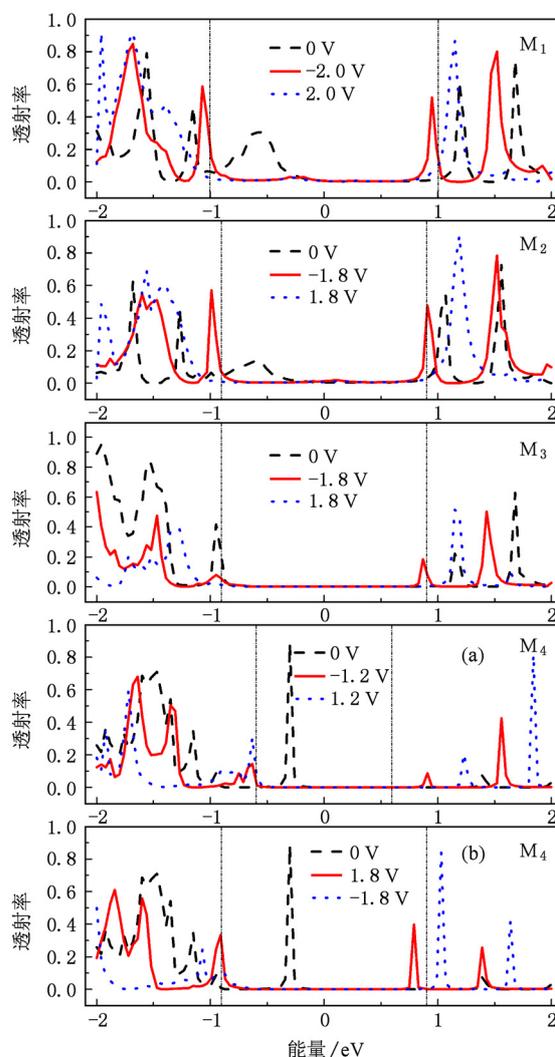


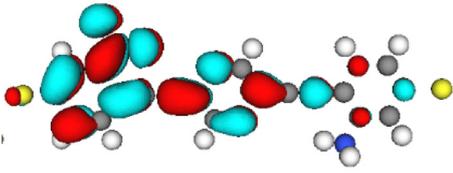
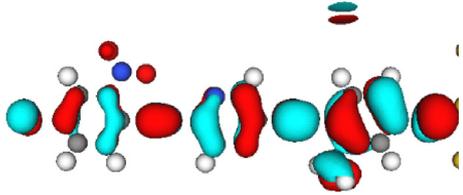
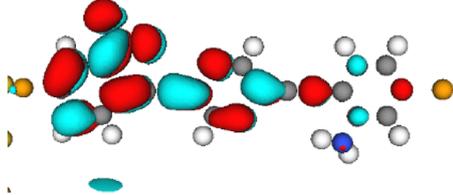
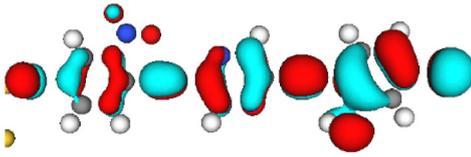
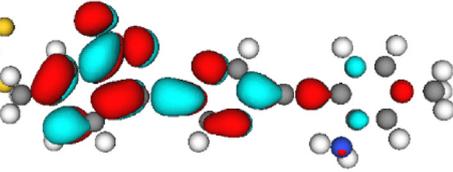
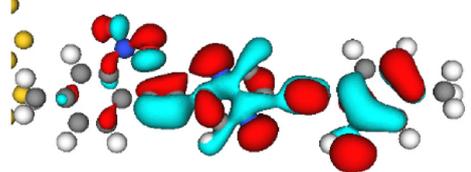
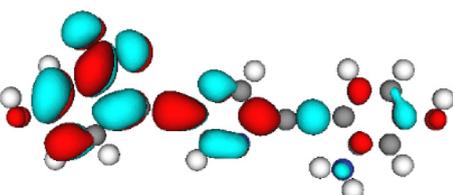
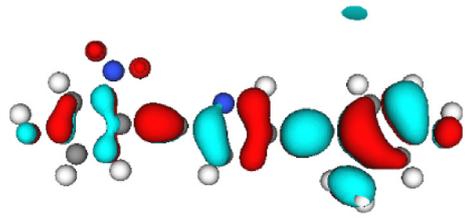
图4 模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  在不同偏压下的透射谱, 虚线范围内为偏压窗口

Büttiker 公式, 电流的大小取决于透射曲线与能量区间(偏压窗)的面积大小.

图 4 所示为 4 个模型在不同偏压下的透射谱, 这些偏压对应不同模型整流比的最大值. 从图中可以看出, 零偏压下, 四个模型的 HOMO 轨道较 LUMO 轨道更靠近费米能级, 则其对低偏压下的电子输运起主要作用. 在负偏压时,  $M_1, M_2, M_3$  3 个模型电子输运共振隧穿轨道较正偏压时更靠近费米能级, 因此在一定的负偏压下共振隧穿轨道进入偏压窗内, 而在同样大小的正偏压下其共振隧穿轨

道不能进入偏压窗. 因此, 在一定负偏压下透射曲线在偏压窗内的面积较大, 根据 Landauer-Büttiker 公式, 即电流较大, 从而表现出较好的反向整流性(见图 4,  $M_1, M_2, M_3$ ). 模型  $M_4$  在  $-1.2$  V 时的透射曲线在偏压窗内的面积小于  $1.2$  V 对应的偏压窗内的面积[见图 4,  $M_4(a)$ ], 即此时负偏压下的电流小于正偏压下的电流, 因此, 表现出正向整流性; 模型  $M_4$  在  $-1.8$  V 时的透射曲线在偏压窗内的面积大于  $1.8$  V 对应的偏压窗内的面积[见图 4,  $M_4(b)$ ], 即此时反向电流较大, 因此表现出反向整流性.

表 1 平衡状态下模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 分析

分子轨道	LUMO	HOMO
A		
B		
C		
D		

为了进一步分析整个系统的整流原因, 我们计算了器件分子在平衡状态下的自洽投影哈密顿本征态(MPSH). 分子自洽投影哈密顿本征态(MPSH)是系统的自洽哈密顿在分子上的投影, 与自由分子的哈密顿相比, 它包含了左右电极对分子轨道的影响(MPSH 是这样得到的: 当 Kohn-Sham 方程自洽完成后, 得到一个自洽 Kohn-Sham 有效势, 以及哈密顿矩阵元. 然后, 对与分子中原子轨道相关的哈密顿进行对角化而得到, 由于这些哈密顿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 分别列出了模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  在平衡状态下 HOMO 和 LUMO 轨道的 MPSH. 可以看出: 在平衡状态下 4 个模型分子的 HOMO 和 LUMO 轨道有明显的局域化. 其中, LUMO 轨道局域主要分布在分子的左边区(分子的受体区), HOMO 轨道局域主要分布在在分子的右边区(分子的给体区). 在分子器件中, 离域的  $\pi$  轨道对电子的输运起主要的作用. 分子轨道的离域性越强, 其导电性越好. 从表 1 中可以看出, 模型 A 的离域性最强, 模型 B 的离域性次之, 模型 D 的离域性再次之, 最弱的

是模型 C,因此,4 个模型的电流关系应是  $I_{M_1} > I_{M_2} > I_{M_4} > I_{M_3}$ ,与图 2 完全一致.

由于 4 个模型的 LUMO 轨道局域主要分布在分子的给体区,而 HOMO 轨道局域主要分布在分子的受体区,这与 Aviram 和 Ratner 设计的整流模型完全一致.有趣的是,若按这一电子结构,当器件的左(右)电极接电源负(正)极时,电子从左电极进入受体的 LUMO 轨道,然后隧穿通过桥进入给体的 HOMO 轨道,最后进入右电极,才有较大的电流,反之,电子隧穿被压抑,所以这一整流模型呈现的应是正向整流性.因此,与我们计算得到的反向整流的结果相反.

为了说明上述的不一致性,我们对模型的 HOMO 和 LUMO 轨道能量位置的偏压依赖性进行了分析(见图 5).在模型  $M_1$  中,负偏压下 HOMO 分子轨道随偏压的增大而平缓地向高能量端移动,在  $-1.4\text{ V}$  时进入偏压窗,此时离  $E_f$  能级最近,能量约为  $-0.66\text{ eV}$ ,正偏压下 HOMO 分子轨道随偏压的增大而平缓地向低能量端移动,在  $1.8\text{ V}$  时进入偏压窗,能量约为  $-0.86\text{ eV}$ ,而 LUMO 分子轨道在  $-1.8\text{ V}$  时进入偏压窗边缘,正偏压下 LUMO 分子轨道

一直没有进入偏压窗.在模型  $M_2$  中,负偏压下 HOMO 分子轨道随偏压的增大而平缓地向高能量端移动,在  $-1.6\text{ V}$  时进入偏压窗,正偏压下, HOMO 分子轨道随偏压的增大也平缓地向高能量端移动,约在  $1.8\text{ V}$  时进入偏压窗,而 LUMO 分子轨道在  $-1.8\text{ V}$  时进入偏压窗边缘,正偏压下 LUMO 分子轨道一直没有进入偏压窗.在模型  $M_3$  中,正负偏压下 HOMO 分子轨道随电压的移动情况几乎对称,一直没有进入偏压窗,负偏压下 LUMO 分子轨道在  $-1.8\text{ V}$  时进入偏压窗,正偏压下 LUMO 分子轨道一直没有进入偏压窗.在模型  $M_4$  中,正负偏压下分子轨道随电压的移动情况几乎对称,高偏压时 HOMO 分子轨道处在偏压窗边缘,LUMO 分子轨道在  $-1.8\text{ V}$  时进入偏压窗.显然,在负偏压时,各模型的分子轨道均能跃入偏压窗,所以开启大的反向电流,在正偏压时,分子轨道的不能进入偏压窗,则不能开启大的正向电流,这是我们计算得到的器件整流方向具有反向整流性的根本原因. HOMO 和 LUMO 轨道能量位置在正、负偏压下的非对称移动,说明用平衡状态的电子结构(表 1)推断器件整流的的方向及整流效果不一定是正确的.

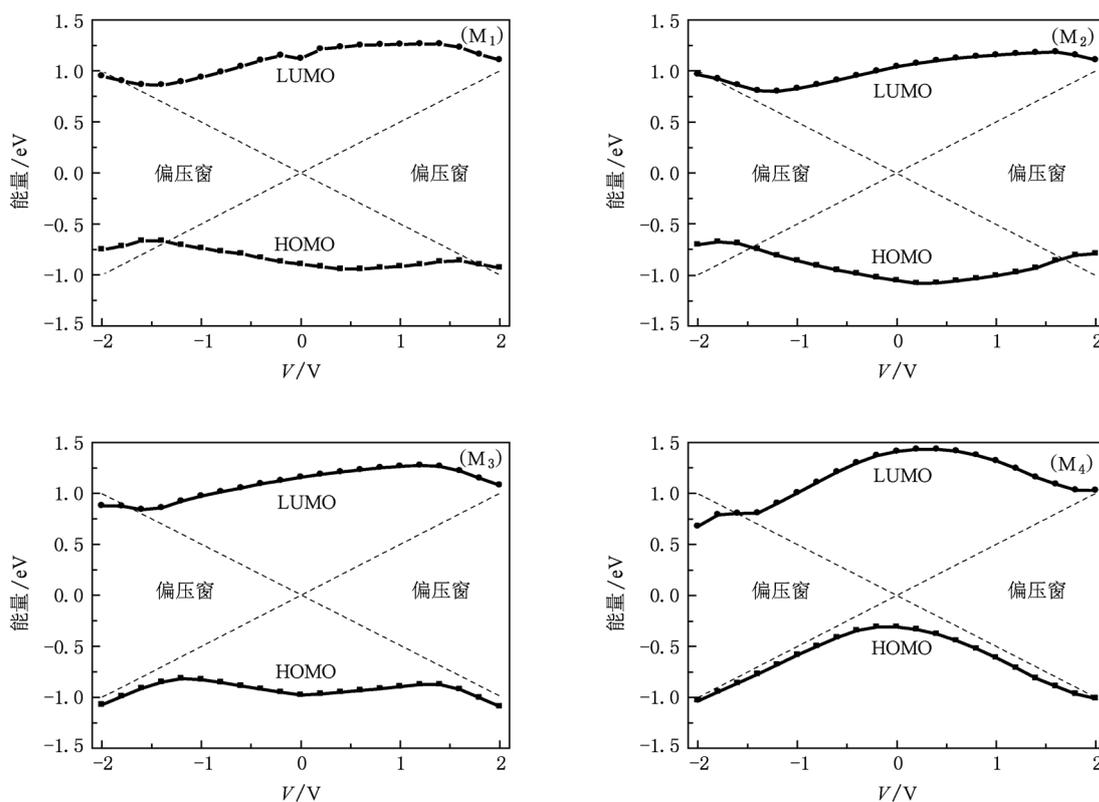


图 5 不同偏压下模型  $M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$  的 HOMO 和 LUMO 轨道能量值

## 4. 结 论

利用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理,对端基分别为 S, Se, CH<sub>3</sub>, OH 的 D-B-A 型分子的电子输运性质进行模拟计算,研究表明:S 和 Se 原子作为端基时,其模型的输运特性及整流几

乎相同;而 CH<sub>3</sub> 和 OH 原子作为端基时,由于与 Au 电极的耦合作用程度不同,导致模型的输运特性及整流效果相差甚远. 我们计算模型的整流方向与 Aviram 和 Ratner 提出的分子整流器的整流方向相反,这是因为分子轨道 HOMO 和 LUMO 随着偏压极性不同非对称移动所致.

- [1] Stephane L, Christophe K, Christophe D, Guy A, Dominique V 2003 *Nano Lett.* **3** 741
- [2] Oleynik I I, Kozhushner M A, Posvyanskii V S, Yu L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 096803
- [3] Deng X Q, Zhou J C, Zhang Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2714 (in Chinese) [邓小清、周继承、张振华 2010 物理学报 **59** 2714]
- [4] Deng X Q, Zhou J C, Zhang Z H, Tang G P, Qiu M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103113
- [5] Deng X Q, Zhou J C, Zhang Z H, Qiu M, Tang G P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163109
- [6] Pan J B, Zhang Z H, Deng X Q, Qiu M, Guo C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 203104
- [7] Pan J B, Zhang Z H, Deng X Q, Qiu M, Guo C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 013503
- [8] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [9] Guisinger N P, Basu R, Baluch A S, Hersam M C 2004 *Nanotechnology* **15** 452
- [10] Long M Q, Chen K Q, Wang L L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233512
- [11] Wang Z C, Gu T, Tada T, Watanabe S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 152106
- [12] S J van der Molen, Liao J H, Kudernac T, Agustsson J S, Bernard L, Calame M, Wees B J van, Feringa B L, Schonenberger C 2009 *Nano Lett.* **9** 76
- [13] Donhauser Z J, Mantooth B A, Kelly L A, Monnell J D 2001 *Science* **292** 2303
- [14] Ren Y, Chen K Q, Wan Q, Zou B S, Zhang Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 183506
- [15] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [16] Chen B, Metzger R M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4447
- [17] Krzeminski C, Delerue C 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085405
- [18] Ford M J, Hoft R C, Medonagh A M, Cortie M B 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 374106
- [19] Stadler R, Geskin V, Cornil J 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 374105
- [20] Lenfant S, Krzeminski C, Delerue C, Allan G, Vuillaume D 2003 *Nano Lett.* **3** 741
- [21] Xue Y, Datta S, Hong S, Reifenberger R 1999 *Phys. Rev. B* **59** R7852
- [22] 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]
- [23] 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]
- [24] Ulrich J, Esrail D, Pontius W, Venkataraman L, Millar D, Doerr L H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 2462
- [25] Yin X, Liu H M, Zhao J W 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 094711
- [26] Xia C J, Fang C F, Hu Z G, Li D M, Liu D S, Jie S J, Zhao M W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3148 (in Chinese) [夏蔡娟、房常峰、胡朝贵、李冬梅、刘德胜、解士杰、赵明文 2008 物理学报 **57** 3148]
- [27] Liu H M, Li P, Zhao J W 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 224704
- [28] Zhang Z H, Deng X Q, Tan X Q, Qiu M, Pan J B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183105

# Effects of end groups on the rectifying performance in D-B-A molecular rectifiers\*

Guo Chao Zhang Zhen-Hua<sup>†</sup> Pan Jin-Bo Zhang Jun-Jun

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

(Received 28 January 2011; revised manuscript received 26 February 2011)

## Abstract

Using the density-functional theory and the non-equilibrium Green's function method, we investigate the electronic transport properties and rectifying performances of four different molecular devices based on different end groups from the same D-B-A molecule. The results show that the end groups can significantly affect the rectifying performances of such molecular rectifiers, because the end groups can influence the coupling effects between the molecule and the electrodes, thus changing the delocalization of molecular orbitals, and further changing their transport properties and rectifying performances. More interestingly, it is found that the rectifying directions and working mechanism for all of our studied systems are in disagreement with ones proposed originally by Aviram and Ratner. This property can be rationalized through the asymmetric shift of molecular levels under biases of different polarities.

**Keywords:** molecular rectifier, end groups, density-functional theory, non-equilibrium Green's function method

**PACS:** 73.23.-b, 72.10.-d, 85.65.+h

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61071015, 60771059), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department of China (Grant No. 08A005), and the Hunan Provincial Innovation Foundation for Postgraduate, China (Grant No. CX2011B367).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cscuzh@163.com