

分子整流器整流特性的键桥调控效应*

潘金波 张振华[†] 邱明 郭超

(长沙理工大学物理与电子科学学院,长沙 410004)

(2010年5月29日收到;2010年6月21日收到修改稿)

利用密度泛函理论和非平衡格林函数方法,研究了基于同一分子在不同空间构型下形成的三个不同分子器件的电子输运特性及整流效果.研究表明:旋转中间苯环(键桥— π 桥),能明显改变整流效果,这是因为改变了分子轨道的离域性,这一发现说明通过改变键桥的空间取向能有效地调控分子整流器的整流性质,这对于设计新型分子整流器有重要意义.

关键词: 分子整流器, 键桥, 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

分子器件概念自1974年被正式提出以来,由于其广泛的应用前景,就一直受到研究人员的关注.分子的开关效应^[1-3]、负微分效应^[4-6]、整流效应^[7-10]、晶体三极管^[11-12]等一系列元器件性质相继被发现.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,自然也成为人们研究的热点.

早在1974年,Aviram和Ratner就提出了分子整流器的设想.该分子模型是由电子给体(donor)和受体(acceptor)以及绝缘的 σ 桥三部分构成的非对称分子结构(D- σ -A).在这种模型中,在某一方偏压驱动下电子由受体到施主(给体)的传输更容易,反之,电子隧穿较难,由此产生整流.以这种理论为基础,人们设计出一系列的整流分子器件,并尝试分析它们的整流机理.

2000年Ellenbogen等^[13]提出A-R型整流的一揽子D- σ -A分子模型,但其后的Stokbro^[14]计算表明,其相关模型的整流是非常小的或没有整流性;Ford研究小组^[15]及Stadler等的研究小组^[16]又分别对D- σ (或 π)-A分子的整流性进行DFT计算,发现其整流也是非常小的,甚至发现在低偏压时不符合A-R型整流机理.2002年,Taylor J等人^[17]发现分

子两端不对称地耦合到左、右电极能引起整流.随后,Kornilovitch等^[18]利用TB方法计算表明,别的非对称分子如HS-(CH₂)_m-C₆H₄-(CH₂)_n-SH分子导致的非对称隧穿势垒能产生整流比很高的整流.此外,人们还相继发现了其他因素导致的整流,如两电极材料的差异^[19]、两电极形状的差异^[20]、分子桥的性质^[21,22]、某些柔性分子在外加偏压的作用下发生变形^[23]等.

本文采用基于密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)方法,研究了由蒽(C₁₄H₁₀)和苯环构成的非对称分子连接到两Au电极所组成的分子器件的输运性质,我们对中间苯环(键桥— π 桥)旋转不同角度,得到了三种不同的器件模型.通过对它们输运性质的比较分析,我们发现通过改变键桥的空间取向能有效地调控分子整流器的整流性质.

2. 模型和方法

图1所示为我们选取的有机分子与Au电极组成的电极-分子-电极的三明治结构.在模型A中,蒽和苯环在同一个平面内;模型B是以模型A为基础,对中间的苯环(键桥)旋转45°;模型C是以模型A为基础,对中间苯环(键桥)旋转90°.这种旋转可以通过低频扰动,例如dc场来实现^[24].在

* 国家自然科学基金(批准号:61071015,60771059),湖南省教育厅重点科技项目(批准号:08A005)和湖南省研究生科研创新基金(批准号:CX2010B358)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cscuzh@163.com

我们体系的计算中,分别选用 3×3 的 Au(111) 面模拟半无限长的金属电极. 整个体系分为左电极、右电极、中心散射区三个部分. 中心散射区由分子及左、右电极靠近分子的两层 Au 原子组成,引入部分电极原子的目的是为了屏蔽分子对电极的势扰动.

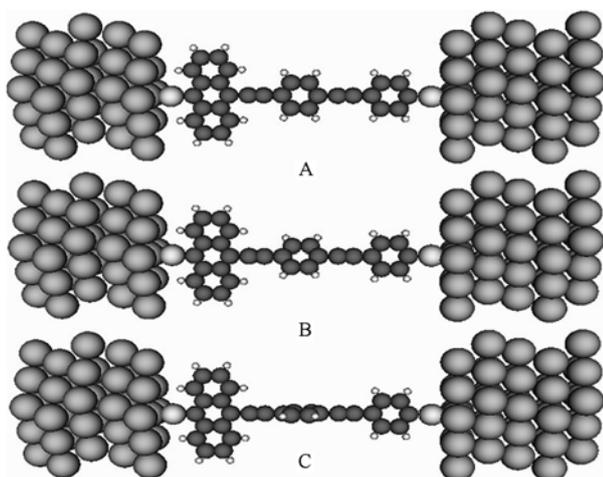


图1 非对称分子与 Au 电极组成的电极-分子-电极的三明治结构示意图. 在模型 A 中, 萘和苯环在同一个平面内; 模型 B 是以模型 A 为基础, 对其中间的苯环顺时针旋转 45° ; 模型 C 是以模型 A 为基础, 对其中间的苯环顺时针旋转 90°

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 (ATK 软件). 在电流模拟计算之初, 选择了 Quasi Newton 算法对模型 A 的几何结构进行优化, 将系统原子间的残存应力减少到 0.05 eV/\AA 以内. Mesh cut-off 的取值为 150 Ry , 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. 我们使用广义梯度近似 (GGA-PBE) 作为交换关联能. 由于考虑到局域轨道和极化的影响, 对不同的原子我们采用了不同的轨道基函数. C, N 原子选 DZP (double ξ + polarization) 为基函数, H 原子和 Au 原子选 SZP (single ξ + 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.

模型的电流可以由 Landauer-Büttiker 公式求出^[25]

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

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

$+ \frac{V_b}{2}$, $[\mu_L, \mu_R]$ 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, $\Gamma_{L,R} = i(\sum_{L,R}^R(E) - \sum_{L,R}^A(E))$ 为展宽函数, $\sum_{L,R}^R(E)$, $\sum_{L,R}^A(E)$ 是分子对散射区域的自能.

3. 计算结果与讨论

图 2 为模型 A, B, C 在 $[-2.5 \text{ V}, 2.5 \text{ V}]$ 范围内的 $I-V$ 特性曲线. 如图 2 所示, 随着分子中间苯环 (键桥) 旋转角度的增大, 其电流大小急剧下降. 当中间苯环旋转 90° 时, 其电流降为原来的 $1/100$. 然而, 三个模型的电流变化趋势几乎一致. 在小偏压下, 三个体系的 $I-V$ 特性表现出一定的欧姆特性, 但随着电压的升高, 出现了明显的非线性. 在 $0.8 - 1.4 \text{ V}$ 以及 $-2.4 - -0.6 \text{ V}$ 范围内, 其电流出现了台阶式变化.

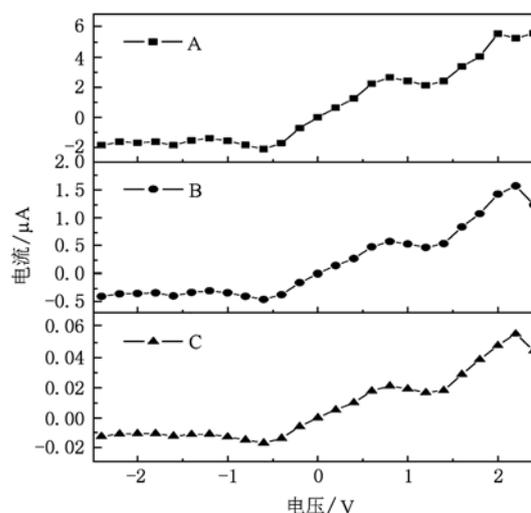


图2 模型 A, B, C 的 $I-V$ 曲线

图 3 为各模型系统在不同偏压下的整理比, 整理比的定义为

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

在小偏压下,三模型的整流比大体一样. 其中,在 0.2 V 至 0.4 V 时,其整流比小于 1. 随着电压的增大,三个模型的整流比曲线开始发生分化. 其中,模型 C 的整流比最大,在 2.2 V 时,其值为 5.13;其次,模型 B 在 2.2 V 时有最大的整流比,其值为 4.35;模型 A 在 2.0 V 时有最大整流比,其值为 3.27. 由此可见,中间苯环旋转角度离平衡位置越大,其整流效果越好.

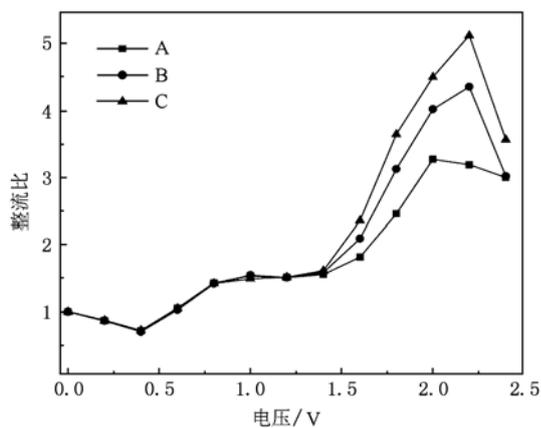


图3 模型 A,B,C 在不同偏压下的整流比

为了分析整个系统的整流原因及电流特性,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. 在我们的计算模型中,最重要的就是分子轨道的 HOMO 和 LUMO. 表 1 分别列出了模型 A,B,C 在平衡状态下 HOMO 和 LUMO 轨道的 MPSH. 可以看出,在平衡状态下三个模型分子的 HOMO 和 LUMO 轨道具有明显的局域性. 在模型 A 中,其 HOMO 和 LUMO 轨道主要局域在器件分子左端以及中间的分子桥上,少量分布在右边的苯环上;而模型 B 的 HOMO 和 LUMO 分子轨道局域在分子左端以及少量分布在中间的苯环上;模型 C 的定域性最强,其 HOMO 和 LUMO 分子轨道完全定域在器件分子的左端. 在分子器件中,离域的 π 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. 通过对中间苯环的旋转,减弱了相邻分子 π 轨道的相互叠加. 由此,三个模型的电流大小为 $I_A > I_B > I_C$.

表 1 平衡态下模型 A,B,C 在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 分析

分子轨道	HOMO	LUMO
A		
B		
C		

由于三个体系的 HOMO 和 LUMO 分子轨道均主要分布在分子的左端,分子与左电极的耦合作用明显比右电极的耦合强. 耦合作用越强,分子与电极之间的势垒越低^[18,26]. 假设分子器件在正(负)偏压下共振隧穿的开启电压为 V_p (V_N). 分子左右两端的势降分别为 V_L 和 V_R , $V = V_L + V_R$, $k = V_R/V_L$, 对于分子器件的非对称势降而产生的整流,我们可以分为两种情形来讨论.

1) 当 HOMO 对电子隧穿起主要作用时,在正偏压下, $V_L = \Delta E_H/|e|$, $V = V_p$, 其中 ΔE_H 为 HOMO 能级与平衡态下费米能级之间的能量差.

$$V_p = (k + 1) \frac{\Delta E_H}{|e|}. \quad (4)$$

同理

$$|V_N| = \left(\frac{1}{k} + 1\right) \frac{\Delta E_H}{|e|}, \quad (5)$$

则

$$\frac{V_p}{|V_N|} = k. \quad (6)$$

在我们计算的三个模型中,由于 HOMO 分子轨道与左电极的耦合作用, $V_L < V_R$ (即 $k > 1$). 因此,当 HOMO 对电子隧穿起主要作用时分子,在正向偏压下共振隧穿的开启电压必将大于反向偏压下的开启电压,导致反向整流(整流比小于 1).

2) 当 LUMO 对电子隧穿起主要作用时,在正偏压下, $V_R = \Delta E_L/|e|$, $V = V_p$, 其中 ΔE_L 为 LUMO 能级与平衡态下费米能级之间的能量差.

$$V_p = \left(\frac{1}{k} + 1\right) \frac{\Delta E_L}{|e|}. \quad (7)$$

同理

$$|V_N| = (k + 1) \frac{\Delta E_L}{|e|}, \quad (8)$$

则

$$\frac{V_p}{|V_N|} = \frac{1}{k}. \quad (9)$$

因此,当 LUMO 对电子隧穿起主要作用时,在正向偏压下共振隧穿的开启电压必将小于反向偏压下的开启电压,其模型产生正向整流.

分析表明(见图 4 及图 5):在低偏压时,HOMO 为主要的电子隧穿能级,因此我们研究的模型具有反向整流性;在高偏压时,LUMO 为主要的电子隧穿能级,因此我们研究的模型具有正向整流性,这些结论与图 3 完全一致.

在模型 A, B, C 中,HOMO 和 LUMO 分子轨道定

域性最强的为模型 C,模型 B 的次之,模型 A 的最弱. 分子轨道定域性越强,其 k 值越大. 根据(6)式和(9)式,其正负偏压下电子共振隧穿开启的电压不对称性更强. 因此,模型 C 的整流效果最好,模型 B 的整流效果次之,模型 A 的整流效果最差.

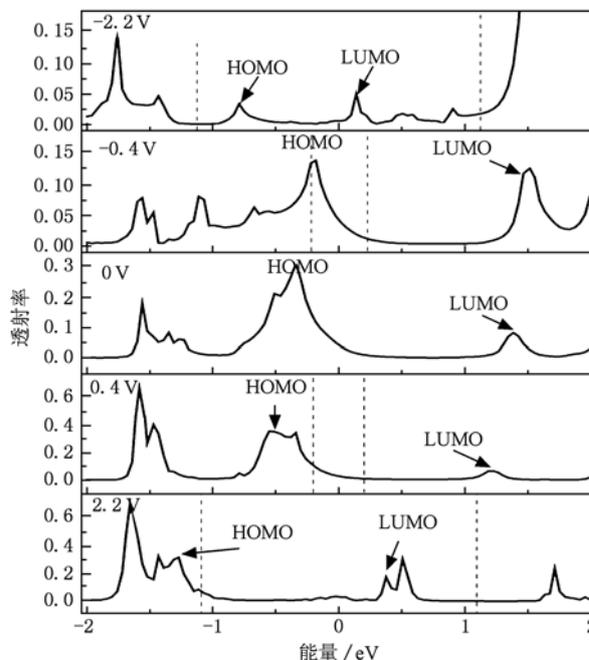


图 4 模型 A 在不同偏压下的透射谱,虚线范围内为偏压窗

然而,通过对整个体系在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 研究,我们只能做出宏观的分析. 更加细致的分析需要我们对透射谱进行计算. 在透射谱中,透射系数的大小取决于分子轨道离域性的强弱^[23]. 分子轨道的离域性越强,其透射系数越大. 同时,透射峰的位置正好对应前线轨道的位置. 根据 Landauer-Büttiker 公式,电流的大小取决于透射曲线在偏压窗内的面积大小.

图 4 为模型 A 在不同偏压下的透射谱. 由于模型的 HOMO 和 LUMO 分子轨道与左电极的耦合作用非常强,而与右电极的耦合作用非常弱,因此导致分子轨道将随着左电极的费米能级发生移动. 尤其是在正偏压下,模型 A 的透射峰(即分子轨道)随着电压的增大向低能量端移动的趋势非常明显. 随着电压的增大,具有较高透射率的 HOMO 透射峰向偏压窗口外移动或弱化,而具有较低透射率的 LUMO 透射峰则向偏压窗口内移动,以致在一定的偏压范围内偏压窗内透射曲线的面积(即电流大小)不变,出现电流平台,因此,分子轨道的移动正

是模型 A 在 $[0.8 \text{ V}, 1.4 \text{ V}]$ 及 $[-2.4 \text{ V}, -0.6 \text{ V}]$ 区间出现台阶式结构的原因. 同时,在较小负偏压(如 -0.4 V)时,HOMO 部分进入偏压窗内,而在较小正偏压(如 0.4 V)时,HOMO 基本处在偏压窗外,从而导致较小负偏压时偏压窗内透射曲线的面积大于较小正偏压时偏压窗内透射曲线的面积,出现反向整流. 在高偏压(如 $\pm 2.2 \text{ V}$)时,正偏压下偏压窗内透射系数远大于负偏压下偏压窗内透射系数,由此导致了器件分子的大的正向整流.

图 5 为模型 A, B, C 在 $\pm 2.2 \text{ V}$ 时的透射谱,此电压正好对应三个模型的最高整流比. 由于三个模型的 HOMO 和 LUMO 共振隧穿轨道均主要定域在分子的左端(如表 1 所示),旋转中间的苯环对 HOMO 和 LUMO 分子轨道的影响较小. 它们的透射峰的位置以及形状几乎相同(只是按照一定比例减小). 因此,这就导致了三个模型的电流变化趋势几乎完全一致. 同时,随着中间苯环旋转角度的增大,在负偏压下的透射系数的减小趋势较正偏压下更为剧烈. 因此,模型 C 的整流效果最好,模型 B 的整流效果次之,模型 A 的整流效果最弱. 这也意味着,通过对分子键桥的旋转以实现整流效果的调控是完全可能的.

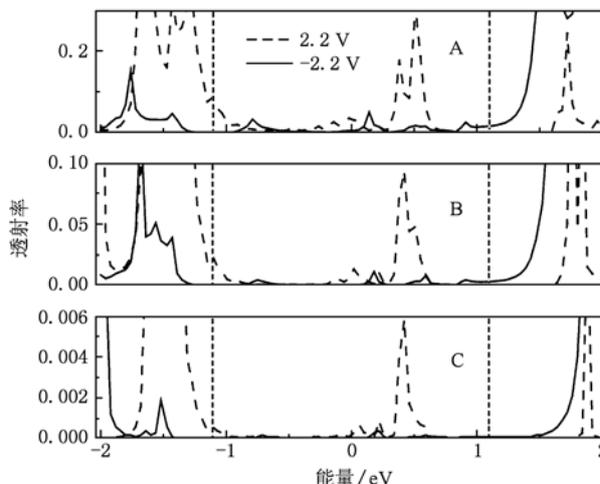


图 5 模型 A, B, C 在 $\pm 2.2 \text{ V}$ 时的透射谱

4. 结 论

利用第一性原理的模拟计算,研究了基于同一新型非对称分子的三个不同分子模型的电子输运特性. 通过对三个模型的对比分析我们发现,分子桥的空间取向的变化对分子轨道离域性有很大的影响,它能改变器件分子的输运特性以及整流效果. 同时,由于分子轨道随偏压发生移动导致三个模型在正偏压和负偏压下 $I-V$ 曲线的台阶式结构.

- [1] Wang Z C, Gu T, Tada T, Watanabe S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 152106
- [2] van der Molen S J, Liao J H, Kudernac T, Agustsson J S, Bernard L, Calame M, van Wees B J, Feringa B L, Schonenberger C 2009 *Nano Lett.* **9** 76
- [3] Zhao P, Fang C F, Xia C J, Wang Y M, Gao K, Liu D S, Xie S J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3747 (in Chinese) [赵朋、房常峰、夏蔡娟、王一鸣、高琨、刘德胜、解士杰 2008 物理学报 **57** 3747]
- [4] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [5] Long M Q, Chen K Q, Wang L L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233512
- [6] Fan Z Q, Chen K Q, Wan Q, Duan W H, Zou B S, Shuai Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 263304
- [7] Li T, Li C P, Zhang M, Wang B, Yan H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4132 (in Chinese) [李彤、李驰平、张铭、王波、严辉 2007 物理学报 **56** 4134]
- [8] Oleynik I I, Kozhushner M A, Posvyanskii V S, Yu L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 096803
- [9] Deng X Q, Zhou J C, Zhang Z H, Tang G P, Qiu M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103113
- [10] 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]
- [11] Ren Y, Chen K Q, Wan Q, Zou B S, Zhang Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 183506
- [12] Trilisa M P, Smith R G, Marsh C, Dunietz B D 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 154706
- [13] Ellenbogen J C, Love J C 2000 *Proc. IEEE* **88** 386
- [14] Stokbro K, Taylor J 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 3674
- [15] Stadler R, Geskin V, Cornil J 2008 *J. Phys.: Condens Matter* **20** 374105
- [16] Ford M J, Hoft R C, Medonagh A M, Cortie M B 2008 *J. Phys.: Condens Matter* **20** 374106
- [17] Kornilovitch P E, Bratkovsky A M, Stanley Williams R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165436
- [18] Taylor J, Brandbyge M, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 138301

- [19] Lenfant S, Krzeminski C, Delerue C, Allan G, Vuillaume D 2003 *Nano Lett.* **3** 741
- [20] Xue Y, Datta S, Hong S, Reifenberger R 1999 *Phys. Rev. B* **59** R7852
- [21] Ulrich J, Esrail D, Pontius W, Venkataraman L, Millar D, Doerr L H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 2462
- [22] Yin X, Liu H M, Zhao J W 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 094711
- [23] Troisi A, Ratner M A 2004 *Nano. Lett.* **4** 4
- [24] Patil R, Karna S P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155419
- [25] Liu H M, Li P, Zhao J W 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 224704
- [26] Zhang Z H, Yang Z, Yuan J H, Zhang H, Deng X Q, Qiu M 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 094702

Regulating effect of a bonding bridge on rectifying performance in molecular rectifiers *

Pan Jin-Bo Zhang Zhen-Hua[†] Qiu Ming Guo Chao

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

(Received 29 May 2010; revised manuscript received 21 June 2010)

Abstract

Using the density-functional theory and the non-equilibrium Green's function method, we investigated the electronic transport properties and rectifying performance of three different molecular devices based on different molecular configurations of the same molecule species. The results show that rotation of a mid-benzene ring (bonding bridge— π bridge) can change the delocalization of a molecular orbital and thus change their transport property and rectifying performance. This finding suggests that the variation of the bonding bridge orientation can control the rectifying performance of a molecular device effectively. It is of significance for designing a novel molecular rectifier.

Keywords: molecular rectifier, bonding bridge, 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 (Grant No: 08A005) and the Hunan Provincial Innovation Foundation for Postgraduate (Grant No. CX2010B358).

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