

1,4-丁二硫醇分子器件电输运性质的力敏特性研究*

刘然 包德亮 焦扬 万令文 李宗良† 王传奎

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2013年11月24日收到; 2013年12月1日收到修改稿)

基于杂化密度泛函理论, 研究了1,4-丁二硫醇分子体系的结构随电极作用力的变化及拉断过程; 并利用弹性散射格林函数方法进一步计算了不同电极作用力下分子体系的电输运特性. 结果显示, 界面结构不同, 拉断分子体系所用的拉力也不同: 分子末端硫原子处于 Au(111) 面的空位上方时, 拉断分子体系需约 1.75 nN 的拉力; 若金电极表面存在孤立金原子与 1,4-丁二硫醇分子末端的硫原子相连, 拉断分子体系只需约 1.0 nN 的力, 且伴有孤立金原子被拉出. 两种情况分别与不同实验测量相符合. 分子在压缩过程中发生扭曲并引起表面金原子滑移, 然而压缩扭曲过程与拉伸回复过程不可逆. 电极拉力约为 0.7—0.8 nN 时, 分子体系在不同界面构型下以及在不同扭转状态下, 电导都出现极小值, 这与实验结论一致. 分子的末端原子与电极间耦合强度随电极作用力的变化是引起分子体系电导变化的主要因素. 实验在 0.8 nN 附近同时测得较小概率的高电导值与双分子导电有关.

关键词: 硫醇分子器件, 电输运性质, 力敏特性, 电极作用

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 31.15.at

DOI: 10.7498/aps.63.068501

1 引言

近年来, 有机单分子器件的设计及其功能特性研究已成为国际科学领域的研究热点^[1–14]. 由于具有丰富的非线性电学性质以及高效率、低能耗、高集成度等潜在优势, 单分子器件已成为未来新型电子器件的最可能候选者. 随着实验技术的不断提高, 人们对原子力显微镜 (AFM)^[15–21]、扫描隧道显微镜 (STM)^[22] 以及力学可控劈裂法^[23] 等单分子操控与测量技术进行了改进与结合^[24–26], 对分子器件的测量已由过去随机的统计性实验^[27], 逐渐转向精度较高的可控性实验^[7]. 众所周知, 微观体系存在着明显的量子效应, 这导致了功能分子与金属电极连接时界面结构的不确定性, 该现象已引起了国内外众多研究小组的重视^[8,28–31]. 近几

年, 人们对不同分子器件的力学响应特性进行了实验与理论研究^[7,8,20,32], 为深入理解分子器件微观结构及外力对分子器件电输运性质的影响, 并为单分子器件的稳定操控与可重复构建奠定了基础. 最新实验研究表明, 以饱和碳链为主体结构、两端以硫醇基为末端基团的二硫醇分子与金电极构建的分子结, 一般在 1.5 nN 左右^[7,18,20] 的拉力作用下断裂, 但由于硫与金原子有较强的相互作用, 在分子结的拉伸过程中, 金电极会发生重组, 从而可能导致最终拉断分子结的力明显小于 1.5 nN^[8]. 特别引人关注的是, 当拉力为 $0.8 \text{ nN} \pm 0.3 \text{ nN}$ 时, 该类分子均表现出低导电能力状态^[7,8]. 而另一针对 1,4-丁二硫醇分子的实验研究表明, 该分子除在 $0.8 \text{ nN} \pm 0.3 \text{ nN}$ 附近出现明显的低导电状态外, 还会出现较小概率的高于低导电状态近两个数量级的导电状态^[8]. 这些结果表明, 尽管实验构建分子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11374195, 11304172)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2013FM006) 和山东省科技计划项目 (批准号: J13LJ01, J12LJ04) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lizongliang@sdsu.edu.cn

器件在界面结构和电极距离上存在一些不确定性, 进而导致体系电输运能力的差异, 但分子器件的电导随电极作用力的变化关系仍然存在比较确定的统计规律, 而对这些规律内在机制的理解则需通过理论模拟与分析解决. 我们从第一性原理计算出发, 以 Frei 等^[8]研究的 1,4-丁二硫醇分子为对象, 利用弹性散射格林函数方法, 构建了两类典型的金电极-分子-金电极扩展分子体系, 通过数值计算, 研究了分子的电导随外力作用的变化规律, 并对这一现象的内在机理进行了具体阐述. 同时讨论了电极在压缩与拉伸过程中分子发生扭转的非可逆现象, 以及电极尖端的表面原子可能出现的滑移及拉出现象, 展示了分子扭转与滑移对分子器件电输运性质的影响. 另外, 通过与实验比较, 定性地阐述了实验测量中^[8]存在双分子导电的可能性.

2 理论方法与计算过程

本文研究的体系为 1,4-丁二硫醇分子, 两端电极均为金电极. 考虑到金表面的催化作用, 1,4-丁二硫醇分子末端硫醇基上的氢原子解离, 硫原子直接以共价键与金电极相连, 并考虑到分子结在拉伸过程中由于初始界面结构不同而导致的差

异, 计算中选取了两种典型的界面构型作为初始结构 (如图 1 所示的扩展分子体系), 其中第一种构型 (图 1 (a), 简称为体系 A) 中分子两末端的硫原子均处于金电极顶端三个金原子的空位上, 而第二种构型 (图 1 (b), 简称为体系 B) 中分子一端的硫原子处于三个金原子的空位上, 而另一端的硫原子与金电极顶端的单个表面金原子相连. 然后调整并固定电极距离, 对扩展分子体系进行结构优化, 根据优化所得体系的单点能 (E) 与电极距离 (d) 之间的关系, 可得电极对分子作用力 $F = \partial E / \partial d$ ^[29,32].

分子体系电输运性质的计算采用弹性散射格林函数方法^[6,29,33]. 由于分子器件尺寸一般远小于电子的平均自由程, 因此电子由一电极经分子到另一电极的输运过程主要为弹性散射过程. 根据弹性散射格林函数方法, 单位时间内电子从一电子源到另一电子源的迁移率为

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

式中 $f(E)$ 为电极的费米分布函数, $T_{fi}(E)$ 为体系的电子从初态到末态的输运函数.

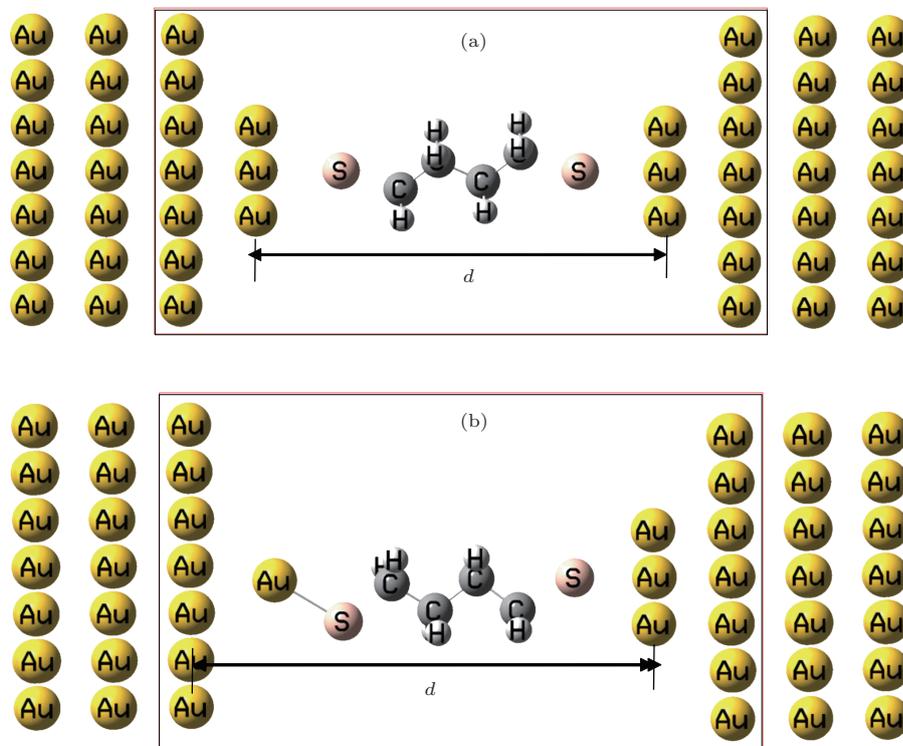


图 1 不同界面构型的扩展分子体系 (a) 分子两末端的硫原子均处于金电极顶端三个金原子的空位上 (体系 A); (b) 分子一端 (右侧) 的硫原子处于三个金原子的空位上, 而另一端 (左侧) 的硫原子与金电极顶端的单个表面金原子相连 (体系 B)

将两电子源分别标记为S和D (如图2所示), 无外加偏压且体系达到平衡时, 电子从电子源S到电子源D的转移量与从D到S的转移量相等, 体系净电流为零. 若在两电极加上外偏压 V , 两电子源的费米能级在外加偏压的作用下发生移动并产生能级差 eV , 如图2所示. 此时电子从电子源S迁移到电子源D对电流的贡献为

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

同时, 体系还存在从电子源D到电子源S的电子转移, 也对电流产生贡献:

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

考虑时间反演对称性, 即 $|T_{if}|^2 = |T_{fi}|^2$, 可得体系在外加偏压下的净电流为

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

对于分子器件, 其电子源一般为具有一定体积的金属, 金属相对于分子可以看成半无限大, 因此其能级在三个方向上都可以认为是连续的. 上式对 $E_{x,y}$ 和 E_z 的求和需要变成积分, 因此得体系的净电流为

$$I = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{9ek_B T}{16\hbar E_f^2} \times \int_{eV}^{\infty} \left\{ \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_z + eV}{k_B T}\right) \right] - \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_z}{k_B T}\right) \right] \right\} \times |T(E_z)|^2 \frac{dE_z}{E_z}, \quad (5)$$

其中 E_f 为费米能量, V 为外加偏压. 利用弹性散射格林函数方法得体系的运输函数为

$$T(E_z) = \sum_{k',k} V_{Dk'} V_{kS} \sum_n \frac{\langle k'|n\rangle \langle n|k\rangle}{(E - E_n) + i\Gamma_n}, \quad (6)$$

式中 $|n\rangle$ 是扩展分子体系的本征态, E_n 是本征能量, k 和 k' 是将体系按照原子格点展开的坐标,

$k = 1, 2, \dots, N$, 其中1和 N 是分子与两个电子源相连的末端原子格点, 重叠矩阵元 $\langle k'|n\rangle \langle n|k\rangle$ 描述能级的扩展程度 (离域性), V_{kS} (或 $V_{Dk'}$) 为分子格点 k (或 k') 与源电极 (或漏电极) 的耦合常数.

$$V_{kS} = \langle k|H|S\rangle = \sum_{n,\alpha,i} C_{n\alpha}^k \langle k_\alpha|H|S_i\rangle C_{ni}^S, \quad (7)$$

式中 $C_{n\alpha}^k$ 是能级 $|n\rangle$ 在原子 k 的 $|\alpha\rangle$ 轨道上的展开系数, C_{ni}^S 是能级 $|n\rangle$ 在金原子团簇的 $|i\rangle$ 轨道上的展开系数. 体系的电导由公式 $G = \frac{\partial I}{\partial V}$ 得到.

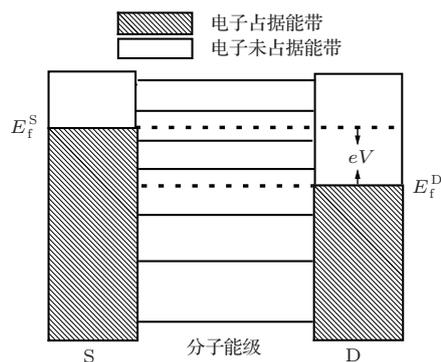


图2 分子体系电运输的理论模型图

分子体系几何结构的优化及电子结构的计算采用杂化的密度泛函理论 (B3LYP) 方法, 选用 LanL2DZ 为基矢, 在 Gaussian03 程序包上进行 [34]. 分子器件电运输性质的计算在 QCME-V1.1 程序包中完成 [35].

3 结果与讨论

3.1 不同电极作用力下1,4-丁二硫醇分子电运输性质

图3(a)和(b)分别为体系A和B的单点能及电极对分子的作用力随电极距离的变化曲线 (注: 本文中拉力为正, 压力为负), 其中体系A的电极距离是指与分子直接相连的两端金原子团之间的距离 (图1(a)箭头所示), 而体系B中由于左端与硫原子直接相连的金原子的自由度完全放开, 因此电极距离左端由该表面孤立金原子左侧最近邻的金原子层算起, 右端到与硫原子相连的三个金原子 (图1(b)箭头所示). 图中显示, 对于体系A, 电极距离为1.18 nm 时体系达到平衡, 能量取得最小值; 而距离约为1.34 nm 时, 分子开始从金电极上断裂下来. 对于体系B, 电极距离为1.36 nm 时能

量取得最小值;而电极距离约为1.48 nm时,体系开始断裂;与体系A不同的是,该构型下左端与硫原子相连的单个金原子由于受到硫原子的影响,与金表面的相互吸引变弱,因此在分子体系断裂时和分子一起与左端金电极脱离.另外,体系A在接近断裂时,我们也放开了表面三个金原子对体系的几何结构进行优化,结果显示:表面三个金原子的位置变化不大,分子不易拉出金原子.因此为了降低计算量及所耗时,在后面的计算中固定了表面三个金原子.计算结果还显示,对于1,4-丁二硫醇分子,硫原子从三个金原子上(体系A)断开所需的作用力约为1.75 nN,这与相关实验[7,20]结果一致.而如果金表面上存在孤立金原子与硫原子相连接,则硫原子将金原子拉离金表面所需要的力约为1.0 nN,这与文献[8]对1,4-丁二硫醇分子测量的小于1.4 nN的断裂拉力以及文献[7]对1,8-丁二硫醇分子的测量结果中1.0—1.2 nN范围内的断裂拉力一致.同时文献[8]也表明,在这一拉力下分子结可以发生Au—Au键的断裂,即有金原子被拉出.由此可见,在实验中拉断以硫原子为末端基团、以金为电极材料的分子体系出现不同结果完全正常,其原因是由于金电极表面原子的排列不同以及硫原子所处金电极顶端位置不同导致.尽管实验[18,20]及我们以前的计算[29]发现拉伸金线到最后断裂时所用的力约为1.5 nN,但拉断以硫原子为末端的分子结且有金原子拉出时所用的力明显小于拉断金线所用的力,而拉断分子结所用的力若约为1.5 nN,不能表明有金原子被分子拉出.

利用不同拉力作用下优化所得的电子结构,我们计算了体系在不同拉力作用下的电输运性质(图4).图4(a)显示,两种构型在体系被拉断前,低偏压下电导随拉力的增加均显示先减小后增加的趋势,尽管拉断所用的力不同,在0.7 nN附近,两种构型的电导均出现极小值,特别对于体系A,拉力在0.6—0.9 nN范围内,体系都处于低电导状态.这与文献[7,8]实验中在0.8 nN附近出现较大概率的低电导几乎一致.在低电导之后,随着拉力的增加,电导逐渐增加,直到分子体系断开.为了理解1,4-丁二硫醇分子体系电导随力的变化关系,在图4(d)和(e)中给出了体系在不同拉力作用下的输运谱.图中显示,两种构型下,分子体系的输运峰均在大于0.8 eV的区域出现,因此在低偏压下,体系无输运通道开通,电输运为非共振隧穿机制,对运输的贡献来自于输运峰扩展到低能区的尾部.这种情况

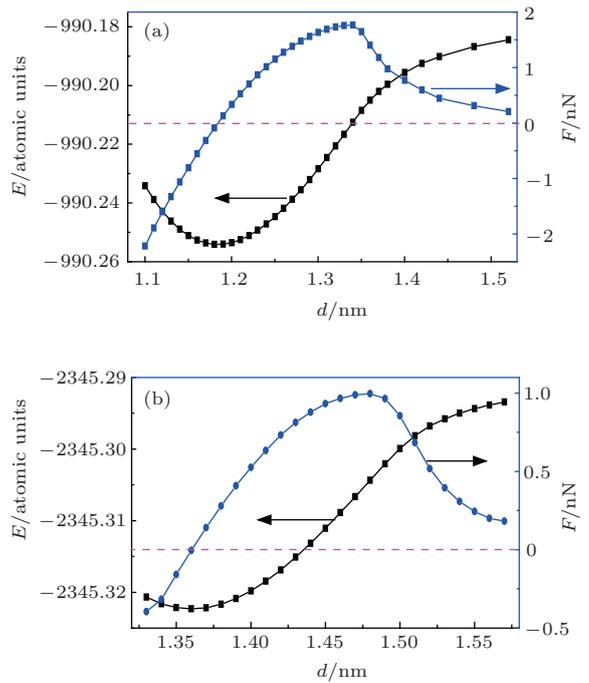


图3 (a)体系A和(b)体系B在电极拉伸过程中体系能量及电极作用力随电极距离的变化

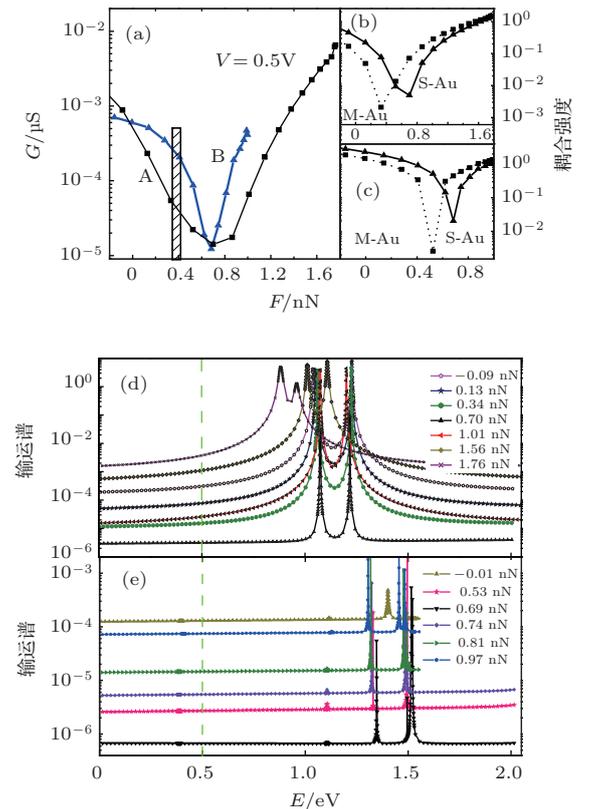


图4 (a) 0.5 V偏压下体系A和体系B的电导随外力的变化关系;(b)体系A和(c)体系B中分子与电极(虚线)以及两端硫原子与电极(实线)之间的耦合强度;(d)体系A和(e)体系B在不同电极作用力下的输运谱

下,提供运输通道的态函数的扩展性对运输不起决定作用,决定运输大小的主要因素是分子与电极之间的耦合强度.为此,在图4(b)和(c)中给出了分

子及末端硫原子与金电极的耦合强度. 为了便于讨论, 图中分子与金电极的耦合强度为分子与两电极耦合常数的乘积 (即 $V_{MS}V_{MD}$), 而末端硫原子与金电极的耦合强度为 $V_{SS}V_{SD}$. 图中显示, 分子体系的电导随电极作用力的变化和末端硫原子与电极的耦合的变化趋势基本一致. 这一变化规律不仅表明分子与电极耦合在非共振电输运中的重要作用, 同时还表明对于1,4-丁二硫醇分子, 由于末端硫原子与电极距离最近, 相互作用最强, 所以电荷通过末端硫原子从电极进入分子, 然后经过分子的传输, 从另一端硫原子进入另一电极完成电运输的概率最大, 而电荷从电极直接通过分子的其他原子进入

分子或通过分子的其他原子直接进入电极完成电运输的概率较小.

3.2 电极压缩引起的1,4-丁二硫醇分子扭曲与表面金原子滑移

电极距离的变化除影响分子体系的电输运性质, 还产生一些其他值得关注的现象. 如在体系B的计算中, 若电极采取逐渐压缩的方式进行结构优化, 不仅会出现因电极压力太大引起的分子扭曲现象, 而且由于分子扭曲, 还进一步引起表面孤立金原子在金表面的滑移. 如图5(1)–(4)所示, 随着电

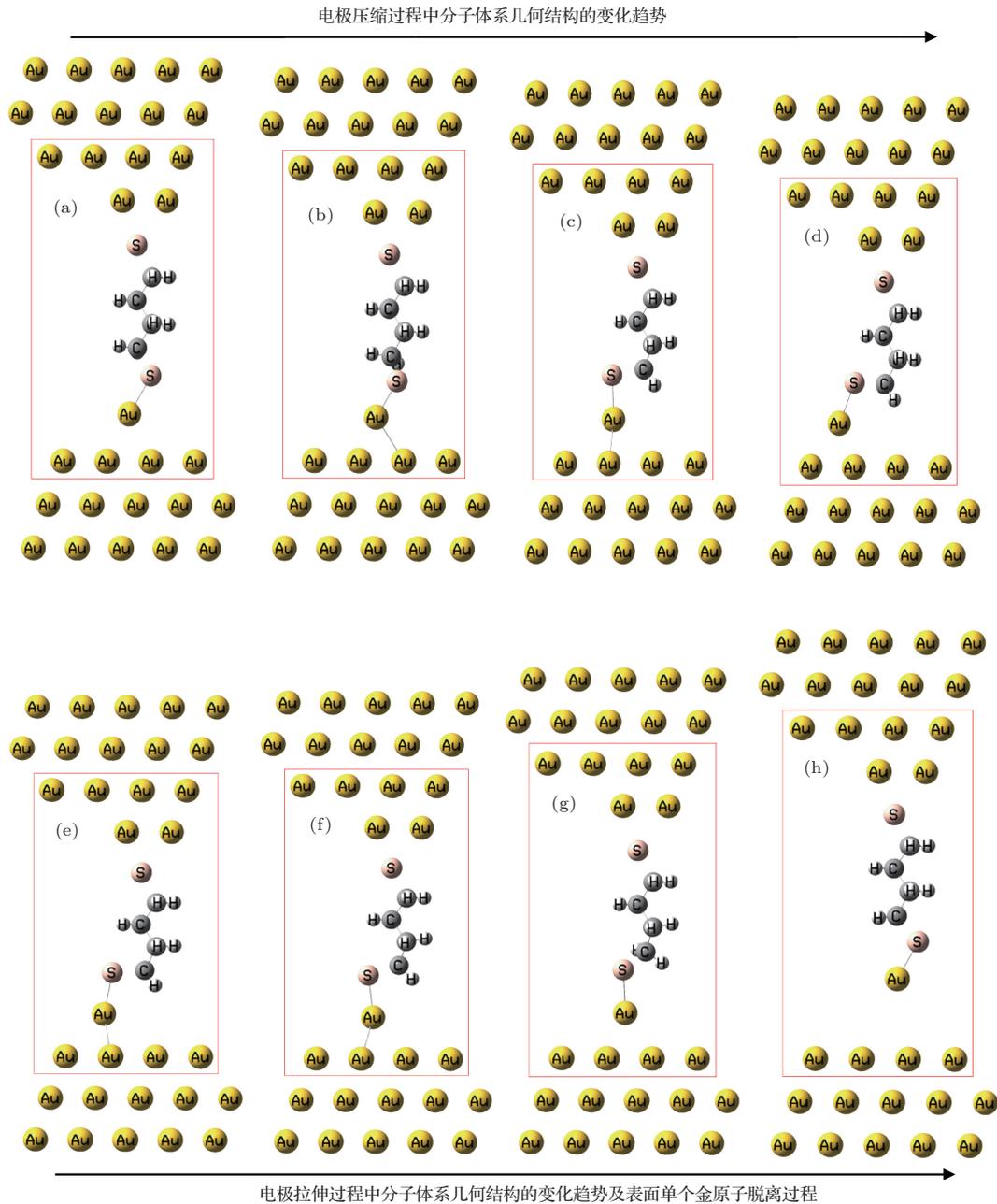


图5 体系B在电极压缩过程中出现的分子扭曲与表面金原子的滑移现象以及电极拉伸过程中表面金原子的脱离现象

极距离的不断缩小, 1,4-丁二硫醇分子由于受到挤压, 下半部分开始发生明显扭曲, 末端的硫原子随着下端的扭曲逐渐由右向左移动(图5(2)), 当硫原子移到下端C原子的左边时, 与硫原子相连的金表面上的孤立金原子也开始向左移动(图5(3)), 随着电极的进一步加压, 与硫原子相连的金原子越过金表面的一个晶格, 由金表面中间的空位上方滑移到相邻的左侧空位上方(图5(4)). 当表面金原子完全滑移到左侧空位上方后, 接着慢慢增加电极之间的距离(图5(5)—(8)), 这时表面单个金原子由左侧的空位上方慢慢向右移, 并越过一个晶格, 再次移到中间的空位上方, 随着该金原子回到中间的空位上方, 1,4-丁二硫醇分子也由扭转状态回复到正常状态. 进一步增大电极距离, 与S相连的金原子随着硫原子完全脱离金表面(图5(8)). 从过程上看, 似乎电极拉伸过程是压缩过程的逆过程, 但由于分子在扭转过程中需要越过一个扭转势垒, 因此电极压缩与拉伸的过程并非完全可逆, 图6中与图5对应的(1) → (2) → (3)及(6) → (7)的能量变化曲线明显显示出分子扭转的非可逆性. 即使分子发生扭转, 需要约0.3 nN的压力作用, 而使分子恢复正常状态, 则需约1.0 nN的拉力作用. 然而出人意料的是, 与图5(3) → (4) → (5) → (6)过程对应的能量随电极距离的变化显示(图6中的对应数字标注的位置), 表面金原子越过晶格并未出现明显的势垒, 而是表现出越往左能量逐渐升高的趋势. 从能量上看, 分子在扭曲状态下能量更低, 综合改变分子扭曲状态所需电极作用力及两种状态体系的能量可推测, 对1,4-丁二硫醇分子进行测量时, 分子因压力作用出现扭曲的可能性较大.

图7(a)比较了体系B中1,4-丁二硫醇分子在扭曲和非扭曲状态下的电导差异. 其中压缩过程(图7(a)曲线I)中-0.3 nN到0.7 nN之间分子未发生扭曲, 而与之对应, 在相同电极距离范围内(图6两虚线之间)的拉伸过程(图7(a)曲线II中0 nN到0.95 nN之间)中, 分子处于扭曲状态; 在此范围之外, 体系的拉伸与压缩过程基本是可逆的, 分子所处的导电状态基本一致. 特别是拉伸过程中, 拉力达到0.95 nN时, 分子由扭转状态变回正常状态, 拉力跃变为0.7 nN, 在大于这一电极距离的范围内体系的拉伸与压缩过程完全可逆. 结合图6, 比较图7中分子在两种状态下的电导可以发现, 在相同作用力下, 分子处于扭曲状态下尽管电极距离更短, 但其电导明显低于非扭曲状态,

这说明分子扭曲不利于导电. 为了理解这一现象, 图7(b)将拉伸过程与压缩过程中相同作用力下的输运谱进行了比较. 图中显示, 体系在扭曲状态下, 对输运谱有贡献的输运峰向高能量区蓝移, 因此对低偏压下的输运贡献降低, 从而间接影响了非共振输运. 另外, 在0.7 nN附近, 不管是拉伸过程还是压缩过程, 体系的电导均达到各自的最小值. 尽管两个最小值存在差异, 但与实验中此处出现的近两个数量级的高低电导^[8]的差异相比, 这一差异明显小了很多.

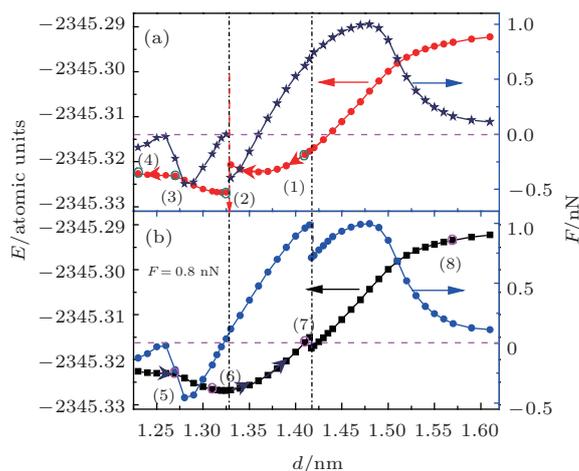


图6 体系B在压缩(a)与拉伸(b)过程中能量及电极作用力随电极距离的变化

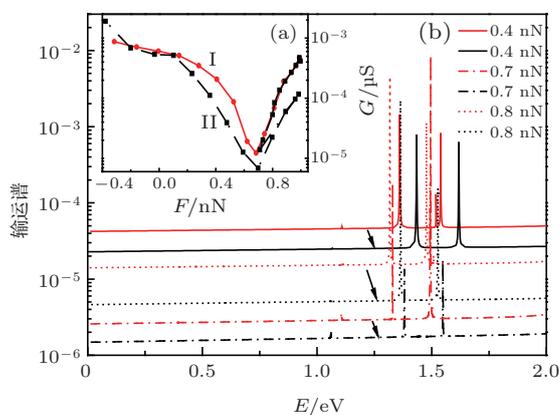


图7 (a) 体系B在压缩(曲线I)与拉伸(曲线II)过程中电导随作用力的变化以及(b)两过程中输运谱的移动

3.3 双分子导电引起高低电导状态

我们推测, 实验在出现低电导的拉力下测量到的高电导状态很可能为两个分子同时连在两电极间形成的双分子体系导电所致, 即两电极尺寸相对较大, 尖端相对较平时, 两电极间可容纳两个分子与电极相连. 这时若每个分子所受的电极拉力约为0.35—0.4 nN, 则两分子的受力之和为0.7—0.8 nN,

如图 4(a) 的阴影竖框所示的范围. 由图可见, 若两分子都处于体系 A 的构型, 则双分子的电导仅比最低电导状态大一个数量级; 若两分子都处于体系 B 的构型, 则双分子的电导比最低电导状态大近两个数量级. 若两分子一个处于体系 A 的构型, 一个处于体系 B 的构型, 则两个分子不会同时受到 0.35—0.4 nN 的拉力. 然而比较电极距离发现, 当一分子处于体系 A 的构型受电极作用力约为 0 nN 时, 另一分子处于体系 B 的构型所受电极拉力正好约为 0.7—0.8 nN, 而这种状态下两分子的电导也比最低电导状态高约两个数量级. 因此由以上分析可以推测, 在 0.7—0.8 nN 处出现较小概率的高电导状态完全可能由双分子导电所致. 实验中在此拉力下出现高电导的概率相对较少说明实验组装得到单分子结的概率较大, 双分子结仅为少数.

4 结 论

在第一性原理计算的基础上, 研究了 1,4-丁二硫醇分子在电极作用下的结构变化过程, 并利用弹性散射格林函数方法计算了相应过程中该分子体系的电输运特性. 结果显示: 若两末端硫原子均处于 Au(111) 面的空位上方, 分子结需要约 1.75 nN 的力才能拉断, 且没有金原子被拉出; 而若金表面存在孤立金原子与分子末端硫原子相连, 则只要约 1.0 nN 的拉力, 就可把分子结拉断, 且孤立金原子被分子拉出. 尽管拉断分子体系所需作用力不同, 两种构型在 0.7 nN 拉力下体系电导均取得极小值, 与实验测得低电导状态出现的位置一致. 不同拉力下电导的变化主要由分子的末端原子与电极间耦合强度的变化引起. 增大电极压力会引起 1,4-丁二硫醇分子的扭转, 并且进一步引起表面孤立金原子的滑移. 分子的扭转在电极的压缩与拉伸过程中存在不可逆的变化范围, 并导致了相同作用力下分子电导存在一定的差异, 两种状态下, 体系电导均在 0.7 nN 拉力作用下出现极小值. 分析发现, 实验在此位置同时测得较小概率的高电导值是由双分子连接于两电极间导电所致.

参考文献

- [1] Xu Y, Fang C, Cui B, Ji G, Zhai Y, Liu D S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 043304
- [2] Liu F T, Cheng Y, Yang F B, Cheng X H, Chen X R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 140504 (in Chinese)[柳福提, 程艳, 羊富彬, 程晓洪, 陈向荣 2013 物理学报 **62** 140504]
- [3] Parameswaran R, Widawsky J R, Vázquez H, Park Y S, Boardman B M, Nuckolls C, Steigerwald M L, Hybertsen M S, Venkataraman L 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2114
- [4] Ma G, Shen X, Sun L, Zhang R, Wei P, Sanvito S, Hou S M 2010 *Nanotechnology* **21** 495202
- [5] Zhang G P, Hu G C, Song Y, Li Z L, Wang C K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 22009
- [6] Li Z L, Zou B, Wang C K, Luo Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075326
- [7] Chen I W P, Tseng W H, Gu M W, Su L C, Hsu C H, Chang W H, Chen C H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 2449
- [8] Frei M, Aradhya S V, Hybertsen M S, Venkataraman L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4003
- [9] Fu X X, Zhang L X, Li Z L, Wang C K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 028504
- [10] Wang G, Kim T W, Lee T 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 18117
- [11] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese)[安义鹏, 杨传路, 王美山, 马晓光, 王德华 2010 物理学报 **59** 2010]
- [12] Li Z L, Fu X X, Zhang G P, Wang C K 2013 *Chin. J. Chem. Phys.* **26** 185
- [13] Guo C, Zhang Z H, Pan J B, Zhang J J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117303 (in Chinese)[郭超, 张振华, 潘金波, 张俊俊 2011 物理学报 **60** 117303]
- [14] Liu W, Cheng J, Yan C X, Li H H, Wang Y J, Liu D S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 107302
- [15] Morita T, Lindsay S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 7262
- [16] Seferos D S, Blum A S, Kushmerick J G, Bazan G C 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 11260
- [17] Cohen H, Nagues C, Naaman R, Porath D 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 11589
- [18] Rubio G, Agraït N, Vieira S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302
- [19] Nef C, Frederix P L T M, Brunner J, Schonenberger C, Calame M 2012 *Nanotechnology* **23** 365201
- [20] Frei M, Aradhya S V, Koentopp M, Hybertsen M S, Venkataraman L 2011 *Nano Lett.* **11** 1518
- [21] Pobelov I V, Mészáros G, Yoshida K, Mishchenko A, Gulcur M, Bryce M R, Wandlowski T 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 164210
- [22] Xu B, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [23] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [24] Song H, Reed M A, Lee T 2011 *Adv. Mater.* **23** 1583
- [25] Tsutsui M, Taniguchi M 2012 *Sensors* **12** 7259
- [26] Dell E J, Capozzi B, DuBay K H, Berkelbach T C, Moreno J R, Reichman D R, Venkataraman L, Campos L M 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 11724
- [27] Huang Z, Chen F, Bennett P A, Tao N 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13225

- [28] Aradhya S V, Frei M, Hybertsen M S, Venkataraman L 2012 *Nature Mater.* **11** 872
- [29] Li Z L, Zhang G P, Wang C K 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 15586
- [30] Aradhya S V, Venkataraman L 2013 *Nature Nanotech.* **8** 399
- [31] Xu B, Xiao X, Tao N J 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 16164
- [32] Hu W, Li Z L, Ma Y, Li Y D, Wang C K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017304 (in Chinese)[胡伟, 李宗良, 马勇, 李英德, 王传奎 2011 物理学报 **60** 017304]
- [33] 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]
- [34] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al 2004 Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [35] Jiang J, Wang C K, Luo Y 2006 QCME-V1.1 (Quantum Chemistry for Molecular Electronics), Royal Institute of Technology, Sweden

Study on force sensitivity of electronic transport properties of 1,4-butanedithiol molecular device*

Liu Ran Bao De-Liang Jiao Yang Wan Ling-Wen Li Zong-Liang[†] Wang Chuan-Kui

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 24 November 2013; revised manuscript received 1 December 2013)

Abstract

Based on the hybrid density functional theory, the relationship between geometric structure of 1,4-butanedithiol molecular junction and the electrodes force and the breaking process of the molecular junction are studied. The electronic transport properties of the molecular junction under different external forces are further investigated using the elastic scattering Green's function method. The numerical results show that different interface configurations result in different rupture forces. The rupture force is about 1.75 nN when the terminal S atom is sited at the hollow position of Au(111) surface. However, the rupture force is about 1.0 nN when the terminal S atom links with one Au atom which is on the gold surface singly. And with the breakdown of the molecular junction, the single Au atom is pulled away from the gold surface by the terminal S atom. These two results are consistent with different experimental measurements respectively. The molecule is twisted under the electrode pressure and thus further induces the surface Au atom to glide on the gold surface. However, the processes of the molecule twisted by pressure and restored by pulling are two irreversible processes. The stretching force of electrode is 0.7–0.8 nN, and the conductance always shows a minimal value under different interface configurations and twisting states, which is consistent with experimental conclusion. The change of the coupling between the terminal atom and the electrodes induced by the electrode force is the main factor of influencing the conductance of the molecular system. The existence of bimolecular junction results in a small possibility of higher conductance values, which is probed by experiment under a stretching force of about 0.8 nN.

Keywords: thiol molecular device, electronic transport property, force sensitivity, electrode action

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 31.15.at

DOI: 10.7498/aps.63.068501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374195, 11304172), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2013FM006) and the Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program, China (Grant Nos. J13LJ01, J12LJ04).

[†] Corresponding author. E-mail: lizongliang@sdmu.edu.cn