

金纳米线接触构型相关的双重负微分电阻与整流效应

李永辉 闫强 周丽萍 韩琴

Gold nanowire tip-contact-related negative differential resistance twice and the rectification effects

Li Yong-Hui Yan Qiang Zhou Li-Ping Han Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 057301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.057301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

**Au-Si<sub>60</sub>-Au** 分子结电子输运性质的理论计算

Theoretical calculation of electron transport properties of the Au-Si<sub>60</sub>-Au molecular junctions

物理学报.2014, 63(17): 177304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177304>

**GaAs** 纳米结点电子输运性质的第一性原理计算

Calculation of electron transport in GaAs nanoscale junctions using first-principles

物理学报.2014, 63(13): 137303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137303>

量子点接触中有关电导 0.7 结构的研究

0.7 structure of conductance quantization in quantum point contact

物理学报.2013, 62(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017301>

硼氮原子取代掺杂对分子器件负微分电阻效应的影响

Effect of B and N doping on the negative differential resistance in molecular device

物理学报.2012, 61(7): 077303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.077303>

# 金纳米线接触构型相关的双重负微分电阻与整流效应\*

李永辉 闫强 周丽萍<sup>†</sup> 韩琴

(苏州大学物理与光电能源学部, 苏州 215006)

(2014年6月26日收到; 2014年10月9日收到修改稿)

运用第一性原理密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)方法,研究了[111]Au纳米线与1,4-二硫苯酚(DTB)构成的分子结的电子输运性质.构建并优化不同的Au-DTB接触构型,计算发现:尖端顶位构型最利于电流输运;非对称构型大多具有很好的整流特性(最大整流比为25.6);部分结构出现双重负微分电阻(NDR)效应.分析表明,整流效应主要源于非对称接触构型两端S-Au键的稳定性差别;尖端金原子与硫原子的耦合能级中,近费米面的能级对低压区电子传输起主要作用;电压增大,离费米面较远的能级对输运起主导作用,DTB的本征能级也逐渐参与,这一转变致使电流出现两峰一谷的双重NDR效应.

**关键词:** 金纳米线, 接触构型, 负微分电阻效应, 整流效应

**PACS:** 73.63.Rt, 85.35.Ds, 85.65.+h

**DOI:** 10.7498/aps.64.057301

## 1 引言

分子器件的概念最早由Aviram和Ratner在1974年提出<sup>[1]</sup>,他们通过计算,从理论上预言一种具有整流效应的分子器件.随着研究的深入,人们发现了分子结的许多特性,如开关作用<sup>[2,3]</sup>、负微分电阻效应<sup>[4]</sup>(NDR)、整流效应<sup>[5,6]</sup>、巨磁阻效应<sup>[7]</sup>、晶体三极管<sup>[8]</sup>现象以及近藤效应<sup>[9-11]</sup>.理论计算和实验研究表明,这些都与分子器件的接触构型以及稳定特性密切相关<sup>[12-15]</sup>,如Frei等<sup>[15]</sup>测量了分子器件在不同接触基团时受到应力后的电流电压特性,并与单条金纳米线的拉断力进行比较,得出末端硫原子的化学吸附,以及电极与中心有机分子键合方式对分子器件的稳定性至关重要<sup>[16,17]</sup>.

基于金电极分子器件的第一性原理计算以及金纳米线的实验研究由来已久.在实验方面,早在2000年,Hou等<sup>[18]</sup>便获得了平均直径为2.8 nm

的金纳米线;近年来,Anaïs Loubat等<sup>[19]</sup>获得了直径仅为1.7 nm的金纳米线,为进一步研究深纳米尺寸下分子特性做出了先驱性工作;理论上,Luca Sementa等<sup>[20]</sup>已经研究计算了直径几个纳米的金线阵列的介电特性详细解析了纳米颗粒的表面电浆子共振效应<sup>[21]</sup>;实验上,Wang等<sup>[22]</sup>已经研究了包裹二氧化硅壳层的金纳米颗粒调制石墨烯量子点(graphene quantum dot, GQD)荧光的效应.由于金良好的导电性以及延展性,自分子器件研究以来一直受人青睐.在纳米量级下,物质的表面性占主导地位,分子与金电极接触构型的微弱变化<sup>[23,24]</sup>(如分子与金电极界面间距、分子末端原子种类以及与电极的相对位置、电极的不同接触构型等)就可能引起电输运特性的极大不同.例如夏蔡娟等<sup>[25]</sup>研究了DTB分子吸附位置取向对器件输运特性的影响,发现改变分子与Z轴夹角会导致I-V特性发生很大的改变,但是更深入系统的研究工作还少见报道.

\* 国家自然科学基金(批准号:11274238, 11104197)、江苏省高校“青蓝工程”项目和国家级大学生创新创业训练计划(批注号:201310285016Z)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhoulp@suda.edu.cn

考虑到更小尺寸结构制取的可能性并与金纳米线拉断实验比拟, 我们选择 [111] 金纳米线 (直径约 1 nm, 轴线沿 [111] 方向) 作为电极材料, 构造尖端金字塔型电极结构, 吸附 DTB 分子; 并逐渐减少电极前端的 Au 原子个数, 破坏金字塔接触构型, 从而构建具有不同对称性、不同键合方式 (顶式、桥式、空式) 的分子结, 并基于第一性原理的密度泛函理论和非平衡格林函数方法, 系统研究了不同电极接触构型下体系的电子输运特性. 计算发现分子结具有的整流特性和 NDR 效应均出现在低压区 (0.5 V 左右, 远低于以往类似体系的研究结果), 而且部分结构出现双重 NDR 效应, 分析表明这些传输特性与金电极的尖端接触构型密切相关.

## 2 模型和方法:

计算模型如图 1 所示, 左右电极为半无限长的 [111] 金纳米线, 中间为中心散射区. DTB 分子末端的 S 原子与 Au 电极可以形成顶式 (Top)、桥

式 (Bridge)、空式 (Hollow) 三种键合方式. 我们模拟研究了金电极大平面 (具有 7 个原子 Au 层面) 与 DTB 分子之间存在 0, 1, 2, 3, 4 个金原子, 依次对应简称为  $H_\alpha$ ,  $T_\alpha$ ,  $B$ ,  $H_\beta$  以及  $T_\beta$  的五类接触构型. 其中  $H_\alpha$  和  $H_\beta$  构型均为硫原子与金原子空位接触, 优化结果显示硫原子位于三个金原子中心正上方, 距离为 1.71 Å;  $T_\alpha$  和  $T_\beta$  构型为 S-Au 顶位接触, 优化结果显示硫金键长为 2.38 Å; B 构型为 S-Au 桥位接触, 优化结果显示硫原子位于两金原子中点正上方, 距离为 2.01 Å.

在此基础上, 本文构建了具有不同电极对称性、不同键合方式的 14 种分子结, 如图 1 (b) 所列, 分为四个系列: B 体系, 有  $B-T_\alpha$ ,  $B-B$ ;  $H_\beta$  体系, 有  $H_\beta-T_\alpha$ ,  $H_\beta-B$ , 和  $H_\beta-H_\beta$ ; T 体系, 有  $T_\alpha-T_\alpha$ ,  $T_\beta-B$ ,  $T_\beta-H_\beta$ , 和  $T_\beta-T_\beta$ ;  $H_\alpha$  体系, 有  $H_\alpha-H_\alpha$ ,  $T_\alpha-H_\alpha$ ,  $B-H_\alpha$ ,  $H_\beta-H_\alpha$  以及  $T_\beta-H_\alpha$ . 其中 B,  $H_\beta$  和 T 系列的各分子结左端具有相同的 S-Au 键合方式, 而  $H_\alpha$  系各结构右端 S-Au 键合方式相同.

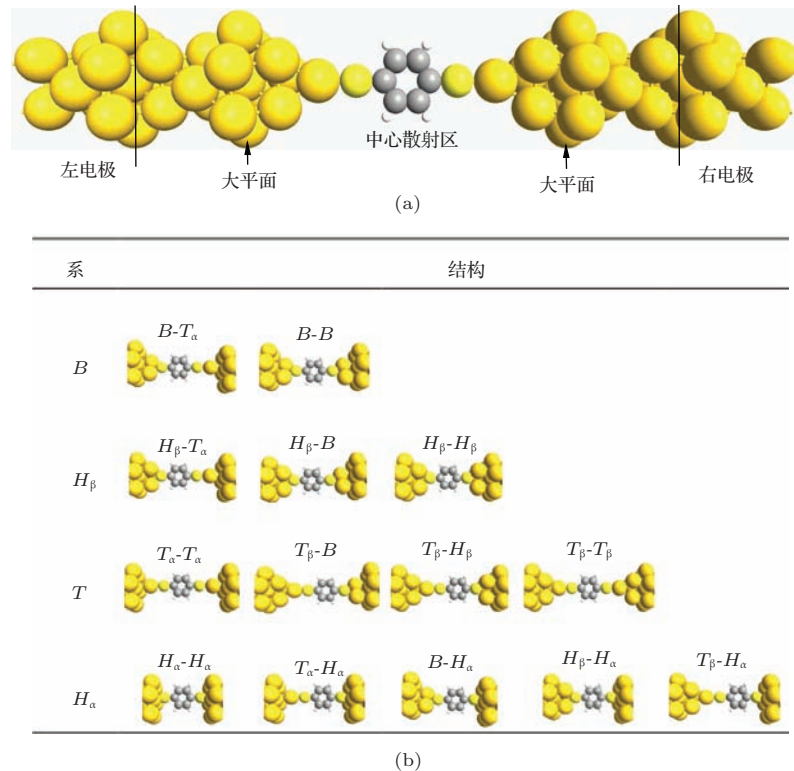


图 1 (网刊色彩) (a)  $T_\beta-T_\beta$  双电极结构; (b) 十四种结构, 横向为四大系列, B,  $H_\beta$  以及 T 系列结构左端成键类型相同, 分别为 S-Au 的桥式、空式和顶式;  $H_\alpha$  系为右端成键类型相同

结构优化以及电子输运性质的计算利用基于密度泛函理论 (DFT) 和非平衡态格林函数 (NEGF) 方法的第一性原理方法 (ATK 软件), 原子

价电子轨道基函数均选为 DZP (Double  $\zeta$  + Polarization),  $k$  点选取为 (1, 1, 150), Mesh cut-off 取 150 Ry, 电子交换关联势设为广义梯度 (GGA-PBE).

体系电流由 Landauer-Buttiker 公式求出:

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

其中  $\mu_L$  和  $\mu_R$  分别为左右电极的化学势,  $h$  为普朗克常量,  $e$  为元电荷量;  $f_L, f_R$  分别为两个电极的电子在能量为  $E$  的分布函数, 而  $T(E, V_b)$  是在偏压为  $V_b$  能量为  $E$  时的透射系数.

### 3 结果讨论

#### 3.1 电流特性

计算给出了四个系列 14 种分子结外置电压后的电流曲线, 如图 2 所示. 可以看出, 电极具有对称结构的分子结,  $I-V$  曲线也具有对称性 (例如  $H_\alpha-H_\alpha, T_\alpha-T_\alpha, B-B, H_\beta-H_\beta$  以及  $T_\beta-T_\beta$ ); 其他非对称的体系,  $I-V$  曲线的对称特性消失, 具有整流效应. 而

且所有体系均在低压处 (0.5 V 左右) 出现电流峰, 展现 NDR 效应; 部分体系 (例如  $B-T_\alpha, H_\beta-T_\alpha$ ) 随着电压增加, 第二次出现显著电流峰值, 显示双重 NDR 效应.

由于四系列分类均有一侧具有相同的 S-Au 键合方式, 因此各系列内分子结的电流曲线会展现一定程度相似性. 仔细分析图 2 可发现,  $B$  系列两种分子结的正向电流在低偏压下 (小于 1.0 V) 均缓慢增加.  $H_\beta$  系列三个结构电流数值在相同偏压下相差不大, 电流曲线显示相似的锯齿形状, 出现多个电流峰.  $H_\alpha$  系电流曲线与  $H_\beta$  系类似, 具有不稳定的震荡锯齿形状, 但只在低压 0.5 V 左右出现一个电流峰 ( $H_\alpha-H_\alpha$  结构除外), 而且峰值电流较其他系列更大.  $T$  系列各分子结的电流曲线平稳变化, 而且趋势完全一致, 均在低偏压下 (约  $\pm 0.3$  V) 出现最大电流, 显现 NDR 效应随后电流减小并趋于稳定; 但是  $T$  系各结构的电流峰值相差很大, 两端金字塔型顶位  $T_\beta-T_\beta$  分子结具有最显著 NDR 效应.

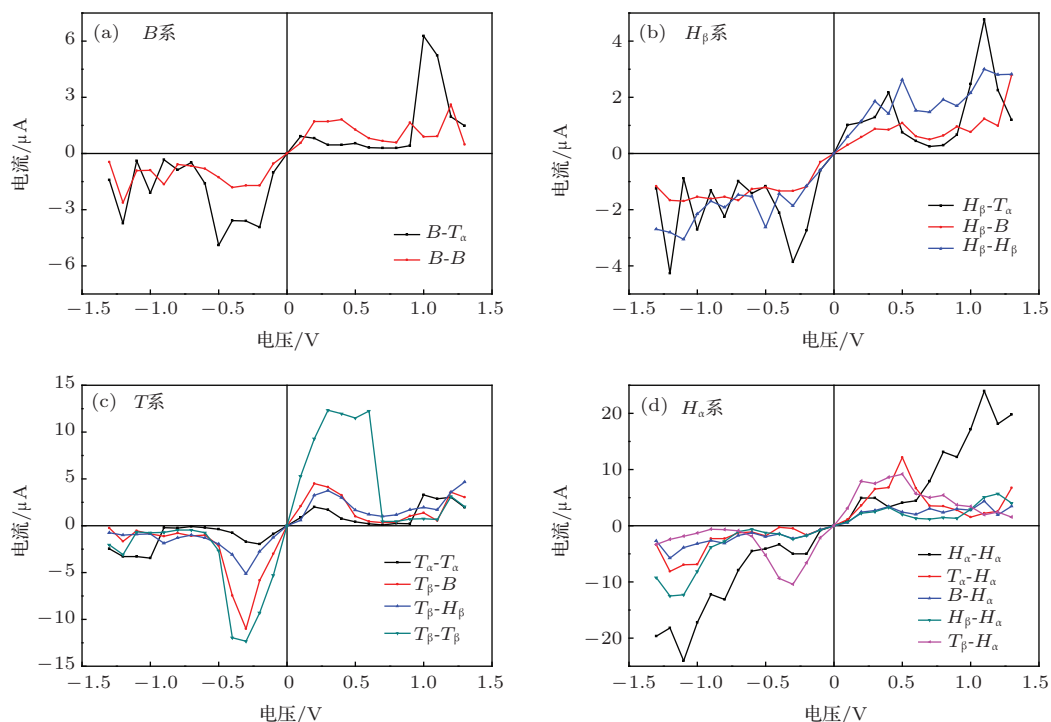


图 2 (网刊彩色) (a)  $B$  系; (b)  $H_\beta$  系; (c)  $T$  系; (d)  $H_\alpha$  系 (电压区间为  $(-1.3 \text{ V}, 1.3 \text{ V})$  的电流)

分析比较四个体系的电流特性曲线, 显示分子结的电子传输性质与接触构型的稳定性密切相关. 从最稳定到最不稳定成键构型依次是顶式  $T$ 、桥式  $B$ 、和空式  $H$ , 这一结论可以从  $T$  系列平稳变化的电流曲线, 以及其中 (图 2 (c)) 电流峰值从大到小的

顺序为  $T_\beta-T_\beta, T_\beta-B$  和  $T_\beta-H_\beta$  中得到印证. 为了比较, 我们计算了这三种 S-Au 键结合能 (表 1), 并给出了金字塔型 Au 原子成键结合能做对比. 其中总结结合能定义为结合后体系总能量与结合前总能量的差; 平均结合能为总结结合能平均到每个化学键上

的数值. 从平均键能来看, S-Au 顶式接触的  $T$  系最稳定,  $B$  系次之,  $H$  系最差, 但这三种构型均比金金之间结合稳定许多. 这一计算结果与电流特性曲线相一致, 尖端顶接触  $T_\beta$  电极构型是最利于电子运输的.

表 1 四种成键的结合能

	$T$ (S-Au)	$B$ (S-2Au)	$H$ (S-3Au)	$H$ (Au-3Au)
总结合能 $E/eV$	-3.63	-3.97	-3.67	-0.28
平均键 $E_{ave}/eV$	-3.63	-1.98	-1.22	-0.09

对  $T$  系列的  $T_\alpha$  以及  $T_\beta$ , 虽然都是比较稳定的顶位键合方式, 但是接触分子端 Au 纳米线的周期性破坏  $T_\alpha$  较  $T_\beta$  更严重, 所以后者传输特性明显优越于前者, 这点可由  $T_\alpha-T_\alpha$  与  $T_\beta-T_\beta$  的电流曲线 (图 2(c) 黑色与青色曲线) 看出. 对  $H$  系的  $H_\beta$  系和  $H_\alpha$  系, 是最差的键合方式, 虽然  $H_\alpha$  系金电极接触端周期性破坏更大, 但是 DTB 分子很小, 隧穿垒宽度变化对传输性质影响较大, 故  $H_\alpha$  系普遍具有较大的峰值电流, 其中  $H_\alpha-H_\alpha$  分子结最短, 在 1.1 V 电压下显示了最大电流值.

对比  $H_\alpha-H_\alpha$  结构,  $T_\alpha-H_\alpha$  和  $T_\beta-H_\alpha$  两种结构在低压下的传输特性更优异, 而  $B-H_\alpha$  和  $H_\beta-H_\alpha$  的低压下传输特性则较差; 电压增大至 1.0 V 左右时, 后四种结构的电流值都明显减小. 这一特点在  $T$  系中

表现尤为突出, 各结构电流在低压下差别比较大, 而高压下明显四种结构电流均趋于相同的低电流值. 可见键合方式的优异性 (如  $T$  系) 对传输性质影响主要存在于低压区, 电压增大, 其他因素如隧穿垒宽度的影响逐渐增大并主导运输.

### 3.2 整流特性

分子结的左右 Au 电极具有不同构型时, 就会形成非对称势垒, 正负向电子传输存在差异性, 就能表现出较好的整流性能. 可以看出,  $T_\alpha-H_\alpha$  结构与  $B-T_\alpha$  结构表现出很好的整流性, 结合表 1 数据, 这两种结构两端接触构型稳定性相差较大, 因此具有最显著的整流效应. 考虑到不同电压处正负向电流变化的差异, 我们定义了两种整流比, 正向整流比定义为:  $R = -I(V)/I(-V)$ , 反之, 负向整流比为负向电流绝对值比上正向电流, 计算了  $T_\alpha-H_\alpha$  与  $B-T_\alpha$  结构的整流比, 结果如图 3 所示.  $B-T_\alpha$  结构在低偏压区具有负向整流效应, 最大整流比为 8.9 (0.5 V), 而高压区则主要表现正向整流效应, 最大整流比为 13.6 (1.1 V).  $T_\alpha-H_\alpha$  则展现出完全相反的变化规律, 在低压区具有很强的正向整流效应, 最大整流比是 25.6 (0.4 V), 高压区出现反向整流. 其原因是在这两种分子结中, 最稳定的  $T_\alpha$  键合方式分别处于 DTB 分子的左右两侧, 形成的非对称势垒对正负电压的响应相反.

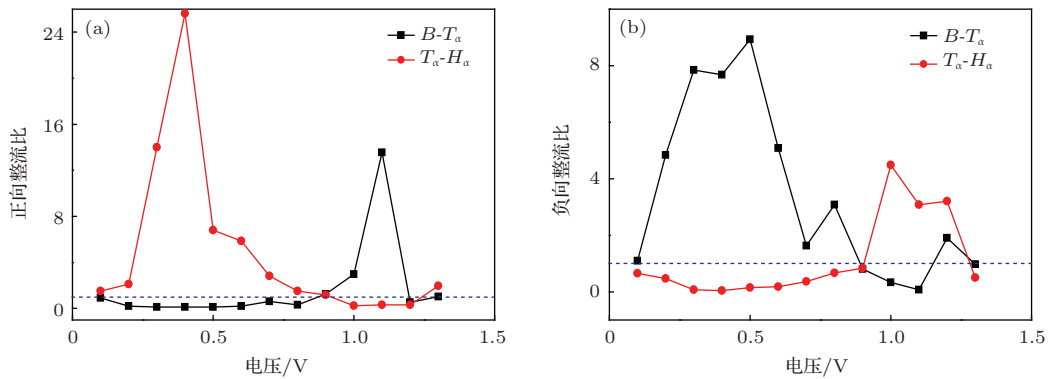


图 3  $B-T_\alpha$  与  $T_\alpha-H_\alpha$  两分子结的整流比 (图中蓝色虚线为正 (负) 向整流比为 1 的界限, 亦即正负向整流分界线) (a) 正向整流比; (b) 负向整流比

进一步以  $T_\alpha-H_\alpha$  分子结为例, 分析其低压区正向整流效应的产生机理. 图 4 给出了该结构在 0 V, 0.4 V 以及 -0.4 V 偏压下的透射谱 (transmission spectrum, TS) 图及费米面处局域态密度 (local density of state, LDOS). 可以看出, 零偏压下

费米能级附近的两个透射峰在 0.4 V 偏压时发生交叠, 并出现在偏压窗内 (-0.2—0.2 eV, 计算电流时能量积分区间) 产生很大的电流. 相反地, 在 -0.4 V 偏压下, 两透射峰远离费米能级, 费米能上方透射峰退出偏压窗, 而费米能下方透射峰完全消失,

体系表现出很小的电流. 图 4 右的局域态密度图更好地展现了这一变化, 0 V 时电子态密度局域在左侧, 0.4 V 时整个分子结形成了较离域的电子态, 而 -0.4 V 两侧电子态都被压制, 导致  $T_\alpha-H_\alpha$  结构在 0.4 V 偏压下表现出最大 (25.6) 的正向整流值. 参

考表 1, 顶式  $T$  键能比空式  $H$  大 2.4 eV, 因此在平衡态时会形成左低右高的非对称势垒, 外置正向偏压逐渐压低右侧垒高, 利于电子的传输; 而外置负向电压, 会继续抬高右侧势垒, 压制电子的传输.  $B-T_\alpha$  结构正好相反, 具有低压区负向整流效应.

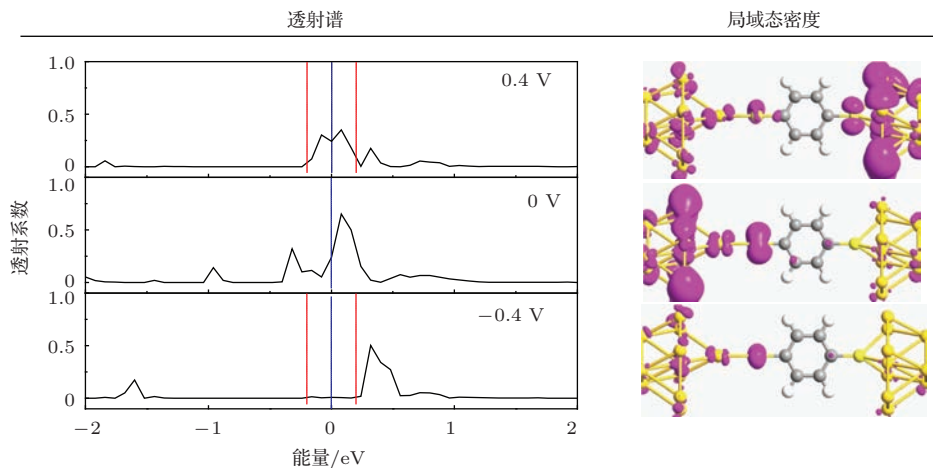


图 4 (网刊彩色)  $T_\alpha-H_\alpha$  结构在 0.4 V, 0 V 以及 -0.4 V 偏压下的能量相关透射谱 (TS), 以及在费米能级上的 LDOS (红虚线表示偏压窗口)

### 3.3 双重 NDR 效应

$T_\alpha$  为一侧电极的分子结展现出最显著双重 NDR 效应, 我们给出  $B-T_\alpha$ ,  $H_\beta-T_\alpha$  以及对称  $T_\alpha-T_\alpha$  结构的电流曲线图进行比较, 如图 5 所示. 三种结构正向电流的非线性变化趋势一致, 均为低压区先增大再降低, 1.0 V 电压附近电流再次增强后降低, 出现双重 NDR 效应. 而由上小节分析可知,  $B-T_\alpha$ ,  $H_\beta-T_\alpha$  负向电流值的增大, 与左侧欠稳定的桥式 B 和空式 H 所致非对称势垒关联, 因此电流变化出现锯齿震荡特点 (多重 NDR).

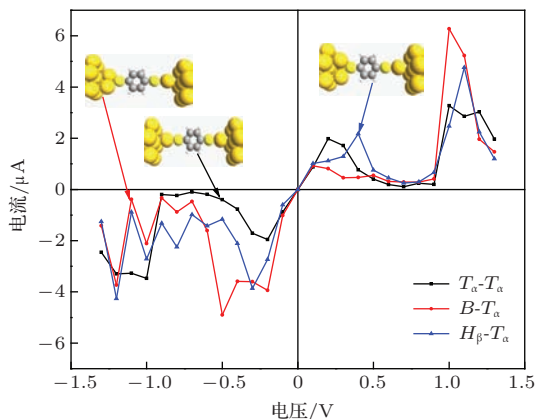


图 5 (网刊彩色) 三种结构  $T_\alpha-T_\alpha$ ,  $B-T_\alpha$  以及  $H_\beta-T_\alpha$  电流曲线图 (插图给出了对应的分子结构型)

以  $H_\beta-T_\alpha$  结构为例进一步研究双重 NDR 效应, 图 6 (a) 给出了 0 V, 0.4 V (电流第一峰), 0.7 V (电流谷), 1.1 V (电流第二峰) 以及 1.3 V 下的体系透射谱. 从透射谱图可看出, 平衡态下费米能附近两透射峰在 0.4 V 靠拢, 但透射值大幅度削减, 偏压加至 0.7 V, 两个透射峰消失, 偏压窗内几乎没有透射峰出现. 在这个过程中电流先增大再减小, 在 0.4 V 下出现电流曲线第一峰, 显示首次 NDR 效应. 电压加到 1.1 V 时, 偏压窗左侧出现了新透射双峰, 虽然仅有部分进入偏压窗, 但是高且宽的透射系数有效积分带来了最大的电流值, 出现电流曲线第二峰. 随后, 在 1.3 V 下, 透射双峰左移, 左透射峰移出偏压窗内, 右透射峰则严重削减, 电流减小, 出现第二次 NDR 效应.

为了找到透射峰的来源, 分别计算了单独 DTB 分子能级 (紫线), 以及考虑尖端硫金键合后的能级 (绿线), 并在图 6 (a) 画出最靠近费米面的几条能级线, 在平衡态分别标记为紫线 LUMO, HOMO 以及绿线 LUMO, HOMO, HOMO-1, 和 HOMO-2 (能级随电压移动后对应的标记不变). 可以看出, 绿线显示的 DTB 分子与尖端 Au 原子的 4 条耦合能级是透射峰的来源, 主导了电子的输运. 在低压 0.4 V 和 0.7 V 的偏压窗内, 对透射峰贡献最大的是绿线 LUMO 以及 HOMO 能级; 1.1 V

和 1.3 V, 在偏压窗左边又出现了两个透射峰, 对应绿线 HOMO-1, HOMO-2 以及紫线 HOMO 能级. 可见低压下的 NDR 效应来源于电极与分子的 S-Au 键耦合能级随电压变化; 高压下 DTB 分子本征能级 (紫线) 逐渐参与运输, 随电压响应再次产生 NDR 效应. 对比构型  $H_{\alpha}-H_{\alpha}$ , 其两个金纳米线大平面直接接触 DTB 分子, 无尖端 S-Au 耦合能级, 运输由分子本征能级 (对应紫线) 主导, 故电流曲线在 1.1 V 左右也显示了类似的 NDR 效应.

图 6 (b) 给出了不同偏压下各绿线能级对应的空间分布波函数图, 如前所述, 低压下为 LUMO 以及 HOMO 能级主导电子传输, 在 0.4 V 下, 这两个能级的波函数分布在分子结中, 叠合作用表现

出很强的运输能力; 在 1.1 V 下, 主要贡献透射峰的为 HOMO-1 能级, 波函数对称分布在 DTB 分子上, 与金电极能级匹配后, 就会出现很大电流. 其他电压条件下, 主导运输的对应能级上波函数在 DTB 分子上几乎都没有分布, 不利于电子的传输, 故显示较小电流数值. 从图上还发现, 对于 HOMO-1 能级, 波函数随着偏压增加, 其分布由右侧向左侧转移 (1.1 V), 继而转向右侧 (1.3 V), 这一反转产生了强烈的能级叠合作用, 出现了电流最大值. 从上面的分析可以知道, 低压的输运行为由费米面附近的能级主导, 其随电压增大而被压制; 接着较远的能级开始主导运输, 此消彼长, 导致双重的 NDR 效应.

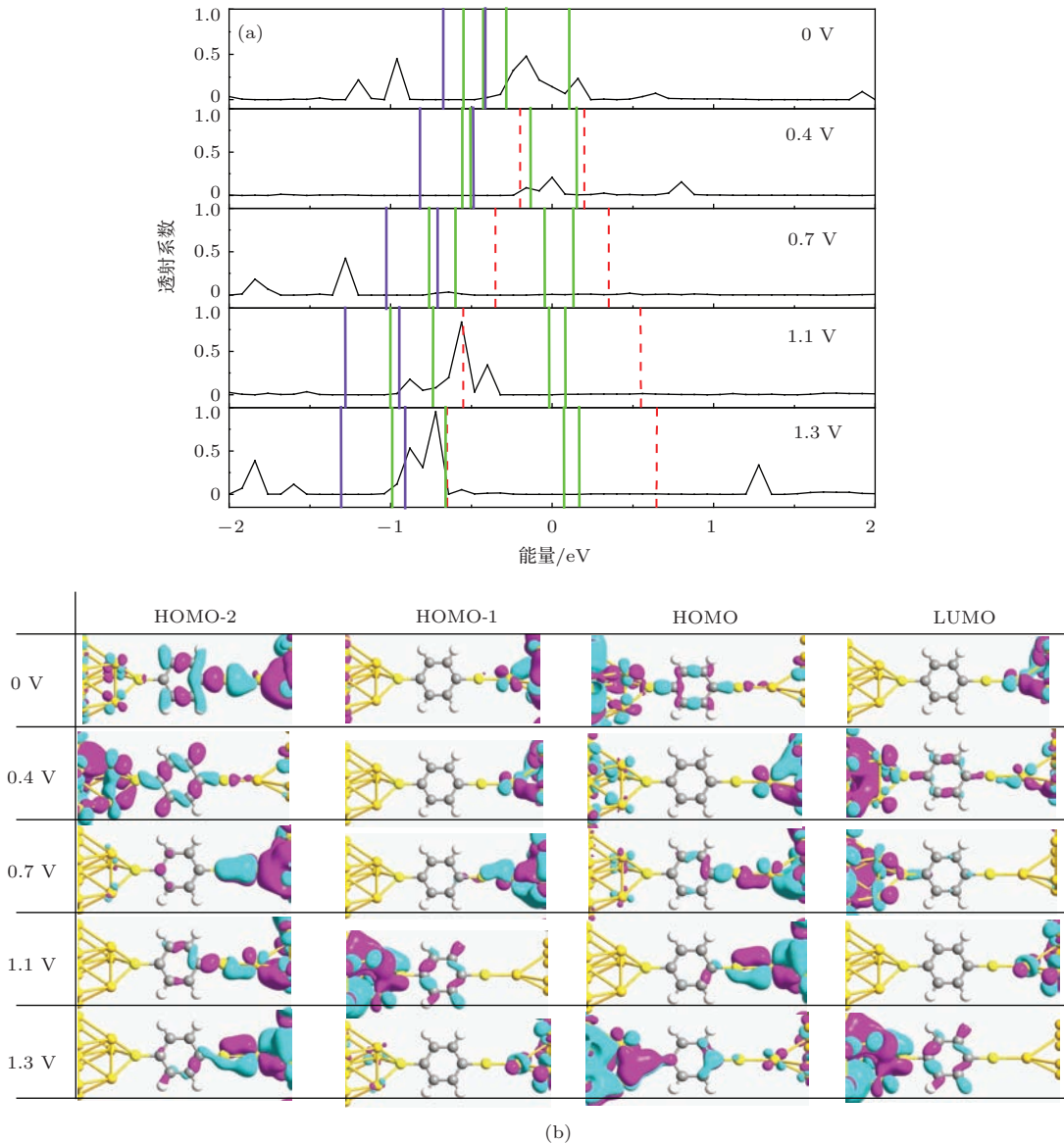


图 6 (网刊彩色) (a)  $H_{\beta}-T_{\alpha}$  结构透射谱 (红色虚线区间为偏压窗, 紫色竖线为 DTB 分子在不同偏压下的 HOMO 以及 HOMO-1 能级, 绿线为考虑尖端金原子后的能级, 画出了偏压窗附近的 4 条能级); (b) 不同偏压下各绿线能级对应的空间分布波函数图

## 4 结 论

本文运用基于第一性原理密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)方法,研究了[111]Au纳米线与1,4-二硫苯酚(DTB)构成的14种分子结的电子输运性质. 计算发现: 尖端顶位构型 $T_{\beta}$ 最利于电流输运; 而非对称构型大多具有很好的整流特性(最大整流比为25.6); 部分结构出现双重负微分电阻(NDR)效应. 细致的分析表明: 整流效应是因为非对称分子结两接触端稳定性有差别, 形成非对称势垒对正负电压的响应相反导致; 多重NDR效应主要是因为随着偏压的增加, 低压下对电子传输起主要作用的耦合能级LUMO和HOMO轨道, 在高压下被限制, 由新的较远能级主导输运; 在这一转变过程中, 体系透射峰出现大小以及位置的改变, 致使电流出现两峰一谷的双重NDR效应. 这些传输特性均与金电极的尖端接触构型密切相关, 研究结果对基于金电极的分子器件领域具有重要意义.

## 参考文献

- [1] Avirm A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [2] Fu X X, Zhang L X, Li Z L, Wang C K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 028504
- [3] Zhao P, Liu D S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047302
- [4] Ren H, Liang W, Zhao P, Liu D S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 077301
- [5] Yao Z, Postma W C, Balent S L, Dekker C 1999 *Nature* **402** 273
- [6] Metzger R M, Chen B, Hopfner U, Lakshmikantham M V, Vuillaume D, Tsuyoshi K, Wu X, Hiroki T, Terry V H, Hiromi S, Jeffrey W B, Christina H, Michael P C, Brehmer B, Geoffrey J A J. 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 10455
- [7] Ouyang M, Awschalom D D 2003 *Science* **301** 1074
- [8] Liu Y, He J, Chan M S, Du C X, Ye Y, Zhao W, Wu W, Deng W L, Wang W P 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097102
- [9] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, Chang C, Yaish Y, Petta J R, Rinkoski M, Sethna J P, A bruna H D, McEuen P L, Ralph D C 2002 *Nature* **417** 722
- [10] Liang W J, Shores M P, Bockrath M, Long J R, Park H 2002 *Nature* **417** 725
- [11] Zhao A D, Li Q X, Chen L, Xiang H J, Wang W H, Pan S, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2005 *Science* **309** 1542
- [12] Frei M, Aradhya S V, Hybertsen M S, Venkataraman L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4003
- [13] 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
- [14] Liu R, Bao D L, Jiao Y, Wan L W, Li Z L, Wang C K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 068501 (in Chinese) [刘然, 包德亮, 焦扬, 万令文, 李宗良, 王传奎 2014 物理学报 **63** 068501]
- [15] Frei M, Aradhya S V, Koentopp M, Hybertsen M S, Venkataraman L 2011 *Nano Lett.* **11** 1518
- [16] Tsua A, Osuks A 2001 *Science* **293** 79
- [17] Reimers J R, Hall L E, Cmssley M J, Hush N S 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 4385
- [18] Hou S M, Tao C G, Liu H W, Zhao X Y, Liu W M, Xue Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 0223 (in Chinese) [侯士敏, 陶成钢, 刘虹雯, 赵兴钰, 刘惟敏, 薛增泉 2001 物理学报 **50** 0223]
- [19] Anaïs Loubat, Marianne Imperor-Clerc, Brigitte Pansu, Florian Meneau, Bertrand Raquet, Guillaume Viau, Lise-Marie Lacroix 2014 *Langmuir* **30** 4005
- [20] Luca Sementa, Andrea Marini, Giovanni Barcaro, Fabio R. Negreiros, and Alessandro Fortunelli 2014 *ACS Photonics* **1** 315
- [21] Ci X T, Wu B T, Song M, Chen G X, Liu Y, Wu E, Zeng H P 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097303
- [22] Wang S F, He D W, Wang Y S, Hu Y, Duan J H, Fu M, Wang W S 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097803
- [23] Hu Y B, Zhu Y, Gao H J, Guo H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 156803
- [24] Evers F, Weigend F, Koentopp M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235411
- [25] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4884 (in Chinese) [夏蔡娟, 房常峰, 胡贵超, 李冬梅, 刘德胜, 解士杰 2007 物理学报 **56** 4884]



# Gold nanowire tip-contact-related negative differential resistance twice and the rectification effects\*

Li Yong-Hui Yan Qiang Zhou Li-Ping<sup>†</sup> Han Qin

(College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China)

( Received 26 June 2014; revised manuscript received 9 October 2014 )

## Abstract

Electron transport properties of molecular junctions formed by 1, 4-dithiolbenzene(DTB) coupled to [1,1,1] Au nanowires are investigated by using the method of non-equilibrium Green's functions based on first-principle density functional theory. Different S-Au contact configurations are constructed and optimized. The junction with tip-type Au electrode top binding to a thio (S) atom is illustrated by the best configuration for electron transport. Junctions with asymmetric electrode-DTB contact show excellent rectifying performance (the largest rectification ratio being 25.6). Other junctions display negative differential resistance (NDR) effect twice. Analysis shows that the rectifying effect may originate from the difference between the stabilities of S-Au contact modes at both sides. Molecular orbitals including the tip Au atoms are calculated. In low bias region, the orbitals near the Fermi energy dominate the electrons transmission; while, as the bias increases, those apart from the Fermi energy contribute to the transport, along with the DTB eigenlevel. During the whole process, the locations and amplitude of transmission vary with bias voltage and  $I/V$  curves show two peaks, resulting in twice-NDR effect.

**Keywords:** gold nanowire, contact configuration, negative differential resistance, rectification effect

**PACS:** 73.63.Rt, 85.35.Ds, 85.65.+h

**DOI:** [10.7498/aps.64.057301](https://doi.org/10.7498/aps.64.057301)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274238, 11104197), and the Qing Lan Project of Jiangsu Higher Education institutions, National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Projects, China (Grant No. 201310285016Z).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhoulp@suda.edu.cn](mailto:zhoulp@suda.edu.cn)