

基于石墨烯电极的齐聚苯乙炔分子器件的整流特性

崔焱 夏蔡娟 苏耀恒 张博群 陈爱民 杨爱云 张婷婷 刘洋

Rectifying performances of oligo phenylene ethynylene molecular devices based on graphene electrodes

Cui Yan Xia Cai-Juan Su Yao-Heng Zhang Bo-Qun Chen Ai-Min Yang Ai-Yun Zhang Ting-Ting Liu Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 118501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180088

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180088>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于石墨烯电极的 Co-Salophene 分子器件的自旋输运

Spin-dependent transport properties of a Co-Salophene molecule between graphene nanoribbon electrodes

物理学报.2017, 66(19): 198503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.198503>

以石墨烯为电极的有机噻吩分子整流器的设计及电输运特性研究

Design and electronic transport properties of organic thiophene molecular rectifier with the graphene electrodes

物理学报.2017, 66(9): 098501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.098501>

氧化物薄膜晶体管研究进展

Research progress on oxide-based thin film transistors

物理学报.2016, 65(12): 128504 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.128504>

溶液酸碱性对低聚苯亚乙炔基分子结电输运性质的影响

Electronic transport properties of oligophenyleneethynylene molecular junctions in alkaline and acid solutions

物理学报.2014, 63(6): 068502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068502>

1,4-丁二硫醇分子器件电输运性质的力敏特性研究

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

物理学报.2014, 63(6): 068501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068501>

基于石墨烯电极的齐聚苯乙炔分子器件的整流特性*

崔焱 夏蔡娟[†] 苏耀恒 张博群 陈爱民 杨爱云 张婷婷 刘洋

(西安工程大学理学院, 西安 710048)

(2018年1月12日收到; 2018年3月12日收到修改稿)

以齐聚苯乙炔分子为研究对象, 采用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的第一性原理方法, 对基于石墨烯电极的齐聚苯乙炔分子器件整流特性进行了研究, 系统地分析了官能团对分子器件整流特性的影响. 通过研究发现, 官能团对齐聚苯乙炔分子器件整流特性影响显著, 当添加失电子官能团氨基 (NH_2) 时出现正向整流, 添加得电子官能团硝基 (NO_2) 时出现反向整流, 当同时添加氨基和硝基官能团时, 会出现正反向整流交替现象, 研究结果表明通过添加不同类型的官能团能有效控制分子整流器的整流特性.

关键词: 分子整流器件, 密度泛函理论, 非平衡格林函数, 石墨烯

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20180088

1 引言

随着微电子学的不断发展和电子器件的不断小型化, 利用基于单分子及原子团簇的分子器件来构筑电子线路的各种元器件已经成为人们公认的最可能的发展趋势^[1,2]. 近年来, 实验上通过对分子器件的研究发现, 分子具有分子场效应^[3,4]、负微分电阻效应^[5-8]、开关效应^[9-11]、分子整流效应^[12-15]等一系列重要特征, 这些研究为利用分子来实现电子器件的功能化打下了坚实的基础. 其中, 分子整流器作为逻辑电路的基本构成单元, 备受人们关注.

分子整流器的概念在1974年被Aviram和Ratner^[16]首次提出, 通过以D(电子给体)- σ (隧穿桥)-A(电子受体)的结构设计了分子整流器. D- σ -A分子具有整流特性, 在正向偏压的作用下, 由电子受体到电子给体的电子隧穿能够顺利发生, 而在反向偏压作用下, 电子隧穿难以发生, 由此

产生整流现象. 除了D- σ -A分子模型整流器之外, 研究较多的具有整流特性的分子还有噻吩分子^[17,18]、二巯基联苯分子^[19-21]和齐聚苯乙炔(OPE)分子^[22-25]等, 其中OPE分子不仅具有良好的对称结构和良好的电子输运特性, 并且已经在实验中成功制备^[26,27].

在实验研究中, 人们较为广泛地研究了官能团对分子器件功能特性的影响. 陈传盛等^[28]对碳纳米管(CNT)进行了提纯和改性处理, 并对CNT上枝接的羟基和羧基进行了红外表征, 发现枝接的羟基和羧基能够改善CNT的表面活性, 可以使CNT与其他官能团有效结合. Venkataraman等^[29]测量了二氨基苯在不同官能团取代时的电导率, 发现添加失电子官能团能够提高导电性, 添加得电子官能团会使导电性降低. Aragones等^[30]研究了苯基对分子导线导电性能的影响, 结果表明, 可以通过改变苯基的电子结构和扭转角度来调节分子导线的导电性能. 这些实验研究进一步说明官能团对分子器件的特性有着重要的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 11004156, 11547172, 11475162)、陕西省教育厅专项科研计划(批准号: 17JK0339)和陕西省青年科技新星计划(批准号: 2016KJXX-45)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: caijuanxia@xpu.edu.cn

本文以石墨烯纳米带(GNRs)为电极, OPE分子为中间分子, 采用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的第一性原理方法, 对基于石墨烯电极的OPE分子器件整流特性进行了研究, 同时选用了典型的得电子官能团硝基(NO₂)和失电子官能团氨基(NH₂), 系统地分析了不同官能团取代对分子器件整流特性的影响.

2 模型与计算方法

根据边缘裁剪形状的不同, GNRs可以分为扶手椅型石墨烯纳米带(aGNRs)^[31-33]和锯齿型石墨烯纳米带(zGNRs)^[34-36], 其中aGNRs具有

半导体性^[37,38], 而zGNRs具有金属性^[39]. 选取具有金属性的zGNRs作为电极, 与OPE分子构成电极-分子-电极三明治结构, 如图1所示. 其中*N*表示锯齿型石墨烯(zGNR)的宽度, 4-zGNRs为含有4条锯齿型链的zGNRs^[40]. 整个分子器件可分为左电极、中心散射区域和右电极三部分. 其中OPE分子通过单三键交替排列的碳原子嵌入到两侧的4-zGNRs电极, 并采用五元环结构连接, 中心散射区域包含三层石墨烯电极, 以此来阻隔电极与分子之间的相互作用. 模型M1中OPE分子无官能团取代, 模型M2中OPE分子的取代官能团为NH₂, 模型M3中OPE分子的取代官能团为NO₂, 模型M4中OPE分子的取代官能团为NH₂和NO₂.

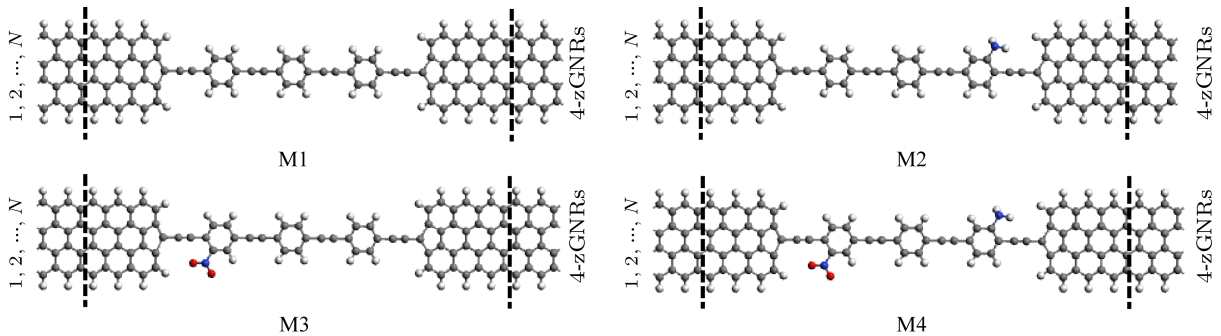


图1 电极-分子-电极分子器件模型

Fig. 1. Geometrical structures of electrode-molecular-electrode molecular devices.

体系的电流可以由Landauer-Buttiker公式求出^[41]:

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

其中 μ_L 和 μ_R 分别是左右电极的电化学势; $f_L(E - \mu_L)$ 和 $f_R(E - \mu_R)$ 是左右电极的电子费米分布函数; $T(E, V_b)$ 是外加偏压为 V_b 时, 体系在能量 E 作用下的透射系数, 定义为

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

其中 $G^R(E)$ 和 $G^A(E)$ 分别为散射区域延迟和提前格林函数,

$$\Gamma_{L,R} = i \left[\sum_{L,R}^R(E) - \sum_{L,R}^A(E) \right]$$

为线宽函数, $\sum_{L,R}^R(E)$ 和 $\sum_{L,R}^A(E)$ 为分子对散射区域的自能.

在本文中, 体系分子结构的几何优化、电子结构以及电输运特性等均是基于密度泛函理

论与非平衡格林函数的ATK软件^[42-44]计算的. 在进行结构优化时, 作用在每个原子上的力小于0.05 eV/Å, 选取DZP (double ζ + polarization) 作为价电子轨道基函数, 150 Ry (1 Ry = 13.606 eV) 的截止能, 电子交换关联泛函选取广义梯度近似(GGA_PBE).

3 计算结果与讨论

图2为模型M1, M2, M3和M4在电压区间[-1 V, 1 V]下的电流电压曲线. 从中可以看出, 由于官能团的差异, 在相同电压下, 四个模型中通过分子器件的电流大小显著不同: 没有官能团取代(M1)时, 电流随着偏压的增大而增大, 且在正负偏压下电流的变化趋势相同; 取代官能团为NH₂(M2)时, 正偏压下电流的变化明显高于负偏压下电流的变化; 取代官能团为NO₂(M3)时, 负偏压下电流的变化明显高于正偏压下电流的变化; 官能团NH₂和NO₂同时取代(M4)时, 在偏压

区 ($\pm 0.44\text{--}\pm 0.83\text{ V}$) 和 ($\pm 0.95\text{--}\pm 1.00\text{ V}$) 内, 负偏压下电流的变化高于正偏压下电流的变化, 而在此外的偏压区域, 正偏压下电流的变化高于负偏压下电流的变化.

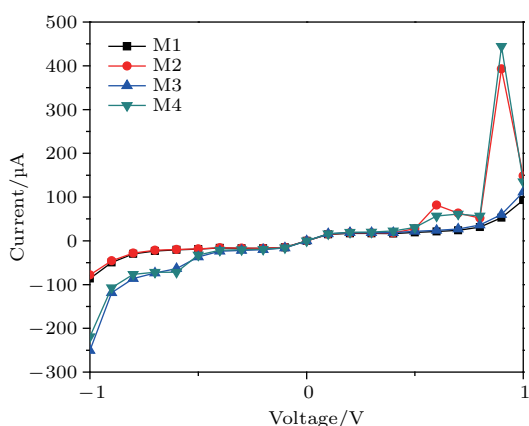


图2 模型 M1, M2, M3 和 M4 的 I - V 曲线

Fig. 2. I - V curves of model M1, M2, M3 and M4.

电流的不对称特性可以利用整流比来表示, 图3是四个模型的整流比曲线. 整流比定义为

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

当 $R(V) = 1$ 时, 没有整流; $R(V) > 1$ 时为反向整流; $R(V) < 1$ 时为正向整流. 从图3中可以明显看出, 由于偏压的改变, M1的 $R(V)$ 接近1, 整流现象较弱; M2在整个偏压范围内 $R(V) < 1$, 表现为正向整流, 整流比在偏压为0.1 V时出现最大值, 为0.98; M3在整个偏压范围内 $R(V) > 1$, 表现为反向整流, 整流比在偏压为0.7 V时有最大值, 为2.71, 整流效果最为显著; M4在偏压区 (0.10—0.44 V) 和

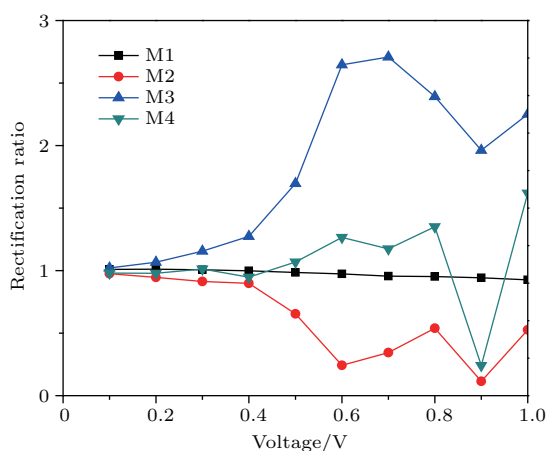


图3 模型 M1, M2, M3 和 M4 在不同偏压下的整流比

Fig. 3. The rectification ratios of model M1, M2, M3 and M4 under different bias voltage.

($0.83\text{--}0.95\text{ V}$) 内 $R(V) < 1$, 表现为正向整流, 在偏压区 ($0.44\text{--}0.83\text{ V}$) 和 ($0.95\text{--}1.00\text{ V}$) 内 $R(V) > 1$, 表现为反向整流, 整流比在偏压为1.0 V时有最大值, 为1.62. 上述结果表明添加官能团对分子的整流特性有显著的影响, 不同的官能团能够使整流方向发生改变.

当分子和电极形成双探针系统时, 电子结构由于受到分子与电极耦合作用的影响, 部分分子电子态会扩散到电极中, 同时部分电极电子态扩散到分子中, 具有一定能量的电极电子态以特定的概率通过分子-电极结进入另一电极, 从而形成透射谱. 为了对模型 M1, M2, M3 和 M4 表现出的整流特性进行解释, 图4给出了4个模型在外加偏压为 $-1.0\text{--}1.0\text{ V}$ 的透射谱. 从中可以发现透射峰位置和透射系数大小随着偏压的变化而改变: M1在正偏压下的主要透射峰与负偏压下的主要透射峰大小相近, 且与费米能级的距离较近, 因此M1的电流在正负偏压下的变化趋势相同, 整流现象较弱; M2在正偏压下的主要透射峰高于负偏压, 且在正偏压下有较明显的透射峰在费米能级附近, 因此M2的电流在正偏压下的变化明显高于负偏压下的变化, 表现出正向整流现象, 其中在偏压区 ($\pm 0.1\text{--}\pm 0.6\text{ V}$) 和 ($\pm 0.8\text{--}\pm 0.9\text{ V}$) 内, 正偏压主要透射峰变化趋势较负偏压下趋于明显, 正偏压下电流变化尤为显著, 在 ($\pm 0.6\text{--}\pm 0.8\text{ V}$) 和 ($\pm 0.9\text{--}\pm 1.0\text{ V}$) 内, 负偏压主要透射峰变化趋势较正偏压下趋于明显, 负偏压下电流变化显著, 因此M2整流比随着偏压的变化发生振荡, 且振幅随着偏压的增加而增强; M3在负偏压下的主要透射峰明显高于正偏压, 且在负偏压下有较明显的透射峰在费米能级附近, 因此M3的电流在负偏压下的变化明显高于正偏压下的变化, 表现出明显的反向整流现象, 其中在偏压区 ($\pm 0.1\text{--}\pm 0.7\text{ V}$) 和 ($\pm 0.9\text{--}\pm 1.0\text{ V}$) 内, 负偏压主要透射峰变化趋势较正偏压下趋于明显, 负偏压下电流变化尤为显著, 在 ($\pm 0.7\text{--}\pm 0.9\text{ V}$) 内, 正偏压主要透射峰变化趋势较负偏压下趋于明显, 正偏压下电流变化显著, 因此M3整流比随着偏压的变化发生振荡, 且振幅随着偏压的增加而增强; M4在偏压区 ($\pm 0.44\text{--}\pm 0.83\text{ V}$) 和 ($\pm 0.95\text{--}\pm 1.00\text{ V}$) 内, 负偏压下的主要透射峰高于正偏压, 负偏压主要透射峰整体变化趋势较正偏压下趋于明显, 且在负偏压下有较明显的透射峰在费米能级附近, 而此外的偏压区域, 正偏压下的主要

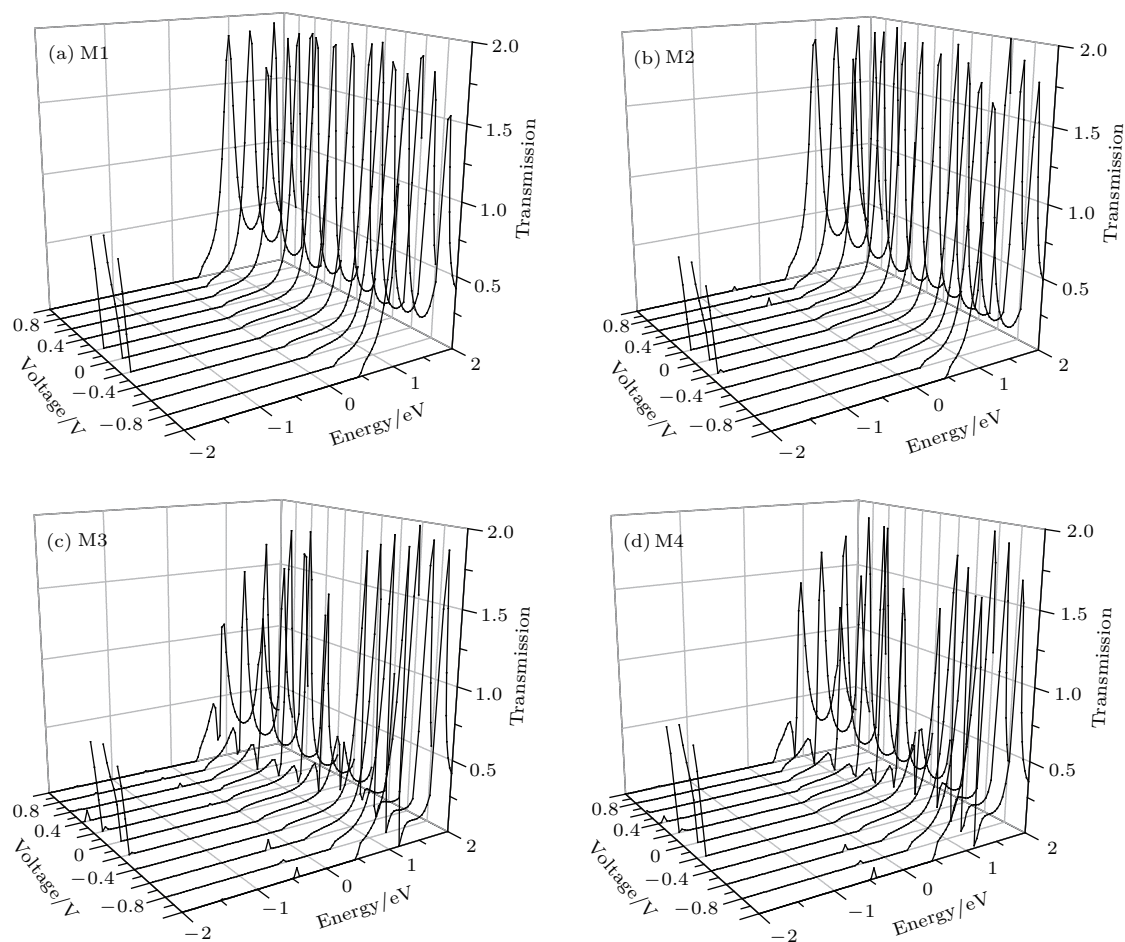


图4 模型 M1, M2, M3 和 M4 在 $-1.0-1.0$ V 下的透射谱, 电压间隔为 0.2 V
 Fig. 4. Transmission spectra of model M1, M2, M3 and M4 under $-1.0-1.0$ V and voltage interval of 0.2 V.

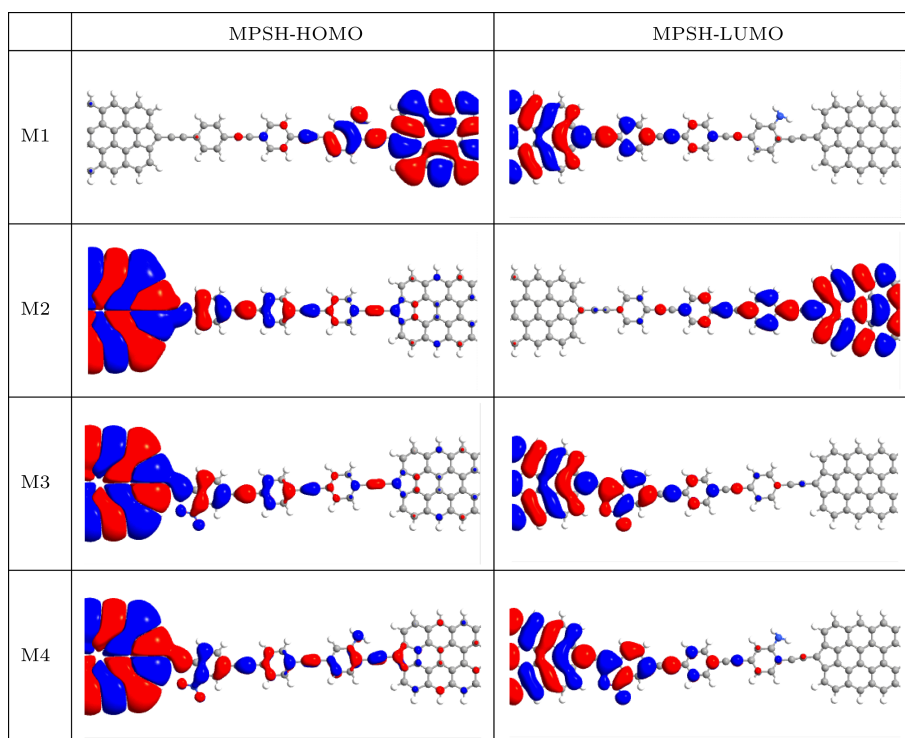


图5 平衡状态下模型 M1, M2, M3 和 M4 在 HOMO 和 LUMO 轨道上的 MPSH 分布
 Fig. 5. MPSH distributions of HOMO and LUMO orbits of model M1, M2, M3 and M4 at zero bias.

透射峰高于负偏压, 在(± 0.83 — ± 0.9 V)内, 正偏压下主要透射峰变化趋势较负偏压下趋于明显, 正偏压下电流变化尤为显著, 在(± 0.9 — ± 0.95 V)内, 负偏压下主要透射峰变化趋势较正偏压下趋于明显, 负偏压下电流变化尤为显著, 因此M4表现出正反向整流振荡交替现象, 且振幅随着偏压的增加而增强.

分子自身的电子结构是影响电输运特性的重要因素, 为了分析官能团NH₂和NO₂对分子电输运特性的影响, 计算了平衡状态下的分子自洽投影哈密顿本征态(MPSH)^[17]. 图5为平衡状态下, 模型M1, M2, M3和M4分子轨道中的最高分子占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的MPSH. 对M1而言, HOMO轨道主要局域在分子器件右侧区域, LUMO轨道主要局域在分子器件左侧区域. 对于M2, HOMO轨道主要局域在分子器件的左侧区域和中间区域, LUMO轨道主要局域在分子器件的右侧区域. M3的HOMO轨道主要局域在分子器件的左侧区域和中间区域, LUMO轨道主要局域在分子器件的左侧区域. M4的HOMO轨道局域在分子器件的左侧区域, 中间区域和右侧区域, LUMO轨道主要局域在分子器件的左侧区域. 分子轨道的离域性越强, 表面电输运能力越强, 电流越大, 从图5中可以看出, 较M1而言, M2, M3和M4的MPSH离域性更强, 导电性能更好, 电流更大.

4 结 论

根据基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理方法, 讨论了不同的官能团取代对基于zGNR电极OPE分子器件整流特性的影响. 通过研究发现官能团取代对OPE分子器件整流特性影响显著, 当添加失电子官能团NH₂时会出现明显的正向整流现象, 添加得电子官能团NO₂时会出现明显的反向整流现象, 当同时添加NH₂和NO₂官能团时, 会出现正反向整流交替现象. 当取代官能团为得电子官能团NO₂时, 最大整流比可达2.71, 表现出良好的整流效果.

参考文献

[1] Jalili S, Rafii-Tabar H 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165410

- [2] Seminario J M, Zacarias A G, Tour J M 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 411
- [3] Ren Y, Chen K Q, Wan Q, Zou B S, Zhang Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 183506
- [4] Soudi A, Aivazian G, Shi S F, Xu X D, Gu Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 033115
- [5] Guisinger N P, Basu R, Baluch A S, Hersam M C 2004 *Nanotechnology* **15** 452
- [6] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [7] Long M Q, Chen K Q, Wang L L, Zou B S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233512
- [8] Fan Z Q, Chen K Q, Wan Q, Duan W H, Zou B S, Shuai Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 263304
- [9] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [10] Wang Z C, Gu T, Tada T, Watanabe S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 152106
- [11] Donhauser Z J, Mantooth B A, Kelly L A, et al. 2001 *Science* **292** 2303
- [12] Jiang P, Morales G M, You W, Yu L 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4471
- [13] Oleynik I I, Kozhushner M A, Posvyanskii V S, Yu L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 096803
- [14] Stephane L, Christophe K, Christophe D, Guy A, Dominique V 2003 *Nano Lett.* **3** 741
- [15] Zeng M, Shen L, Yang M, Zhang C, Feng Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 053101
- [16] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [17] Zu F X, Zhang P P, Xiong L, Yin Y, Liu M M, Gao G Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 098501 (in Chinese) [祖凤霞, 张盼盼, 熊伦, 殷勇, 刘敏敏, 高国营 2017 物理学报 **66** 098501]
- [18] Zhitenev N B, Meng H, Bao Z 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 226801
- [19] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J, Zhao M W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3148 (in Chinese) [夏蔡娟, 房常峰, 胡贵超, 李冬梅, 刘德胜, 解士杰, 赵明文 2008 物理学报 **57** 3148]
- [20] Reddy P, Jang S Y, Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568
- [21] 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]
- [22] Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W, Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [23] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [24] Martín S, Grace I, Bryce M R, Wang C, Jitchati R, Batsanov A S, Higgins S J, Lambert C J, Nichols R J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9157
- [25] Gonzalez C, Simón-Manso Y, Batteas J, Marquez M, Ratner M, Mujica V 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 18414
- [26] Wan H Q, Xu Y, Zhou G H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 184704
- [27] Tour J M, Kozaki M, Seminario J M 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8486
- [28] Chen C S, Chen X H, Li X Q, Zhang G, Yi G J, Zhang H, Hu J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0531 (in Chinese) [陈传盛, 陈小华, 李学谦, 张刚, 易国军, 张华, 胡静 2004 物理学报 **53** 0531]

- [29] Venkataraman L, Park Y S, Whalley A C, Nuckolls C, Hybertsen M S, Steigerwald M L 2007 *Nano Lett.* **7** 502
- [30] Aragonés A C, Darwish N, Im J, Lim B, Choi J, Koo S, Diez-Perez I 2015 *Chem. Eur. J.* **21** 7716
- [31] Zheng J M, Guo P, Ren Z, Jiang Z, Bai J, Zhang Z 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 083101
- [32] Zheng H X, Wang Z F, Luo T, Shi Q W, Chen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165414
- [33] Zhao J, Zeng H, Wei J W, Li B, Xu D H 2014 *Phys. Lett. A* **378** 416
- [34] An Y P, Yang Z Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 192102
- [35] Zheng X H, Song L L, Wang R N, Hao H, Guo L J, Zeng Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 153129
- [36] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [37] Barone V, Hod O, Scuseria G E 2006 *Nano Lett.* **6** 2748
- [38] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [39] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S, Dai H J 2008 *Science* **319** 1229
- [40] Cai Y Q, Zhang A H, Feng Y P, Zhang C 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 184703
- [41] Liu H M, Li P, Zhao J W 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 224704
- [42] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [43] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [44] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2745

Rectifying performances of oligo phenylene ethynylene molecular devices based on graphene electrodes*

Cui Yan Xia Cai-Juan[†] Su Yao-Heng Zhang Bo-Qun Chen Ai-Min Yang Ai-Yun
Zhang Ting-Ting Liu Yang

(School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(Received 12 January 2018; revised manuscript received 12 March 2018)

Abstract

With the experimental advances in microscale fabrication technology, the designing of functional devices by using single molecules has become one of the most promising methods for the next generation of electronic devices. Molecular rectifier, as a basic component almost for any electronic device, has become a research hotspot in molecular electronics. Recently, one-dimensional graphene nanoribbons (GNRs) which cut off from the novel two-dimensional material-graphene were used as the electrodes for several molecular devices due to their unique electronic structures and transport characteristics. The GNRs have less serious contact problems than metallic electrode materials like gold. In this paper, we investigate the rectifying performances of oligo phenylene ethynylene molecular devices based on graphene electrodes by using the density-functional theory and the non-equilibrium Green's function method. The effect of functional group on the rectifying performances of molecular device is discussed. The results show that the functional group plays a significant role in determining the rectifying performances of oligo phenylene ethynylene molecular device. The rectifying ratio can be effectively tuned by the functional group: adding the donor group (NH_2) can lead to the positive rectifying phenomenon, adding the acceptor group (NO_2) can trigger the negative rectifying phenomenon, and simultaneously adding NH_2 and NO_2 groups can bring about an alternate phenomenon between positive and reverse rectifying. The physical mechanism of the rectifying behavior is explained based on the transmission spectra and molecular projected self-consistent Hamiltonian. The transmission spectra of four models (M1–M4) bias voltages in range from -1.0 V to 1.0 V are given. The main transmission peak of M1 for positive bias is similar to that for negative bias, resulting in a weak rectification ratio. However, for M2 and M3, the main transmission peaks for positive and negative bias are significantly different from each other, which shows obviously a rectifying behavior. For M4, the main transmission peak is higher for the bias of $(\pm 0.44\text{--}\pm 0.83$ V) and also for the bias $(\pm 0.95\text{--}\pm 1.00$ V), showing an alternate phenomenon between positive and reverse rectifying. The maximum rectification ratio reaches 2.71 by adding an acceptor group (NO_2), which suggests that this system has attractive potential applications in future molecular circuit.

Keywords: molecular rectifier, density functional theory, nonequilibrium Green's function, graphene

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20180088

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 11004156, 11547172, 11475162), the Scientific Research Program Fund from Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 17JK0339), and the Youth Science and Technology Star Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2016KJXX-45).

[†] Corresponding author. E-mail: caijuanxia@xpu.edu.cn