

导线非共线的分子器件输运性质的第一性原理研究

闫瑞 吴泽文 谢稳泽 李丹 王音

First-principles study on transport property of molecular device with non-collinear electrodes

Yan Rui Wu Ze-Wen Xie Wen-Ze Li Dan Wang Yin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 097301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172221

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172221>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I9>

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>

金纳米线接触构型相关的双重负微分电阻与整流效应

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

物理学报.2015, 64(5): 057301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057301>

Au-Si₆₀-Au 分子结电子输运性质的理论计算

Theoretical calculation of electron transport properties of the Au-Si₆₀-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>

导线非共线的分子器件输运性质的 第一性原理研究*

闫瑞¹⁾ 吴泽文²⁾³⁾ 谢稳泽⁴⁾ 李丹^{1)†} 王音^{3)5)‡}

1) (北京交通大学理学院, 北京 100044)

2) (北京理工大学物理学院, 北京 100081)

3) (香港大学物理系, 香港)

4) (鸿之微科技(上海)股份有限公司, 上海 201206)

5) (上海大学物理系, 上海大学量子与分子结构国际中心, 上海 200444)

(2017年10月12日收到; 2017年12月28日收到修改稿)

分子器件是电子器件向小体积化发展的极限, 分子器件中的电子在输运过程中体现出明显的量子效应, 分子导线与分子接触的位置和导线间的角度等器件结构因素都会对分子器件的输运性质产生较大的影响. 迄今为止, 尚未见利用第一性原理量子输运计算方法研究导线非共线的分子器件输运性质的报道. 本文以金-苯(硫醇)-金结构的分子器件为例, 利用基于非平衡格林函数理论和密度泛函理论的第一性原理量子输运计算方法对其输运性质进行了系统研究, 特别注重于研究随着非共线导线间导线夹角角度的变化及导线和苯(硫醇)分子接触位置的不同对器件输运性质的影响. 计算表明, 金导线与苯(硫醇)的接触位置及导线的夹角等器件结构细节不仅能够定量地影响金-苯(硫醇)-金分子器件的电流大小, 还能够定性地改变器件的输运性质, 使得部分器件结构出现负微分电阻效应. 研究结果对全面理解分子器件的输运性质具有一定的指导意义.

关键词: 分子器件, 量子输运, 导线

PACS: 73.63.Rt, 85.65.+h, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.67.20172221

1 引言

分子器件是指构建在单个分子或有限个分子上的具有特定功能的器件, 它是电子器件向小体积化发展的极限. 自20世纪中叶分子器件的概念提出后, 对分子器件的研究受到了人们的广泛关注^[1,2]. 虽然实验纳米技术的发展为研究分子器件带来了许多新的手段, 但分子量级的实验难度依旧很大, 因此, 理论计算研究一直是人们了解分子器件输运性质的一个重要方法^[3-6]. 比如, Yu等^[3]通过量子点模型对金导线接在二硫醇分子对位体

系进行了研究, 发现导线与分子的间距对体系的电导有明显的影 响. Chen等^[6]发现 $C_9H_7NS_2$ 分子构成的器件对不同的离子有不同的反应电导, 可用于识别离子. 2017年, 北京大学的Guo等^[7]首次制备出通过光照来双向调控的单分子器件, 再次激发了分子器件研究的热潮. 然而迄今为止, 基于第一性原理方法的量子输运计算所研究的器件中, 构成器件的导线都是共线的^[8-14], 尚未见用第一性原理计算双导线非共线系统的输运性质的报道. 文献^[15, 16]虽然用第一性原理方法计算了弯曲体系的输运性质, 但其双导线仍然共线, 只是输运中心区结构发生了弯曲. 事实上, 对于分子器件而言,

* 国家自然科学基金(批准号: 11774217, 61574014, 61106056)和鸿之微研究生学术研究资助计划(hzwtech-PROP)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: danli@bjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yinwang@shu.edu.cn

已经有大量工作证明器件的结构细节是影响器件输运性质的重要因素^[17-19]. 从实验角度看, 大量实验系统中的导线往往也是非共线的. 因此, 用第一性原理方法研究器件结构细节(如导线与分子结合位置、方法及导线间夹角角度等因素)对分子器件输运性质的影响, 对深入理解分子器件的性质有重要指导意义. 本文以金-苯(硫醇)-金体系为例, 计算了非共线双导线体系的分子器件系统的输运性质. 计算结果表明, 构成器件的导线间夹角及金导线与苯(硫醇)的接触位置对部分器件系统的输运性质影响显著.

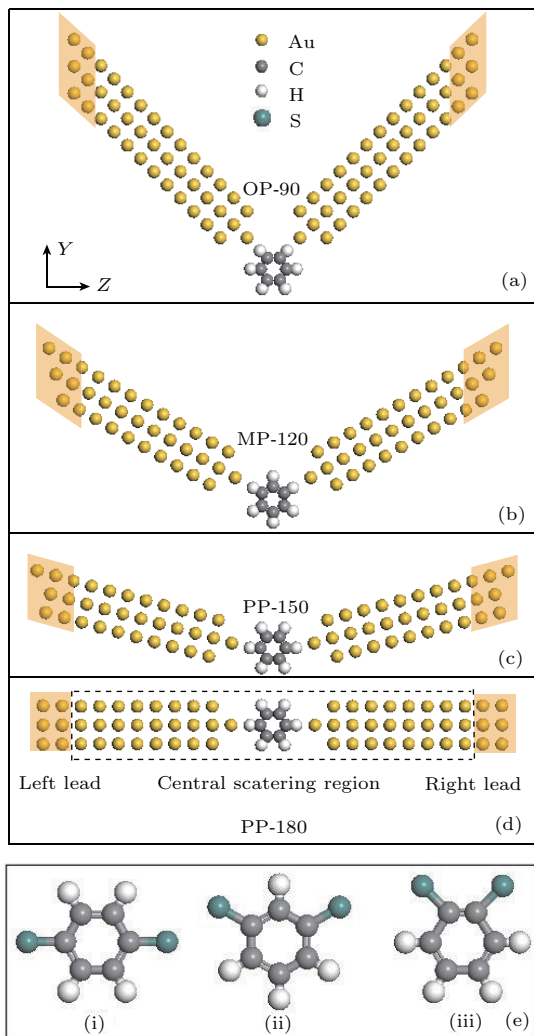


图1 金-苯(硫醇)-金输运体系 (a) OP-90, (b) MP-120, (c) PP-150, (d) PP-180的结构图, 阴影部分是电极区域; (e) 硫醇分子的硫醇分子结构图, 其中 (i) PP 置换, (ii) MP 置换, (iii) OP 置换
 Fig. 1. The structure of Au-benzene (mercaptan) -Au transport system (a) OP-90, (b) MP-120, (c) PP-150, and (d) PP-180; (e) mercaptan molecular structure, (i) PP, (ii) MP, (iii) OP.

2 计算方法

本文的结构优化、总能等计算采用基于线性组合原子轨道(LCAO)的密度泛函理论(DFT)方法, 量子输运计算采用基于非平衡格林函数理论和DFT的第一性原理量子输运计算方法^[20-22]. 以上方法已在我们使用的Nanodcal软件中实现. 采用模守恒赝势描述芯电子, 价电子用双 ζ 极化轨道描述, 交换关联采用局域密度近似. 从接触位来看, 双导线系统中导线与苯(硫醇)的接触方式有三种: 邻位(OP)、间位(MP)和对位(PP). 在不同接触位置上, 双导线间可以呈现不同夹角, 如图1和图3所示. 结构的标记都采用“接触方式-导线夹角”的形式, 例如图1(a)中的OP接触, 导线夹角为 90° 的金-苯-金体系, 标记为“OP-90”; 如果是金-硫醇-金体系, 则后缀硫元素符号标记为“OP-90S”.

3 计算结果与讨论

在进行输运计算前, 先用Nanodcal软件优化了输运体系的结构. 对金导线与苯环(硫醇)相连接的Au原子和H(S)原子之间的距离取不同值做单点能测试, 以得到金导线与苯环(硫醇)的最佳耦合间距 d , 如表1所列.

表1 金-苯(硫醇)-金结构中导线与和其接触的H(S)原子的间距

Table 1. The LCAO-DFT calculated distances between the H(S) atom and gold electrode in the transport system.

体系	结构	间距 $d/\text{\AA}$
金-苯-金	OP-90	2.00
	MP-120	2.25
	PP-150	2.06
	PP-180	2.06
	MP-180	2.15
金-硫醇-金	OP-90	2.28
	MP-120	2.40
	PP-150	2.20
	PP-180	2.24
	MP-180	2.20

首先重点关注金导线与苯(硫醇)分子的接触位置对金-苯(硫醇)-金体系输运性质的影响. 图2所示为用Nanodcal软件计算得到的不同体系和结构的电流-电压曲线(IVC). 总体上, 随着电压的增大, 所有体系的电流呈现增加趋势, 但在部分电压范围内有些体系的电流会由于负微分电阻效应而减小^[3,23-28]. 对于金-苯-金体系, OP结构的电流最大, 两种PP结构(导线夹角角度不同)的电流最小. 另外, OP-90结构在0.4—0.6 V范围内和0.7—0.9 V范围内出现负微分电阻效应, 而其他结构的金-苯-金体系未见明显的负微分电阻效应. 对于金-硫醇-金体系, MP结构的电流最小, 而OP结构和两种PP结构在相当大的偏压范围内电流大小基本相当. 另外, 对于金-硫醇-金体系, 所有结构在一定偏压范围内的负微分电阻效应相比于金-苯-金体系更加明显: MP-120S结构在0.1—0.3 V及0.7—0.8 V范围内有较小的负微分电阻效应, 其他

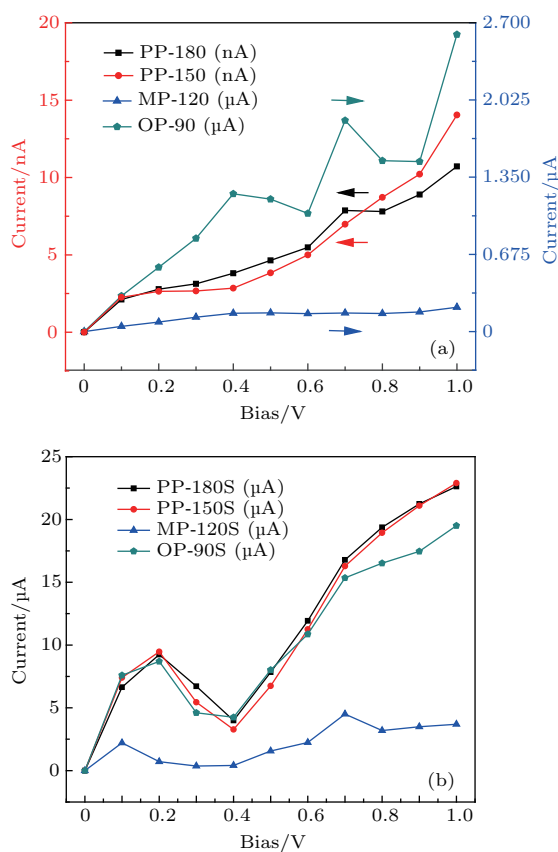


图2 不同体系和结构的分子器件IVC图 (a) 金-苯-金体系, 图中不同结构的电流-电压曲线的电流值标度如曲线相应箭头所示方向; (b) 金-硫醇-金体系

Fig. 2. The *I-V* curves of various structures for (a) Au-benzene-Au system and (b) Au-mercaptan-Au system. The current values for different structures in (a) are indicated by the corresponding arrows.

三种结构在0.2—0.4 V范围内都表现出较大的负微分电阻效应. 由此可见, 金导线与苯(硫醇)分子的接触位置不仅能够定量地影响金-苯(硫醇)-金分子器件的电流大小, 还能够定性地改变器件的输运性质, 使得部分器件结构出现负微分电阻效应.

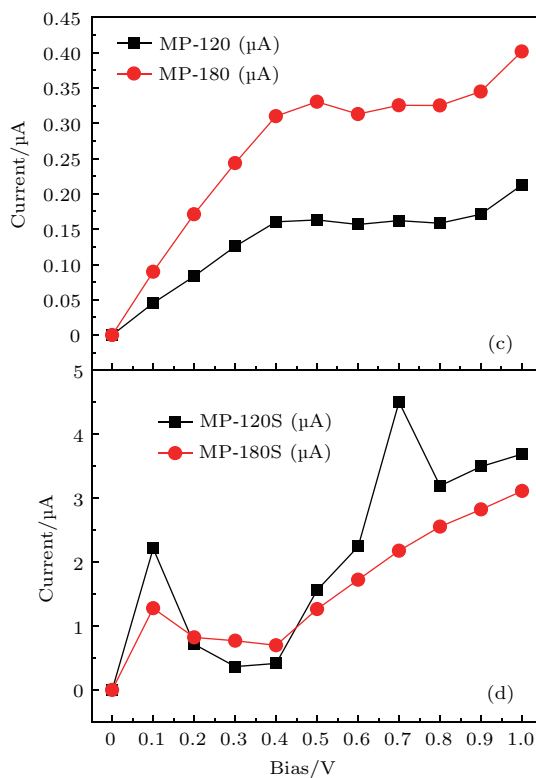
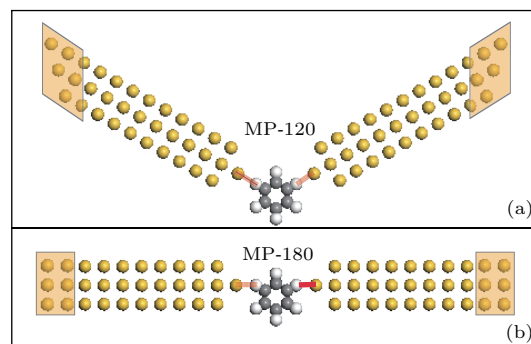


图3 导线MP接触时的不同导线夹角结构及其对应的IVC (a) MP-120结构; (b) MP-180结构; (c), (d) 相应的IVC

Fig. 3. The transport systems and *I-V* curves of MP structures with different electrode directions: (a) MP-120; (b) MP-180; (c), (d) corresponding *I-V* curves.

值得说明的是, 在研究导线与分子接触位置对分子器件输运性质的影响时, 根据接触位置的不同, 构建了导线夹角角度不同的输运结构. 因此, 上述输运性质的变化, 更应该是接触位置不同与导线夹角不同共同作用的结果. 这也促使我们进一

步研究在相同接触位置下, 导线夹角的不同对分子器件输运性质的影响. 在图 2 中, 对比 PP-180 和 PP-150 两种结构的 IVC, 可见两条曲线具有类似的趋势, 但当偏压大于 0.2 V 时, 两者的电流值在部分偏压下有较大区别, 相差值可高达约 40%. 由此可见, 对于 PP 结构的金-苯-金体系, 导线夹角角度的变化, 会定量地影响分子器件的输运性质. 对比 PP-180S 和 PP-150S 两种结构的 IVC, 发现二者十分相似, 可见对于金-硫醇-金体系, 在 PP 接触时导线间的夹角对分子器件的输运性质影响不大.

为进一步研究导线夹角对体系输运性质的影响, 构造两种器件体系在 MP 时导线共线 (180°) 的结构, 并与 MP 时导线为 120° 结构的输运性质进行比较, 结构图和计算结果如图 3 所示. 对于金-苯-金体系, 二者的 IVC 相差较大, MP-180 结构的电流在相当广的偏压范围内比 MP-120 结构的电流大两倍. 对于金-硫醇-金体系, 两种构型的 IVC 差别没有金-苯-金体系的大, 但是在特定的电压下, 两种夹角下的电流相差仍然很大, 比如在 0.7 V 偏压下, MP-120S 结构的电流比 MP-180S 结构的电流大近 2.25 倍, 同时 MP-120S 结构的负微分电阻效应也更加明显. 由此可见, 对于导线 MP 接触的结构, 金导线间的夹角可以显著影响金-苯(硫醇)-金分子器件的电流大小.

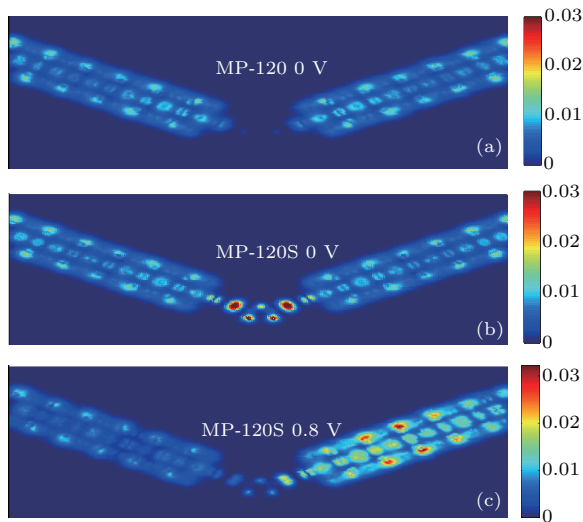


图 4 (a) 金-苯-金和 (b) 金-硫醇-金在平衡态下的态密度及 (c) 金-硫醇-金在 0.8 V 偏压下的态密度

Fig. 4. The density of states of (a) Au-benzene-Au at equilibrium state, (b) Au-mercaptan-Au at equilibrium state, and (c) Au-mercaptan-Au at 0.8 V.

进一步对比金-苯-金体系和金-硫醇-金体系, 发现两种分子的输运性质具有明显的差别, 可见

硫柳钉对苯分子的输运性质有明显的影响. 对于金-苯-金体系, 同一电压下导线 OP 接触的电流最大, 而 PP 接触的电流最小. 这可以做如下定性理解: 由于苯环中的六个碳原子处于等价位置, 通过体系的电流值可以和电子通过的碳原子数及 C—C 键数相关联. 如果将每个 C—C 键等价成一个电阻 R , 在导线 OP 接触时, 导线之间是 R 和 $5R$ 两个电阻的并联, 而 PP 接触时, 导线之间是两个 $3R$ 电阻的并联, 显然 OP 接触的电阻小而电流大. 而对于金-硫醇-金体系, 硫柳钉的存在导致六个碳原子并不等价, 这时导线 MP 接触的电流是最小的. 从图 4 所示的 MP-120 两个体系的态密度中可以看到苯分子结构上的态密度基本相当, 而硫醇分子的态密度在平衡态和 0.8 V 偏压下都集中在分子一侧, 六个碳原子上的态密度并不等价.

4 结 论

采用 DFT 与非平衡格林函数相结合的第一性原理计算方法, 计算了导线非共线的分子器件金-苯-金和金-硫醇-金的输运性质. 计算表明, 金导线与苯(硫醇)的接触位置及柳钉原子、两根导线的夹角等因素不仅能够定量地影响金-苯(硫醇)-金分子器件的电流大小, 还能够定性地改变器件的输运性质, 使得部分器件结构出现负微分电阻效应. 考虑到分子电子学研究方兴未艾, 并在替代传统硅基微电子器件方面有重要潜力, 因此, 在理论上, 实现导线非共线体系的第一性原理量子输运计算有助于更好地理解分子电器的输运特性, 对实验研究及分子电子学发展都有重要影响.

感谢鸿之微科技(上海)股份有限公司刘磊博士的讨论.

参考文献

- [1] Mark R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 378
- [2] Sun L, Diaz-Fernandez Y A, Gschneidner T A, Westerglund F, Lara-Avila S, Moth-Poulsen K 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7378
- [3] Yu Y J, Li Y Y, Wan L H, Wang B, Wei Y D 2013 *Mod. Phys. Lett. B* **27** 1350121
- [4] Wang H, Zhou J, Liu X, Yao C, Li H, Niu L, Wang Y, Yin H 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 172408
- [5] Kumar M 2017 *Superlattices Microstruct.* **101** 101

- [6] Chen C J, Smeu M, Ratner M A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054709
- [7] Jia C C, Agostino M, Xin N, Huang S Y, Wang J Y, Yang Q, Wang S P, Chen H L, Wang D M, Feng B Y, Liu Z R, Zhang G Y, Qu D H, Tian H, Mark A R, Xu H Q, Abraham N, Guo X F 2016 *Science* **352** 1443
- [8] Min W J, Hao H, Wang X L, Zheng X H, Zeng Z 2016 *Rsc. Adv.* **6** 6191
- [9] Tao L L, Wang J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 062903
- [10] Heath J R 2009 *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** 1
- [11] McCreery R L, Bergren A J 2009 *Adv. Mater.* **21** 4303
- [12] Zhao J, Zeng H 2016 *RSC Adv.* **6** 28298
- [13] Yu Z Z, Wang J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205431
- [14] Chen M Y, Yu Z, Wang Y, Xie Y Q, Wang J, Guo H 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 1601
- [15] Yu Z, Sun L Z, Zhang C X, Zhong J X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 173101
- [16] Chen M, Yu Z, Xie Y, Wang Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **109** 142409
- [17] Solomon G C, Herrmann C, Hansen T, Mujica V, Ratner M A 2010 *Nat. Chem.* **2** 223
- [18] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [19] Ying H, Zhou W X, Chen K Q, Zhou G 2014 *Comput. Mater. Sci.* **82** 33
- [20] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [21] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
- [22] Maassen J, Harb M, Michaud-Rioux V, Zhu Y, Guo H 2013 *Proc. IEEE* **101** 518
- [23] Yang Z, Ji Y L, Lan G Q, Xu L C, Liu X G, Xu B S 2015 *Solid State Commun.* **217** 38
- [24] Xu B, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [25] Fan Z Q, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Chen K Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 023508
- [26] Ling Y C, Ning F, Zhou Y H, Chen K Q 2015 *Org. Electr.* **19** 92
- [27] Peng J, Zhou Y H, Chen K Q 2015 *Org. Electr.* **27** 137
- [28] Li Y H, Yan Q, Zhou L P, Han Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 057301 (in Chinese) [李永辉, 闫强, 周丽萍, 韩琴 2015 物理学报 **64** 057301]

First-principles study on transport property of molecular device with non-collinear electrodes*

Yan Rui¹⁾ Wu Ze-Wen²⁾³⁾ Xie Wen-Ze⁴⁾ Li Dan^{1)†} Wang Yin^{3)5)‡}

1) (School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

3) (Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong, China)

4) (Hongzhiwei Technology (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 201206, China)

5) (Department of Physics, International Centre for Quantum and Molecular Structures, Shanghai 200444, China)

(Received 12 October 2017; revised manuscript received 28 December 2017)

Abstract

Molecular device is the ultimate electronic devices in the view point sense of scale size. Electron transport in molecular device shows obvious quantum effect, and the transport property of molecular device will be strongly affected by the chemical and structural details, including the contact position and method between the molecule and electrodes, the angle between two electrodes connecting to the molecule. However, we notice that in the existing reports on device simulations from first principles the two electrodes are always in a collinear case. Even for multi-electrode simulations, one usually used to adopt orthogonal electrodes, namely, each pair of the electrodes is in a collinear case. As the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774217, 61574014, 61106056) and the Postgraduate Research Opportunities Program of Hongzhiwei Technology (Shanghai) Co., Ltd. (hzwtech-PROP).

† Corresponding author. E-mail: danli@bjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yinwang@shu.edu.cn

electrode configuration will clearly affect the transport property of a device on a nanometer scale, the first principles quantum transport studies with non-collinear electrodes are of great importance, but have not been reported yet. In this paper, we demonstrate the calculations of a transport system with non-collinear electrodes based on the state-of-the-art theoretical approach where the density functional theory (DFT) is combined with the Keldysh non-equilibrium Green's function (NEGF) formalism. Technically, to model a quantum transport system with non-collinear electrodes, the center scattering region of the transport system is placed into an orthogonal simulation box in all the other quantum transport simulations, while one or two electrodes are simulated within a non-orthogonal box. This small change in the shape of the simulation box of the electrode provides flexibility to calculate transport system with non-collinear electrodes, but also increases the complexity of the background coding. To date, the simulation of transport system with non-collinear electrodes has been realized only in the Nanodcal software package.

Here, we take the Au-benzene (mercaptan)-Au molecular devices for example, and systematically calculate the quantum transport properties of the molecular devices with various contact positions and methods, and specifically, we first demonstrate the effect of the angle between the two electrodes on the transport property of molecular device from first principles. In our NEGF-DFT calculations performed by Nanodcal software package, the double- ζ polarized atomic orbital basis is used to expand the physical quantities, and the exchange-correlation is treated in the local density approximation, and atomic core is determined by the standard norm conserving nonlocal pseudo-potential. Simulation results show that the chemical and structural details not only quantitatively affect the current value of the molecular device, but also bring new transport features to a device, such as negative differential resistance. From these results, we can conclude that the physics of a transport system having been investigated in more detail and a larger parameter space such as the effect of the contact model having been assessed by a comparison with "ideal" contacts, further understanding of the transport system can be made and more interesting physical property of the device can be obtained, which will be useful in designing of emerging electronics.

Keywords: molecular device, quantum transport, electrode

PACS: 73.63.Rt, 85.65.+h, 31.15.A-

DOI: [10.7498/aps.67.20172221](https://doi.org/10.7498/aps.67.20172221)