

金属原子修饰对卟啉分子结负微分电阻效应的理论研究*

吴佳伟 伍丹 丁中科 唐贵平 范志强[†] 聂六英^{††}

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

设计高峰值电流和大峰谷电流比负微分电阻器件是构建分子逻辑电路的关键挑战。基于第一性原理计算, 系统研究了金属原子修饰的卟啉-石墨烯单分子结的电子输运性质。计算表明, 卟啉分子结在低偏压下表现出对称的负微分电阻效应, 峰谷电流比可达 10^3 数量级, 但其峰值电流受限于轨道局域化仅为 27.8 nA, 限制了其逻辑开关性能。Au 和 Pt 原子修饰的分子结可以通过提升运输轨道的空间离域性或诱导能级简并将峰值电流分别提升至 238.1 nA 和 258.2 nA。特别地, 结合透射本征态的空间分布演化证实, Fe 原子修饰的卟啉分子结因中心未配对 3d 电子与卟啉环离域 π 电子在外电场下产生各向异性的交换耦合, 打破了运输通道的对称性, 表现出显著的非对称负微分电阻行为; 其正向峰值电流显著增加至 611.8 nA, 且峰谷电流比维持在 10^3 量级, 实现了驱动电流与开关区分度的良好平衡。此外, 研究证实低偏压下斯塔克效应诱导的轨道空间局域化与通道解耦是各体系产生负微分电阻的共同内在机制。

关键词: 第一性原理; 分子器件; 负微分电阻效应; 峰谷比;

PACS: 85.65.+h, 85.75.-d, 81.05.ue

*国家自然科学基金(批准号: 12404099; 12074046).

[†]通讯作者.E-mail: zqfan@csust.edu.cn

^{††}通讯作者.E-mail: 008159@csust.edu.cn

1 引言

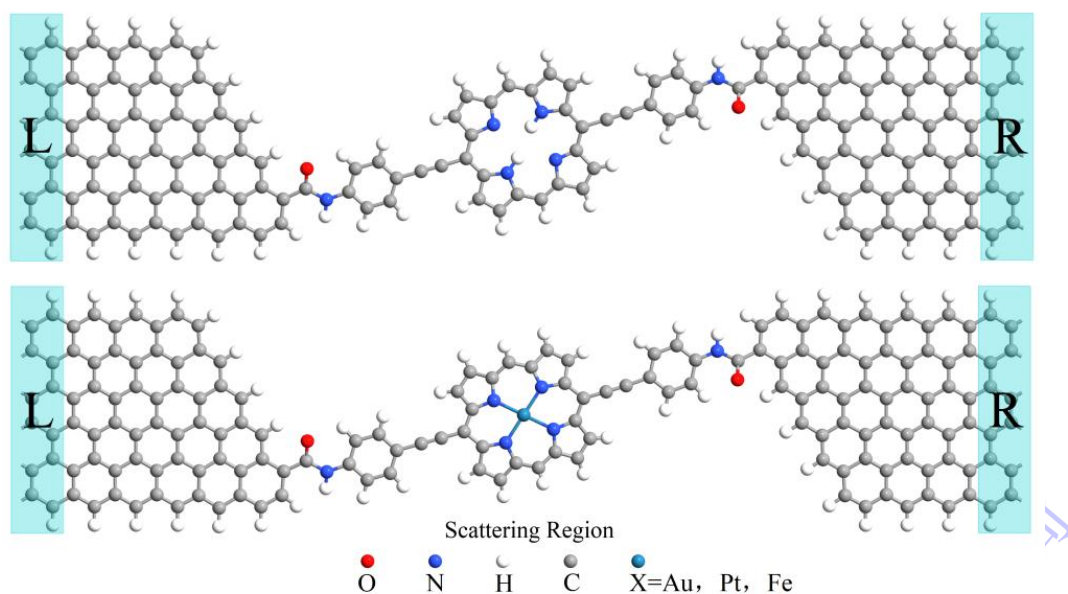
随着现有的硅基晶体管技术日益逼近物理极限，原子尺度的量子效应使得传统芯片很难再通过缩小体积来提升性能。探寻基于全新架构的纳电子元器件原型成为后摩尔时代的重要课题^[1]。分子电子学以单个分子或分子基团作为基本电学功能单元，因其固有的亚纳米尺寸^[2]、低功耗特性^[3,4]以及丰富的量子调控自由度^[5,6]，为突破传统固态电子元件的技术瓶颈提供了具有极具前景的替代方案之一。数十年来，分子器件的电子输运性质得到了广泛研究^[7-9]。目前，在分子电子器件中已经观测到了许多独特的量子输运现象，包括负微分电阻效应^[10-12]、分子整流效应^[13-15]、自旋过滤效应^[16-19]以及分子开关特性^[20-22]。其中，负微分电阻效应——即电压增加时电流反而减小的非线性特性，因其在低功耗逻辑电路和高频振荡器中展现出的广阔应用前景而备受关注。

目前研究人员已经在例如内嵌金属富勒烯单分子结^[23]，大直径碳环^[24]，金属酞菁分子结^[25]等众多分子器件中观测到了负微分电阻效应并实现了具备实际应用价值的峰谷电流比。尽管研究人员已在基于金属电极的卟啉（Porphyrin）分子结中观测到了负微分电阻效应^[26-28]，但若以高性能逻辑器件的标准来审视，这些实验室原型仍存在明显的局限性。首先是驱动能力的不足，受限于金属与有机分子间较大的接触势垒^[29,30]，电子往往难以高效注入，导致器件的峰值电流通常仅停留在 pA 或 nA 量级，如此微弱的信号难以驱动电路。其次，金属电极连续的电子能态往往会引入大量非共振的背景隧穿电流^[31-34]，这极大地削弱了负微分电阻效应的峰谷电流比。因此，器件的开关状态区分度降低，严重制约了其作为逻辑器件的信噪比。此外，电极-分子界面的稳定性也是一个关键挑战：金与硫醇基团形成的化学键容易在电极表面发生迁移，这种接触位点的漂移使得分子结的几何结构难以保持稳定^[35,36]；同时，块体金属电极强烈的静电屏蔽效应往往会掩盖分子原本分立的量子能级，导致电荷输运特性充满随机性^[37,38]。

为了突破这些在峰值电流、峰谷电流比及稳定性上的多重瓶颈，全碳基的石墨烯电极提供了理想的解决方案。特别是边缘呈锯齿状的石墨烯纳米带，它不仅能通过稳固的“碳-碳”共价键实现原子级精度的连接，还能有效抑制背景散射，在保证高灵敏度电子响应的同时，大幅提升器件的耦合效率与综合性能^[39-41]。基于上述石墨烯纳米带电极的独特优势，我们系统构建了一系列由锯齿型石墨烯纳

1 米带电极通过酰胺基团共价连接卟啉分子以及金属原子修饰卟啉分子结并观测
2 到了可调控的负微分电阻行为。通过对比不同中心原子（2H、Au、Pt、Fe）修
3 饰体系在双极性偏压下的能级演化、轨道空间分布及输运透射谱，探讨了中心金
4 属原子电子构型对系统非线性输运性质的调控规律。研究结果阐明了单分子体系
5 实现大驱动电流与高峰谷电流比的物理条件，剖析了磁性金属中心主导的非对称
6 π -d 耦合机制，为后续相关功能型器件的实验合成与物理设计提供了理论参考。

7 2 模型与方法



8
9 图 1 基于卟啉及过渡金属配位卟啉骨架的单分子结示意图。阴影部分表示半无限长电极，X
10 代表中心金属原子（Au、Pt 或 Fe）。

11 Fig. 1. Schematic illustration of single-molecule junctions based on porphyrin and
12 transition-metal-coordinated porphyrin backbones. Shaded areas represent the semi-infinite
13 electrodes. X denotes the central metal atoms (Au, Pt, or Fe).

14 图 1 为双探针分子结模型的几何架构，由中心散射区以及半无限长的左、右
15 电极两部分构成。为提升电极与分子间的电子注入效率，模型选用接触界面呈楔
16 形构型的锯齿型石墨烯纳米带作为电极。该特定边缘构型可促使边缘态波函数在
17 连接锚点处高度局域化，进而显著增强注入点处的局域态密度^[42-44]。中心分子桥
18 基于卟啉骨架，两端通过苯基与酰胺键共价锚定于石墨烯电极边缘，体系中所有
19 边缘悬挂键均由氢原子进行钝化。通过将卟啉环中心分别替换为不同的过渡金属
20 原子（Au、Pt、Fe）及无金属对应物（2H），系统构建了一系列结构相似但中
21 心电子组态不同的 4 种单分子结，以探究中心金属原子对体系物理输运特性的调
22 控规律。为方便讨论，这 4 种体系分别简称为：“卟啉分子结”“Au-卟啉分子结”

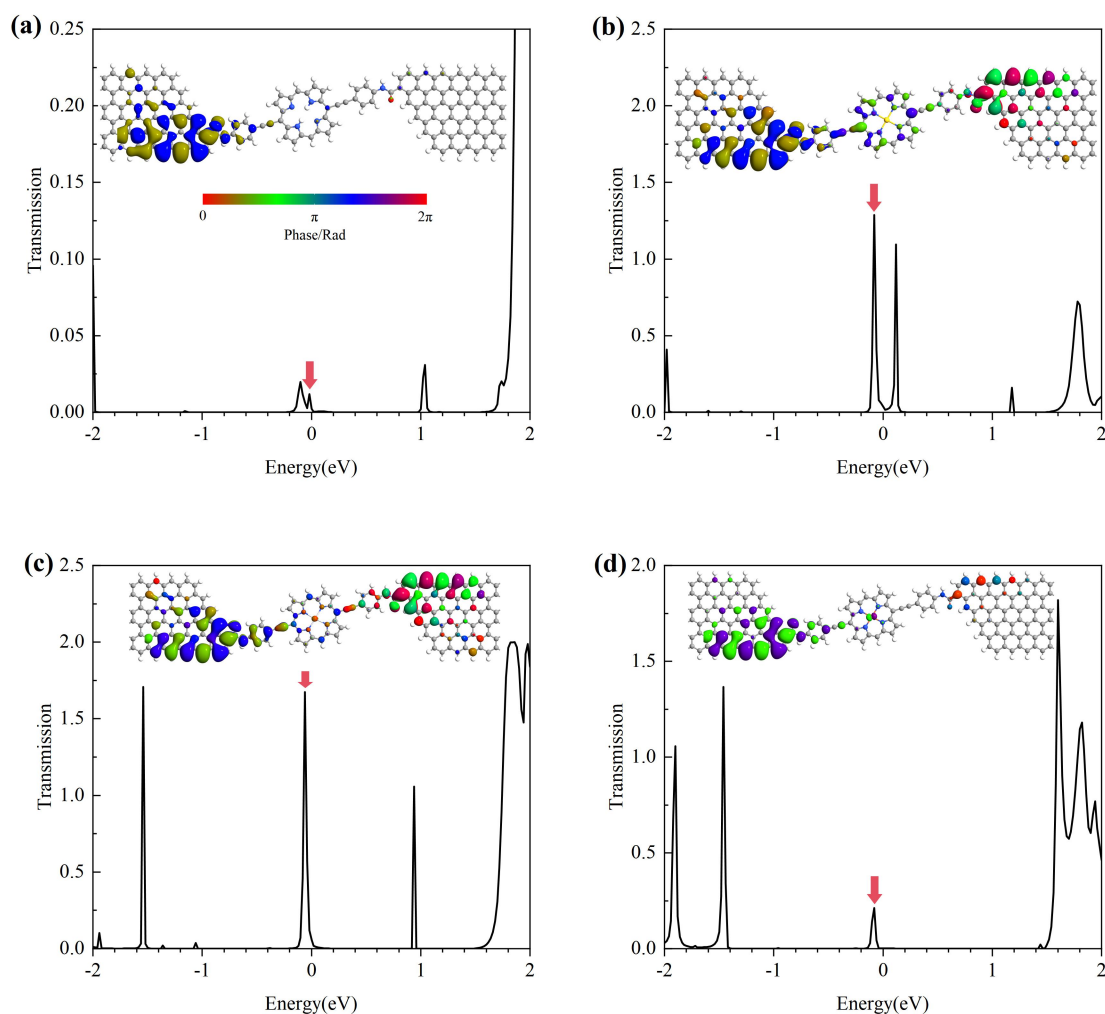
1 “Pt-卟啉分子结”和“Fe-卟啉分子结”。基于密度泛函理论（DFT）与非平衡格林
2 函数（NEGF）相结合的第一性原理方法，对单分子结的几何结构弛豫与电子输
3 运特性进行了系统计算（所有计算均由 QuantumATK 软件包实现^[45]）。在电子
4 结构的自洽计算中，交换关联泛函选用广义梯度近似（GGA）下的
5 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）形式。为兼顾计算精度与效率，所有原子的价电
6 子轨道均采用双 ζ 极化基组进行展开，实空间网格的截断能设定为 150 Hartree。
7 在进行电子输运计算前，首先对中心散射区的结构进行了充分的几何优化，直到
8 所有原子的残余受力均小于 0.05 eV/Å。输运计算中，布里渊区 Monkhorst-Pack k
9 点网格在 x 、 y 和 z 方向上分别采样为 $1 \times 1 \times 150$ ，其中 z 轴定义为电子的纵向输
10 运方向。为消除相邻周期性镜像间的相互作用，在垂直于输运方向的 x 和 y 轴均
11 设置了大于 15 Å 的真空层。器件的总电流可由朗道尔公式计算得到^[46]：

12
$$I(V_b) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_R}^{\mu_L} T(E, V_b) [f_L(E, V_b) - f_R(E, V_b)] dE$$
，其中 $T(E, V_b)$ 是在偏压为 V_b 和能量为 E
13 时的电子透射系数， $f_L(E, V_b)$ 和 $f_R(E, V_b)$ 分别是左右电极的电子费米-狄拉克分布函
14 数， $\mu_{L/R}$ 是左右电极的电化学势。

15 3 结果与讨论

16 图 2 为卟啉分子和金属原子修饰卟啉分子结的零偏压输运谱和左电极入射
17 的费米能级最近邻输运峰的透射本征态。众所周知，透射本征态为阐释体系的输
18 运特性提供了直观的物理图像。本工作基于复数波函数的模平方进行计算，从而
19 获得对应 k 点的透射概率密度分布。其中等值面对应波函数的波幅，颜色则对应
20 波函数的相位。这一分析手段对于理解低偏压区的输运行为至关重要，因为该区
21 域的性质主要由费米能级附近的输运峰分布及其权重系数所决定。如图 2(a)所示，
22 未修饰的卟啉分子结在费米能级附近固有的透射谱中原本就存在两个微弱的透
23 射峰，但由于透射本征态在分子骨架上呈现高度的局域分布，导致有效透射系数
24 极低（约 0.005）。当引入 Au 原子修饰后，费米能级两侧依然保持双峰特征，
25 且从轨道空间分布可以看出，Au 原子中心几乎没有明显的轨道占据，见图 2(b)。
26 Au 原子的引入并未产生新的分裂态，而是极大地提高了原有分子轨道在整个分
27 子结区间的空间离域性，显著提升了原费米能级附近双峰的透射系数，从而将原
28 本微弱的双通道彻底打通。相比之下，Pt 和 Fe 修饰的分子结在费米能级附近仅
29 呈现单一的宽透射峰，见图 2(c)和 2(d)。从透射峰合并及相应透射本征态分布的

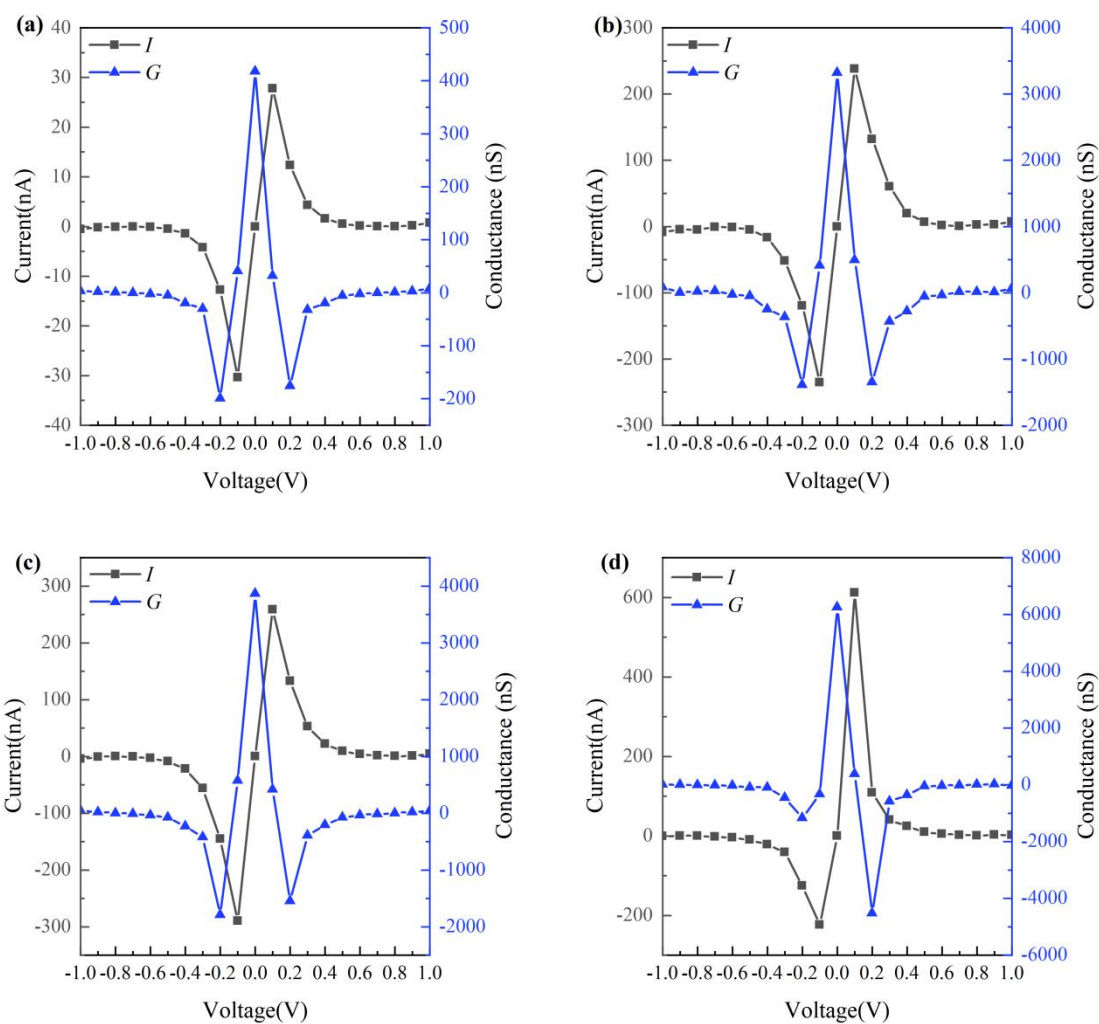
1 变化可以推断，Pt 和 Fe 原子的存在改变了分子中心的局域电场，导致原本在能
 2 量上分离的两个运输通道发生了能级简并。同时，从 Pt-卟啉和 Fe-卟啉分子结的
 3 透射本征态图中可以发现，相较于无金属体系，Pt 和 Fe 的引入同样显著增加了
 4 该简并能级对应轨道的空间离域性，进而形成了一个透射率较高的单一共振峰。
 5 Fe 原子修饰对运输峰的运输系数的提升幅度并不像 Pt 原子修饰那么显著，见图
 6 2(d)。主要原因在于 Fe-卟啉分子结的在分子骨架处的透射本征态几乎仅分布于
 7 中心 Fe 原子，未能横跨分子桥形成完全离域的导电通道，表现出高度的局域性。



8

9 图 2 (a) 卟啉分子结, (b) Au-卟啉分子结, (c) Pt-卟啉分子结, 和 (d) Fe-卟啉分子结的零
 10 偏压运输谱和左电极入射的费米能级最近邻运输峰所处能量位置的透射本征态。

11 Fig. 2. Zero-bias transmission spectra and the transmission eigenstate at the energy of the
 12 transmission peak located to the Fermi level for (a) Porphyrin, (b) Au-porphyrin, (c) Pt-porphyrin,
 13 and (d) Fe-porphyrin junctions.



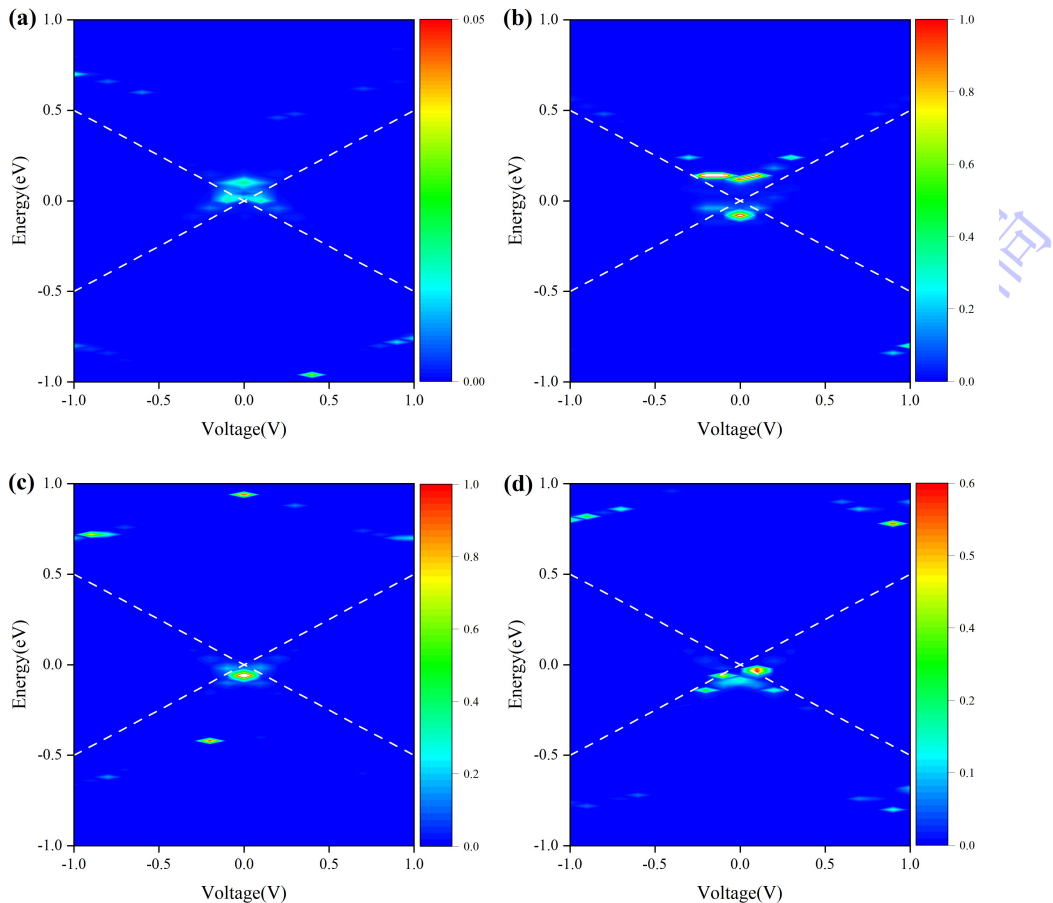
1

2 图 3 (a) 卟啉分子结, (b) Au-卟啉分子结, (c) Pt-卟啉分子结, 和 (d) Fe-卟啉分子结电流-
3 电压曲线图和微分电导图。

4 Fig. 3. current-voltage curves and differential conductance plots of the (a) Porphyrin, (b)
5 Au-porphyrin, (c) Pt-porphyrin, and (d) Fe-porphyrin junctions.

6 图 3 给出了 4 种分子结的电流-电压特性曲线以及对应的微分电导曲线。从
7 图中可以清晰地观察到, 所有体系在低偏压范围内均表现出显著的负微分电阻效
8 应。所有的体系当偏压从 0 V 开始增加时, 电流首先随电压的增加而急剧上升,
9 并且在偏压 $V_{\text{peak}} \approx \pm 0.1$ V 时达到电流峰值。然而, 随着偏压的进一步增加, 电流
10 并没有继续增大, 反而出现急剧下降的异常行为, 进入 NDR 区域。当偏压在 ± 0.3
11 V 附近时, 电流被强烈抑制, 降至约为 0 nA 的谷值电流。I-V 曲线中的 NDR 特
12 性在对应的微分电导图中得到了进一步的定量印证。在零偏压附近, 体系呈现出
13 最大的正电导峰, 对应于电流-电压曲线在原点处最陡峭的斜率。随着电压增加,
14 当偏压达到 V_{peak} 时, 微分电导曲线精确地穿过零点。在 0.1 V 至 0.3 V 区间, 电
15 导值变为负值, 并出现明显的负电导谷, 这为我们精确标定了各个分子结产生

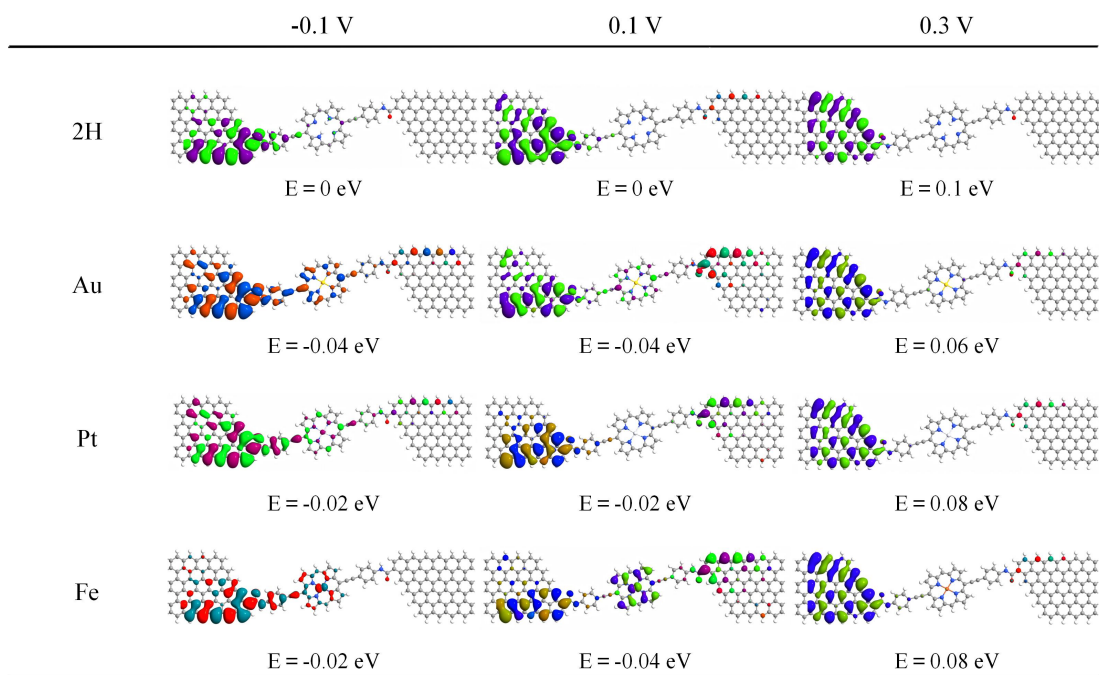
1 NDR 效应的实际工作电压窗口。但是由于卟啉分子中心修饰的原子不同，4 种
2 分子结的负微分电阻效应表现出明显的差异。图 3(a)显示卟啉分子结的峰值电流
3 都极其微弱，只有 27.8 nA。这是因为卟啉分子结费米能级最近邻输运峰的本征
4 态呈现局域化，未能形成有效的导通，导致峰值电流极小。Au-卟啉分子结和 Pt-
5 卟啉分子结的峰值电流依次提升到 238.1 nA 和 258.2 nA，见图 3(b)和图 3(c)。而
6 Fe-卟啉分子结正负偏压下的峰值电流呈现出非对称情形，在正偏压下的峰值电
7 流可以提升到 611.8 nA，而在负偏压下的峰值电流却仅提升到了 221.4 nA。对于
8 对称的卟啉、Au-卟啉和 Pt-卟啉分子结，正负偏压下的最大负微分电导值保持对
9 称。而对于 Fe-卟啉分子结，微分电导图极其清晰地放大了其非对称性：在正偏
10 压+0.2 V 处，最大负微分电导值达约-4500 nS；而在负偏压-0.2 V 处，该数值仅
11 约为-1100 nS，见图 3(d)。这一直观的数据对比，为我们后文剖析 Fe-卟啉分子结
12 的非对称输运提供了强有力的宏观电学证据。



13
14 图 4 (a) 卟啉分子结，(b) Au-卟啉分子结，(c) Pt-卟啉分子结，和 (d) Fe-卟啉分子结在-1 V
15 到 1 V 偏压范围的输运谱等彩图。

16 Fig. 4. Contour plots of the transmission spectra as a function of bias voltage ranging from -1 V
17 to 1 V for (a) Porphyrin, (b) Au-porphyrin, (c) Pt-porphyrin, and (d) Fe-porphyrin junctions.

1 图 4 给出了卟啉分子和金属原子修饰卟啉分子结在-1 V 到 1 V 偏压范围的输
 2 运谱等彩图。根据朗道尔公式，电流由偏压对应的偏压窗口（虚线之间区域）内
 3 的总输运系数积分得到^[46]。当施加在分子结上的电压发生变化时，输运峰会发生
 4 偏移，甚至产生或消失，因此相应的输运系数发生变化引起电流数值的变化。随
 5 着分子结电极的电压差逐渐增加，偏压窗口附近的输运峰会缓慢向偏压窗口内部
 6 移动，导致偏压窗口内可积分输运系数总和逐步增大。因此分子结的电流随电压
 7 单调增加，并在 ± 0.1 V 附近达到峰值。随着电极的电压差继续增加，偏压窗口内
 8 的输运峰逐渐降低，导致偏压窗口内可积分输运系数总和持续减小，因此电子隧
 9 穿概率大幅降低，宏观上表现为电流随电压增加而急剧下降，即负微分电阻效应。
 10 其中 Fe-卟啉分子结偏压窗口内的输运峰在偏压窗口内的总输运系数最大，最后
 11 计算得出的峰值电流远超其他结构的分子结。

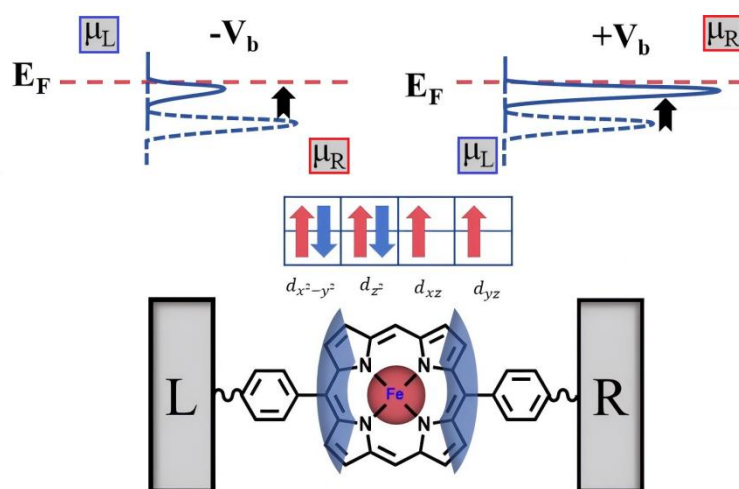


12 图 5 在负向峰值电压 (-0.1 V)、正向峰值电压 (0.1 V) 以及谷值电压 (0.3 V) 下，左电
 13 极入射的最靠近费米能级的透射本征态空间分布图。图下方标注了对应的本征态能量位置
 14 (相对于费米能级)。
 15

16 Fig. 5. Spatial distribution of the transmission eigenstates closest to the Fermi level for the left
 17 electrode at the negative peak voltage (-0.1 V), positive peak voltage (0.1 V), and valley
 18 voltage (0.3 V). The corresponding energy levels of the eigenstates (relative to the Fermi level) are
 19 indicated below each plot.

20 为了深入揭示本体系产生负微分电阻效应的内在物理机制，图 5 对比了峰值
 21 电压 (0.1 V) 与谷值电压 (0.3 V) 下左电极入射透射本征态分布。正如 Yi 等人

1 所述^[47-49], 外加偏压的改变会引发显著的斯塔克效应, 从而强烈调制分子轨道的
 2 空间分布。以图 5 中的各金属修饰体系为例, 在达到峰值电流的偏压下 (如图 5
 3 中 0.1 V 列所示), 决定运输的核心轨道高度离域, 为电子运输提供了畅通的弹
 4 性隧穿通道; 然而, 当偏压进一步增加至谷值电压时 (如图 5 中 0.3 V 列所示),
 5 强大的外加电场破坏了原有的能级共振条件, 导致原本贯穿分子结的波函数发生
 6 了强烈的空间收缩与局域化。在 0.3 V 偏压下, 所有体系的电子云都被强烈地压
 7 缩并高度局域在左电极及左侧耦合界面上, 分子中心的电子云与右电极彻底断开
 8 连接。这种由低偏压驱动的强烈的轨道空间局域化和通道解耦现象, 直接切断了
 9 有效的电子传输路径, 导致透射几率随偏压增加而发生断崖式下跌, 这正是各体
 10 系中产生 NDR 效应的物理机制。与此同时, 尽管 Fe-卟啉在零偏压下的透射系
 11 数较低(如图 2(d)所示), 但在正向峰值偏压作用下, 其透射本征态呈现出贯穿左
 12 电极、分子骨架与右电极的全局离域特征。这种由外加偏压诱导的能级共振极大
 13 地打通了电子隧穿通道, 从而在宏观上产生了远超 Au 和 Pt 修饰体系的高达 611.8
 14 nA 的正向峰值电流。

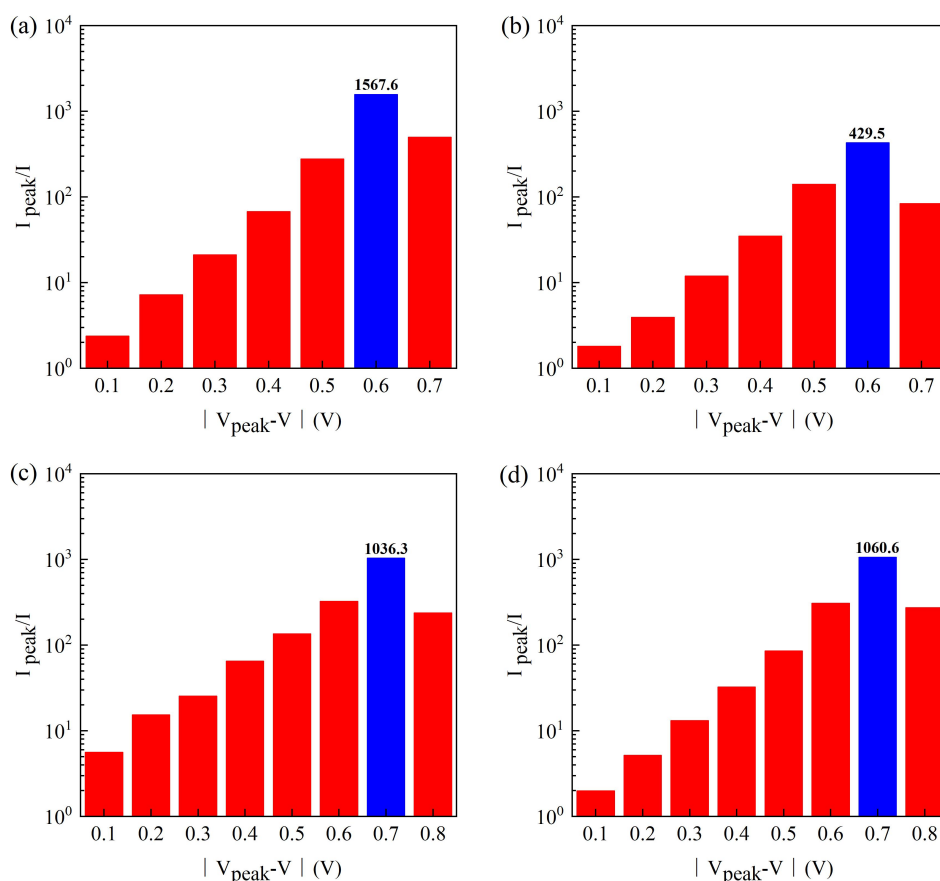


15
 16 图 6 Fe-卟啉分子结的轨道空间分布特征以及能级随偏压演化机制示意图。红色阴影部分
 17 代表 Fe 原子中心的高度局域的 3d 轨道, 蓝色阴影部分代表卟啉分子环的 π 轨道。
 18 Fig. 6. Schematic illustration of the orbital spatial distribution and energy level evolution for the
 19 Fe-porphyrin junction under bias. Red and blue shaded areas represent the highly localized Fe 3d
 20 orbitals and the delocalized π orbitals of the porphyrin ring, respectively.

21 为了揭示 Fe-卟啉分子结中非对称负微分电阻效应的产生机制, 我们进一步
 22 分析了所有体系在正、负峰值偏压 (± 0.1 V) 下最接近费米能级的左电极入射透
 23 射本征态。卟啉分子结、Au-卟啉分子结和 Pt-卟啉分子结费米能级最近邻输运峰

1 透射本征态在正负偏压下都表现出一定的离域性，电子云广泛分布在中心分子和
2 连接的苯连接体中。这种空间可扩展性确保了中心分子和左/右锯齿型石墨烯纳
3 米带之间相对平衡的电子耦合，从而保证了正负偏压下传输通道演化的对称性
4 (图 5 所示)。对比 Fe-卟啉分子结在正、负峰值偏压下的轨道分布，可以清晰地
5 观察到非对称负微分电阻效应的根源，如图 6 所示。在正偏压下，输运通道高度
6 离域且连续；而在负偏压下，虽然左侧和中心 Fe 原子区域仍存在电子云分布，
7 但在分子右侧与右电极的耦合界面处，波函数分布急剧衰减，出现了明显的空间
8 解耦断层。这是由于磁性相互作用引入的自旋非对称性和电子态的自发对称性破
9 缺，导致了输运的不对称。正如文献报道，Fe 中心保持高自旋基态 ($S \approx 2$)，在
10 d 轨道中拥有未配对电子。这些局域的 3d 态与卟啉边缘的离域 π 电子发生强交
11 换耦合 ($J \approx 16$ meV)，形成了杂化的 π -d 前沿分子轨道^[50]。与此同时，经过 π -d
12 耦合之后， d_{xz} 、 d_{yz} 轨道中仍然存在未配对的自旋向上的电子。这些轨道仍然高
13 度局域在分子中心。与 π 轨道不同，这些杂化态表现出显著的空间非均匀性，
14 即包含局域的磁性核心 (Fe) 和离域的导电边缘 (π 系统) ^[51,52]。

15 在有限偏压下，强 π -d 相互作用使得传输通道对电场方向极度敏感。外加
16 电场调制了 d 轨道的空间分布，破坏了耦合强度的对称性，导致了观测到的电
17 流不对称。在正偏压下，外加电场有效地增强了 π -d 轨道的重叠，从而在空间
18 上桥接了分子结导电的主要轨道。费米能级附近的共振输运峰向偏压窗口内部移
19 动的同时，透射概率也得到了显著提高，导致透射谱中出现明亮的共振峰，从而
20 产生高电流峰值，见图 6 右侧。然而在负偏压下，反向的电场导致 Fe 的 3d 态发
21 生空间收缩和局域化，削弱了磁性中心与导电 π 边缘之间的耦合。尽管共振能
22 级依然进入了偏压窗口，但由于这种偏压驱动的解耦作用，有效透射概率被严重
23 抑制，从而导致观测到的峰值电流显著降低，见图 6 左侧。综上所述，由于 Fe-
24 卟啉分子结 π -d 强交换耦合以及 Fe 未配对 3d 电子对外加电场的各向异性响应，
25 电子通路表现出不对称性。正负偏压下输运通道演化的不对称，最终宏观表现为
26 Fe-卟啉分子结负微分电阻效应的峰值电流的显著不对称。



1

2 图 7 (a) 卟啉分子结, (b) Au-卟啉分子结, (c) Pt-卟啉分子结, 和 (d) Fe-卟啉分子结的峰
3 值电流在不同电压区间的衰减比。

4 Fig. 7. Peak current attenuation ratios (I_{peak}/I) as a function of the voltage deviation for (a)
5 Porphyrin, (b) Au-porphyrin, (c) Pt-porphyrin, and (d) Fe-porphyrin junctions.

6 最后, 我们通过峰值电流在不同电压区间的衰减比 (I_{peak}/I) 来定量评估各
7 个体系的开关性能, 如图 7 所示。图中的横坐标代表峰值电流处的电压与后续电
8 压的差值幅度, 纵坐标代表峰值电流与后续电流的比值。从图中可以看到所有体
9 系的峰值电流衰减比都是先随着偏压差值的增加逐步提升, 当电压到达某一个偏
10 离共振点的位置时, 峰值电流的衰减比达到最大, 此时也就是负微分电阻效应中
11 的峰谷电流比。当偏压差值继续增大时, 峰值电流衰减比会逐步减小。其中卟啉
12 分子结的峰谷电流比最大, 达到 1567.6, 如图 7(a)所示。卟啉分子结在施加了正
13 负偏压之后, 输运峰逐渐移入偏压窗口, 总输运系数也在升高。当偏压进一步增
14 大时, 我们发现在其偏压窗口附近基本上不存在输运峰, 电子输运通道被完全截
15 止, 导致其漏电流极小, 因此卟啉分子结的峰谷电流比是所有体系中最大的。然
16 而, 该单分子结的峰值电流仅为 27.8nA, 这无疑制约了其在实际器件中的应用
17 前景。Pt-卟啉分子结和 Fe-卟啉分子结的情形与其类似, 同样均有超过 10^3 的峰

1 谷电流比，见图 7(c)和图 7(d)。Au-卟啉分子结的峰值电流相比卟啉分子有小幅
2 度提高，但是因为谷值偏压下仍有部分透射本征态离域至右电极，导致峰谷电流
3 比相比其他器件大幅度减小，同样制约了其在实际器件中的应用前景。尽管 Fe-
4 卟啉分子结表现出非对称负微分电阻效应，但是峰值电流可以被大幅提高到
5 611.8 nA，同时保持了 10^3 的峰谷电流比，实现了负微分电阻效应性能指标的最
6 佳平衡。因此，Fe-卟啉分子结非常适合做高电流驱动型和高开关比逻辑型负微
7 分电阻器件。

8 4 结论

9 采用密度泛函理论结合非平衡格林函数的第一性原理计算方法，本工作研究
10 了一系列由锯齿型石墨烯纳米带电极通过酰胺基团共价连接卟啉分子以及金属
11 原子修饰卟啉分子结的电子输运性质。研究结果表明，尽管所有体系均表现出负
12 微分电阻效应，但其性能差异显著。卟啉分子结负微分电阻效应的峰谷电流比最
13 大 (1567.6)，但峰值电流仅为 27.8nA，严重制约了其在实际器件中的应用前景。
14 相较于卟啉分子体系，Au 和 Pt 原子的修饰显著提高了体系透射本征态的空间离
15 域性并诱导了能级简并，从而极大地提高了输运系数，并将峰值电流分别提升到
16 238.1 nA 和 258.2 nA。Fe-卟啉分子结在正向偏压下形成了全局离域通道，峰值
17 电流可以被大幅提高到 611.8 nA，同时保持了 10^3 的峰谷电流比，实现了负微分
18 电阻性能指标的最佳平衡。值得注意的是，尽管该体系在几何结构上是对称的，
19 但是由于 Fe 原子修饰的卟啉分子结因中心未配对 3d 电子与卟啉环离域 π 电子
20 在外电场下产生各向异性的交换耦合，因此电流-电压特性曲线在正负偏压下表
21 现出显著的非对称负微分电阻效应。通过对比关键偏压下的左电极入射透射本征
22 态分布发现，与正偏压下良好的全局离域通道不同，反向电场导致了右侧界面的
23 空间解耦，从而有效阻断了电子传输。这些结果表明，中心金属原子的替换是调
24 控卟啉分子结非线性输运性质的有效途径。

25 参考文献

- 26 [1] Waldrop M M 2016 *Nature* **530** 145
27 [2] Yao C, Li Y, Zhang H, Wang D, Wang J, Wang X, Li X, Liu J, Hong W 2025 *Microsyst.*
28 *Nanoeng.* **11** 232
29 [3] Zhang H, Li J, Yang C, Guo X 2024 *Acc. Mater. Res.* **5** 971

- 1 [4] Liu Q, Zhu Z, Xie H Q, Fan Z Q, Wu D, Chen K Q 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 092104
- 2 [5] Ouyang Y, Wang R, Wu Z, Guo D, Ju Y Y, Chen J, Zhang M, Song F 2025 *Appl. Phys. Lett.*
3 **126** 103102
- 4 [6] Picard L R, Park A J, Patenotte G E, Gebretsadkan S, Wellnitz D, Rey A M, Ni K K 2025
5 *Nature* **637** 821
- 6 [7] Wang R, Li Y, Yan S, Zhao Y, Tian H, Li H 2026 *J. Am. Chem. Soc.* **148** 3987
- 7 [8] Zhao J, Yao C, Zeng H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 126802 (in Chinese) [赵俊, 姚璨, 曾晖
8 2024 物理学报 **73** 126802]
- 9 [9] Tang W S, He W, Wu D, Cao X H, Huang L, Fan Z Q 2026 *Acta Phys. Sin.*
10 DOI: 10.7498/aps.75.20260235 (in Chinese) [唐文思, 何雯, 伍丹, 曹焯浩, 黄淋, 范志
11 强 2026 物理学报 DOI: 10.7498/aps.75.20260235]
- 12 [10] Yin D, Furushima M, Tsuchihata E, Izawa S, Ono T, Shintani R, Majima Y 2025 *Adv.*
13 *Electron. Mater.* **11** 2400390
- 14 [11] Shorokhov V V, Presnov D E, Kopchinskii I D, Shemukhin A A, Maslova N S, Mantsevich
15 V N, Trifonov A S, Pashkin Y A, Snigirev O V, Krupenin V A 2025 *Nanoscale* **17** 21737
- 16 [12] Chen Y, Zheng X, Ren F, Xu S, Cui B, Zuo X, Liu D 2025 *J. Magn. Magn. Mater.* **614**
17 172713
- 18 [13] Liu Q, Huang X D, Chen J J, Wu D, Deng X Q, Fan Z Q, Xie H Q, Chen K Q 2025 *Appl.*
19 *Phys. Lett.* **126** 253502
- 20 [14] Guo Y, Yang C, Zhou S, Houk K N, Guo X 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 16972
- 21 [15] Wang H, Hu F, Adijiang A, Emusani R, Zhang J, Hu Q, Guo X, Lee T, Chen L, Xiang D
22 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 35347
- 23 [16] Li L, Shi W, Mahajan A, Zhang J, Gómez-Gómez M, Labella J, Louie S, Torres T, Barlow S,
24 Marder S R, Reichman D R, Venkataraman L 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 25043
- 25 [17] Zhou W, Peng S P, Deng S L, Wu D, Fan Z Q, Zhang X J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 168502
26 (in Chinese) [周文, 彭淑平, 邓淑玲, 伍丹, 范志强 张小姣 2025 物理学报 **74**
27 168502]
- 28 [18] Mishra S, Jones A C, Fontanesi C 2025 *J. Mater. Chem. C* **13** 2121
- 29 [19] Fan Z Q, Xie F, Jiang X W, Wei Z, Li S S 2016 *Carbon* **110** 200
- 30 [20] Xu X, Gao C, Emusani R, Jia C, Xiang D 2024 *Adv. Sci.* **11** 2400877

- 1 [21] Park Y, Hamada I, Hammud A, Kumagai T, Wolf M, Shiotari A 2024 *Nat. Commun.* **15**
2 6709
- 3 [22] Garg K, Bisht N, Ramamurthy P C 2025 *Chem. Sci.* **16** 22490
- 4 [23] Nie H, Zhao C, Shi Z, Jia C, Guo X 2022 *ACS Mater. Lett.* **4** 1037
- 5 [24] Guo J, Li J, Huang J, Fang W, Zhang L, Wu W, Li H 2025 *J. Mater. Chem. C* **13** 7866
- 6 [25] Wang W, Ji Y, Zhang H, Zhao A, Wang B, Yang J, Hou J G 2012 *ACS Nano* **6** 7066
- 7 [26] Kaur R, Kaur S, Randhawa D K K, Sharma R, Kaur P 2023 *J. Mol. Model.* **29** 340
- 8 [27] Jurow M, Schuckman A E, Batteas J D, Drain C M 2010 *Coord. Chem. Rev.* **254** 2297
- 9 [28] Nozaki D, Lokamani, Santana-Bonilla A, Dianat A, Gutierrez R, Cuniberti G 2015 *J. Phys.*
10 *Chem. Lett.* **6** 3950
- 11 [29] Nitzan A, Ratner M A 2003 *Science* **300** 1384
- 12 [30] Tivanski A V, He Y, Borguet E, Liu H, Walker G C, Waldeck D H 2005 *J. Phys. Chem. B*
13 **109** 5398
- 14 [31] Perrin M L, Galan E, Eelkema R, Grozema F, Thijssen J M, Van Der Zant H S 2015 *J. Phys.*
15 *Chem. C* **119** 5697
- 16 [32] Yan C, Fang C, Gan J, Wang J, Zhao X, Wang X, Li J, Zhang Y, Liu H, Li X, Bai J, Liu J,
17 Hong W 2024 *ACS Nano* **18** 28531
- 18 [33] Lindsay S M, Ratner M A 2007 *Adv. Mater.* **19** 23
- 19 [34] Gao Q, Zhang Z, Zhao C, Wang Z, Huo Y, Xiang D, Jia C, Guo X 2024 *Adv. Photonics* **6**
20 064002
- 21 [35] Venkataraman L, Klare J E, Tam I W, Nuckolls C, Hybertsen M S, Steigerwald M L 2006
22 *Nano Lett.* **6** 458
- 23 [36] Mejía L, Cossio P, Franco I 2023 *Nat. Commun.* **14** 7646
- 24 [37] Häkkinen H 2012 *Nat. Chem.* **4** 443
- 25 [38] Pensa E, Cortes E, Corthey G, Carro P, Vericat C, Fonticelli M H, Cometto G, Salvarezza R
26 *C* 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1183
- 27 [39] Ghasemi S, Moth-Poulsen K 2021 *Nanoscale* **13** 659.
- 28 [40] Kuo D M T 2024 *RSC Adv.* **14** 20113.
- 29 [41] Chen T, Wang L, Li X, Luo K, Xu L, Li Q, Zhang X, Long M 2014 *RSC Adv.* **4** 60376
- 30 [42] Fu H Y, Sun F, Liu R, Suo Y Q, Bi J J, Wang C K, Li Z L 2019 *Phys. Lett. A* **383** 867

- 1 [43] Liu Q, Li J J, Wu D, Deng X Q, Zhang Z H, Fan Z Q, Chen K Q 2021 *Phys. Rev. B* **104**
2 045412
- 3 [44] Niu L L, Fu H Y, Suo Y Q, Liu R, Sun F, Wang S S, Zhang G P, Wang C K, Li Z L 2021
4 *Physica E* **128** 114542
- 5 [45] Smidstrup S, Markussen T, Vanraeyveld P, et al. 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32**
6 015901
- 7 [46] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- 8 [47] Li Z L, Sun F, Bi J J, Liu R, Suo Y Q, Fu H Y, Zhang G P, Song Y Z, Wang D, Wang C K
9 2019 *Physica E* **106** 270
- 10 [48] Li Z L, Bi J J, Liu R, Yi X H, Fu H Y, Sun F, Wei M Z, Wang C K 2017 *Chin. Phys. B* **26**
11 098508
- 12 [49] Yi X H, Liu R, Bi J J, Jiao Y, Wang C K, Li Z L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 128503
- 13 [50] Sun Q, Mateo L M, Robles R, Ruffieux P, Bottari G, Torres T, Lorente N 2022 *Adv. Sci.* **9**
14 2105906
- 15 [51] Liao M S, Scheiner S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 205
- 16 [52] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336

录用稿件，非最终出版稿

Theoretical Study on the Negative Differential Resistance Effect of Porphyrin Molecular Junctions Modified by Metal Atoms

WU Jiawei WU Dan DING Zhongke TANG Guiping Fan Zhiqiang[†] NIE Liuying^{††}

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology,
Changsha 410114, China)

The key challenge in constructing molecular logic circuits is to design negative differential resistance (NDR) devices with high peak-to-valley ratios (PVR). The paper investigates the electronic transport properties of porphyrin molecules covalently connected on zigzag graphene nanoribbon electrodes via amide groups using first principles calculation method combining density functional theory and non-equilibrium Green's function. The research results show that porphyrin molecular junctions can achieve controllable NDR effects through metal atom modification. The intrinsic porphyrin molecular junction exhibits a symmetrical NDR effect under low bias voltage, with a PVR of up to the order of 10^3 . However, its peak current is limited by orbital localization to only 27.8 nA, which restricts its logical switching performance. The modifications of Au and Pt atoms can improve the spatial delocalization of the transmission eigenstates of the system and induce energy level degeneracy significantly, thereby greatly enhancing the transport capability of the device. Therefore, the peak currents of Au-porphyrin and Pt-porphyrin molecular junctions can be increased to 238.1 nA and 258.2 nA, respectively. Fe-porphyrin molecular junction forms a global delocalized channel under forward bias, and the peak current can be significantly increased to 611.8 nA while maintaining a PVR of 10^3 , achieving the optimal balance of NDR performance. In particular, confirmed by the spatial distribution evolution of the transmission eigenstates, the Fe-porphyrin molecular junction demonstrates pronounced asymmetric NDR behavior. This originates from the anisotropic exchange coupling between the unpaired 3d electrons of the central Fe atom and the delocalized π electrons of the porphyrin ring under an external electric field, which breaks the symmetry of the transport channel. In

1 summary, the orbital space localization and channel decoupling caused by Stark effect
2 under low bias voltage are the common underlying mechanisms of NDR effects in all
3 systems. The research results provided theoretical references for the experimental
4 synthesis and physical design of related functional devices in the future.

5

6 **Key words:** First principles; Molecular devices; Negative differential resistance effect;
7 Peak-to-valley ratio;

8 PACS: 85.65.+h, 85.75.-d, 81.05.ue

9

10 *Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.
11 12404099; 12074046).

12 †Corresponding author. E-mail: zqfan@csust.edu.cn

13 ††Corresponding author. E-mail: 008159@csust.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿