

PDE 分子器件的大峰谷比负微分电阻效应实现与调控*

罗博 伍丹 曹焯浩 邓小清 范志强[†] 刘乾^{††}

(长沙理工大学物理与电子科学学院,长沙 410114)

负微分电阻器件, 因其在高速开关、存储及多值逻辑电路中的应用潜力而受到广泛关注。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, 研究了 4,4'-(萘-1,6-二基)二苯胺(PDE)分子器件的电子输运性质, 探索电极材料与锚定基团对负微分电阻效应的调控机制。研究表明: 采用金电极的 PDE 分子器件呈现单调递增的电流-电压特性, 而采用锯齿型石墨烯纳米带电极的 PDE 分子器件呈现显著的低偏压负微分电阻效应, 其峰谷电流比可高达 3.9×10^3 。此外, 酰胺锚定基团增强分子与电极的 π 共轭界面耦合, 从而产生高电流密度。与之相反, 胺基锚定基团引发分子与电极耦合界面的相消干涉, 显著降低器件的电导。本工作为高性能负微分电阻器件的开发提供了有价值的理论基础和设计策略。

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: 12074046).

[†]通讯作者.E-mail: zqfan@csust.edu.cn

^{††}通讯作者.E-mail: liuqian@stu.csust.edu.cn

1 引言

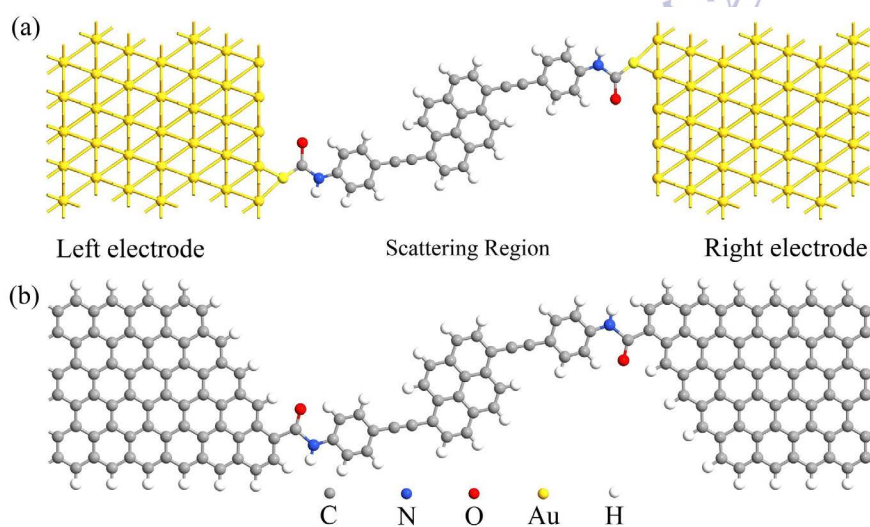
随着硅基半导体技术逐渐逼近其物理极限，摩尔定律的延续面临严峻挑战。分子电子学旨在利用单个分子构建电子器件，凭借其超小尺寸、功能多样性以及显著的量子效应，被认为是后摩尔时代最具前景的解决方案之一^[1-3]。在各类分子功能器件中，具有负微分电阻(NDR)效应的单分子器件因其在分子开关、逻辑门和高频振荡器中的核心应用价值而备受关注。评估 NDR 器件性能的关键指标是峰谷电流比(PVCR)。目前，实现具有高 PVCR($>10^3$)NDR 效应的单分子器件仍然是该领域的一大难题^[4-9]。早期的实验和理论研究通常采用金属作为电极来构建分子器件^[10-12]。由于金属电极在费米能级附近具有连续且高的态密度(DOS)，并对分子轨道产生强烈的静电屏蔽效应^[13,14]，通常会导致分子能级发生显著的分裂与展宽。外偏压诱导透射通道的突然关闭变得困难，导致 NDR 效应 PVCR 值偏低($<10^2$)^[15]。此外，连接分子骨架与电极的锚定基团在调控界面耦合强度和能级对准方面起着决定性作用^[16]。锚定基团直接决定了电子耦合的大小以及界面偶极矩的取向，从而也深刻影响分子器件的 NDR 效应^[17,18]。尽管强耦合锚定基团通过轨道杂化展宽透射共振峰提高了器件电导，但却显著降低器件 NDR 效应的 PVCR^[19,20]。相反，弱耦合基团能够保持分子能级的离散性，有利于实现高 PVCR，但往往以牺牲整体电导为代价^[21]。因此，探索新型电极材料、筛选特定锚定基团构筑具备高峰值电流和大 PVCR 的 NDR 分子器件，已成为极具研究价值的前沿方向。

近年来，碳基电子学的兴起使石墨烯纳米带成为替代传统金属电极的重要候选^[22,23]。石墨烯纳米带表现出显著的横向量子限制，其电子结构对带宽和边缘手性(如扶手椅型或锯齿型)高度敏感，常呈现半导体或半金属特性^[24,25]。这种独特的低态密度特征可以抑制电极与分子之间由杂化引起的展宽效应，使分子轨道保持尖锐的共振特征，是实现分子器件 NDR 行为的先决条件。此外，石墨烯纳米带的原子级薄层特性使其在垂直方向上的静电屏蔽效应极小，使得栅极电场或源漏偏压能够有效穿透并调控分子能级^[26,27]。再者，石墨烯纳米带边缘的高化学活性有利于与分子锚定基团形成稳定的共价键，从而避免了金属-硫醇接触中常见的几何随机性问题^[28-32]。研究人员通过在锯齿型石墨烯纳米带中创建纳米级间隙结实现了 NDR 行为，但峰值电流仅为 145 pA，且最大 PVCR 仅为 7^[33]。随后，研究人员在锯齿型石墨烯纳米带连接奇数碳原子链构成的分子器件中观测到 NDR 行为，其峰

1 值电流可以达到 3000 nA，但最大 PVCR 也只提升到 10 左右^[34]。最近的研究发现，
2 通过镉原子边缘钝化的凹型石墨烯纳米带可以实现低电压 NDR 行为，器件峰值电
3 流仍然可以达到 3000 nA，且 PVCR 提升至 53.7^[35]。以上研究表明，由石墨烯纳米
4 连接或者构造的分子器件尽管能够实现 NDR 行为，但往往存在峰值电流过小或
5 PVCR 偏低的问题，极大地限制了这些器件的应用潜力。

6 利用锚定基团引起的界面耦合变化可以精细调节前线分子轨道相对于电极费
7 米能级的对准关系，对分子器件 NDR 效应起到了决定性作用^[36]。在锚定基团中引
8 入强共轭基团可以增强分子骨架与石墨烯纳米带电极 π 体系之间的波函数重叠，从
9 而在费米能级附近建立高效的电荷注入通道^[37,38]。相比之下，胺基等非共轭饱和锚
10 定基团则形成隧穿势垒阻碍电子传输^[39]。因此，通过锚定基团与电极材料的协同
11 调控，有望在同一分子骨架上实现从高导电到绝缘、乃至高性能开关功能的器件
12 功能定制^[40]。茈萘生物作为一种典型的具有刚性平面 π 共轭骨架的多环芳烃，因其
13 卓越的化学稳定性以及丰富的离域电子，被认为是构建分子电子器件的理想候选
14 材料^[41]。为了系统地阐明电极材料与锚定基团对分子器件 NDR 效应的协同调控机
15 制，本文选取了最新实验报道的具有刚性 π 共轭骨架的 4,4'-(茈萘-1,6-二基)二苯胺
16 (PDE)分子作为研究对象^[37]。选择金和锯齿型石墨烯纳米带作为器件电极，选择含
17 羰基的酰胺、胺基以及他们的非对称组合作为锚定基团。研究结果表明，以石墨
18 烯纳米带作为电极并通过含羰基酰胺基团连接的分子器件同时满足了优异 NDR 效
19 应的三个基本条件：低工作电压、高峰值电流和大 PVCR。

20 2. 模型与方法



21 图 1 (a)PDE 分子通过酰胺锚定基团连接金电极的器件示意图。(b)PDE 分子通过酰胺锚定基团
22

1 连接锯齿型石墨烯纳米带电极的器件示意图。

2 Fig. 1. (a) Schematic diagram of the device formed by connecting the PDE molecule to Au
3 electrodes via amide anchoring groups. (b) Schematic diagram of the device formed by connecting
4 the PDE molecule to zigzag graphene nanoribbon electrodes via amide anchoring groups.

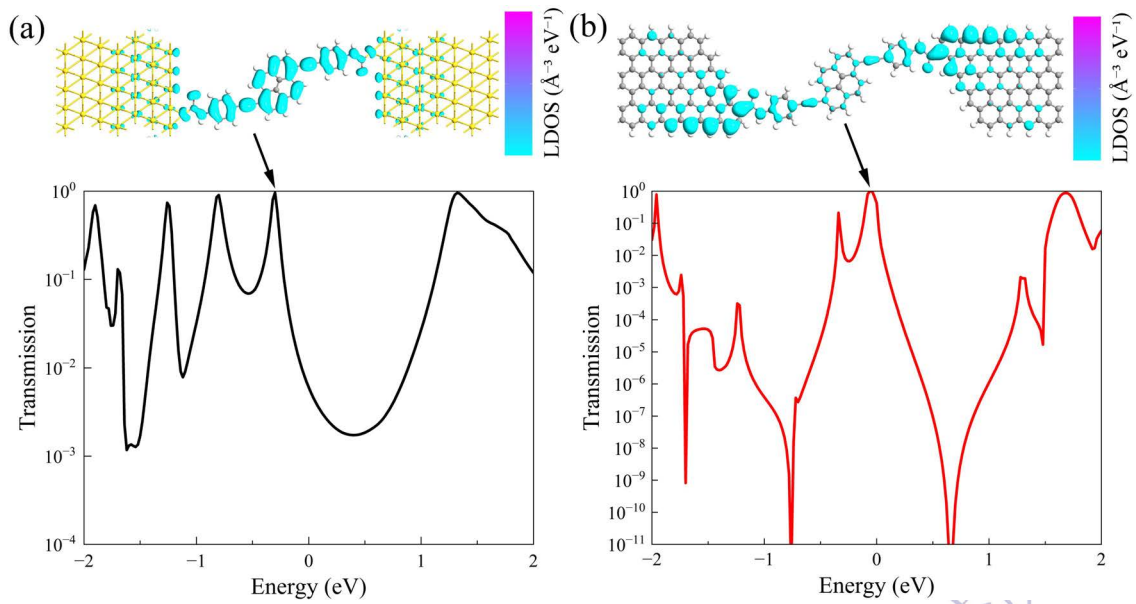
5 图 1 展示了金和锯齿型石墨烯纳米带作为电极的两种器件示意图，器件由中
6 心散射区和左、右电极三部分构成。为提升电极与分子间的电子注入效率，器件
7 选用接触界面呈楔形构型，宽度为 6 的锯齿型石墨烯纳米带作为电极。该特定边
8 缘构型可促使边缘态波函数在连接锚点处高度局域化，进而显著增强注入点处的
9 局域态密度^[42-44]。为消除有限尺寸效应同时满足开放边界条件，器件左右电极均
10 选取了 4 个石墨烯重复单元。该长度足以使中心散射区产生的电荷扰动在电极内
11 部得到完全屏蔽。此外，为消除相邻周期性镜像间的相互作用，在输运方向的垂
12 直方向均设置了大于 15 Å 的真空层，确保了单分子器件模型的孤立性。PDE 分子
13 通过酰胺锚定基团连接金电极或者锯齿型石墨烯纳米带电极形成的器件被分别命
14 名为 M1 和 M2。酰胺基团与锯齿型石墨烯纳米带边缘为 C-C 单键连接，两个器件
15 垂直电极分子间距离分别为 1.68 Å 和 1.59 Å，见图 1(a) 和图 1(b)。通过将锯齿型石
16 墨烯纳米带电极的左侧或者左右两侧连接分子的酰胺锚定基团更换为氨基基团，
17 进一步构建了器件 M3 和 M4。目前，扫描隧道显微镜裂结技术 (STM-BJ) 以及
18 机械可控裂结技术 (MCBJ) 是构筑与测量单分子器件的常用实验手段。通过控制
19 石墨烯包覆的探针与基底的循环拉伸，可以实现单分子在石墨烯电极间的捕获，
20 从而完成器件的构建与电学性质的测量^[45]。器件的几何结构优化和电子输运性质
21 计算均采用基于密度泛函理论结合非平衡格林函数的第一性原理方法软件包
22 QuantumATK(R-2020.09) 完成^[46]。交换关联相互作用采用广义梯度近似(GGA)下的
23 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行描述，为准确描述核电子相互作用，所有
24 原子均采用了 PseudoDojo 数据库中的标准模守恒赝势 (Norm-conserving
25 pseudopotentials)，计算中采用线性原子轨道组合(LCAO)方法展开电子波函数，基
26 组选用双 ζ 极化基组(Double-Zeta Polarized, DZP)，以精确描述分子间的电子耦合。
27 实空间网格的等效截断能设定为 150 Hartree。在构建器件模型之前，首先对孤立
28 分子和电极原胞的几何结构进行了充分优化。在结构弛豫过程中，每个原子受到
29 的残余力收敛标准设定为小于 0.02 eV/Å。在输运计算中，布里渊区采样采用
30 Monkhorst-Pack 方案，其中 M1 的 k 点网格设置为 9×9×150，M2-M4 则设置为
31 1×1×150。根据 Landauer-Büttiker 公式^[47]，通过对透射系数进行积分，可以计算出

1 器件在施加偏置电压 V 下流过的电流 I :

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

2 其中, e 是电子电荷, h 为普朗克常数。 $T(E, V)$ 是在偏压为 V 和能量为 E 时的电子
3 透射系数, $f(E - \mu_{L/R})$ 表示左(右)电极的费米-狄拉克分布函数, $\mu_{L/R} = E_F \pm \frac{eV}{2}$ 表示电极
4 的电化学势, 其中 E_F 为费米能级。

5 3 结果与讨论

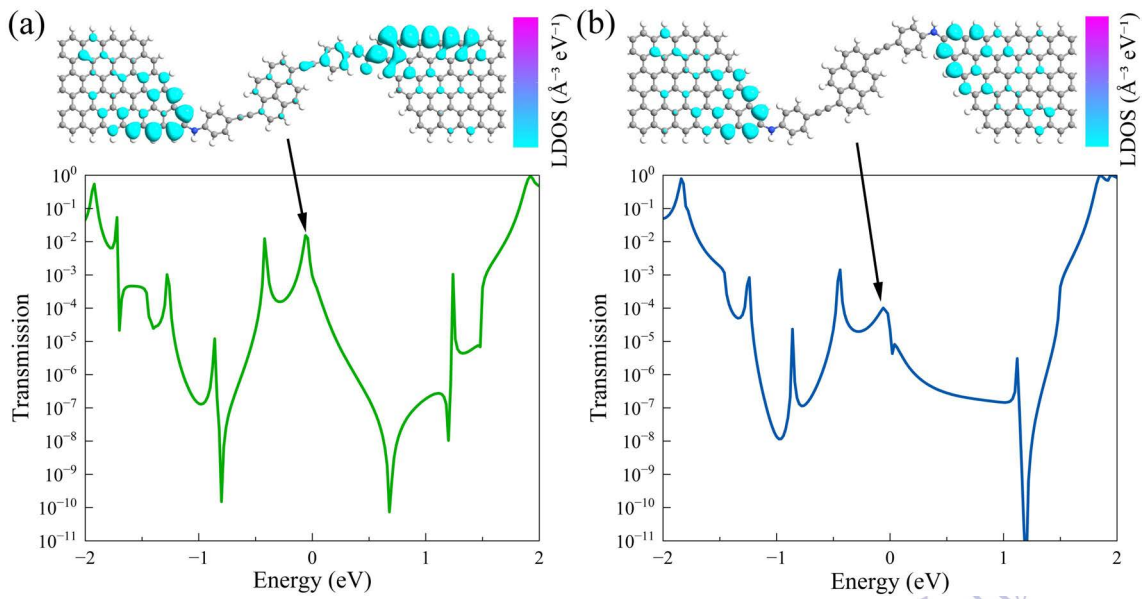


6 图 2 (a) M1 和(b) M2 的零偏压输运谱和费米能级第一临近输运峰位置的 LDOS。

7 Fig. 2. Zero-bias transmission spectra and LDOS at the energy of the first transmission peak near the
8 Fermi level for (a) M1 and (b) M2.

9
10 为了阐明电极材料对 PDE 分子器件电子输运性质的影响, 图 2 中展示了 M1
11 和 M2 的零偏压输运谱。图 2(a)显示 M1 的输运谱在 -2 eV 到 $+2$ eV 的能量范围内表
12 现出多个宽阔的共振峰。这是因为金电极是三维结构, 具有连续且高密度的态密
13 度。当分子轨道与金表面接触时, 会发生强烈的杂化, 导致透射特征显著加宽。
14 值得注意的是, M1 在费米能级附近保持了较高的输运系数, 表明该器件在低偏压
15 条件下具有良好的导电性。为了探明器件较高输运系数的物理机制, 图 2(a)还给出
16 了零偏压下费米能级第一临近透射峰位置的局域态密度(LDOS)实空间分布。电子
17 波函数在整个 PDE 分子骨架以及酰胺锚定基团上呈现高度离域化分布, 并在锚定
18 基团与金电极耦合界面处存在明显的电子波函数重叠。此外, 由于分子器件的结
19 构对称性, LDOS 分布也表现出良好的左右对称性。因此, 这种贯穿整个器件的连

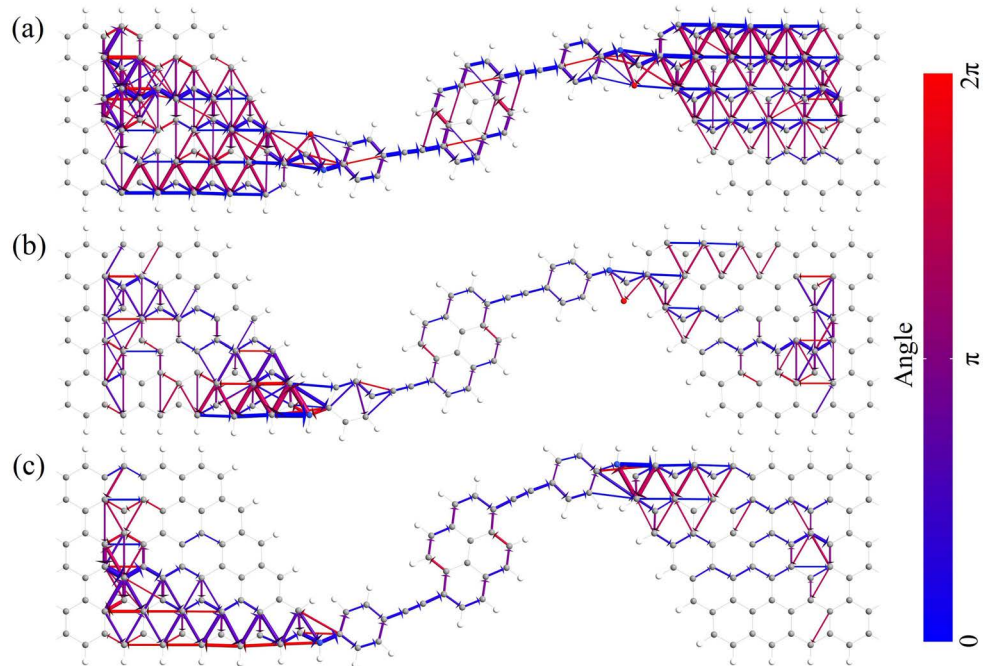
1 续通道证实了强界面耦合带来的高输运系数。由于锯齿型石墨烯纳米带电极在费
 2 米能级附近的态密度极低，PDE 分子与电极之间的耦合在某些能量区域较弱，M2
 3 保留了分子轨道的离散性，表现为尖锐的共振峰，见图 2(b)。LDOS 的实空间分布
 4 显示酰胺锚定基团与锯齿型石墨烯纳米带电极边缘的界面也存在明显的电子波函
 5 数重叠，说明酰胺锚定基团中的羰基可以促进 π 共轭耦合。此外，M2 仅有一个高
 6 输运共振峰位于费米能级附近。这意味着该共振峰仅需施加很小的偏压即可诱导
 7 产生显著的器件电流，并且在较小偏压的作用下产生输运通道发生错位，从而引
 8 起输运特性的剧烈变化。



9
 10 图 3 (a) M3 和(b) M4 的零偏压输运谱和费米能级第一临近输运峰位置的 LDOS。
 11 Fig. 3. Zero-bias transmission spectra and LDOS at the energy of the first transmission peak near the
 12 Fermi level for (a) M3 and (b) M4.

13 为了阐明锚定基团对 PDE 分子器件电子输运性质的影响，图 3 对比了 M3 和
 14 M4 的零偏压输运谱。图 3(a)显示 M3 在费米能级处仍然可以观察到两条输运峰，
 15 但其输运系数显著低于 M2，且输运峰形态更为尖锐。这一现象源于锚定基团与锯
 16 齿型石墨烯纳米带电极界面处耦合强度的削弱。M3 在费米能级第一临近输运峰位
 17 置的 LDOS 展现出显著的空间非对称性。右侧酰胺锚定基团通过羰基提供了显著
 18 的 π 共轭耦合通道，而左侧的胺基锚定基团则几乎没有电子态密度分布。这种非对
 19 称耦合导致分子能级虽然分布于费米能级附近，但整体输运通道受限于弱耦合的
 20 胺基端，从而阻碍了器件的电子输运能力。图 3(b)显示 M4 的输运峰系数相比于
 21 M3 有了更明显的降低，其费米能级附近的透射系数缩减至 10^{-4} - 10^{-5} 量级。LDOS

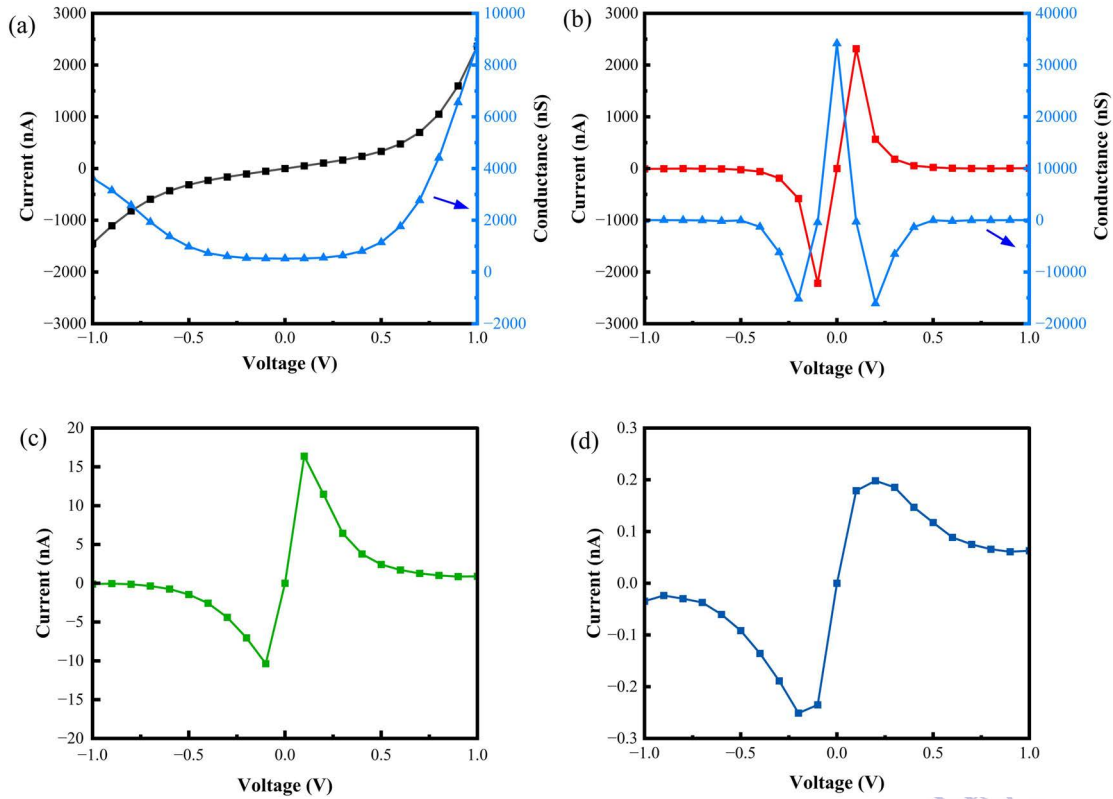
1 的实空间分布显示费米能级附近的电子态密度主要局域在锯齿型石墨烯纳米带电
2 极的边缘，而分子骨架内的电子云极其稀疏。这一现象源于右侧的锚定基团也更
3 换为胺基，分子器件同时缺失了 π 共轭耦合通道，电子难以克服接触势垒并进入分
4 子，导致输运通道处于“断开”状态。



5
6 图 4 (a) M2 器件、(b) M3 器件和(c) M4 器件在费米能级第一临近输运峰位置的电子输运路径。
7 Fig. 4. Transmission pathways at the energy of the first transmission peak near the Fermi level for (a)
8 M2, (b) M3, and (c) M4.

9 为了进一步探究 M2、M3 和 M4 之间电子输运性质的显著差异，图 4 给出了
10 三个器件在费米能级第一临近输运峰位置的电子输运路径。箭头的方向表示电子
11 的传输方向(蓝色箭头代表电子透射，红色箭头代表电子反射)，箭头的大小则对应
12 局域电流密度^[48]。图 4(a)显示 M2 表现出优异的电子输运特性。巨大的透射电流(蓝
13 色箭头)密集地分布在左右锯齿型石墨烯纳米带电极以及整个中心分子骨架上。这
14 表明酰胺基团促进了分子轨道与电极之间的耦合，从而增强了输运峰的电子输运。
15 整个器件形成了一个连续、宽广且完全渗透的高强度输运通道。图 4(b)显示 M3 在
16 左侧胺基锚定基团位置有大量的反射电流(红色箭头)，导致透射电流与反射电流发
17 生相消干涉。因此，M3 从左电极出发传输到分子以及右电极的净电子数量急剧减
18 少。图 4(c)显示 M4 在右侧胺基处同样观察到大量的反射电流(红色箭头)，导致透
19 射电流与反射电流发生相消干涉。因此，M4 无论是从左电极进入分子还是从分子
20 进入右电极的净电子数量相比 M3 进一步减小。综上所述，M2 通过完全渗透的离

1 域共轭通道实现了最佳电导；M3 依靠单一界面的共振注入维持一定的隧穿效率；
 2 而 M4 的输运能力最差，受限于连接处局域化的共轭通道，仅表现为微弱的非共振
 3 散射。这些结果说明，通过锚定基团工程精确调控界面耦合模式和能级对齐，对
 4 于优化分子器件的输运性能至关重要。

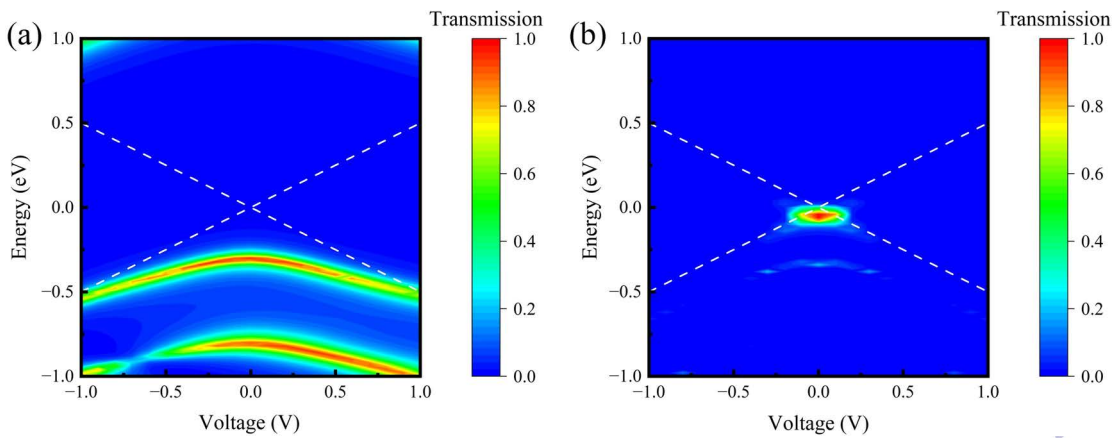


5
 6 图 5 (a) M1 和(b) M2 电流-电压曲线图和微分电导图，(c) M3 和(d) M4 电流-电压曲线图。

7 Fig. 5. Current-voltage ($I-V$) characteristics and differential conductance spectra of (a) M1 and (b)
 8 M2. Current-voltage ($I-V$) characteristics of (c) M3 and (d) M4.

9 图 5 展示了四种器件在-1.0 V 至+1.0 V 电压范围内的电流-电压曲线，以及 M1
 10 和 M2 对应的微分电导图。图 5(a)显示 M1 的电流随偏压增加而持续上升，表现
 11 出单调递增的电流-电压特性。M1 的微分电导在整个扫描电压范围内均保持为正
 12 值，且正偏压下的微分电导大于负偏压下微分电导。图 5(b)显示 M2 的电流随着正
 13 负电压增加而快速提升，并在 ± 0.1 V 分别达到 2316 nA 和 2218 nA 的峰值。接下
 14 来，随着电压的继续增加，器件的电流反而骤减，展现出显著的 NDR 效应。微分
 15 电导图清楚地显示器件的微分电导在 ± 0.1 V 电压后迅速由正值转变为负值，定
 16 量的证实了 NDR 效应的发生。峰谷电流比是评估 NDR 器件开关性能的关键指标。
 17 M2 峰值电流在不同电压跨度下的衰减比率会随着电压跨度的增加而迅速增大。当
 18 电压跨度为 0.4 V 时，峰值电流的衰减比率超过 10^2 。当电压跨度为 0.7 V 时，峰

1 值电流的衰减比率达到最大值 3885，也就是器件的峰谷电流比。M2 呈现的低电压
 2 区间 NDR 效应使其成为构建分子开关或高频振荡器的理想模型。图 5(c)显示 M3
 3 的电流-电压曲线在低电压区间展现了与 M2 类似的 NDR 效应，但其峰值电流相比
 4 M2 大幅度下降，仅为 16 nA。此外，由于非对称器件结构导致器件表现出非对称
 5 性电流-电压特性。尽管 M4 的电流-电压曲线仍然在低电压区间呈现 NDR 效应，
 6 但是峰值电流仅为 0.2 nA。总之，锯齿型石墨烯纳米带电极是诱发 NDR 效应的关
 7 键因素，微分电导的正负演化揭示了透射通道随偏压开启与闭合的微观过程，锚
 8 定基团则是调控器件电子输运能力的重要因素。



9 图 6 (a) M1 器件和(b) M2 器件的输运系数谱随电压和能量变化的等高线图。

10 Fig. 6. Contour plots of the transmission spectra as a function of bias voltage and energy for (a) the
 11 M1 device and (b) the M2 device.

12
 13 图 6 展示了输运系数谱随电压演化的等高线图，旨在从微观能级演化的角度
 14 揭示 M1 的电流单调递增特性与 M2 的 NDR 效应。等高线图的颜色代表输运系数，
 15 由 $E=\pm eV/2$ 定义的两条白色虚线为偏压窗口。器件在特定电压下的电流数值由偏
 16 压窗口内总输运系数经过 Landauer-Büttiker 公式积分获得。M1 表现出金属-分子界
 17 面典型的宽带输运特性，见图 6(a)。在整个偏压扫描范围内，M1 在费米能级下方
 18 ($E=-0.4$ eV)的输运通道会随着电压的增加逐渐向负能量方向缓慢移动，且对应的输
 19 运系数缓慢减小。当电压增加到 ± 0.6 V，输运通道会逐渐进入不断扩大的偏压窗。
 20 Landauer-Büttiker 公式中可积分的总输运系数增幅扩大，导致电流快速增长。当
 21 PDE 分子更换为锯齿型石墨烯纳米带电极，M2 在费米能级临近位置存在一个共振
 22 透穿峰。即使外加很小的电压，该共振透穿峰可以完全进入偏压窗，导致电流在
 23 低电压下迅速增加。这是 M2 在电压下微分电导远远大于 M1 的主要原因。随着偏
 24 压进一步增加，锯齿型石墨烯纳米带左右电极能级移动导致其与分子轨道的匹配

1 失衡^[49]。该输运峰的输运系数随着电压的增加而快速减小，导致偏压窗内可积分
2 的总输运系数随之减小。因此，器件电流快速下降，呈现出显著的 NDR 效应。

3 4.结论

4 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，本文系统研
5 究了具有刚性 π 共轭骨架的 PDE 分子器件的电子输运性质，探索电极材料与锚定基
6 团对负微分电阻效应的调控机制。研究表明，电极材料是决定 NDR 效应的核
7 心因素：金电极具有连续且高密度的态密度，与分子轨道强杂化导致输运峰宽化，
8 因此 M1 仅表现出单调递增的电流-电压特性。锯齿型石墨烯纳米带电极由于费米
9 能级附近态密度较低，不容易引起分子轨道的杂化展宽，保持了分子轨道尖锐的
10 共振态，为实现高开关比的非线性输运奠定了物理基础。锚定基团引起的界面耦
11 合变化可以调节前线分子轨道相对于电极费米能级的对准关系，对 NDR 效应起到
12 了决定性的调控作用。酰胺基团通过羰基与分子骨架及锯齿型石墨烯纳米带电极
13 形成强 π - π 共轭耦合，构建出高效、连续的电子输运通道。因此，M2 器件在 ± 0.1 V
14 分别达到 2316 nA 和 2218 nA 的峰值电流，并呈现显著的低偏压 NDR 效应。M2
15 器件的 PVCR 可高达 3.9×10^3 ，可以很好满足高性能 NDR 单分子器件的应用需求。
16 胺基锚定基团引发分子与电极耦合界面的相消干涉，显著降低器件的电导，导致
17 M3、M4 器件的峰值电流较 M2 器件出现大幅度衰减。本文通过锯齿型石墨烯纳米
18 带电极与酰胺锚定基团的协同设计，在单分子尺度上同时实现高电导与超高开关
19 比的 NDR 效应。这些发现不仅深化了对碳基分子界面量子输运机制的理解，还为
20 未来开发低功耗、高性能分子开关、逻辑门及高频振荡器提供了明确的理论指导
21 与材料设计范式。

22 参考文献

- 23 [1] Perrin M L, Burzurí E, van der Zant H S J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 902
24 [2] Zhang L, Tan S H, Peng X F, Long M Q 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 066601
25 [3] Huo Y, Si W, Peng H, Jia C, Wang J, Guo X F 2026 *Coord. Chem. Rev.* **549** 217350
26 [4] Lim J H, Shim J, Kang B S, Shin G, Kim H, Andreev M, Jung K S, Kim K H, Choi J W, Lee Y,
27 Park J H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1905540
28 [5] Andreev M, Choi J W, Koo J, Kim H, Jung S, Kim K H, Park J H 2020 *Nanoscale Horizons* **5**
29 1378

- 1 [6] Seo S, Koo J, Choi J W, Heo K, Andreev M, Lee J J, Lee J H, Cho J I, Kim H, Yoo G, Kang D H,
2 Shim J, Park J H 2021 *npj 2D Mater. Appl.* **5** 32
- 3 [7] Wang S X, Kong Y Q, Wang M L, Wei M Z, Wang C K, Zhang G P 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126**
4 083502
- 5 [8] Chen Y, Zheng X, Ren F, Xu S, Cui B, Zuo X, Liu D 2025 *J. Magn. Magn. Mater.* **614** 172713
- 6 [9] Xiang F, Gu Y, Kinikar A, Bassi N, Ortega-Guerrero A, Qiu Z, Gröning O, Ruffieux P, Pignedoli
7 C A, Müllen K, Fasel R 2025 *Nat. Chem.* **17** 1356
- 8 [10] Nourbakhsh A, Zubair A, Dresselhaus M S, Palacios T 2016 *Nano Lett.* **16** 1359
- 9 [11] Cheng R, Yin L, Hu R, Liu H, Wen Y, Liu C, He J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008329
- 10 [12] Hsu B, Farid S, Almazan J, Strocio M A, Dutta M 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 063102
- 11 [13] Xue Y, Ratner M A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 115406
- 12 [14] Santos E, Schmickler W 2022 *Chem. Rev.* **122** 10581
- 13 [15] Gu M W, Chen C 2023 *Int. J. Mol. Sci.* **24** 7277
- 14 [16] Yu Y L, Xiong T, Kang J, Zhou Z Q, Long H R, Liu D Y, Liu L Y, Liu Y Y, Yang J H, Wei Z M
15 2023 *Sci. Bull.* **68** 1867
- 16 [17] Zhou W, Peng S P, Deng S L, Wu D, Fan Z Q, Zhang X J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 168502 (in
17 Chinese) [周文, 彭淑平, 邓淑玲, 伍丹, 范志强, 张小姣 2025 物理学报 **74** 168502]
- 18 [18] Wang X, Li X, Ning S, Ismael A 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 12348
- 19 [19] Zotti L A, Kirchner T, Cuevas J C, Pauly F, Huhn T, Scheer E, Erbe A 2010 *Small* **6** 1529
- 20 [20] Guo Q, Huang S, Yu X, Nijhuis C A, Chen X 2025 *Nanoscale Horizons* **10** 2945
- 21 [21] Quek S Y, Venkataraman L, Choi H J, Louie S G, Hybertsen M S, Neaton J B 2007 *Nano Lett.*
22 **7** 3477
- 23 [22] Marongiu M, Ha T, Gil-Guerrero S, Garg K, Mandado M, Melle-Franco M, Diez-Perez I,
24 Mateo-Alonso A 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 3963
- 25 [23] Bigdeloo M, Ehsani A, Sarabadani S, Shiri H M 2024 *J. Energy Storage* **80** 110242
- 26 [24] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- 27 [25] Liu Q, Zhu Z, Xie H Q, Fan Z Q, Wu D, Chen K Q 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 092104
- 28 [26] Nguyen H T T 2019 *Carbon Lett.* **29** 521
- 29 [27] Burg G W, Prasad N, Fallahazad B, Valsaraj A, Kim K, Taniguchi T, Watanabe K, Wang Q,
30 Kim M J, Register L F, Tutuc E 2017 *Nano Lett.* **17** 3919

- 1 [28] Wang D, Bao D L, Zheng Q, Wang C T, Wang S, Fan P, Mishra S, Tao L, Xiao Y, Huang L,
2 Feng X, Müllen K, Zhang Y Y, Fasel R, Ruffieux P, Du S, Gao H J 2023 *Nat. Commun.* **14** 1018
- 3 [29] Yang C, Yang C, Guo Y, Feng J, Guo X 2023 *Nat. Protoc.* **18** 1958
- 4 [30] Mishchenko A, Tu J S, Cao Y, et al. 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 808
- 5 [31] Fu W T, Zhao P, Chen G 2022 *Chem. Phys. Lett.* **790** 139356
- 6 [32] Gaskell J, Eaves L, Novoselov K S, Mishchenko A, Geim A K, Fromhold T M, Greenaway M
7 T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 103105
- 8 [33] Nguyen P D, Nguyen T C, Hossain F M, Huynh D H, Evans R, Skafidas E, 2015 *Nanoscale* **7**
9 **289**
- 10 [34] Fan Z Q, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Yang C H, Sun L, Zhu H L 2016 *Carbon* **98** 179
- 11 [35] Kharwar S, Gity F, Hurley P K, Ansari L 2025 *Sci. Rep.* **15** 8598
- 12 [36] Heimel G, Romaner L, Zojer E, Bredas J L 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 721
- 13 [37] Yang L, Zhao C, Wang J, Yue F, He Z, Li M, Li G, Wang J, Jia C, Guo X 2025 *Angew. Chem.*
14 *Int. Ed.* **137** e202508708
- 15 [38] Hong X K, Kuang Y W, Qian C, Tao Y M, Yu H L, Zhang D B, Liu Y S, Feng J F, Yang X F,
16 Wang X F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 668
- 17 [39] Leary E, La Rosa A, González M T, Rubio-Bollinger G, Agraït N, Martín N 2015 *Chem. Soc.*
18 *Rev.* **44** 920
- 19 [40] Yang J, Han X, Yuan P, Bian B, Liao B 2018 *Theor. Chem. Acc.* **137** 77
- 20 [41] Feng X, Wang X, Redshaw C, Tang B Z 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 6715
- 21 [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
- 22 [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** 045412
- 23 [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
24 *Physica E* **128** 114542
- 25 [45] Yu P K, Feng A, Zhao S Q, Wei J Y, Yang Y, Shi J, Hong W J 2019 *Acta Physico-Chimica*
26 *Sinica* **35** 829
- 27 [46] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, et al. 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 015901
- 28 [47] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- 29 [48] Liu Q, Huang X D, Chen J J, Wu D, Deng X Q, Fan Z Q, Xie H Q, Chen K Q 2025 *Appl. Phys.*
30 *Lett.* **126** 253502

1 [49] 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**
2 098508

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

录用稿件，非最终出版稿

1 Implementation and regulation of large peak-to-valley ratio 2 negative differential resistance effect in PDE molecular junction

3 LUO Bo WU Dan CAO Xuanhao DENG Xiaoqing Fan Zhiqiang[†] LIU Qian^{††}

4 (School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology,

5 Changsha 410114, China)

6 Developing negative differential resistance (NDR) devices that simultaneously
7 exhibit high conductance and a large peak-to-valley current ratio (PVCR) remains a
8 critical challenge for the realization of molecular-scale logic circuits. The electronic
9 transport properties of 4,4',-(pyrene-1,6-diylbis(ethyne-2,1-diyl)) dianiline (PDE)
10 molecular devices were studied using density functional theory combined with first
11 principles calculations of non-equilibrium Green's functions, exploring the regulatory
12 mechanism of electrode materials and anchoring groups on NDR effects. We first fully
13 optimizes the geometric structure of isolated molecules and electrode cells, with the
14 convergence standard of residual force on each atom set to be less than 0.02 eV/Å. The
15 exchange and correlations were described by the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)
16 functional under the generalized gradient approximation (GGA). The research results
17 indicate that the PDE molecular devices using gold electrodes has a continuous and high
18 density of states, and strong hybridization with molecular orbitals leads to broadening of
19 the transport peak, exhibiting only monotonically increasing current voltage
20 characteristics. Due to the low density of states near the Fermi level, PDE molecular
21 devices using zigzag graphene nanoribbon (ZGNR) electrodes do not cause
22 hybridization or broadening of molecular orbitals, maintaining the sharp resonance state
23 of molecular orbitals and achieving significant NDR effects. The interface coupling
24 changes caused by anchoring groups can regulate the alignment relationship between
25 the frontier molecular orbitals and the electrode Fermi level, playing a decisive
26 regulatory role in the NDR effect. The amide group forms strong π - π conjugated
27 coupling with the molecular skeleton and ZGNR electrode through carbonyl groups,
28 constructing efficient and continuous electron transport channels. The amino anchoring
29 group triggers destructive interference at the coupling interface between the molecule

1 and the electrode, significantly reducing the conductivity of the device, resulting in a
2 significant attenuation of the peak current of the devices. These findings not only
3 deepen our understanding of the quantum transport mechanism at carbon based
4 molecular interfaces, but also provide clear theoretical guidance and material design
5 paradigms for the future development of low-power, high-performance molecular
6 switches, logic gates, and high-frequency oscillators.

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

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

11
12 *Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.
13 12074046).

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

15 ††Corresponding author. E-mail: liuqian@stu.csust.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿