

电极距离对分子器件电输运特性的影响^{*}

邹 斌¹⁾ 李宗良¹⁾ 王传奎^{1)†} 薛其坤²⁾

¹⁾ 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 5 月 31 日收到, 2004 年 7 月 18 日收到修改稿)

以 4,4'-二巯基联苯分子为研究对象, 利用从头计算方法和弹性散射格林函数理论, 研究了两个电极之间的距离对分子几何结构和电子结构以及该分子电输运性质的影响. 计算结果表明, 电极距离的不同会改变分子的几何结构和电子结构, 从而影响分子体系的电输运特性. 扩展分子的平衡状态不是电子输运的最佳状态, 适当调整两个电极之间距离可以改善分子的电输运特性.

关键词: 电极距离, 伏-安特性, 分子电子学

PACC: 7115A, 3450D, 7200

1. 引言

纳米技术的发展使人们测量和操纵单分子成为可能^[1,2]. Reed 等人^[3]采用两电极法测量了有机分子($C_6H_4S_2$)的电流-电压曲线, 并发现分子两端分别化学吸附于 Au 表面上, 这是实验上第一次直接测量一个分子的伏-安特性. 随后, Chen 等人^[4,5]又设计了分子层次的共振隧穿二极管, 其电流-电压测量结果表明在室温下该器件显示负微分电阻特性. 接着, Reed 等人^[6]又设计了分子层次的三极管, 利用分子的极化特性来实现电流的增益. Cui 等人^[7]重复测量了单分子的电导, 其实验结果表明, 当电极和分子形成化学键接触时, 测量出的分子电导值至少比非化学键接触时的值大 4 个数量级, 并进一步指出, 只有当电极和分子形成化学键接触时, 人们才能测量出分子的本征电导. 最近, Nazin 等人^[8]又研究了金属-分子-金属体系电子态密度和电学特性, 阐明分子与金属相互作用的接触特性. 这些实验工作为利用分子来实现电子器件的功能打下了坚实的基础.

目前实验在测量分子结的伏-安特性时, 一般采用三种方式构造电极. 一是分子的两端化学吸附于金属表面, 金属表面作为两个电极^[3]. 二是分子的

一端化学吸附于金属上, 此时该金属作为一个电极, 另一个电极由扫描隧道显微 (STM) 探针来形成^[2]. 三是分子的一端化学吸附于金属上, 此时该金属作为一个电极, 分子的另一端化学吸附于金属团簇, 然后用 STM 探针和金属团簇接触, 形成另外一个电极^[7]. 随着 STM 技术的发展, 利用双 STM 探针作为两个电极亦可以探索分子的电学性质.

伴随着实验的迅速发展, 理论工作者也发展了各种方法^[9-11]来理解和模拟分子器件的工作原理, 寻找分子结构和分子电学性质的关系. 人们认识到分子器件的伏-安特性主要由两个因素决定: 一是分子本身的电子结构, 二是分子与金属表面的相互作用. 对连于两个电极之间的分子器件, 电极之间距离的不同会对其电子结构以及分子与电极表面的相互作用产生很大影响. 但是在目前的实验条件下, 还很难保证电极处于最优化距离. 因此, 研究电极距离对分子器件电输运性质的影响, 对于预测和理解实验结果非常重要. 本文从第一性原理出发, 利用密度泛函方法, 讨论了电极距离对分子的几何结构和电子结构的影响. 在此基础上, 利用我们最近发展的弹性散射格林函数法^[12-14]研究了电极距离对分子电输运性质的影响. 结果显示分子体系的平衡状态, 并非电输运的最佳状态.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274044)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zckwang@sdu.edu.cn

2. 理论模型与计算方法

本文以 4,4-二巯基联苯分子为研究对象,选用 Au 作为金属电极. 考虑到分子与电极相互作用的局域性以及我们的经验^[15],选用三个 Au 原子组成

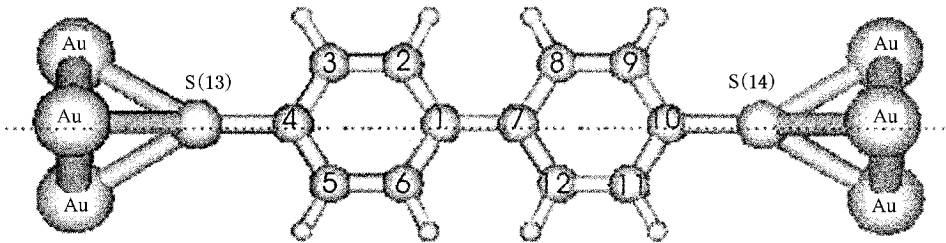


图 1 4,4-二巯基联苯分子与 Au 原子团簇组成扩展分子结构示意图

在文献 [16] 的计算中,先找出 S 原子相对于 Au 原子团簇的平衡位置,然后确定两个电极之间的距离. 一方面,在实验中很难保证两个电极处于最优化距离,另一方面,电极与分子间的距离,对分子电学性质的影响,亦是一个需要研究的问题. 因此在本文的计算中,将分别讨论两个 Au 原子团簇所处的不同距离对分子电输运性质的影响.

为此,首先对自由分子的结构进行优化. 由于自由分子吸附于 Au 表面时,与 S 相连的 H 原子要离解. 因此在构建扩展分子时,先把与 S 相连的 H 原子去掉,再把 Au 原子团簇对称地加到自由分子的两端,然后对扩展分子进行结构优化. 在优化时,先放开自由分子中各原子坐标和两个 Au 原子团簇之间的距离,从而得出扩展分子的平衡结构. 这时体系的能量最低. 接着,以平衡扩展分子中两个 Au 原子团簇的距离作为标准距离,分别拉近和拉远两个 Au 原子团簇,使其处于不同的距离,进一步优化扩展分子的结构.

在对不同情况下体系的几何结构和电子结构进行分析后,利用公式^[13,17]

$$i_{SD} = \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{eV_D}^{\infty} dE_q |T(E_q)|^2 \times \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_F + eV_D - E_q}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_q}{k_B T} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

以及

$$I_{SD} = Ai_{SD}, \quad (2)$$

的正三角形 Au 原子团簇与分子相连,模拟 Au(111) 面与分子的相互作用. Au 与 Au 之间的距离固定为 Au 的晶格常数 0.288nm. 自由分子处于两个 Au 原子团簇中间,它们通过 S 原子化学吸附于 Au 表面,共同组成扩展分子,如图 1 所示.

分别研究了它们的伏-安特性. (1) 式中 V_D 为外加偏压, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, 本文取 $T = 300K$, E_F 为体系费米能量. 而跃迁概率 $E(E_q)$ 利用我们发展的弹性格林函数法,可得

$$T = Y_{IS} Y_{DN} \sum_{\eta} \frac{\eta |1 - N| \eta}{z - \epsilon_{\eta}}, \quad (3)$$

其中

$$Y_{Ii} = \sum_{\alpha} V_{i\alpha} d_{1\alpha}^*, \quad (4)$$

$$Y_{jN} = \sum_{\beta} V_{\beta j} d_{\beta N} \quad (5)$$

为耦合系数, $V_{i\alpha}$ ($V_{\beta j}$) 为相互作用能常数, ϵ_{η} 为扩展体系哈密顿量的本征能量, $z = E_i + i\Gamma_i$, E_i 为入射电子的能量,即散射过程被观测时的能量,这也是被电子源 D 收集时电子的能量(我们假设弹性散射过程), Γ_i 为能级展宽.

利用 (1) 和 (2) 式,可以进一步得到体系的微分电导为

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D}. \quad (6)$$

本工作中自由分子和扩展分子体系几何结构的优化和电子结构的计算利用 GAUSSIAN98 程序包^[18],计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP)^[19],选 LanL2DZ 作为基矢.

3. 计算结果与讨论

3.1. Au 原子团簇间距对体系几何结构的影响

图 2 是 Au 原子团簇间距分别为 1.640, 1.560,

1.480 和 1.400nm 4 种情况优化后所得到的几何结构 其中 1.560nm 是两个 Au 原子团簇的平衡距离 (体系处于能量最低状态时的 Au 原子团簇间距)。

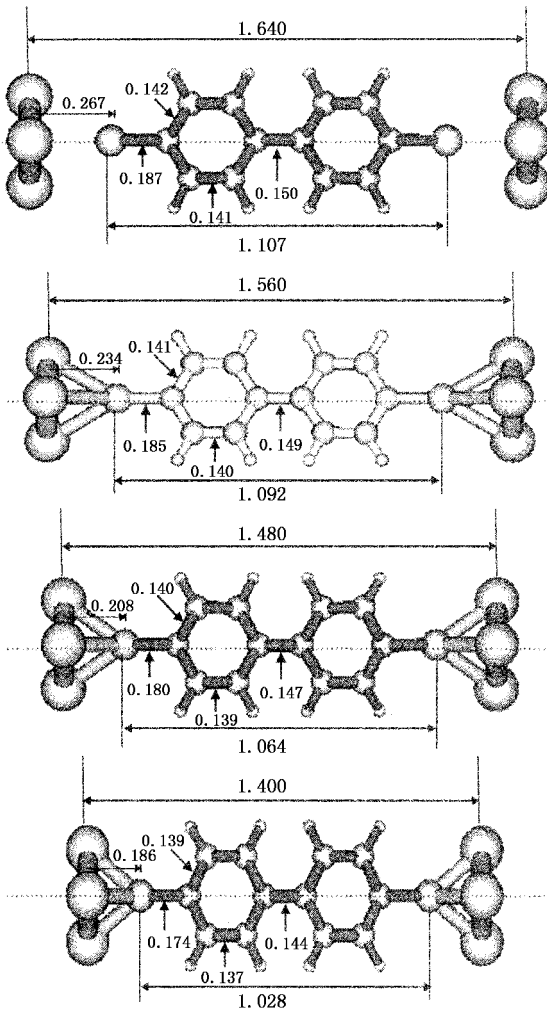


图 2 4 种情况下的分子几何结构(单位 :nm)

对比 4 种情况 ,Au 原子团簇间距对处于轴线 (两个 S 原子所在直线)上原子间的距离影响较大. S 原子和 Au 原子团簇间距分别为 0.267 ,0.234 , 0.208 和 0.186nm S 原子与其最近邻 C 原子的键长分别为 0.187 ,0.185 ,0.180 和 0.174nm. C(4)—C(10)间距分别为 0.734 0.723 0.704 和 0.680nm. 而苯环内和苯环间的 C—C 键长则变化不大 , $\alpha(3) - \alpha(4)$, $\alpha(5) - \alpha(6)$ 以及 $\alpha(1) - \alpha(7)$ 键长的变化已在图中标出.

另外 ,Au 原子团簇间距对体系各键之间的夹角也有影响 ,特别对自由分子 π 体系键角 $C(2) - C(3) - \alpha(4)$ 和键角 $\alpha(3) - \alpha(4) - \alpha(6)$ 影响较大 :随着 Au 原子团簇间距减小 ,键角 $\alpha(2) - \alpha(3) - \alpha(4)$

分别为 121.5° , 120.5° , 118.9° 和 116.6° ,呈减小趋势 ;而键角 $\alpha(3) - \alpha(4) - \alpha(6)$ 则分别为 116.6° , 118.6° , 121.8° 和 126.1° ,呈明显增大趋势.

总之 ,Au 原子团簇间距通过影响自由分子的键长和键角而影响自由分子的几何结构.

3.2. Au 原子团簇间距对体系电子结构的影响

图 3 是不断改变 Au 原子团簇间距而得到的 LUMO 和 HOMO 能级附近 10 个能级的变化情况.

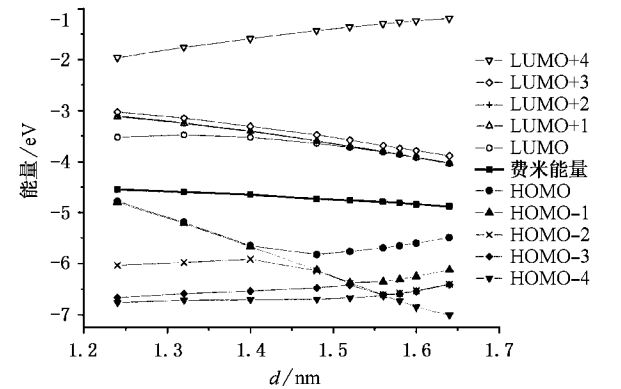


图 3 分子轨道能量随两个 Au 原子团簇间距 d 的变化情况

由图 3 可以看出 ,随着 Au 原子团簇间距的增加 ,LUMO—LUMO + 3 4 个能级能量减小 ,LUMO + 4 能级能量增大 ,其中 LUMO + 1 和 LUMO + 2 能级能量接近. HOMO 各能级比 LUMO 各能级变化复杂. HOMO 和 HOMO - 1 能级先下降后上升 ,而 HOMO - 4 先上升后下降 ,HOMO - 2 和 HOMO - 3 能级则表现为先上升后下降再小幅回升. 当 Au 原子团簇间距小于 1.400nm 时 ,HOMO 与 HOMO - 1 简并 ,大于 1.400nm 时两能级分离 ;而在 1.480—1.520nm 之间 ,HOMO - 1 又和 HOMO - 2 发生简并 ;在距离大于 1.520nm 时 ,HOMO - 2 和 HOMO - 1 分离而与 HOMO - 3 发生简并. 能级之间的简并与分离表明 Au 原子团簇间距的变化会改变体系的对称性. 另外 ,随着间距增加 ,费米能级略微下降.

为了理解 S 与 Au 原子团簇之间化学键的形成 ,我们以一种简单的方式分析了扩展分子轨道的性质 ,即将扩展分子的分子轨道按各原子轨道展开 ,将展开系数模方相加 ,然后计算扩展分子中 Au 原子团、S 原子、联苯部分等各子系统占总分子轨道的百分数. 通过计算我们发现 ,对于 4 种扩展体系 LUMO—LUMO + 4 ,LUMO + 9 ,LUMO + 10 和 LUMO + 13 等分子轨道都具有相当强的扩展性 ,见表 1 第

二列. 这表明 S 原子和 Au 原子团簇之间存在相当强的共价键作用. 由于扩展轨道分布到了扩展分子的各个部分中, 电子通过扩展轨道会很容易地从扩展分子的一端运动到另一端, 因此这些轨道对电子输运有很大贡献. 其他轨道只局域于扩展分子的某

一部分之中, 对电子输运基本没有贡献. 另外, 对于后两种情况, LUMO + 6 和 LUMO + 7 也具有相当强的扩展性, 由于这两条轨道的贡献, 可以预计, 这两个扩展分子在相应偏压下会表现出与前两个扩展分子更好的电输运特性.

表 1 4 种体系分子轨道、耦合常数和电荷转移的比较

Au 原子团簇间距/nm	杂化轨道(条数)	耦合系数/eV	Au 原子团簇净电荷数	S 原子净电荷数
1.640	HOMO - 6 — - 5 ,HOMO - 3—LUMO + 4 , LUMO + 9 — + 10 (13)	0.245	0.147	0.011
1.560	HOMO - 7 ,HOMO - 5—LUMO + 4 , LUMO + 9 — + 10 ,LUMO + 12 — + 13 (16)	0.308	0.049	0.096
1.480	HOMO - 6—LUMO + 4 ,LUMO + 6 — + 7 , LUMO + 9 — + 10 ,LUMO + 13 — + 14 (18)	0.336	0.048	0.042
1.400	HOMO - 6—LUMO + 4 ,LUMO + 6 — + 7 , LUMO + 9 — + 10 ,LUMO + 13 — + 15 (19)	0.329	0.279	- 0.373

表 1 最后两列是扩展分子各部分所带的净电荷. 由计算可知, 在间距为 1.640, 1.560 和 1.480nm 体系中 Au 原子团簇和 S 原子带有较小的净电荷, 这表明 Au 原子团簇和 S 原子之间主要以共价键相连; 而当间距为 1.400nm 时, Au 原子团簇显示明显的正电性, 而 S 原子显示为较强的负电性, 这表明 S 原子和 Au 原子团簇之间除了共价键成分外, 还存在离子键成分.

3.3. Au 原子团簇间距对体系电输运特性的影响

利用(1)和(6)式, 计算不同间距时体系电流和电导特性. 图 4 是外加偏压为 3V 时分子电流随 Au 原子团簇间距的变化情况.

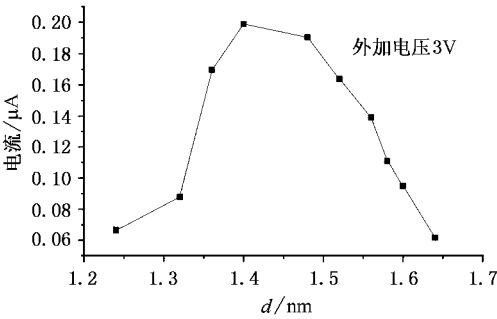


图 4 分子的电流随两个 Au 原子团簇间距 d 的变化情况

由图 4 可知, 尽管 Au 原子团簇处于平衡距离时体系能量最低, 但是电流值并不为最大值, 而是在间

距为 1.400nm 时电流值最大. 这主要由于平衡距离时的耦合系数比间距为 1.400nm 时要小, 如表 1 所示. 当间距较大时, 由于分子与 Au 没有充分耦合, 其电流电导特性偏低, 而当间距过小时, 由于过于挤压分子, 将会导致 S 原子和 Au 原子团簇之间共价键结合减弱, 体系的导电特性降低.

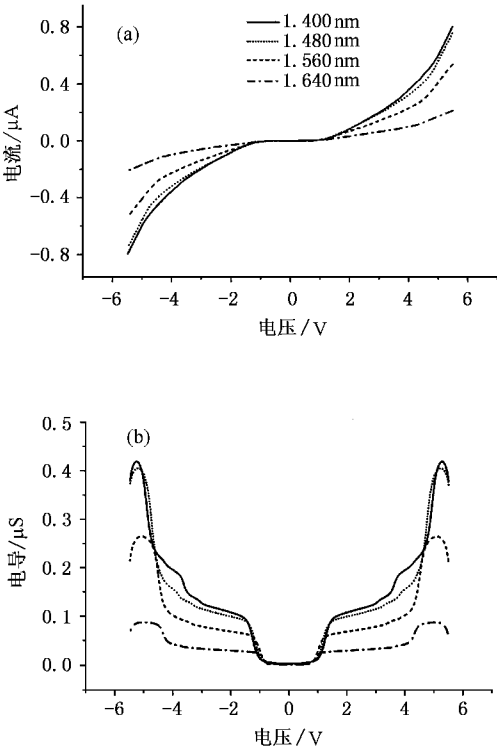


图 5 4 种情况下分子的电流-电压曲线(a)和电导-电压曲线(b)

图 5 是 Au 原子团簇间距分别为 1.640, 1.560, 1.480 和 1.400nm 体系的电导和电流随外偏压变化情况。

由图 5(a)可见,对于 4 种扩展体系,当外加偏压低于 1V 时,均出现电流禁区。这是因为当外加偏压很低时,还没有扩展轨道开通。当外加偏压大于 1V 而小于 4V 时,电流基本呈线性上升趋势,电压大于 4V 时,电流上升趋势加快。表现在电导图 5(b)上,在 1—4V 间,电导出现平台特征,在 4—5V 间,电导迅速上升到一个较高的平台。从图 5(b)发现,当外加偏压大于 5.2V 时,4 种扩展分子的电导均出现下降趋势,这是因为在较高偏压下,电子源的导带底被提高到高于扩展性很强的 LUMO, LUMO + 1 等一系列轨道,致使这些轨道对导电基本不起作用。

在两个 Au 原子团簇为 1.400nm 较小距离下,当

外加偏压为 3.5V 时,其电导比其他情况多出一上升过程,因为该体系与其他扩展体系相比,在该位置有两条扩展性很强的轨道。从图 5 中还发现,当两个 Au 原子团簇间距较小时,其导电特性表现得更好。

4. 结 论

当两个 Au 原子团簇间距不同时,分子的几何结构和电子结构有明显的改变。从而导致了分子的伏-安特性有较大变化。通过计算 Au 原子团簇处于不同间距时分子的伏-安特性曲线,发现电子输运的最佳状态并非扩展分子的平衡状态。因此,通过控制分子器件两个电极之间的距离,可以改善分子的电输运特性。

-
- [1] Biannig G, Rohrer H, Gerber C and Weibel E 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 57
 - [2] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, Dunbar T D, Burgin T P, Jones L, Allara D L, Tour J M and Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
 - [3] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P and Tour J M 1997 *Science* **278** 252
 - [4] Chen J, Reed M A, Rawlett A M and Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
 - [5] Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W and Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
 - [6] Reed M A and Tour J M 2000 *Sci. Am.* **282** 86
 - [7] Cui X D, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey O F, Moore A L, Moore T A, Gust D, Harris D and Lindsay S M 2001 *Science* **294** 571
 - [8] Nazin G V, Qiu X H and Ho W 2003 *Science* **302** 77
 - [9] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J and Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
 - [10] Taylor J, Brandbyge M and Stokbro K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 121101
 - [11] Paulsson M and Datta S 2003 *Phys. Rev. B* **67** R241403
 - [12] Wang C K, Fu Y and Luo Y 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5017
 - [13] Luo Y, Wang C K and Fu Y 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10283
 - [14] Wang C K and Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4923
 - [15] Wang C K, Li H H, Li Y D, Luo Y and Fu Y 2002 *Sci. China A* **32** 704 (in Chinese) [王传奎、李红海、李英德、罗毅、付英 2002 中国科学 A **32** 704]
 - [16] Li H H, Li Y D and Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 (in Chinese) [李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
 - [17] Li Z L, Wang C K, Luo Y and Xue Q K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1490 (in Chinese) [李宗良、王传奎、罗毅、薛其坤 2004 物理学报 **53** 1490]
 - [18] Frisch M J *et al* 1998 *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA
 - [19] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1372

Effect of the distance between electrodes on the electronic transport properties of single molecular devices^{*}

Zou Bin¹⁾ Li Zong-Liang¹⁾ Wang Chuan-Kui¹⁾† Xue Qi-Kun²⁾

¹⁾(College of Physics and Electronics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China)

²⁾(State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 31 May 2004 ; revised manuscript received 18 July 2004)

Abstract

Basing on *ab initio* methods and the elastic scattering Green function theory , we have investigated electronic transport properties of metal-molecule-metal junctions by taking the 4-4'-dimercaptodibenzene molecule as an example. The molecular geometric structures , electronic structures , and current-voltage characteristics have been studied for varying the distance between the two electrodes. Numerical results show that the changes of the distance between electrodes give various influence on the extended molecule 's geometric and electronic structures , which brings effects on the electronic transport properties of the molecular systems. The equilibrium state of the extended molecule is not the best situation for electronic transportation. The characteristics of electronic transportation can thus be improved by adjusting the distance between the two electrodes.

Keywords : distance of electrodes , current-voltage curves , molecular electronics

PACC : 7115A , 3450D , 7200

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10274044).

[†] Corresponding author. E-mail : ckwang@sdu.edu.cn