

(CH₃)₂ 和 (NH₂)₂ 基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究

辛建国 杨传路 王美山 马晓光

Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the (CH₃)₂ and (NH₂)₂ groups

Xin Jian-Guo Yang Chuan-Lu Wang Mei-Shan Ma Xiao-Guang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 073102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.073102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 HfO₂ 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO₂-based resistive random access memory: first-principles study

物理学报.2016, 65(7): 073101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

物理学报.2016, 65(5): 053101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053101>

⁷⁵As³²S⁺ 和 ⁷⁵As³⁴S⁺ 离子的光谱常数与分子常数

Spectroscopic parameters and molecular constants of ⁷⁵As³²S⁺ and ⁷⁵As³⁴S⁺

物理学报.2015, 64(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243101>

电荷俘获存储器数据保持特性第一性原理研究

Research of data retention for charge trapping memory by first-principles

物理学报.2015, 64(21): 213102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.213102>

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen

物理学报.2015, 64(18): 183101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

(CH₃)₂和(NH₂)₂基团修饰的齐聚苯乙炔分子 电子输运性质研究*

辛建国 杨传路[†] 王美山 马晓光

(鲁东大学物理与光电工程学院, 烟台 264025)

(2016年1月3日收到; 2016年1月17日收到修改稿)

采用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法研究了S原子作为单、双端基的(CH₃)₂-OPE(齐聚苯乙炔)和(NH₂)₂-OPE分子在金电极间的电子输运性质. 通过第一性原理优化计算获得分子部分稳定结构, 再置于Au电极之间构成两极系统, 然后再优化整个两极系统获得稳定结构. 另外, 通过非平衡格林函数方法计算了两极系统的电子输运性质. 计算结果表明, 不同的修饰基团和桥接方式可以导致两极系统的开关效应、负微分电阻行为和整流行为等不同的电子输运性质. 通过计算不同偏压下的分子体系投影轨道电子分布、透射谱、态密度, 对这些新异的电输运性质出现的机理进行了解释.

关键词: 开关效应, 负微分电阻, 整流, 密度泛函理论

PACS: 31.15.A-, 73.63.-b, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.65.073102

1 引言

由于 π -共轭低聚物分子具有良好的平面结构, 所以在分子电子学领域受到了广泛关注. Chen等^[1,2]对包含 π -共轭苯基-乙炔基的低聚物分子NO₂-OPE(齐聚苯乙炔)-NH₂, OPE-NO₂进行了分子电子输运性质的研究. 研究表明, 夹在两个金电极之间的NO₂-OPE-NH₂分子在60 K、电流密度为50 A/cm²时表现出: 当电压出现一个特定值时, 随着电压的增加电流突然增加, 之后随着电压的进一步增加电流剧烈减少的负微分电阻效应^[3]. Gonzalez等^[4]对OPE, F-OPE, NO₂-OPE-NH₂分子的研究表明: NO₂-OPE-NH₂分子表现出负微分电阻效应, 而OPE, F-OPE分子适合做分子导线. 夏蔡娟等^[5]研究了官能团氨基和硝基对分子的电子结构以及分子结电输运性质的影响. 安义鹏等^[6]研究了单个C₂₀富勒烯分子及其外部加氢得到的C₂₀H₂₀正十二面烯分子器件的电子输运特性.

Martín研究小组^[7]利用扫描隧道显微镜对带有氧甲基和叔丁基的OPE分子的伏安特性进行了实验测量, 实验中没有探测出被叔丁基取代OPE分子构成的双分子结对应的统计峰. Wu等^[8]利用力学可控劈裂法对含有3个苯环的OPE分子的电输运性质进行了系统的测量, 发现该分子可以通过末端的巯基与两个金电极形成稳定的共价键, 构成化学接触, 从而形成稳定的单分子器件.

连接分子与电极的原子对分子的电子输运性质有明显的影响, 2011年Wang等^[9]利用扫描隧道显微镜对带有树状侧枝的OPE分子的电输运性质进行了测量, 结果证明, 单侧带有-SH的OPE只能形成双分子器件, 双侧带有-SH的OPE分子既可以形成双分子器件, 又可以形成单分子器件. Ma等^[10]对DD分子上端饱和H和不同接触位置对分子电学性质的影响进行了研究. 陈小春等^[11]研究了以S(Se)为端基的三并苯环分子夹在两半无限长的Au电极之间构成双探针系统的输运特性, 发现体系具有较好的整流效应, 最大整流系数达到

* 国家自然科学基金(批准号: 11374132, 11574125)和山东省泰山学者计划(批准号: ts201511055)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yangchuanlu@263.net

6; 用H取代右端同一位置的一个S(Se), 整流行为明显减弱. 单、双端基S原子可使同一分子出现迥然相异的 $I-V$ 特性, 因此可以通过基团修饰结合连接原子组合来获得各种特定的分子器件. 显然, 以基团修饰OPE为基础的分子器件具有多种多样的性质. 为了拓展其应用范围, 探寻更广泛的电子输运性质, 本文采用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法研究了 $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 分子在金电极间的电子输运性质, 同时考虑了S原子作为单、双端基对使用相同修饰集团的分子的电子输运性质的影响. 通过计算获得了多种分子结构对应的 $I-V$ 曲线来分析其电子输运特点, 利用不同偏压下的分子体系投影轨道电子分布、透射谱、态密度, 对其 $I-V$ 曲线特点的微观机理进行了解释.

2 模拟与计算方法

应用第一性原理密度泛函理论软件包DMol³构建并优化了分子, 通过频率分析确定了其稳定结构^[12]. 在结构优化过程中, 电子交换关联函数选取的是广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)极化函数^[13], 基组使用了带有极化方程的双数值基组(DNP). DNP基组相当于6-31G**基组, 但比相同类型的高斯基组要精确. 此外, 几何优化过程中能量和力场收敛标准分别设定为 1.0×10^{-5} Hartree 和 5.0×10^{-4} Hartree/Å (1 Hartree = 110.5×10^{-21} J), 优化步长设为0.3 Å, 自洽场的收敛标准设置为 1.0×10^{-5} . 本文还通过分析分子结构的谐振频率以确定其能量的稳定性. 在已经获得的稳定分子结构基础上, 将分子放入电极后再使用基于非平衡格林函数和密度泛函理论的ATK^[14-16]程序包进行了结构弛豫, 然后计算其电子输运特性. 图1是本文所研究的电极-分子-电极的分子模型图. 在分子两电极体系的构建过程中, 首先去掉中间分子两端(左端)硫原子上的氢原子, 所以 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 分子体系的原子个数由原来的41(42)个变成40个, $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 分子体系的原子个数由原来的43(44)个变成42个, 再与3个位于电极接触面的 (3×3) 超晶胞的金原子层组成中央散射区, 其中分子两端(左端)的硫原子分别吸附在左右的3个金(111)面的桥位上^[17], 并且它们之间的距离设定为2.3^[18].

在对分子两电极体系的DFT电子结构自洽

计算过程中, 为了兼顾计算精度和时间花费, 交换关联能选用了GGA泛函的PBE极化函数. 对于外层价电子, 所有Au原子选取了SZP (single zeta plus polarization) 基组, 其他的原子则选取了DZP (double zeta plus polarization) 基组, 布里渊区 K 点取样设为 $3 \times 3 \times 100$, 能量收敛标准设定为 1.0×10^{-5} .

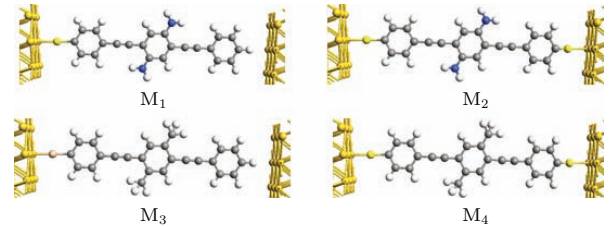


图1 (网刊彩色) $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$, $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE(S)}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE(S)}$ 分子与Au电极组成的两电极系统
Fig. 1. (color online) Structures of the considered two-probe systems with $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$, $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE(S)}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE(S)}$ molecules and Au electrodes.

通过中间分子导体的电流可以根据Landauer-Büttiker^[19]公式计算得到

$$I(V) = 2 \frac{e}{h} \int T(E, V_b) (f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)) dE,$$

式中, V_b 为左右两端的电压, $V_b = (\mu_R - \mu_L)/e$; μ_L 和 μ_R 分别是左右电极的化学势, $\mu_R = E_F - V_b/2$, $\mu_L = E_F + V_b/2$, $[\mu_L, \mu_R]$ 为能量的积分区间, 也称为偏压窗口^[20], E_F 为费米能, 取为0; $f(E - \mu_L)$, $f(E - \mu_R)$ 是左右电极的电子费米分布函数; $T(E, V_b)$ 为在能量 E 、外加偏压 V_b 时体系的投射系数, 可由以下公式求出,

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

其中, $G^R(E)$, $G^A(E)$ 分别是散射区域的延迟和提前格林函数; $\Gamma_{L,R} = i[\sum_{L,R}^R(E) - \sum_{L,R}^A(E)]$ 为线宽函数^[14], $\sum_{L,R}^R(E)$, $\sum_{L,R}^A(E)$ 是分子对散射区域的自能.

3 结果与讨论

3.1 $I-V$ 特性曲线特点

基于以上所描述的方法, 本文首先获得了 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 分子的稳定结构, 放

入电极之间后,再次优化获得两极系统的稳定结构,然后计算获得了体系在有限偏压下的输运性质.图2为模型 M_1 , M_2 , M_3 , M_4 在 $[-2.0\text{ V}, 2.0\text{ V}]$ 偏压下的 I - V 特性曲线.从图2中可以看出,对于单S端基时,模型 M_1 和 M_3 共同表现出了整流特性,即在正偏压区 1.6 V 以下均无明显的电流.不同的是 M_1 在正偏压区 1.6 V 时开始出现电流,且随着电压增大表现出了开关效应,而模型 M_3 在整个正偏压区几乎不导通,为纯粹的整流行为;在负偏压区, M_1 一直是导通的,而 M_3 却存在有 -1.3 V 的截止电压,具有整流加开关效应的二重特性.而没有修饰的OPE分子的电流一直是随电压的增大而增大,只表现出电阻效应.目前的结果与 NO_2 -

OPE- NH_2 分子的情况不相同,它表现出的是负微分电阻行为. M_1 和 M_3 都可用于整流或开关器件, M_3 更适用于整流作用.

对于双S端基时,模型 M_2 在负偏压区的 -1.2 V 时表现出了负微分电阻效应,模型 M_4 在负偏压区的 -1.0 V 时电流达到极大值,表现出了负微分电阻效应.并且相对于单S端基的模型 M_1 , M_3 ,双S端基的模型 M_2 , M_4 在整个偏压区电流要大两个数量级,说明S原子作为桥的作用非常明显.总的来看,两端都有S原子桥接的 $(\text{NH}_2)_2$ -OPE和 $(\text{CH}_3)_2$ -OPE分子两极系统可以用作负微分电阻器件.

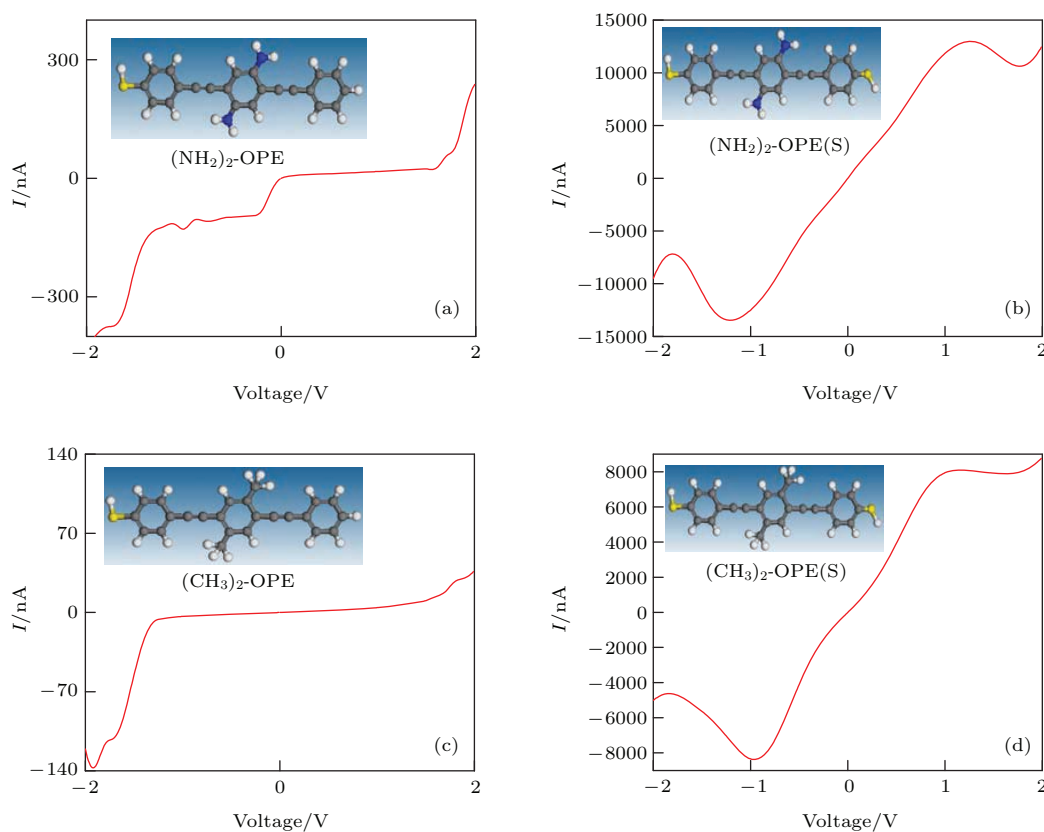


图2 (网刊彩色) 两电极系统的 I - V 曲线

Fig. 2. (color online) Calculated I - V curves for the two-probe systems.

3.2 分子投影轨道分析

为了更直观地分析分子两电极体系中的电子输运行为,本文计算了各个模型投影轨道电子分布.图3给出了模型 M_1 , M_2 , M_3 , M_4 两电极分子体系在不同偏压下的最高占据分子轨道(HOMO,左)和最低未占分子轨道(LUMO,右)

电子分布图.通过仔细观察可以发现:在不同偏压下,4个模型中分子的HOMO和LUMO都明显存在不同的局域化特点,共同的是,在负偏压区HOMO局域主要分布在分子的左半边,LUMO局域主要分布在分子的右半边,而在正偏压区HOMO局域主要分布在分子的右半边,LUMO局域主要分布在分子的左半边.对于 M_1 分子体系

的负偏压区, 由于HOMO-LUMO能隙比较小, 因此LUMO在-1.0 V左右时进入偏压窗, 开始对电子输运有贡献, 从而导致电流突然增大, 而偏压进一步增加时, HOMO和LUMO的离域化程度均在增加, 因此电流就一直增大. 在正偏压区域情况有所不同, HOMO离域化程度一直不

高, 因此对电子输运贡献不大. 虽然LUMO离域化程度较高, 但在低偏压时不起作用, 因而几乎没有电流. 到较高偏压1.8 V左右(接近HOMO-LUMO能隙)时, LUMO开始起作用, 电流就随着电压的增加而逐渐增强, $I-V$ 曲线显示出开关效应.

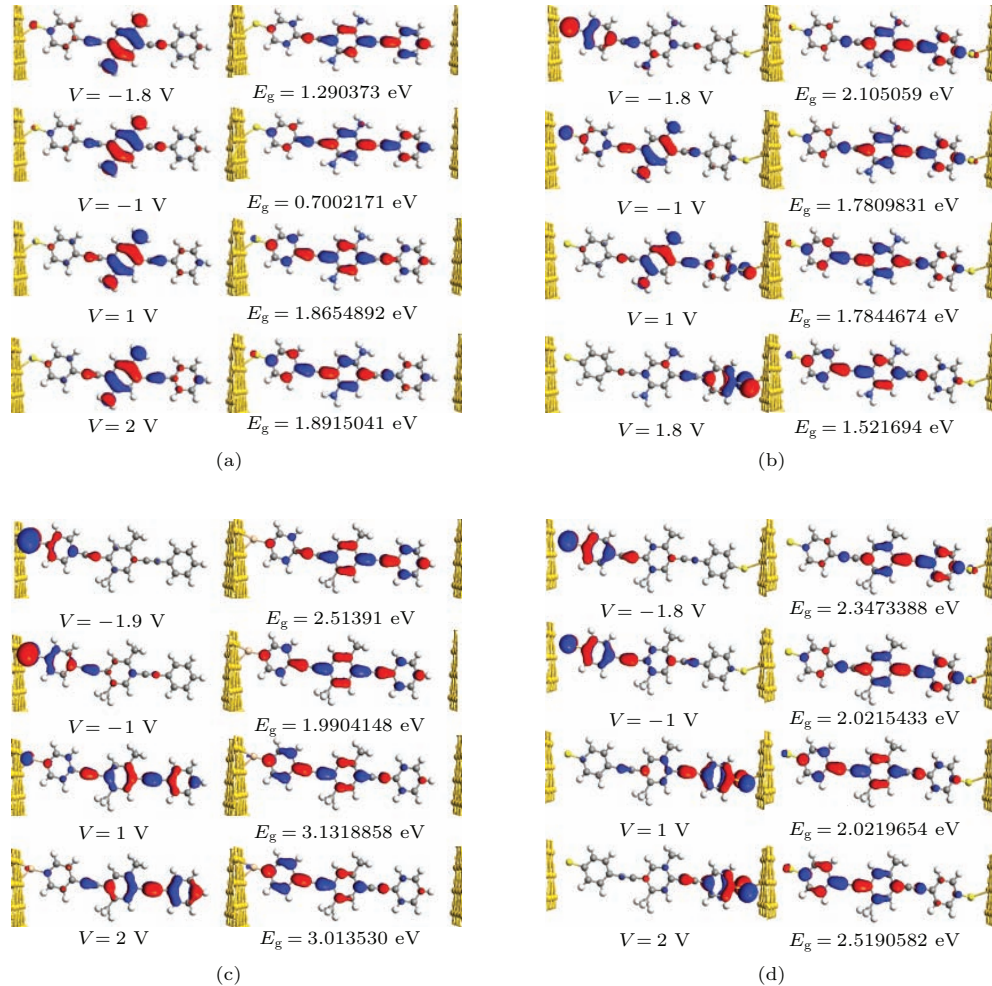


图3 (网刊彩色) (a) $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$, (b) $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE(S)}$, (c) $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$, (d) $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE(S)}$ 分子的HOMO和LUMO

Fig. 3. (color online) HOMO and LUMO of (a) $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$, (b) $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE(S)}$, (c) $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$, (d) $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE(S)}$ molecules.

对于 M_2 分子体系, 在负偏压为1.5 V左右时, 由于HOMO-LUMO能隙合适, 两种轨道都对电子输运有贡献, 而且离域化程度较高, 因此电流较大. 但随着偏压的进一步增加, 电荷进一步向左边区域集中, 右离域性逐渐减弱, 导致电子输运能力减小, 从而导致了 M_2 分子体系 $I-V$ 曲线中表现出的负微分电阻效应. 在正偏压区域, 情况基本类似, 只是由于修饰OPE的两个 NH_2 基团分布并不完全对称, 因此负微分电阻出现的位置和强度略有差异. 在 M_3 分子体系中, 负偏压区域的HOMO主要分布

在右边, 整个偏压区域电子输运能力不强, LUMO在整个区域离域化都高, 电子输运能力好, 但是LUMO离费米面一直比较远, 对电子输运并没有贡献. 在较低偏压时, 由于HOMO本身电子输运能力不强, 所以电流很小. 在比较高的偏压时, 图中显示HOMO电子输运能力有所改善, 电流开始出现, 因而展现出了开关效应. 正偏压区的HOMO离域化分布形式不利于电子输运, LUMO离域化较好, 但在2.1 V偏压以上HOMO-LUMO能隙一直保持, 只是在接近2.0 V的偏压时出现一点电流, 因此整

个正偏压区域基本不导通, 因而整个分子呈现了整流行为. 如图 4 所示, 其整流比最高达到 6.78. 对于 M_4 而言, 全部 HOMO 和 LUMO 离域化均比较大, 因此整个电流比较大. 在较低偏压时, 正反偏压下其 HOMO 都具有较好的运输能力, 在 -1.2 和 1.2 V 附近电流达到极大值. 随着偏压进一步增加, HOMO 和 LUMO 分别向两极偏离, 减弱了全区域离域化程度, 从而导致电子运输减弱, 出现电流减小, 整个 $I-V$ 曲线表现为负微分电阻行为.

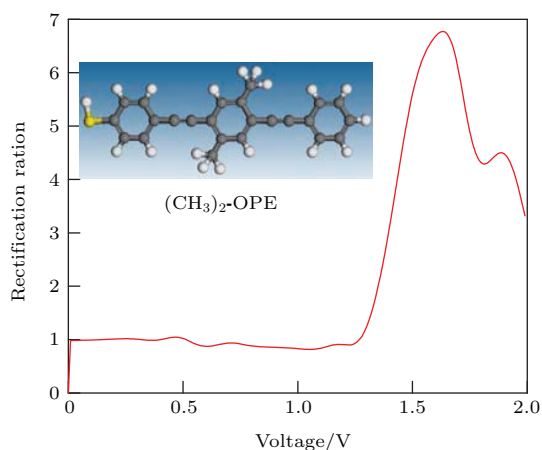


图 4 (网刊彩色) $(CH_3)_2$ -OPE 分子的整流比

Fig. 4. (color online) Rectifying ratio of $(CH_3)_2$ -OPE molecule.

3.3 透射谱分析

分子结两极体系的电子运输特点可以通过不同偏压下的透射谱来理解. 如图 5 所示, 模型 M_1 , M_2 , M_3 , M_4 是分子体系在不同偏压下的透射谱, 计算中电极的费米能级规定为零, 所以偏压窗为 $[-V_b/2, V_b/2]$, 即图中的两条垂直直线之间的区域. Landauer-Büttiker 公式表明, 分子体系的电流可以通过对偏压窗内的透射系数积分得到. 随着偏压增大, 分子体系的透射谱本身和相应移动幅度的变化以及偏压窗的增大, 导致了电流-电压曲线的非线性特性. 根据分子前线轨道理论, 本文把透射谱中低于费米能级的第一个隧穿峰认为是 HOMO 隧穿峰, 高于费米能级的第一个隧穿峰为 LUMO 隧穿峰. 通过观察可以发现, 模型 M_1 分子体系的透射谱在正负偏压区是不相同的, 这是因为端基 S 原子和修饰集团导致的不对称所造成的. 在负偏压区, HOMO 能量较低, LUMO 更靠近费米能级, 从图中可以看出费米能级右侧的 LUMO 峰位于偏压窗内, 但是积分所得的面积比较小即电流比较

小; 随着偏压的增加, 位于费米能级左侧的 HOMO 峰逐渐向偏压窗内移动, 在偏压 $V = -1.8$ V 时 HOMO 峰和 LUMO 峰同时位于偏压窗内, 并且积分面积增大即电流增加. 在正偏压区, HOMO 和 LUMO 离费米能级都比较远, 所以图中显示它们的透射峰都未进入偏压窗内, 因此电流为 0, 即分子处于未导通状态; 随着偏压的增加, 偏压窗也逐渐增大, 在偏压 $V = 2$ V 时 LUMO 峰进入偏压窗, 分子处于导通状态, 即在整个偏压区内透射谱和 $I-V$ 曲线所得到的性质是一致的.

在加入右端基 S 原子之后模型 M_2 分子是近似对称的, 所以体系的透射谱在正负偏压区变化很小, 在负偏压区, 偏压 $V = -1$ V 时, 只有 HOMO 隧穿峰位于偏压窗内, 并且积分面积比较大即电流比较大, 随着电压的增加, HOMO 峰向右远离费米能级, 而 LUMO 峰逐渐向左靠近费米能级, 同时偏压窗也增大; 在偏压 $V = -1.8$ 时, HOMO 峰移出了偏压窗, 而 LUMO 峰始终没有进入偏压窗, 积分面积也随之减小, 同时电流也变小. 在正偏压区 $V = 1$ 时, HOMO 峰位于偏压窗内, 随着电压的增加, HOMO 峰逐渐向右远离费米能级, 而 LUMO 峰逐渐向左靠近费米能级, 并且在偏压 $V = 2$ 时 LUMO 峰进入了偏压窗, 处于导通状态. 这就是 $I-V$ 曲线不是对称的原因, 即在偏压 $V = -1.8$ V 时只有 HOMO 导通, 而在偏压 $V = 2$ V 时 HOMO 和 LUMO 同时导通.

模型 M_3 分子体系在正偏压区, 随着偏压的增大, HOMO 峰逐渐远离费米能级, 而 LUMO 峰并未出现在选取的能量范围内, 分子处于未导通状态; 在负偏压区, 随着电压的增加, HOMO 峰逐渐靠近费米能级, 并且偏压窗逐渐增大, 在负偏压, $V = -1.9$ V 时 HOMO 峰进入偏压窗, 而 LUMO 虽然一直在靠近费米能级但是始终未进入偏压窗, 说明只有 HOMO 峰对分子的导通起作用, 即在整个偏压区表现出了和 $I-V$ 相同的开关效应和整流效应.

模型 M_4 分子体系在负偏压区, 随着偏压的增加, HOMO 峰向着负能量方向逐渐远离费米能级, LUMO 峰却随着偏压的增加逐渐靠近费米能级, 同时偏压窗也向着两边移动, 但是 LUMO 峰始终未进入偏压窗, 并且 HOMO 峰在偏压 $V = -1.8$ V 时移出了偏压窗, 即在偏压窗内积分面积逐渐减小,

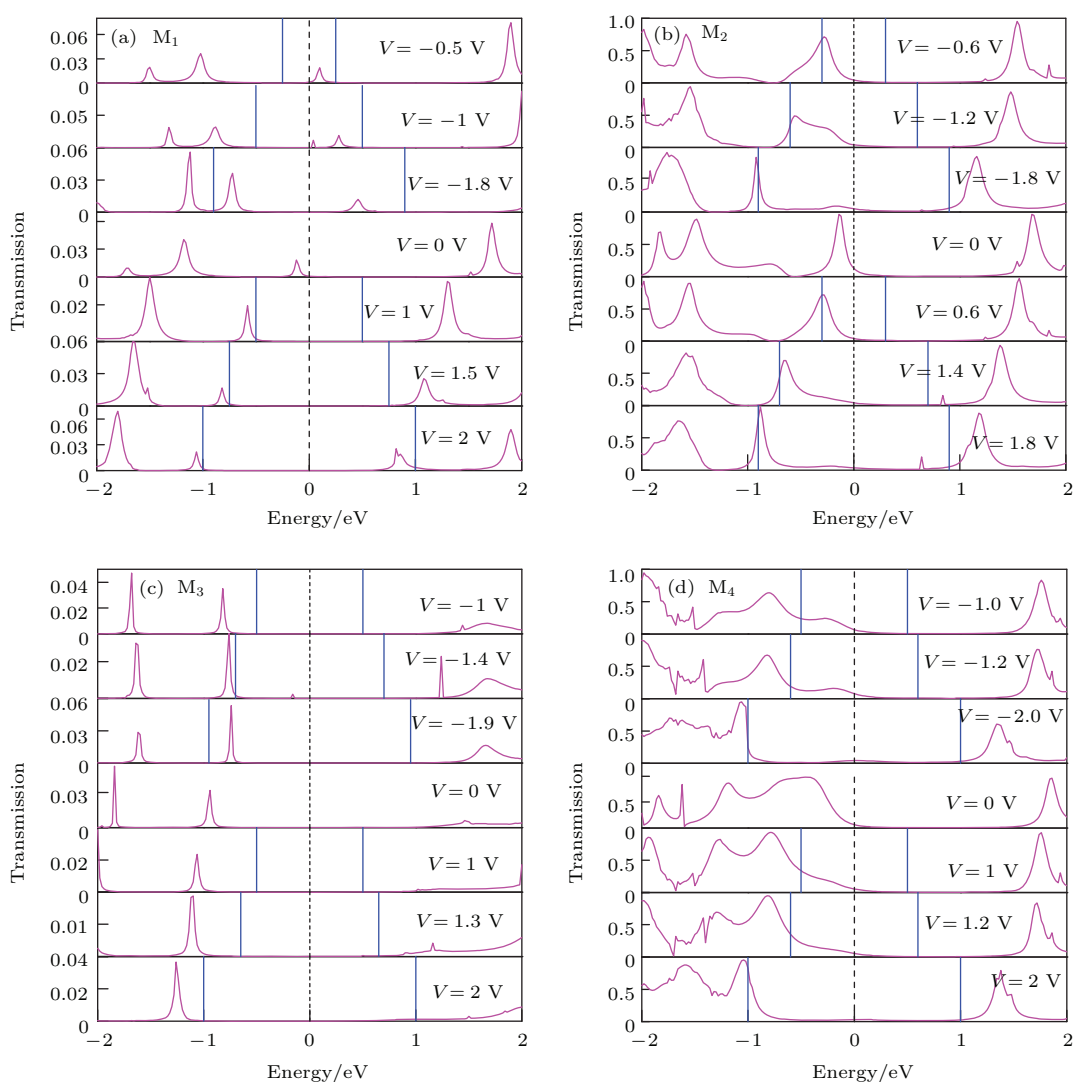


图5 (网刊彩色) 两电极系统透射谱偏压的变化

Fig. 5. (color online) The transmission spectra of the two-probe systems under different bias.

电流变小; 在正偏压区出现了和负偏压区相似的结果, HOMO峰随着偏压的增加移出了偏压窗, 并且积分面积变小, 电流变弱, 即出现了负微分电阻效应.

4 结 论

采用第一性原理密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法, 本文研究了S原子作为单、双端基的 $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 分子的 I - V 曲线、分子投影轨道电子分布和透射谱. 通过透射谱得到单端基的 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 分子在负偏压区的低偏压范围只有LUMO导通, 在高偏压范围LUMO和HOMO同时导通, 出现了开关效应; 在正偏压区的低偏压范围HOMO和LUMO都不导通,

在高偏压范围LUMO导通, 出现了开关效应. 双端基的 $(\text{NH}_2)_2\text{-OPE}$ 分子在低偏压区只有HOMO导通, 而在高偏压区, 负偏压时都不导通, 正偏压时LUMO处于导通状态, 因此分子在整个偏压范围内表现出了不对称的负微分电阻效应. 单端基的 $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 分子在正偏压区HOMO和LUMO都未导通, 在负偏压区的低偏压范围也未导通, 在高偏压范围HOMO处于导通状态, 即分子在整个偏压区表现出了开关效应和整流效应. 双端基的 $(\text{CH}_3)_2\text{-OPE}$ 分子在低偏压区时HOMO导通, 而在高偏压区LUMO未导通, HOMO减弱, 即分子在整个偏压区表现出了负微分电阻效应. 这些因为不同的修饰导致OPE分子性质的多样性使其成为设计不同分子器件的备选物.

参考文献

- [1] Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W, Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [2] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [3] Collier C P, Wong E W, Belohradsky M, Raymo F M, Stoddart J F, Kuekes P J, Williams R S, Heath J R 1999 *Science* **285** 391
- [4] Gonzalez C, Simo'n-Manso Y, Batteas J, Marquez M, Ratner M, Mujica V 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 18414
- [5] 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, 解世杰, 赵明文 2008 物理学报 **57** 3148]
- [6] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese) [安义鹏, 杨传路, 王美山, 马晓光, 王德华 2010 物理学报 **59** 2010]
- [7] Martín S, Grace I, Bryce M R, Wang C, Jitchati R, Bat-sanov A S, Higgins S J, Lambert C J, Nichols R J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9157
- [8] Wu S, González M T, Huber R, Grunder S, Mayor M, Schönberger C, Calame M 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 569
- [9] Wang L J, Zhou K G, Tan L, Wang H, Shi Z F, Wu G P, Xu Z G, Cao X P, He H X, Zhang H L 2011 *Chem. Eur. J.* **17** 8414
- [10] Ma J, Yang C L, Wang L Z, Wang M S, Ma X G 2014 *Physica B* **434** 32
- [11] Chen X C, Yang J, Zhou Y H, Xu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3064 (in Chinese) [陈小春, 杨君, 周艳红, 许英 2009 物理学报 **58** 3064]
- [12] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [13] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [14] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [15] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2745
- [16] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [17] Tachibana M, Yoshizawa K, Ogawa A, Fujimoto H, Hoffmann R 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 12727
- [18] Yang L H, Yang C L, Wang M S, Ma X G 2015 *Phys. Lett. A* **379** 1726
- [19] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [20] Stokbro K 2008 *J. Phys.* **20** 064216

Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups*

Xin Jian-Guo Yang Chuan-Lu[†] Wang Mei-Shan Ma Xiao-Guang

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

(Received 3 January 2016; revised manuscript received 17 January 2016)

Abstract

The modification effects of the groups $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ on the oligo phenylene ethynylene (OPE) molecules with single and double S atoms connected to the two electrodes are investigated by the density functional theory and non-equilibrium Green function. The modified OPE molecule is optimized and used to build a two-probe system with Au electrodes. Then the two-probe system is fully relaxed to obtain a stable structure. The electronic transport properties of the two-probe system are also calculated with the non-equilibrium Green function method. The calculation results show that both the modified groups and the bridge atoms can lead to the switch effect, the negative differential resistance behavior, and the rectifying behavior for the two-probe system. When molecules are connected with single S atom at one end, both the $(\text{NH}_2)_2$ -OPE and the $(\text{CH}_3)_2$ -OPE molecules show the rectifying behavior. However, the $(\text{NH}_2)_2$ -OPE also shows a switch effect at larger voltage because there is current when the negative bias is over 1.3 V, while the $(\text{CH}_3)_2$ -OPE molecule demonstrates a complete rectifying behavior because it is hardly conductive in the whole positive bias area. The current of OPE molecule without modification group always increases with the increase of voltage. Therefore, it is only a resistance. These results are different from that of NO_2 -OPE- NH_2 molecule which shows a negative differential resistance behavior. For the case of the molecule connected with S atoms at both ends, the $(\text{NH}_2)_2$ -OPE(S) and $(\text{CH}_3)_2$ -OPE(S) models show negative differential resistance behaviors in the negative bias range. It is found that both $(\text{NH}_2)_2$ -OPE and $(\text{CH}_3)_2$ -OPE molecules demonstrate the negative differential resistance behaviors when they are connected with S atoms bridge at both ends. However, the current of the molecule with one S atom at one end is about two-order magnitude lower than that of the molecule with S atoms at both ends. It is shown that S atom acting as a bridge can significantly affect the characteristic of current-voltage. The mechanisms for the various characteristics of the electronic transport properties are explored by analyzing the projection orbit electron distribution, the transmission spectrum, and the density of states under the different bias voltages. For $(\text{NH}_2)_2$ -OPE molecule with a single S atom at one end in the negative bias range, only the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) can transfer electron with low bias, but both highest occupied molecular orbital (HOMO) and LUMO can be conductive with high bias, which results in the switch effect. In the positive bias range, both HOMO and LUMO cannot be conductive with low bias, while LUMO can be conductive with high bias, which results in the switch behavior. For the case of $(\text{NH}_2)_2$ -OPE molecule with one S atom at each end, only the HOMO can transfer electron in the low bias range, while the LUMO can be conductive at high positive bias, but both HOMO and LUMO cannot be conductive in high negative bias range, which leads to the non-symmetric negative differential resistance effect in the whole bias range. A similar analysis of the difference between HOMO and LUMO can be used to understand the characteristics of the current-voltage of $(\text{CH}_3)_2$ -OPE. Considering the fact that the different modification groups can lead to various current-voltage properties of OPE molecule, the modified OPE molecule is a promising candidate for designing molecule device.

Keywords: switch effect, negative differential resistance, rectifying, density functional theory

PACS: 31.15.A-, 73.63.-b, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.65.073102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374132, 11574125) and the Taishan Scholars Project of Shandong Province, China (Grant No. ts201511055).

[†] Corresponding author. E-mail: yangchuanlu@263.net