

外场对分子纳米结电流-电压特性的影响

牛璐 王鹿霞

Effect of external field on the I - V characteristics through the molecular nano-junction

Niu Lu Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 027304 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171604

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171604>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

四端双量子点系统中的自旋和电荷能斯特效应

Spin and charge Nernst effect in a four-terminal double quantum dot system

物理学报.2017, 66(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.097302>

D_{3h} 和 D_{4h} 等离子激元超分子的 Fano 共振光谱的子集分解解释

Subgroup decomposition analyses of D_{3h} and D_{4h} plasmonic metamolecule Fano resonance spectrum

物理学报.2016, 65(5): 057302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057302>

两端线型双量子点分子 Aharonov-Bohm 干涉仪电输运

Electron transport through a two-terminal Aharonov-Bohm interferometer coupled with linear di-quantum dot molecules

物理学报.2015, 64(20): 207304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207304>

电子的谷自由度

The valley degree of freedom of an electron

物理学报.2015, 64(18): 187301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187301>

光激发作用下分子与多金属纳米粒子间的电荷转移研究

Theoretical study of photoinduced charge transfer in molecule and multi-metal nanoparticles system

物理学报.2015, 64(14): 147303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147303>

外场对分子纳米结电流-电压特性的影响*

牛璐 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院, 北京 100083)

(2017年7月12日收到; 2017年10月20日收到修改稿)

针对由金属电极/分子/金属电极组成的分子纳米结, 应用扩展主方程的方法, 考虑分子纳米结中影响其传输过程的外场、分子内的弛豫过程等因素研究了在外场作用下分子纳米结内的稳定电流和瞬间电流. 由于分子内较强的电子-振动耦合, 分子纳米结中的电流-电压曲线呈现台阶式非弹性特征. 在不同的高斯型脉冲的激发作用下, 分子纳米结中电流需要达到稳定的时间也不相同, 脉冲宽度在 1 ps 时瞬间电流现象明显, 这时分子处于非平衡分布, 分子两端的电流存在较大差异. 随着脉冲宽度和外场偏压的增加, 分子两端的电流趋于平衡.

关键词: 分子纳米结, 瞬间电流, 超快激光, 非弹性电流

PACS: 73.63.-b, 63.20.kd, 78.20.Jq

DOI: 10.7498/aps.67.20171604

1 引言

随着高性能计算的市场需求和纳米光刻技术的发展, 半导体硅晶材料组成的集成电路已远不能满足市场的要求, 分子电子学器件由于具有高灵敏度、高稳定性和低功耗等特征而受到广泛关注, 同时扫描隧道显微镜和原子力显微镜的发展为相应的实验研究开创了条件, 电极-电解质体系中的非绝热电子输运问题^[1,2]的研究也促进了分子电子学理论的开展.

由金属电极/分子/金属电极组成的分子纳米结(如图 1 所示)作为分子电子器件的基本单元, 深入理解其光电特性至关重要. 由于分子具有多样化的结构特点, 不同的分子纳米结可以具有开关效应、整流效应、负微分电阻效应、场效应管效应、量子干涉效应等一系列重要特征^[3-11]. 最近的研究还发现分子和电极之间的热电相互作用^[8]、电极的位形^[5,9]以及分子的对称性^[11]的变化等都是影响器件电子输运性质的重要因素, 这些研究成果对发展小尺度、高速度、低功耗和高集成的分子器

件提供科学支持. 关于分子纳米结的研究理论方法主要有密度矩阵动力学方程^[12]、非平衡态格林函数法^[4-11,13,14]、扩展主方程^[15-17]、密度泛函理论^[18]、散射理论^[19]等. 非平衡格林函数方法的优点是能够将分子的电子结构计算与分子纳米结的 I - V 特征计算有效结合, 并可通过第一性原理计算方法和非平衡态格林函数理论研究分子的位置取向对分子纳米结中电子输运性质的影响^[20]. 通过引入光子自能, 非平衡态格林函数方法还可以考虑光场的作用^[21-24], 并对外场作用下的分子不同构型间的转变导致的电流开关效应进行研究. 扩展主方程作为密度矩阵描述的约化形式, 可通过分子的势能考虑电子与分子振动态的耦合和分子的电子激发态, 实现对电子输运过程中的光激发及其退激发过程的模拟, 该方法对分子与电极弱耦合条件下的弹性电流具有独到的优越性. 文献^[25]使用了该方法研究了光激发作用下分子纳米结上的电子输运问题, 并且在电子输运过程中的电子转移和能量转移方面做出了很多深入的研究. 在光激发作用下分子纳米结的电子输运问题, May 课题组做了先驱性的工作, 他们考虑分子中振动效应、弛豫效应、

* 国家自然科学基金(批准号: 11774026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn

光激发效应等应用密度矩阵理论发展了研究分子纳米结中非弹性电流的一般方法, 并发现当分子纳米结中受到一定强度的光激发时, 新的电荷转移通道打开, 从而 Franck-Condon 阻滞现象消失^[25,26]. 随后 May 及其合作者研究了分子纳米结的非平衡态振动效应、分子不同带电态上的电荷输运过程以及电极和分子受到光激发过程的热效应等, 但大部分理论研究只关注不同外界条件下分子达到稳定时的电流-电压特性. 然而分子在光激发过程中的瞬间行为是影响分子纳米结以及分子电子器件稳定性的至关重要的因素, 了解分子纳米结电流达到稳定所需要的时间、瞬间电流在不同偏压和不同脉冲作用下的响应时间等因素对深入理解分子纳米结中的非弹性电流及其性质将有积极的意义. 文献^[27]虽然研究了外场在开启和关闭过程中的瞬间电流行为, 但没有针对不同偏压下的瞬间行为做系统研究, 对光激发过程中的自发辐射没有深入探讨. 而通过扫描隧道显微镜实验验证分子纳米结中分子振动频率分布与光场的耦合可以引起分子内光子的自发辐射^[28-32]. 在外场作用下, 若激光场达到稳定值所用的时间小于或与电荷转移过程中电荷在分子内驻留的时间相当的情况下, 激光场强度随时间变化的过程中通过分子纳米结的电流必将变化, 但由于电荷在分子内的非平衡态振动分布, 电流不发生同步改变, 研究瞬间电流是分子电子学中非常迫切的问题.

为了突出分子纳米结的物理特性, 本文不关注分子和电极的具体结构和位形特点, 应用扩展主方程方法, 通过分子纳米结的非弹性电流、光激发特性、耗散特性等研究高斯型外场对分子纳米结中瞬间电流的影响.

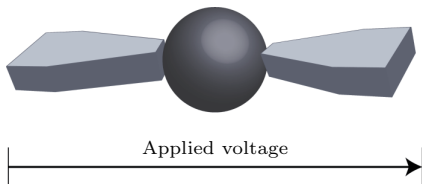


图1 分子导电纳米结示意图, 两端为金属电极, 中间为分子

Fig. 1. Scheme of the molecular conducting nano-junction. Molecule is in the center of two metal leads.

2 物理模型及相关公式

为了描述分子内振动态的非平衡态分布, 将分子态按照电子态和振动态展开, 这种表象适合于分

子与电极耦合的系统. 当有电流通过分子纳米结时, 首先需要区分分子的带电态. 用 N 表示进入中性分子内电子的数目, 相应的分子基态能表征为 E_N , 由于分子在得到电子或失去电子过程中会伴随着核的运动, 因此 E_N 可以理解为 N 带电态时其势能面的最小值, 即在分子在带电态 N 时分子平衡态的能量.

分子的带电态是否稳定取决于不同带电态间的能量差 $E_N - E_{N-1}$ 与作用电极的化学势 μ_0 之间的关系, 比如 $E_1 - E_0 < \mu_0$ 表明 $N = 1$ 单电子态稳定. 引入关系式 $\Delta E_{10} = E_1 - E_0 - \mu_0$, 若 $\Delta E_{10} > 0$ 表明中性态稳定. 同时假设 $\Delta E_{0-1} < 0$ 即中性态比单空穴态稳定. 由于光激发作用在分子的基态和激发态之间, 因此需要同时区分不同带电态下的电子态. 用 E_{Na} 表示 $N = 0, 1$ 和 $a = g, e$ 时的能量 (g 表示电子基态, e 表示电子激发态, 本文中只考虑单电子输运过程, 其他输运过程与单电子输运过程类似, 这里不考虑), 振动量子数用 μ 表示, 分子处于某个状态时的能量用 $E_{Na\mu} \equiv \hbar\varepsilon_\alpha$ 表示, α 为复合量子数. 这样在绝热近似下分子的波函数可以表示为 $\psi_\alpha = \chi_{Na\mu}\varphi_{Na}$, 其中 φ_{Na} 表示电子态, $\chi_{Na\mu}$ 表示相应的振动态. 这里假设电子的输运过程与某个简正主坐标 Q 下的振动有关, 分子的其他坐标与输运过程不直接耦合, 认为是次级坐标不出现在复合量子数 α 中, 其对电子输运的贡献主要表现在能量耗散上, 因此用分子内振动态的重新分布 (IVR) 过程来描述.

分子纳米结的哈密顿量 H 分别由分子部分 H_{mol} 、电极部分 H_{lead} 、分子与电极的耦合部分 $H_{\text{mol-lead}}$ 以及分子与外场的耦合 $H_{\text{mol-field}}(t)$ 组成:

$$H = H_{\text{mol}} + H_{\text{lead}} + H_{\text{mol-lead}} + H_{\text{mol-field}}(t), \quad (1)$$

其中分子部分的哈密顿量为

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\alpha} \hbar\varepsilon_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| + \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\beta}|,$$

其中 α 和 β 为复合量子数, 包含了三个量子态信息, 分别为电子态 $a = g, e$ 、带电态 $N = 0, 1$ 和分子振动态 ν 和 μ . 电极部分的哈密顿量写成二次量子化形式,

$$H_{\text{lead}} = \sum_{X=L,R} H_{\text{lead}}^X = \sum_{X=L,R} \sum_{k,s} \hbar\omega_{Xks} a_{Xks}^{\dagger} a_{Xks}, \quad (2)$$

这里, 左右电极分别表示为 $X = L$ 和 R , s 为电子自旋, k 为电极导带电子的波矢, $\hbar\omega_{Xks}$ 是相对应于电子态 $|ks\rangle$ 的本征能量. 电极与分子之间相互作用的哈密顿量写为

$$\begin{aligned} & H_{\text{mol-lead}} \\ &= \sum_{X=L,R} \sum_{k,s} T_X(N+1a, Nb, ks) \\ & \quad \times a_{Xks} |\varphi_{N+1a}\rangle \langle \varphi_{Nb}| \\ & + \sum_{X=L,R} \sum_{k,s} T_X(Na, N+1b, ks) \\ & \quad \times a_{Xks}^\dagger |\varphi_{Na}\rangle \langle \varphi_{N+1b}|, \end{aligned} \quad (3)$$

这个表达式中的电子湮灭和产生算符 a_{Xks} 和 a_{Xks}^\dagger 分别指左电极或右电极 $X = L, R$, 转移积分用 $T_X(N \pm 1a, Nb, k)$ 表示. 电极可以看作是宏观系统, 由巨正则统计分布决定, 具体参见文献 [26], 这里不再赘述.

偶极近似下分子与外场与分子的相互作用项为

$$H_{\text{mol-field}}(t) = - \sum_{\alpha,\beta} |\alpha\rangle \langle \beta| \mathbf{d}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (4)$$

其中 $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ 为 α 和 β 态间的分子偶极矩, $\mathbf{E}(t)$ 为外场, 具有如下形式:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{n}E(t)e^{-i\omega t} + \text{c.c.}, \quad (5)$$

$E(t)$ 为外场强度的包络线, 一般为高斯型脉冲; \mathbf{n} 为电场方向矢量, 其频率则为 ω . 高斯型脉冲的数学形式为: $E(t) = E_0 \exp[-2(t-t_p)^2/\tau_p^2]$, 其中 τ_p 为脉冲宽度, t_p 为脉冲最大值所对应的时间. 当外场频率与分子激发态能量共振时, 分子被有效地激发. 分子导电纳米结两端的电极存在偏压时, 电极的费米能级及与之耦合的中性分子态能级随之改变, 当 $|e|V/2 < \Delta E_{10}$ 时, 电子无法转移至能量较高的带电态上, 出现所谓的 Franck-Condon 阻滞, 当电压继续增加, 分子纳米结中有电流通过, 描述电荷在两个态间的传输率 K 满足以下条件:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} P_\alpha(t) \\ &= - \sum_\beta [P_\alpha(t)K_{\alpha\rightarrow\beta}(t) - P_\beta(t)K_{\beta\rightarrow\alpha}(t)], \end{aligned} \quad (6)$$

传输率 $K_{\alpha\rightarrow\beta}$ 包括由于分子和电极间的耦合、IVR、光激发和光辐射所引起的输运过程. 若电流达到稳定, 即 $\frac{\partial}{\partial t} P_\alpha(t \rightarrow \infty) = 0$, 光激发和电流都为确定值, 对于瞬间电流, 这些为时间相关量, 需要对其进行密度矩阵描述 [26].

假设单电子输运过程, 则电极到分子的电荷传输率为

$$\begin{aligned} & K_{0a\mu \rightarrow 1b\nu}^{(\text{mol-lead})} \\ &= \frac{4\pi}{\hbar^2} |\langle \chi_{0a\mu} | \chi_{1b\nu} \rangle|^2 \sum_{X=L,R} N_X(\hbar\varepsilon_{1b\nu,0a\mu}) \\ & \quad \times |U_{X,0a,1b}(\varepsilon_{1b\nu,0a\mu})|^2 f_F(\hbar\varepsilon_{1b\nu,0a\mu} - \mu_X), \end{aligned} \quad (7)$$

分子到电极的传输率为

$$\begin{aligned} & K_{1a\mu \rightarrow 0b\nu}^{(\text{mol-lead})} \\ &= \frac{4\pi}{\hbar^2} |\langle \chi_{1a\mu} | \chi_{0b\nu} \rangle|^2 \sum_{X=L,R} N_X(\hbar\varepsilon_{1a\mu,0b\nu}) \\ & \quad \times |U_{X,1a,0b}(\varepsilon_{1a\mu,0b\nu})|^2 \\ & \quad \times [1 - f_F(\hbar\varepsilon_{1b\nu,0a\mu} - \mu_X)], \end{aligned} \quad (8)$$

其中 N_X 为电极 X 上的电子态密度, U 为电极和分子的耦合强度, 这两个物理量原则上都应与两个态上的能量差 $\varepsilon_{1a\mu,0b\nu}$ 有关. 在本文的计算中将不区分分子的自旋, 因此在此表达式中乘以 2 因子.

IVR 引起的电荷转移率在单振动反应坐标下的表示式为

$$\begin{aligned} & K_{Ma\mu \rightarrow Nb\nu}^{(\text{IVR})} \\ &= \delta_{Ma,Nb} \frac{2\pi}{\hbar} \cdot J_{Ma}(\omega_{\text{vib}}) (\delta_{\nu,\mu+1}(\mu+1)n(\omega_{\text{vib}}) \\ & \quad + \delta_{\nu,\mu-1}\mu[1+n(\omega_{\text{vib}})]), \end{aligned} \quad (9)$$

其中, $n(\omega_{\text{vib}})$ 为玻色-爱因斯坦分布函数, $J_{Ma}(\omega_{\text{vib}})$ 为与次级振动坐标耦合的谱密度, 由于反映主坐标内的势能面为谐振子势, 谱密度只有在 ω_{vib} 处有相应的值.

分子的光激发和光辐射率可以表示为

$$\begin{aligned} & K_{Ma\mu \rightarrow Nb\nu}^{(\text{opt})} = \frac{2}{\hbar^2} (E_N^{(R)})^2 |\langle \chi_{Na\mu} | \chi_{Nb\nu} \rangle|^2 \\ & \quad \times \left\{ \frac{\gamma_{Na\mu,Nb\nu}}{(\omega - \varepsilon_{Na\mu,Nb\nu})^2 + \gamma_{Na\mu,Nb\nu}^2} \right. \\ & \quad \left. + (\omega \rightarrow -\omega) \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

其中 ω 为外场频率; $E_N^{(R)}$ 为 Rabi 能, 其表达式为 $E_N^{(R)} = E(t)d_{N,ab}$, 为外场包络线与分子偶极矩的乘积. 展宽系数 $\gamma_{Na\mu,Nb\nu}$ 表示在不同电子振动态间的转移, 由分子和电极间的耦合和 IVR 率共同决定.

由电极 X 到分子的电流为

$$I_X(t) = \sum_{a,b} [I_{0a \rightarrow 1b}^{(X)}(t) + I_{1b \rightarrow 0a}^{(X)}(t)]. \quad (11)$$

由于外场随时间变化, 电流随时间 t 变化, 表现瞬间特性. 其两部分电流的表达式分别为

$$I_{0a \rightarrow 1b}^{(X)}(t) = |e| \sum_{\mu\nu} P_{0a\mu}(t) K_{0a\mu \rightarrow 1b\nu}^{(\text{mol-}X)}, \quad (12)$$

$$I_{1b \rightarrow 0a}^{(X)}(t) = -|e| \sum_{\mu\nu} P_{1b\nu}(t) K_{1b\nu \rightarrow 0a\mu}^{(\text{mol-}X)}, \quad (13)$$

分别表示分子得电子和失电子的过程, 具体推导可参看文献 [25]. 需要注意的是这个电流成立的条件是外场的开关时间应该大于或可比于分子注入或流出电荷时间以及 IVR 的特征时间.

当电流达到稳定时, 有 $I_L = -I_R$, 即从左电极流向分子的电流等于分子流向右电极的电流, 在非稳定情况, 有关系式

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{\text{mol}}(t) = -[I_L(t) + I_R(t)], \quad (14)$$

即从左电极到分子的电流和从右电极到分子的电流决定分子电荷的瞬间变化, 其中分子电荷表示为

$$Q_{\text{mol}} = -|e| \sum_{a\mu} P_{1a\mu}(t),$$

是带电态上的电荷总和.

3 结果与讨论

以下的计算将不关注某个特殊分子, 而是采用分子和电极的一般参数给出通过分子纳米结中的稳定和瞬间电流. 为了突出物理性质并简化计算, 我们采用了一些近似, 如认为电极与分子直接耦合作用与其能量差无关, 用常数 \bar{U} 表示, 电极中的态密度也认为是常数 \bar{N} , 电极与分子间的电荷输运与这两个量均有关, 用组合参数

表 1 参数列表 (具体说明见正文)

Table 1. List of parameters (explanation present in the text).

参数	数值
$\Delta E_{10}/\text{eV}$	0.5
$\hbar\varepsilon_{0e0,0g0} = \hbar\varepsilon_{1e0,1g0}/\text{eV}$	2
$\hbar\Gamma/\text{meV}$	10.0
$\hbar\omega_{\text{vib}}/\text{meV}$	62.5
Q_{0g}	0
Q_{0e}	4
Q_{1g}	6
Q_{1e}	2
$k_B T_{\text{el}} = k_B T_{\text{mol}}/\text{meV}$	1.0
J/meV	0, 0.1, \dots , 1.0
V_{appl}/V	0, 0.1, \dots , 2.0

$$\hbar\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{N} |\bar{U}|^2 \quad (15)$$

表示分子与电极的耦合强度. 分子与电极的耦合对分子电流有较强的影响, 在本文中, 为了强调非弹性电流效应和瞬间电流效应, 设分子与电极间有弱耦合, 并设隧穿现象在本文设定的弱耦合条件下不可能发生 [29]. 当分子纳米结的两端加上电压 V 时, 两端的电极化学势发生变化分别为

$$\mu_L = \mu_0 + \frac{1}{2}|e|V; \quad \mu_R = \mu_0 - \frac{1}{2}|e|V.$$

3.1 分子纳米结的非弹性电流

首先考虑稳定电流, 即在方程 (15) 中令 $\frac{\partial}{\partial t} Q_{\text{mol}}(t) = 0$ 得到的电流. 由图 2 可以看到: 在没有外场激发的条件下, 当外加电压小于 1 V 时, 分子纳米结中没有电流, 出现所谓的 Frank-Condon 阻滞现象; 当电压继续升高, 电流出现台阶式增加, 虽然台阶高低不同, 台阶宽度相等为 0.125 V, 满足关系式 $\hbar\omega_{\text{vib}} = 0.5|e|V$, 说明电压每增加 $2\hbar\omega_{\text{vib}}/|e|V$, 电子输运在分子内的主要传输增加一个振动量子通道, 电流相应增加; 当分子受到光激发后, 与电极耦合的分子被激发至其激发态, 电子获得足够的能量, 克服中性分子态和带电分子态间的势垒, 分子纳米结两端有电压时即有电流通过, 随着电压增加, 电流呈现台阶式增加. 值得注意的是, 在电压较低时有光激发作用下分子纳米结的电流比没有光激发作用下的电流差别较大, 当电压接近 2 V, 两个电流趋于相等, 光激发对电流增加的贡献不再明显. 当电子传输至分子时, 将在其振动能级上振荡并伴随着弛豫过程, 这里称之为 IVR 效应, 用物理量 J 表示 IVR 过程的强弱. 图 2 同时给出了 $J = 1$ meV 时有光激发和没有光激发条件下的 I - V 特性曲线. 考虑了 IVR 效应, 电子由初始的振动能级弛豫至低振动能级, 电荷转移通道相应减少, 因此相较于没有 IVR 效应的情况, 电流在相同的电压下较小. 在同时考虑光激发和 IVR 效应时, 在 Frank-Condon 阻滞区域内有小电流通过, 但 Frank-Condon 阻滞区域内随着电压的升高电流没有明显的台阶式增加, 在 Frank-Condon 阻滞区域外其电流比没有加外场情况下略有升高, 说明相对于这个外场强度下 $J = 1$ meV 所对应的 IVR 效应较强, 电荷主要占据在低振动能级上.

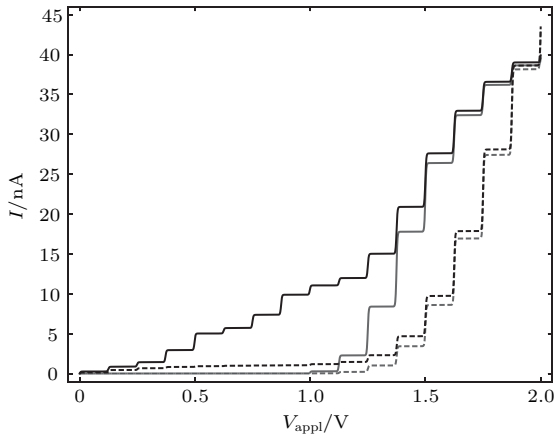


图2 不同IVR效应下分子纳米结的 I - V 特性曲线 黑线为光激发作用下的 I - V 特性曲线, 灰线为没有光激发作用下的 I - V 特性曲线(实线, $J = 0$; 虚线, $J = 1.0$ meV)
Fig. 2. The I - V characteristic curve of molecular nano-junction for IVR effects. Black lines is the photo-induced I - V characteristic curves, gray lines is the I - V curves without photoexcitation (solid lines, $J = 0$; dashed lines, $J = 1.0$ meV).

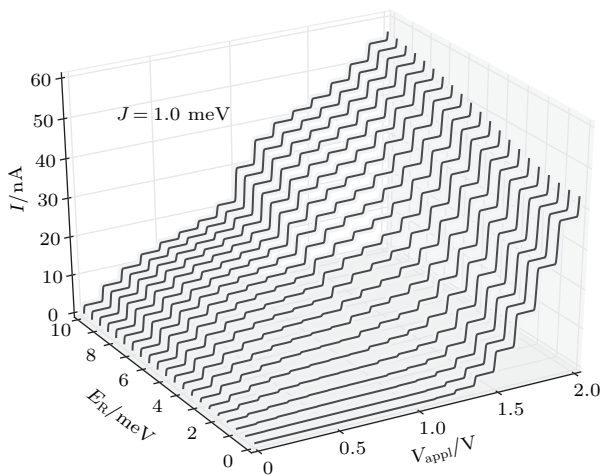


图3 Rabi能为0—10 meV的条件下, IVR效应参数 $J = 1.0$ meV时, 分子纳米结的 I - V 特性曲线
Fig. 3. The I - V characteristic curves of molecular nano-junction for different Rabi energies and with IVR parameter of $J = 1.0$ meV.

为了阐明外场和IVR对分子纳米结 I - V 特性曲线的共同影响, 图3给出了 $E_R = 0$ — 10 meV, $J = 1$ meV条件下的 I - V 特性曲线. 从图中可以看到, 在弱电场激发下 ($E_R \leq 3$ meV), Frank-Condon阻滞区域内的电流受到IVR效应的影响明显, 仅有小电流通过, 随着外加电场的升高, 台阶式电流出现, 说明在较强的外场作用下, IVR效应相对不明显, 电压升高使得高能级振动态依次参与电荷转移过程.

3.2 Gauss型外场激发作用下的瞬间电流

前面研究外场对分子纳米结中 I - V 特性的影响时假设分子纳米结在所加的外场范围内持续受到外场的激发, 实际上外场经常以脉冲形式作用在分子纳米结中, 在脉冲作用后分子纳米结中的电流会经历一定的响应时间才能达到稳定, 在此期间左电极到分子的电流不等于分子到右电极的电流, 我们称之为瞬间电流. 下面采用高斯型激光脉冲波形, 研究不同脉冲宽度 τ_s 下的瞬间电流. 为了突出不同偏压对分子纳米结瞬间响应特性的影响, 定义电流增益函数:

$$I_{\text{inc}}(V, t) = I(V, t) - I(V, t \rightarrow \infty). \quad (16)$$

图4给出了不同偏压下在脉冲宽度为ps量级的高斯型外场作用下左电极到分子的瞬间电流

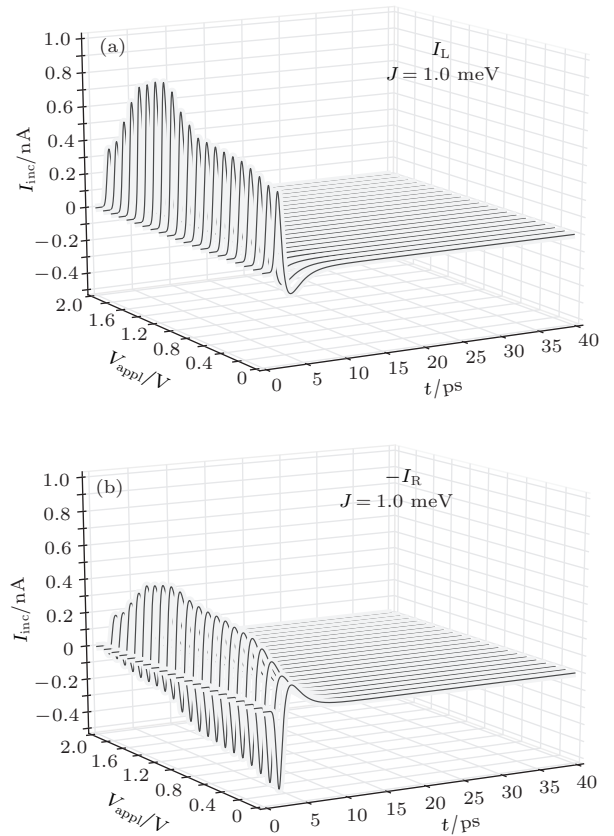


图4 高斯型外场作用下, 在偏压范围为0—2.0 V内, 分子纳米结的瞬间特性曲线 (a) 左电极到分子的瞬间电流; (b) 分子到右电极的瞬间电流

Fig. 4. Applied a Gaussian external field and the bias voltage between 0—2 V, the transient I - V characteristic curves are demonstrated: (a) The transient current from left lead to molecule; (b) the transient current from the right lead to molecule.

(图 4(a)) 和分子到右电极的瞬间电流(图 4(b)). 比较图 4(a) 和图 4(b) 可以发现, 随着脉冲加入到 10 ps 时间范围内电流出现瞬间行为, 左电极到分子的电流呈现脉冲型增加-减少-平稳的过程, 分子到右电极的电流与之相反出现减小-增加-平稳的过程. 在相同的脉冲作用不同偏压下的瞬间电流并不完全相同, 在电压较高时瞬间行为趋于平缓, 但瞬间行为持续的时间大致相同.

图 5 给出了脉冲宽度为 0.1—10.0 ps 的高斯型外场的左电极到分子的电流和分子到右电极的电流图. 当脉冲宽度较小时, 瞬间电流行为不明显, 脉冲宽度在 1 ps 附近时, 由图 5(b) 可以看到, 右电极向分子的逆向电流很显著, 说明在这个脉冲宽度下分子内的电子弛豫时间较长, 左电极传输至分子的电子在分子内弛豫较长时间后才转移至右电极. 随着脉冲宽度的增加, 虽然电流增益函数也呈高斯

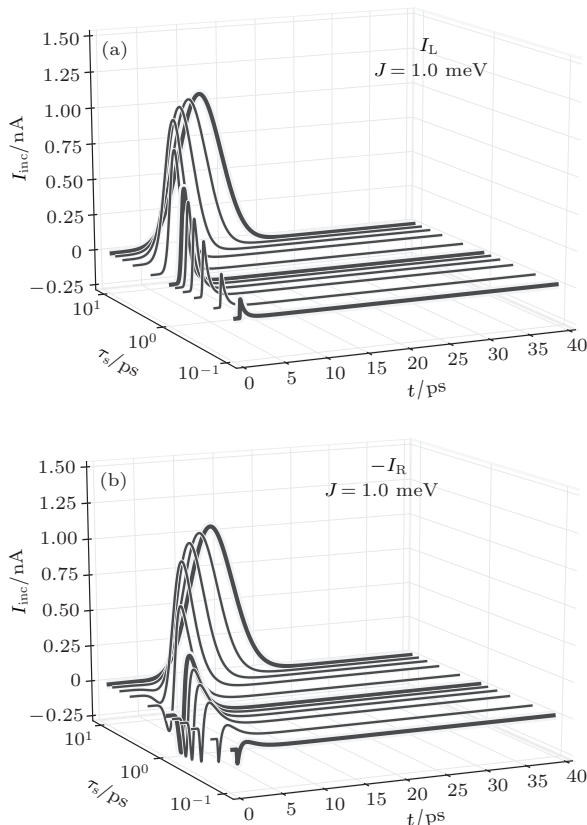


图 5 在偏压为 1 V 的环境下, 考虑 IVR 效应: $J = 1.0$ meV 时, 高斯型外场脉冲宽度 τ_s 的变化对分子纳米结瞬间响应特性的影响, τ_s 从前至后分别为 0.1(粗), 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0(粗), 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 ps(粗)

Fig. 5. With the applied bias voltage of 1 V and $J = 1$ meV, the transient currents are plotted for various pulse widths τ_s of the Gaussian external field. From the front to back, τ_s are 0.1 (bold), 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 (bold), 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 (bold) respectively.

型分布, I_L 与 $-I_R$ 几乎同步, 说明脉冲时间长, 电子在被激发的同时完成了在分子中的弛豫过程, 两个过程同时进行, 因此瞬间电流行为也不明显.

4 结 论

针对在光激发作用下由电极-分子-电极组成的分子纳米结系统, 考虑影响电荷运输的几个因素: 分子与电极间的耦合、光激发作用、分子内振动态的重新分布等因素对电荷运输过程的影响, 分析了在两个电极间加不同偏压下的稳定电流以及不同脉冲宽度的高斯型脉冲下的瞬间电流行为. 分子纳米结中的稳定电流随电压升高呈台阶式增加, 呈现非弹性特点, 在光激发作用下可以有效地消除 Frank-Condon 阻滞. 在给定的高斯型脉冲作用下, 虽然在不同偏压下瞬间电流的电流增益不同, 但瞬间行为的持续时间大致相同. 脉冲宽度对瞬间电流的增益也有较大影响, 在脉冲宽度 1 ps 附近, 分子内电子的弛豫时间较长, 左电极电流和右电极电流出现不同步现象, 在长脉冲电场激发下, 电子在被激发过程中同时完成了弛豫过程, 瞬间行为不明显.

参考文献

- [1] Gupta C, Shannon M A, Kenis P J A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4687
- [2] Gupta C, Shannon M A, Kenis P J A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9375
- [3] van der Molen S J, Liao J, Kudernac T, Agustsson J S, Bernard L, Calame M, van Wees B J, Feringa B L, Schoonenberger C 2009 *Nano Lett.* **9** 76
- [4] Long M, Chen K Q, Wang L, Qing W, Zou B S, Shuai Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 215
- [5] Fan Z, Chen K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [6] Fan Z Q, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Chen K Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 013113
- [7] Zeng J, Chen K Q 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 033104
- [8] Yaswant V, Kumar A, Sambandan 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 024101
- [9] Fan Z Q, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Yang C H, Sun L, Zhu H L 2016 *Carbon* **98** 179
- [10] Zeng J, Xie F, Chen K Q 2016 *Carbon* **98** 607
- [11] Ying H, Zhou W X, Chen K Q, Zhou G 2014 *Comp. Mater. Sci.* **82** 33
- [12] Mii T, Tikhodeev S G, Ueba H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205406
- [13] Galperin M, Nitzan A, Ratner M A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045314
- [14] Harbola U, Esposito M, Mukamel S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 4070

- [15] May V, Kühn O I V 2006 *Chem. Phys. Lett.* **420** 192
- [16] Joachim C, Ratner M A 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 8801
- [17] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 206102
- [18] Liu S, Nurbawono A, Zhang C 2015 *Sci. Rep.* **5** 15386
- [19] Kaun C C, Seideman T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 226801
- [20] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4884 (in Chinese) [夏蔡娟, 房常峰, 胡贵超, 李冬梅, 刘德胜, 解士杰 2007 物理学报 **56** 4884]
- [21] Derosa P A, Seminario J M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 471
- [22] Emberly E G, Kirczenow G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 188301
- [23] Zhang C, Du M H, Cheng H P, Zhang X G, Roitberg A E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 158301
- [24] Pati R, Karna S P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155419
- [25] May V, Kuehn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115440
- [26] May V, Kuehn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115439
- [27] Wang L X, May V 2011 *Chem. Chem. Phys.* **13** 8755
- [28] Dulic D, van der Molen S J, Kudernac T, Jonkman H T, de Jong J J D, Bowden T N, van Esch J, Feringa B L, van Wees B J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 207402
- [29] Galperin M, Nitzan A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 206802
- [30] Flaxer E, Sneh O, Cheshnovsky O 1993 *Science* **262** 2012
- [31] Berndt R, Gaisch R, Gimzewski J K, Reihl B, Schlittler R R 1993 *Science* **262** 1425
- [32] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2003 *Science* **299** 542

Effect of external field on the I - V characteristics through the molecular nano-junction*

Niu Lu Wang Lu-Xia[†]

(School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 12 July 2017; revised manuscript received 20 October 2017)

Abstract

As a basic functional unit of molecular electronics, the structure of single molecule sandwiched between nano-electrodes has attracted a lot of interest in molecular science, in particular, its current-voltage (I - V) characteristic induced by an external field. Aiming at the molecular nano-junction which is composed of lead/molecule/lead, we use the method of extended master equation to compute the steady and transient current in the molecular nano-junction under the action of an externally applied electric field. The current can be adjusted by the external field, the relaxation in the molecule, the intra-molecular vibrational energy redistribution, etc. Owing to the strong electronic-vibrational coupling, the I - V curve has an inelastic characteristic in the molecular nano-junction and the stable current increases stepwise with the applied bias voltage increasing. The Franck-Condon blockage can be effectively removed by the external field. The molecular nano-junction being excited by different-width Gaussian pulses, the currents in the molecular nano-junction take different times to reach their steady state. The pulse width has a strong effect on the transient current enhancement. The transient current appears obviously for the 1 ps width pulse excitation. In this case the molecule is at a non-equilibrium state and the currents at both ends of the molecule are different. With the pulse width and the applied voltage increasing, the current through the molecular nano-junction tends to be balanced.

Keywords: molecular nano-junction, transient current, ultrafast laser pulse, inelastic current

PACS: 73.63.-b, 63.20.kd, 78.20.Jq

DOI: 10.7498/aps.67.20171604

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774026).

† Corresponding author. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn