

# 单分子器件与电极间耦合界面对电子传输的影响<sup>\*</sup>

王利光<sup>1)†</sup> 陈 蕾<sup>1)</sup> 郁鼎文<sup>2)</sup> 李 勇<sup>2)</sup> Terence K S W<sup>3)</sup>

1) 江南大学理学院, 无锡 214122)

2) 清华大学摩擦学国家重点实验室微纳制造分室, 北京 100084)

3) 新加坡南洋理工大学电气与电子工程学院, 新加坡 639798)

(2005 年 10 月 26 日收到; 2007 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用自洽 tight-binding 理论, 对由 phenalenyl 分子构成的全对称三电极纳米单分子器件的电子传导特性进行了理论研究. 通过改变电极与分子界面上的耦合, 得出了分子与原子线电极间耦合强度变化对电子传输的影响. 结果显示电子通过 phenalenyl 分子器件的概率随着分子与电极的耦合强度变弱而减小. 当耦合强度变大时, 不仅电子通过 phenalenyl 分子器件的概率变大, 而且在较宽的能带内电子都可以通过 phenalenyl 分子. 所得结果还揭示出在特定的能区, 对称三电极 phenalenyl 分子可以构成一个无源正负能量开关器件的新特性.

关键词: 分子器件, 耦合界面, 电子传输

PACC: 6146, 7340, 5150, 0560

## 1. 引 言

纳米分子器件的发展速度超出了人们的预想, 正如 Mathur 所指出, 在不远的将来, 纳米电子器件将会跨越硅器件之路, 成为下一代微电子技术的主体<sup>[1]</sup>. 纳米分子器件的发展对物理学、电子学、化学和材料科学等领域正在产生着广泛的影响, 引起了多学科的科学工作者的广泛注意和研究兴趣. 近年来, 在分子器件的理论探索、实验研究和制作技术等方面, 都取得了令人瞩目的进展. 例如, 分子线<sup>[2-4]</sup>、分子存储器<sup>[5]</sup>、单分子器件<sup>[6]</sup>、分子二极管<sup>[7]</sup>、分子三极管<sup>[8]</sup>、分子逻辑门电路<sup>[9]</sup>、多端分子桥<sup>[10-12]</sup>、分子线开关<sup>[13]</sup>、分子光开关<sup>[14]</sup>、分子器件的电特性<sup>[15-18]</sup>、分子器件的磁特性<sup>[19]</sup>、原子开关<sup>[20]</sup>、分子器件有序生成技术<sup>[21, 22]</sup>等方面的研究都取得了突破性的结果. 然而, 这些研究工作都是针对器件的分子本体结构及其特性的. 在实际的纳米电子线路中, 分子器件与引线电极的连接, 各类分子器件之间的连接都将直接地影响着分子器件的性能, 甚至可能完全改变分子器件的工作状态. 另外,

由单分子或分子团簇形成器件的连接及耦合所产生的库仑阻塞、能级量子化和量子相干性都会表现得十分明显. 因此, 在注意到分子器件的纳米尺度效应的情况下, 探索分子器件连接方式及耦合界面对电子传导量子过程的影响是十分重要的, 而这一研究也是设计制作和实际应用纳米分子器件的理论基础.

本研究选择了 phenalenyl 分子为模型, 选择了该分子中对称的三个碳原子与外部电极耦合形成了一个三端分子器件. 利用自洽 tight-binding 理论方法<sup>[23, 24]</sup>研究了耦合界面上跳跃积分对电子通过分子器件的影响. 其目的是探索分子器件本体与电极间的耦合对电子传输过程和特性的影响, 揭示耦合强度与 phenalenyl 分子中电子传导特性之间的关系.

## 2. 模 型

由于 phenalenyl 分子有着独特的构型和  $\pi$  分子轨道, 对称的  $D_{3h}$  点群表征和良好的电子传导性能, 人们不仅研究它的自组装生成单分子器件<sup>[25]</sup>, 而且它的一些电磁特性也被揭示出来<sup>[26]</sup>. 本工作中使用

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(973 计划)项目(批准号: 2006CB716204), 教育部国际合作研究项目(批准号: 20060360563)和江苏省先进光电材料重点实验室研究项目(批准号: BM2003202)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: liguangwang586@msn.com

的三电极 phenalenyl 分子器件模型如图 1 所示,它由 3 个平面苯环并接,共有 13 个碳原子构成.其中有 6 个双键和 9 个单键,键长均为 0.14 nm. 电极 1、2 和 3 均由原子排列的链构成. 考虑到 phenalenyl 分子的尺寸(宽约为 0.4 nm,高约为 0.49 nm),参照苯分子中碳氢键的长度,取原子链电极的长度均为 0.20 nm. 设电极内原子间是理想耦合状态,即电子在原子线电极上的传导都是弹道输运过程. phenalenyl 分子中的每个碳原子都有 4 个价电子,分别处于 2S 和 2P 轨道. 其中 3 个是  $\sigma$  状态,只有 1 个是  $\pi$  状态. 而碳原子导电时起主要作用的正是活跃的  $\pi$  原子轨道<sup>[27]</sup>. 这样,在研究 phenalenyl 分子器件的电子传导过程中,只需要考虑 13 个  $\pi$  轨道电子. 另外,在苯环中,每个碳原子的 HOMO( highest occupied molecular orbital)与 LUMO( lowest unoccupied molecular orbital)之间的能级差较小<sup>[27]</sup>,这一特性也有利于电子的传输. 因此,相对于耦合界面,phenalenyl 分子内部的碳原子态对电子运输的影响是较小的.

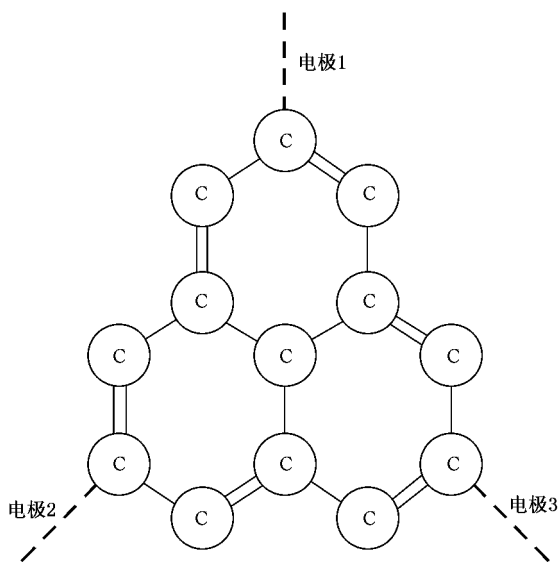


图 1 三电极 phenalenyl 分子器件模型

在三电极 phenalenyl 分子器件模型中,根据电子传导路径,其物理过程可以被分成 7 个部分. 它们分别是输入电极,该电极与分子本体的耦合界面, phenalenyl 分子,分子本体与二个输出电极的耦合界面,最后经原子线电极输出. 这样,入射电子在系统中的传输过程本质上可以分解为电子在三条原子线电极和 phenalenyl 分子中的透射及在三个耦合界面上的散射. 由于纳米尺度的量子效应,三电极

phenalenyl 分子器件耦合界面对电子传输过程影响的准确物理描述应该是通过求解系统的量子波动方程来实现.

### 3. 计算方法

根据 Landauer-Büttiker 的理论<sup>[28-29]</sup>,分子器件中电子传导的过程满足系统的薛定格方程

$$H_C \Psi_a(\mathbf{r}) = E_a \Psi_a(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中,  $H_C$  和  $\Psi_a(\mathbf{r})$  分别是系统的哈密顿算子和波函数. 哈密顿算子中的势函数在设定初始值之后,利用自恰方法计算求出. 利用 Fisher-Lee 关系式<sup>[30]</sup>,电子在对称三电极 phenalenyl 分子器件中的透射率  $T_{SD}(E)$  可以表示为

$$T_{SD}(E) = \text{Tr}[\Gamma_S G^R \Gamma_D G^A], \quad (2)$$

其中,  $\Gamma_S$  和  $\Gamma_D$  分别表示输入和输出电极与 phenalenyl 分子之间的耦合,  $G^{R(A)}$  是从输入点到输出点的延迟(R)或超前(A)Green 函数,它们的具体形式分别是

$$\Gamma_p(E) = i[\Sigma_p^R - \Sigma_p^A] \quad (3)$$

$$G^{R(A)} = \frac{1}{E - H_C - \Sigma_1^{R(A)} - \Sigma_2^{R(A)} - \dots - \Sigma_n^{R(A)}}, \quad (4)$$

其中,  $\Sigma_p^{R(A)}$  ( $p = 1, 2, \dots, n$ ) 表示电子传输过程中来自相互作用势的延迟(R)自能和超前(A)自能,其形式是

$$\Sigma_p^{R(A)}(E) = t_p^2 g_p^{R(A)}(E), \quad (5)$$

(5) 式中,  $t_p$  表示 phenalenyl 分子与电极间的跳跃积分,其单位是 eV.  $g_p^{R(A)}$  表示第  $p$  条原子线电极的延迟和超前 Green 函数,其具体形式是

$$g_p^{R(A)}(E) = \frac{E \pm i\sqrt{4T_p^2 - E^2}}{2T_p^2}, \quad (6)$$

其中的  $T_p$  是相邻原子轨道之间的跳跃积分,其单位是 eV. 这样,我们得出了三电极 phenalenyl 分子器件电子传输过程的量子力学方程式.

### 4. 计算与结果

利用上面得出的理论模型,我们完成了图 1 所示的三电极 phenalenyl 分子器件中电极与分子间耦合界面对电子透射影响的理论研究. 在计算过程中,根据 phenalenyl 分子器件的结构特征,考虑到电子在分子中传输的物理实际,设定了以下的条件:

1) 根据 tight-binding 理论对系统本征值的要求, 设分子和原子线电极中所有原子的能量是定态的. 2) 设分子内的每个键上及原子线电极内部均为普通耦合, 即电子在这些区域的输运没有非弹性过程. 3) 由于主要研究分子与电极间耦合界面对电子传输的影响, 为了使问题简化, 忽略了电极中原子轨道的耦合略弱于分子内原子间耦合的情况, 而这并不影响对耦合界面的研究. 在这样的前提下, 分子内相邻  $\pi$  原子轨道之间和原子线电极中的跳跃积分都用  $T$  来表示. 由于跳跃积分与传导电子的动能相关, 考虑到电子的平均自由程和分子键的长度, 我们在计算中取  $T = 1.12$ . 4) 考虑到 phenalenyl 分子与原子线

之间耦合界面的结构特征和连接方式直接影响着电子透射的物理过程, 将界面耦合的变化分为 4 种状态来考虑 (a)  $t_1 = t_2 = t_3 = 0.6T$  (b)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 0.6T, t_3 = 0.8T$  (c)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 0.8T, t_3 = 1.0T$ ; (d)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 1.2T, t_3 = 1.4T$ , 其中的  $t_1, t_2, t_3$  分别表示电极 1, 2 和 3 与分子间的耦合.

在分子与电极的耦合区域, 利用量子干涉边界条件<sup>[31]</sup>, 对应输入和输出端点, 在入射能量  $E = \pm 2.0$  (eV) 的区域, 得出了电子通过三电极 phenalenyl 分子的传输谱, 全部结果如图 2(a)(b), (c) 和 (d) 所示.

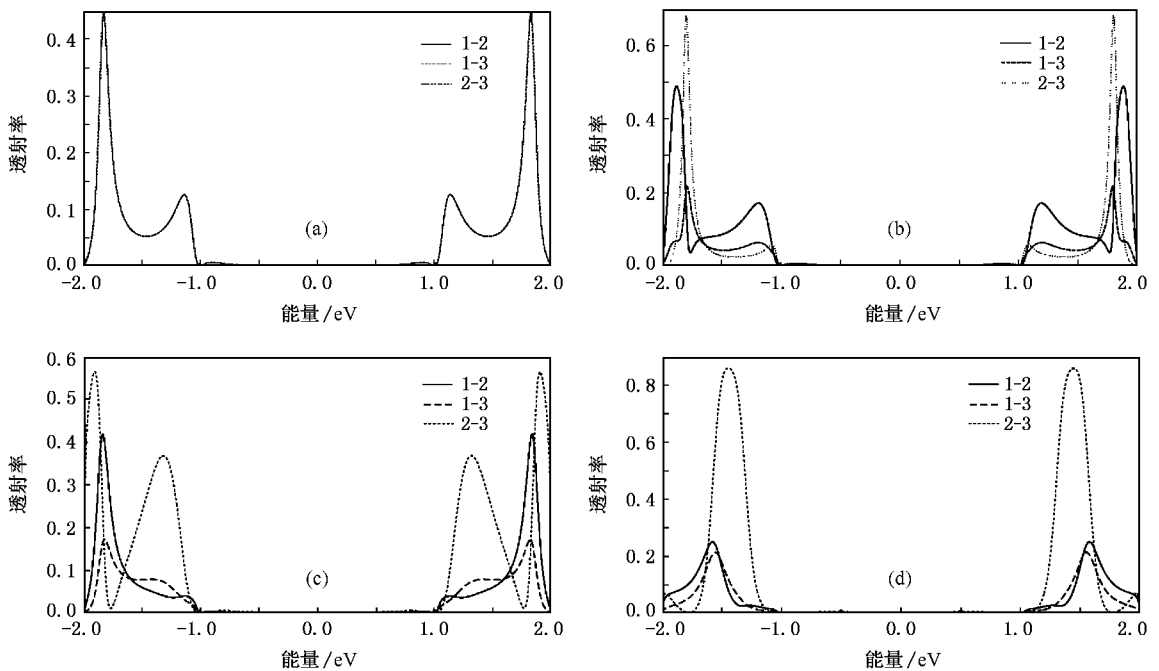


图 2 三电极 Phenalenyl 分子器件与电极耦合界面相关的电子传输谱 (a)  $t_1 = t_2 = t_3 = 0.6T$  (b)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 0.6T, t_3 = 0.8T$ ; (c)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 0.8T, t_3 = 1.0T$  (d)  $t_1 = 0.4T, t_2 = 1.2T, t_3 = 1.4T$

结果显示, 对称三电极 phenalenyl 分子器件在  $E = \pm 1.0$  (eV) 的能区是近乎完全截止的, 而只是在  $E = -1.0$  到  $-2.0$ ,  $E = +1.0$  到  $+2.0$  的区域电子才可以通过. 很显然, 这一特性可以被用来构成随能量变化而呈现开关状态的无源三端单分子器件. 图 2(a) 的结果说明, 当三个电极与 phenalenyl 分子之间的耦合相等时, 三条电子传导谱线完全重合, 这意味着电子流均匀地分配到三个电极上. 这一结果不仅符合物理实际, 而且可以在实际的纳米电子线路中构成一个三端电子流均衡分配器. 图 2(b) 的结果说明, 界面耦合的变化强烈地影响着电子通过 phenalenyl 分子的概率. 耦合较强的电极有较大的

电子流输出, 而耦合弱的电极有较小的电子流输出. 图 2(c) 的结果说明, 在保持输入端耦合不变的条件下, 不同程度地加大电极 2 和 3 的耦合强度, 不仅电子流变大, 而且对应电子流流出的能区也随之变宽. 图 2(d) 的结果说明, 当电极 3 与分子的耦合较多超过跳跃积分时, 跳跃积分的作用已经变得不明显, 使得界面的量子化效应变小, 电子流几乎都从这一点流出. 而电极 2 的耦合还接近跳跃积分, 其量子化效应影响着电子输运, 导致该点上的电子流与电极 3 上的电子流有较大不同. 同时还导致电子传输谱变得比较平滑. 与前面的结果相比较, 可以看出当一个电极耦合较强的时候, 通过该电极的电子传输

谱的峰值变得比较宽. 另外, 如我们的研究结果所指出, 传输谱的峰值还与分子的本征态紧密相关<sup>[10]</sup>. 在  $E = +1.2$  到  $E = +1.7$  的能区内, 分子器件的传导性较好, 其电子的透射率接近 0.87, 这是实际纳米电路中需要的比较理想的连接耦合方式.

从所得结果可以看出, 对于由 phenalenyl 构成的单分子器件, 在电极完全对称连接时, 三个耦合点上的碳原子的分子轨道是对称的. 在耦合系数相同的情况下, 原子轨道的对称性没有被破坏, 此时碳原子与电极间的相互作用相同, 从而出现了三电极的电子传输完全一致的, 如图 2(a) 所示的结果. 而当耦合强度  $t_1$  保持不变,  $t_2$  和  $t_3$  发生变化时, 耦合点上原子轨道的相互作用必然发生变化, 这将使态局域密度(LDOS)随之变化, 从而影响着入射电子的传导, 导致量子传输特性随之发生变化, 这一变化已经显示在图 2(b)(c)和(d)中. 研究结果还显示, phenalenyl 分子与电极的耦合强度越小, 电子通过 phenalenyl 分子的概率就越小. 在研究中, 我们曾设定  $t_1 = t_2 = t_3 = 0.01$ , 在这种情况下, 电子几乎完全不能通过 phenalenyl. 随着耦合强度的变大, 不仅电子透射过 phenalenyl 分子的概率变大, 而且电子在较宽的能量区域内都可以通过 phenalenyl 分子. 显然, 这不仅对 phenalenyl 分子, 对其他分子也具有普适的意义. 从研究结果还可以看出,  $E = \pm 1.0$  的能带内是电子透射的截止区, 形成截止区的原因一是在此区域不存在 phenalenyl 分子的本征能级, 二是入射电子能量绝对值较低, 导致电子无法透射过分子. 当电子的能量增加, 达到 phenalenyl 分子的本征态能级而形成共振时才会出现电子透射的峰值, 而峰值的幅度和宽度则是由耦合强度决定的.

从研究结果中我们还发现, 虽然都是由 3 个苯

环构成, 但并三苯环的电子输运特性<sup>[32]</sup>与 phenalenyl 分子的完全不同. 首先是本征能级的不同. 另外, 虽然都有 4 个共用碳原子, 但由于 phenalenyl 具有中心对称点, 且该点的分子轨道的幅值小于周围各原子点, 甚至为零<sup>[33]</sup>, 加之  $D_{3h}$  点群的对称多于带状分子, 这样不仅产生了导通能区对称, 并且截止能区变的较宽, 大约 2.0 eV, 这是很独特的电子输运特征.

## 5. 结 论

在这一研究中, 我们利用 phenalenyl 分子, 设计了全对称三电极单分子器件模型, 利用 tight-binding 方法研究了电极与分子耦合变化对电子传输的影响, 得出了在不同耦合状态下的电子传输谱. 基于量子理论的研究结果显示, phenalenyl 分子器件的电子输运特征完全不同于一般的电子器件. 它的电子输运呈非线性状态, 类似于半导体材料. 利用其特性, 可以构造出一个很好的对应于正负能区无源开关器件.

在纳米分子电子器件的探索研究中, phenalenyl 是很重要的分子之一. 由于它可以自组装生成, 且生成过程可以控制, 制作成本较低, 具有较好的电特性. 它不仅可以用来制作单分子器件, 还是构成碳纳米管和富勒稀分子族的基本单元, 是纳米材料中较有代表性的分子, 因此, 本文的研究结果对碳纳米电子材料的研究开发有一定的借鉴意义. 而其耦合界面对电子输运影响问题的研究不仅可以揭示出 phenalenyl 单分子器件的电子输运特征, 而且具有某些普适性, 可以为分子器件的实际连接及纳米电子线路的设计和制作提供理论基础和技术支持.

- [1] Mathur N 2002 *Nature* **419** 573
- [2] Kong J, Franklin N, Zhou C, Peng S, Cho J J, Dai H 2000 *Science* **287** 622
- [3] Smit R H M, Noat Y, Untiedt C, Lang N D, van Hemert M C, van Ruitenbeek 2002 *Nature* **419** 906
- [4] Evers F, Weigend F, Kontopp M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235411
- [5] Aviram A 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 5687
- [6] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [7] Cui Y, Lieber C M 2001 *Science* **291** 851
- [8] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C 1998 *Nature* **393** 49
- [9] Bachtold A, Hadley P 2001 *Science* **294** 1317
- [10] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2004 *Jap. J. of Appl. Phys.* **43** 2779
- [11] Wang L G, Li Y, Yu D W, Wang J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 233 (in Chinese) [王利光、李勇、郁鼎文、王军 2005 物理学报 **54** 233]
- [12] Wang L G, Li Y, Yu D W 2005 *Chin. Phys. Lett.* **14** 1011
- [13] Pati R, Kama S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 15419
- [14] Yasutomi S, Morita T, Imanishi Y A 2004 *Science* **304** 1944
- [15] Bumm L A, Arnold J J, Dunbar T D 1996 *Science* **271** 1705

- [ 16 ] Reed M A , Zhou C , Muller C J , Burgin T P , Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [ 17 ] Samanta M P , Tian W , Datta S , Henderson J I , Kubiak C P 1996 *Phys. Rev. B* **53** R7626
- [ 18 ] Evers F , Weigend F , Koentopp M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235411
- [ 19 ] Strunk H 2004 *Science* **306** 63
- [ 20 ] Kerabe K , Hadeagawa T , Nakayamat 2005 *Nature* **433** 47
- [ 21 ] Dou R F , Jia J F , Xu M J , Pan M H , He K , Zhang L J , Xue Q K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 871 ( in Chinese ) [ 窦瑞芬、贾金锋、徐茂杰、潘明虎、何珂、张丽娟、薛其坤 2004 物理学报 **53** 871 ]
- [ 22 ] Wang Y L , Shi D X , Ji W , Du S X , Guo H M , Liu H W , Gao H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 877 ( in Chinese ) [ 王业亮、时东霞、季威、杜世萱、郭海明、刘虹雯、高鸿钧 2004 物理学报 **53** 877 ]
- [ 23 ] Elstner M , Porezag D , Jungnickel G , Elsner J , Haugk M , Elstner M , Frauenheim Th , Suhai S , Seifert G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7260
- [ 24 ] Datta S 1999 *Electronic Transport in Mesoscopic System* ( Cambridge University Press ) p141-145
- [ 25 ] Zhang S , Lan J , Khan I , Rubin Y 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 5786
- [ 26 ] Chi X , Itkis M E , Reed R W , Oakley R T , Cordes A W , Haddon R C 2002 *J. Phys. Chem.* **B106** 8278
- [ 27 ] Kato R 2001 *Electronic transport in molecules* ( Tokyo Iwanami ) p4—13 加藤礼三 2001 分子の国の伝道電子 ( 東京 : 岩波書店 ) 4—13 )
- [ 28 ] Landauer R 1981 *Phys. Lett.* **85** A 91
- [ 29 ] Buttiker M , Landauer R , Imry Y , Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [ 30 ] Fisher D S , Lee P A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 6851
- [ 31 ] Mujica V , Kemp M , Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6856
- [ 32 ] Wang L G , Yu D W , Li Y , Terence K S W 2006 *J of Synthetic Crystals* **35** 998 ( in Chinese ) [ 王利光、郁鼎文、李勇、Terence K S W 2006 人工晶体学报 **35** 998 ]
- [ 33 ] Tagami K , Wang L G , Tsukada M 2004 *Nano Lett.* **4** 209

## Dependence of electronic-transport sensitivity on the coupling between single molecule and atomic-chain electrode<sup>\*</sup>

Wang Li-Guang<sup>1)</sup> Chen Lei<sup>1)</sup> Yu Ding-Wen<sup>2)</sup> Li Yong<sup>2)</sup> Terence K S W<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> School of Science , Southern Yangtze University , Wuxi 214122 , China )

<sup>2)</sup> Division of Micro/Nano Manufacturing , State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

<sup>3)</sup> School of Electrical and Electronic Engineering , Nanyang Technological University , 639798 , Singapore )

( Received 26 October 2005 ; revised manuscript received 22 March 2007 )

### Abstract

The electronic transport sensitivity depending on the coupling interface between a phenalenyl molecule and atomic chain lead in three-electrode single-molecular device is theoretically modeled and studied using self-consistent tight-binding method. Electronic transmission probabilities are obtained by changing the hopping integral on the interface. The result shows that the electron transmission probability lowers as the coupling strength becomes weak. Not only the transmission probability shows high peaks , but also the transmission energy bands become wider as the coupling strength increases. A novel property of the symmetrical three-electrode phenalenyl molecule device acting as a good plus-minus energy switch without source is discovered.

**Keywords** : molecular device , coupling interface , electron transmission

**PACC** : 6146 , 7340 , 5150 , 0560

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB716204 ) , by the International Corporation Project from the Education Department of China ( 20060360563 ) and the Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials of Jiangsu Province ( BM2003202 ) .