

单酞菁分子开关电子输运性质的理论研究

蒋宁, 孙少瑞, 夏定国

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要 利用密度泛函理论和非平衡态格林函数方法研究了由单酞菁分子和金属电极所构成的“金属-分子-金属”结的电子输运性质. 结果表明酞菁分子中央空腔中两个质子的位置极大地影响了该异质结的电导: 偏压 (V_b) 在 1.8 ~ 2.8 V 范围内时, 两个质子位置的连线与电极的伸展方向处于平行状态所通过的电流远远大于垂直状态通过的电流. 基于这个特性, 该“金属-分子-金属”结在未来有可能用作纳米逻辑电路的开关, 或高密度的非挥发性存储器的基本单元.

关键词 酞菁; 电子输运; 分子开关

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)S0-0037-05

随着微电子工业的发展, 电路的集成度越来越高. 对下一代纳米尺度上的电子器件的研究已经提上日程. 具有共轭结构的有机分子与金属电极构成的异质结非常有希望在该领域发挥重要作用. 如图 1 所示酞菁(Pc)是一种具有平面大环共轭结构的分子, 这种结构有两个突出的特点. 第一, 分子中央的空腔容纳了两个质子; 第二, 中央大环伸出了四个由苯环构成的“臂”, 在这些臂上可以方便的外延其他的功能团结构以及金属电极. 除了上述结构的特点之外, 酞菁分子容易合成, 成本很低, 而且在通常条件下非常稳定, 这些都是其未来在纳米电子学领域应用的有利条件.

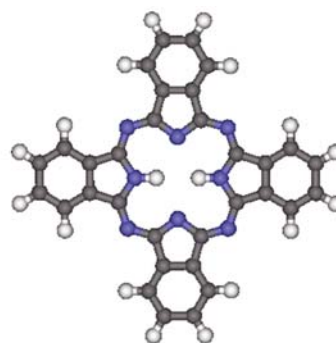


Fig. 1 Structure of phthalocyanine

近年来, 随着表面科学的进步, 借助 STM(扫描隧道显微镜), AFM(原子力显微镜)等技术, 研究人员已经可以在纳米尺度上将不同的原子链连接起来^[1~7]. 在这些技术的基础上, Ho 及其合作者成功地在 NiAl 的(110)面上利用一个铜酞菁(CuPc)分子和两条金原子链构建出了一个“金属-分子-金属”型的异质结^[8]. Tada 等^[9]从理论角度研究了该结构的量子输运性质, 其结果表明该结构具有良好的导电能力. Liljeroth 等^[10]报道他们可以利用垂直与酞菁分子平面的 STM 探针所发出的电流脉冲操控两个质子在中央空腔中的位置.

在 Ho 等所构建的“金属-分子-金属”结的基础上, 我们用酞菁分子替换了铜酞菁分子, 并构造了该结构的模型. 铜酞菁分子的点群为 D_{4h} , 而酞菁分子的对称性为 D_{2h} , 于是该“金属-分子-金属”会有两种状态: 状态一如图 2(A)所示, 即两个质子相对金原子链平行放置, 记为 α 状态; 状态二如图 2(B)所示, 即两个质子相对金原子链垂直放置, 记为 β 状态. 研究表明, 这两种状态之间的转换有可能通过现有的技术手段实现^[10].

本文从理论角度研究了该“金属-分子-金属”型的异质结的量子输运性质, 结果表明两种状态的电导差别很大. 这说明该“金属-分子-金属”结在未来有可能用作纳米逻辑电路的开关, 或高密度的非挥发性存储器的基本单元.

收稿日期: 2009-07-28.

联系人简介: 夏定国, 男, 博士, 教授, 主要从事源材料的研究. E-mail: dgxia@bjut.edu.cn

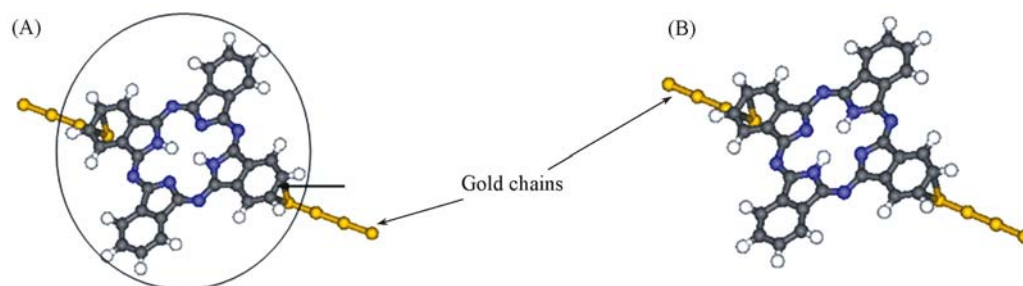


Fig. 2 α (A) and β (B) configurations of metal-molecule-metal

(A) The two protons (the two center balls) in the center cavity align parallel to the gold chains;

(B) the two protons perpendicular to the gold chains.

1 计算方法与模型

本文中, 酞菁分子电子结构与“金属-分子-金属”结电子输运性质的计算是通过密度泛函理论软件包 ATK^[11] 完成的. 电子之间的交换关联势采用广义梯度近似(GGA)^[12], 原子的赝势在 Troullier-Martin^[13] 的框架下生成, 计算的基组选取 SZP. 分子的几何结构优化停止的标准是作用在每个原子上的作用力不超过 0.1 eV/nm. ATK 采用非平衡态格林函数方法(NEGF)和密度泛函理论(DFT)来研究分子体系中电子的输运^[15,16]. 迄今, 这种方法已有广泛而成功的应用^[16]. 在本文中也通过这条途径研究上述“金属-分子-金属”结的电子输运性质. 在本文中, 推迟(R)及提前(A)格林函数为:

$$G^{R/A}(\varepsilon) = [\varepsilon - H - \sum_L^{R/A}(\varepsilon) - \sum_R^{R/A}(\varepsilon)]^{-1} \quad (1)$$

式中, H 是中心区域的哈密顿量, $\sum_L^{R/A}(\varepsilon)$ 是左电极区域的推迟(R)或提前(A)自洽能矩阵, $\sum_R^{R/A}(\varepsilon)$ 是右电极区域推迟(R)或提前(A)自洽能矩阵.

在电压 V 下, 通过中心区域分子的电流可以通过下式计算:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_F - V/2}^{\mu_F + V/2} d\varepsilon T(\varepsilon) [n_F(\varepsilon - \mu_L) - n_F(\varepsilon - \mu_R)] \quad (2)$$

式中, μ_F 是中心区域的费米能, n_F 是费米分布函数, μ_L 和 μ_R 分别是左右电极区域的电子化学势. $T(\varepsilon)$ 是两个电极之间的透射强度, 其与推迟(R)或提前(A)格林函数的关系是:

$$T(\varepsilon) = \text{Tr}[\Gamma_L(\varepsilon)G^R(\varepsilon)\Gamma_R(\varepsilon)G^A(\varepsilon)] \quad (3)$$

而

$$\Gamma_L(\varepsilon) = i[\sum_L^R(\varepsilon) - \sum_L^A(\varepsilon)] \quad (5)$$

$$\Gamma_R(\varepsilon) = i[\sum_R^R(\varepsilon) - \sum_R^A(\varepsilon)] \quad (6)$$

在 Ho 等^[8] 工作的基础上, 我们所模拟的“金属-分子-金属”结的结构如图 2 所示. 电极引线端点的原子位于苯环上 C—C 键(如图中箭头所示的键)中点的正下方. 对 α 和 β 两种状态经过结构优化之后, 金原子链与酞菁分子平面的距离均是 0.215 nm.

2 结果与讨论

2.1 两种状态(α , β)的电流-电压关系

α 和 β 两种状态的 I - V (电流-电压)曲线在图 3 中给出(在本 α 的模拟中, 右电极的电压均被认为高于左电极). 当偏压 V_b 低于 1.2 V 时, 两种状态的电流强度几乎相同, 强度很低, 而且都随电压的增大而缓慢增加. 当偏压高于 1.2 V 时, α 状态的电流增幅明显高于 β 状态. 在 1.8 V 时, α 状态的电流达到 22.3 μA , β 状态的电流达到 13.2 μA , 前者明显高于后者. 在 1.8 ~ 3.0 V 的范围中, α 状态的电流大约比 β 状态的电流高 10.0 μA . 这里引入了一个参数 k , 其定义为:

$$k = \frac{I_\alpha - I_\beta}{I_\beta} \quad (7)$$

式中, I_α 和 I_β 分别是两种状态的电流. 图 3 中内置的小图表示的是不同偏压下的 k 值的变化, 当偏压是 2.4 V 时, k 值达到最大值 1.02. 考虑到 k 以及两种状态电流差值的变化, 在 1.8 ~ 2.8 V 的偏压范围里, 两种状态的转变所伴随的 k 值的变化会大于 0.6, 电流强度的变化会大于 10.0 μA .

2.2 电子透视谱分析

图 4(A), (B) 和 (C) 分别表示的是当偏压 V_b 为 0, 1.0 和 2.0 V 时两种状态的电子透射谱. 在图 4(A) 中, α 状态穿透谱中的 H 是 HOMO 轨道的电子穿透响应峰, L 是通过两个能级很接近的 LUMO 轨道的响应峰; β 状态的谱中 h 是其 HOMO 轨道的响应峰, l 是两个 LUMO 轨道的响应峰. 当所加的偏压 V_b 低于 1.2 V 时, 式(2)的积分所对应的能量范围 $[-eV_b/2, eV_b/2]$ 完全落在 HOMO 和 LUMO 轨道之间的能隙内, 如图 4(B) 所示. 所以在较低的偏压下, 两种状态的电流都很微弱, 而且强度接近.

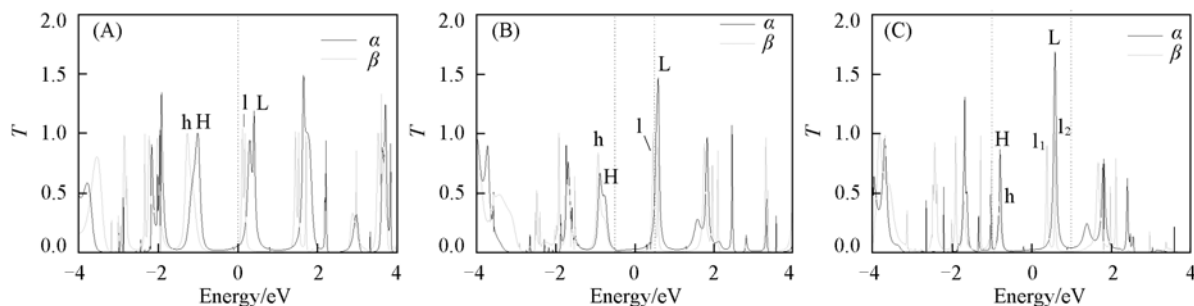


Fig. 4 Bias transmission spectra of α and β configurations

(A) $V_b = 0$ V; (B) $V_b = 1.0$ V; (C) $V_b = 2.0$ V.

当所施加的偏压高于 1.2 V 时, 两种状态的电流都有明显的增加, 这是因为 HOMO 轨道和 LUMO 轨道落入了 $[-eV_b/2, eV_b/2]$ 的能量范围, 从而为电子输运提供了通道. 而 α 状态的电流增幅明显大于 β 状态的增幅, 这是因为两者的 LUMO 所对应响应峰的强度在这个偏压范围里差异很大. 如 $V_b = 2.0$ V 时, 由于 β 状态的 l 峰所对应的两条 LUMO 轨道的能量本征值发生歧化, 该峰分裂为 l_1 和 l_2 2 个峰; 而 α 状态的 L 峰所对应的两条 LUMO 轨道的能量本征值相差不大, 该峰没有发生分裂. 此时 L 峰的强度和面积明显比 l_1 与 l_2 峰的大, 这使 α 状态的电流达到 21.51 μA , 而 β 状态仅为 11.55 μA , 即前者远高于后者.

2.3 分子轨道分析

虽然 α 状态中的 L 响应峰对应了两条分子轨道, 但其在本工作研究的电压范围中没有发生分裂, 这是因为这两个轨道(下面区分为 L_1 和 L_2 轨道)的能量本征值始终都很接近, 如在偏压为 2.0 V 时, 两个本征值分别是 0.58 eV 和 0.60 eV. 为了进一步理解处于 1.8 ~ 2.8 V 偏压范围内两种状态电导的差异, 图 5(A), (B), (C) 以及 (D) 示出了 α 状态中的 L_1 和 L_2 轨道以及 β 状态中的 l_1 和 l_2 轨道在 2.0 V 偏压下的形状, 其中对每个轨道都展示了俯视图和侧视图. 从图 5 可以看出, L_1 , L_2 以及 l_1 三个轨道右侧电极连续的伸展到左侧电极, 说明它们可以为电子的传输提供良好的通道; 而 l_2 轨道在与两边电极相连的苯环上几乎没有分布, 即这个轨道是不连续的, 无法为电子的传输提供良好的通道.

依据上面的讨论, 在 1.8 ~ 2.8 V 电压范围内, 这种“金属-分子-金属”结的两种状态发生转变时会伴随电流信号的明显改变, 说明这两种几何状态可以通过电信号的测量区分, 而 1.8 ~ 2.8 V 恰处于通常电子器件的理想工作电压范围内, 并且由于酞菁分子结构稳定, 价格便宜, 因此该“金属-分子-金属”结在未来可用作纳米逻辑电路的开关, 或高密度的非挥发性存储器的基本单元.

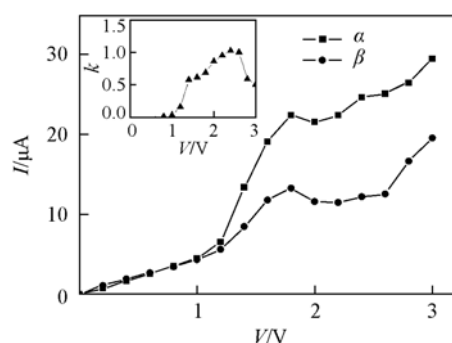


Fig. 3 Phthalocyanine's current-voltage (I - V) characteristics of α and β configurations

The insets show the curve of bias-dependent k .

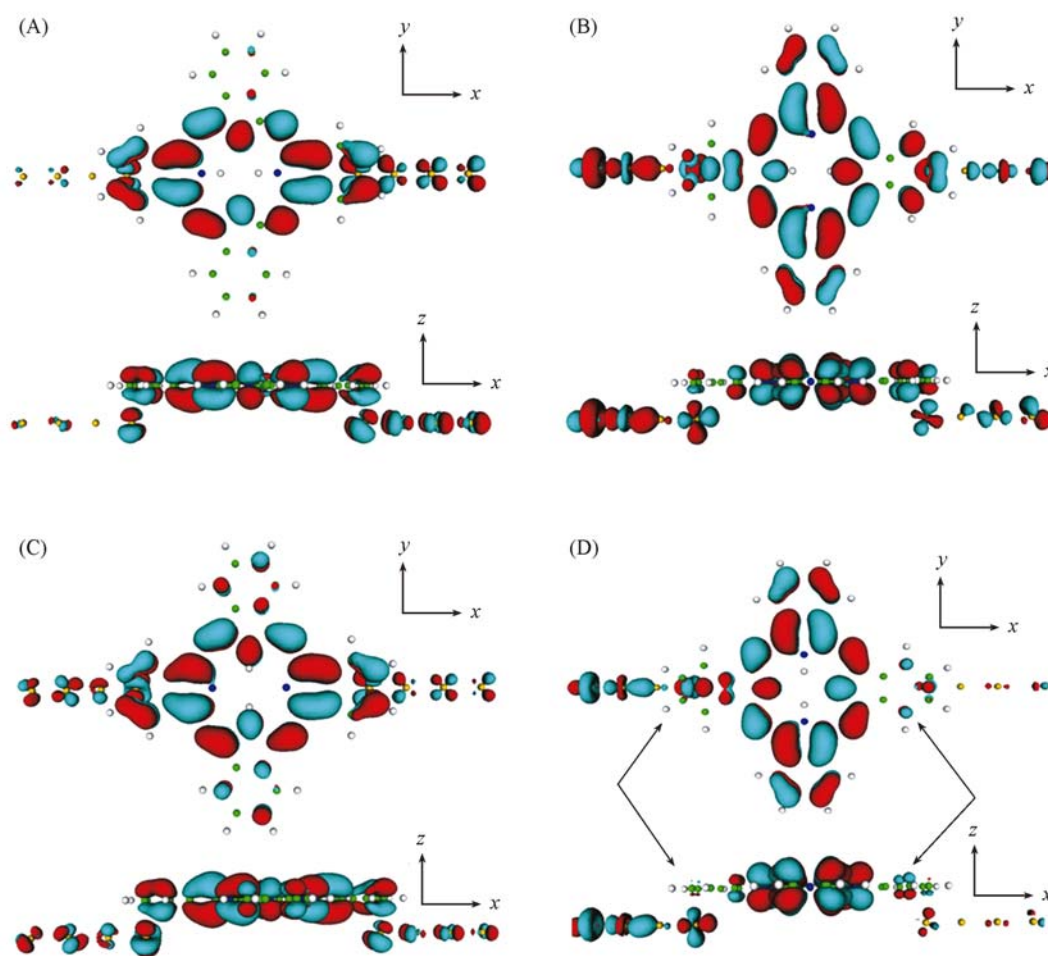


Fig. 5 L and I molecular orbitals of α and β configuration at $V_b = 2.0$ V

(A) L_1 MO of α configuration; (B) L_2 MO of α configuration; (C) L_1 MO of β configuration; (D) L_2 MO of β configuration.

3 结 论

本文利用密度泛函理论和非平衡态格林函数方法研究了由单酞菁分子和金属电极所构成的“金属-分子-金属”结的电子输运性质. 结果表明酞菁分子中央空腔中两个质子的位置极大地影响了该“金属-分子-金属”结的电导: 偏压(V_b)在 1.8 ~ 2.8 V 范围内时, 两个质子位置的连线与电极的伸展方向处于平行状态所通过的电流远远大于垂直状态通过的电流. 基于这个特性, “金属-分子-金属”结在未来可能用作纳米逻辑电路的开关, 或高密度的非挥发性存储器的基本单元.

参 考 文 献

- [1] Yanson A. I., Rubio Bollinger G., van den Brom H. E., *et al.* Nature[J], 1998, **395**: 783—785
- [2] Smit R. H. M., Noat Y., Untiedt C., *et al.* Nature[J], 2002, **419**: 906—909
- [3] Ohnishi H., Kondo Y., Takayanagi K. Nature[J], 1998, **395**: 780—783
- [4] Rubio-Bollinger G., Bahn S. R., Agrait N., *et al.* Phys. Rev. Lett. [J], 2001, **87**: 026101—4
- [5] Crain J. N., Kirakosian A., Altmann K. N., *et al.* Phys. Rev. Lett. [J], 2003, **90**: 176805—4
- [6] Erwin S. C., Phys. Rev. Lett. [J], 2003, **91**: 206101-1—206101-4
- [7] Nilius N., Wallis T. M., Ho W. Science[J], 2002, **297**: 1853—1856
- [8] Nazin G. V., Qiu X. H., Ho W. Science[J], 2003, **302**: 77—81
- [9] Tada T., Hamayama S., Kondo M., *et al.* J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 12443—12448
- [10] Liljeroth P., Repp J., Meyer G. Science[J], 2007, **317**: 1203—1206

- [11] <http://www.quantumwise.com/products>
- [12] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. . Phys. Rev. Lett. [J], 1996, **77**: 3865—3868
- [13] Troullier N., Martins J. L. . Phys. Rev. B[J], 1991, **43**: 1993—2006
- [14] Brandbyge M., Mozos J., Ordejon P., *et al.* . Phys. Rev. B[J], 2002, **65**: 165401-1—1650401-17
- [15] Jauho A. P., Wingreen N. S., Meir Y. . Phys. Rev. B[J], 1994, **50**: 5528—5544
- [16] Haug H., Jauho A. P. . Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors[M], Berlin: Springer-Verlag, 1996

Theoretical Study of a Single Phthalocyanine Molecular Switch

JIANG Ning, SUN Shao-Rui, XIA Ding-Guo *

(*Laboratory of Environmental Electrochemistry, College of Environmental and Energy Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

Abstract In this paper, we theoretically investigate transport property of a metal-molecule-metal junction formed by phthalocyanine and gold chains through a combination of the density functional theory(DFT) and the nonequilibrium Green's function(NEGF) method. We find that the positions of the two protons in the center cavity affect the transport properties of the junction. In a bias voltage range between 1.8 V to 2.8 V, the current of α configuration(two protons align parallel to the gold chains) is obviously larger than that of β configuration(two protons aside the gold chains). The junction may potentially be used as electric switch in nanosized circuit, and moreover it may be applied to construct molecular logic gate device or high density nonvolatile memory.

Keywords Phthalocyanine; Transport; Nanosized switch