

# 新型功能分子器件设计 及第一性原理研究

Design of novel functional molecular devices  
and first principles study

万海青。著

 北京理工大学出版社  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

# 新型功能分子器件设计及 第一性原理研究

万海青 著

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

---

### 图书在版编目 (CIP) 数据

新型功能分子器件设计及第一性原理研究 / 万海青著. —北京: 北京理工大学出版社, 2016.10

ISBN 978-7-5682-3178-7

I. ① 新… II. ① 万… III. ① 纳米技术—应用—电子器件—研究  
IV. ① TN6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 243317 号

---

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京泽宇印刷有限公司

开 本 / 710 毫米×1000 毫米 1/16

印 张 / 9

字 数 / 170 千字

版 次 / 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

定 价 / 42.00 元

责任编辑 / 封 雪

文案编辑 / 封 雪

责任校对 / 孟祥敬

责任印制 / 李志强

---

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

# 前 言

近年来,石墨烯、氮化硼等二维纳米材料不断被成功制备。这些材料优异的力学、热学、电磁学和光学特性及其在诸多领域的潜在应用,引起了人们广泛的研究兴趣。基于这些新型低维纳米材料构建出的分子器件及其电子输运性质的研究,已成为凝聚态物理与电子信息科学交叉领域研究热点之一。本书用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理计算方法,较系统地研究了石墨烯、氮化硼及其准一维纳米条带和有机分子及碳链组成的分子器件体系的电子结构与输运性质。从体系的能带结构、态密度、分子能谱及透射谱等出发,对体系的输运特性加以解释。在这些研究的基础上,提出调控功能分子器件电子输运性质的手段和方法,为发展基于纳米电子学的功能分子器件设计提供物理基础。

全文共分为 6 章:

第 1 章为绪论,首先概述了分子电子学与纳米器件的发展概况以及人们探索分子导体的主要理论方法和实验方法,然后阐明了本书的主要内容和意义。然后简要介绍本文涉及的几种新型分子器件电极材料的实验制备、物理性质以及典型分子器件效应等相关研究背景。

第 2 章介绍了本书应用到的主要研究方法,即基于密度泛函理论和非平衡态格林函数方法的第一性原理计算方法,并简要介绍了一些常用的第一性原理计算程序。

第 3 章:应用第一性原理计算方法,研究了苯环分子嵌入碳链两端与半无

限长锯齿边缘石墨烯纳米条带电极组成的分子器件体系的自旋相关输运性质。研究表明：该器件模型能实现开关效应、双自旋极化效应和负微分电阻效应。所以，我们提出的器件模型可以广泛地应用于包括分子开关、双自旋二极管及逻辑记忆元件等电子器件领域。

第4章，同样用第一性原理计算方法，研究了两半无限长锯齿型石墨烯电极之间连接 OPE 分子嵌入碳链组成的分子器件体系的电子输运性质，并通过在 OPE 分子中吸附不同侧基团调控体系的输运性质。计算结果表明：该器件模型能实现双电导效应、负微分电阻效应和明显的整流效应。有趣的是，通过引入侧基团可以调控和改变体系的输运性质。

第5章：同样用第一性原理计算方法，研究了短的扶手型硼氮纳米条带与两半无限长锯齿形纳米条带电极耦合组成的体系的自旋相关输运性质，其间考虑了不同边缘的氢化对体系输运性质的影响。计算结果表明：短扶手型硼氮纳米条带分子表现出金属性，并且边缘氢化对该体系的输运性质有很大影响，所以，通过恰当的裁剪和边缘氢化，硼氮纳米条带在宽带自旋器件和整流器件方面将会有潜在的应用。

第6章对本书的工作进行了总结，并简要地展望了后续研究工作。

本书的研究工作得到了江西省自然科学基金项目 (No.20151BAB202009)、江西省教育厅科技项目 (No.GJJ151329) 和国家自然科学基金 (No.10974052) 的资助。感谢湖南师大周光辉教授，本书的研究工作是在他的精心指导下完成的。感谢湖南师范大学的老师，以及曾经与我在一起朝夕学习的师兄弟、同学们，他们给我的研究提出过许多有价值的建议，他们的指导和讨论让我获益良多。特此向支持和关心作者研究工作的所有单位和个人表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，虽几经改稿，书中的缺点和错误在所难免，欢迎广大读者批评指正。

作 者

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 分子电子学与纳米器件的发展 .....	4
1.2.1 分子电子学的发展 .....	4
1.2.2 纳米器件的发展 .....	5
1.3 分子器件的理论和试验方法 .....	6
1.3.1 理论方法 .....	6
1.3.2 实验方法 .....	9
1.4 新型功能分子器件电极材料 .....	11
1.4.1 富勒烯、碳纳米管和石墨烯纳米条带 .....	12
1.4.2 碳单原子链的制备、结构与特性 .....	18
1.4.3 硼氮纳米条带 .....	21
1.5 几种典型的分子器件效应 .....	24
1.5.1 分子开关效应 .....	25
1.5.2 分子整流效应 .....	28
1.5.3 负微分电阻效应 .....	32
1.5.4 自旋过滤效应 .....	35
1.6 本书的主要研究内容、方法和意义 .....	37

第 2 章 理论计算与研究方法	38
2.1 第一性原理计算方法简介	39
2.1.1 波恩-奥本海默绝热近似	39
2.1.2 Hartree-Fock 方法	41
2.1.3 密度泛函理论	42
2.2 格林函数方法	49
2.2.1 平衡格林函数	49
2.2.2 非平衡格林函数	50
2.2.3 分子器件中的电流计算	53
2.3 相关计算程序简介	61
第 3 章 苯分子器件开关、双自旋过滤和负微分电阻效应	64
3.1 引言	64
3.2 模型与方法	66
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 苯环-电极不同取向自旋相关伏安特性	71
3.3.2 不同偏压下自旋输运谱与局域态密度	73
3.3.3 零偏压下苯环-电极不同取向的自旋输运谱	78
3.4 本章小结	80
第 4 章 含侧基团 OPE 分子器件双电导、负微分电阻和整流效应	81
4.1 引言	81
4.2 模型与方法	84
4.3 结果与讨论	85
4.3.1 ZGNR-OPE-C <sub>7</sub> -ZGNR 分子器件伏安特性	85
4.3.2 零偏压 ZGNR-OPE-C <sub>7</sub> -ZGNR 输运谱与分子轨道	86
4.3.3 有限偏压 ZGNR-OPE-C <sub>7</sub> -ZGNR 输运谱与分子轨道	89
4.4 本章小结	93

---

第 5 章 Z 形硼氮纳米条带自旋过滤和整流效应 .....	95
5.1 引言 .....	95
5.2 模型与方法 .....	98
5.3 结果与讨论 .....	99
5.3.1 不同边缘钝化自旋的相关伏安特性 .....	99
5.3.2 零偏压输运谱与投影态密度图 .....	101
5.3.3 有限偏压输运谱与分子轨道 .....	103
5.4 本章小结 .....	107
第 6 章 总结和展望 .....	108
6.1 本书总结 .....	108
6.2 本书主要创新点 .....	110
6.3 后续工作展望 .....	111
参考文献 .....	116



# 第 1 章

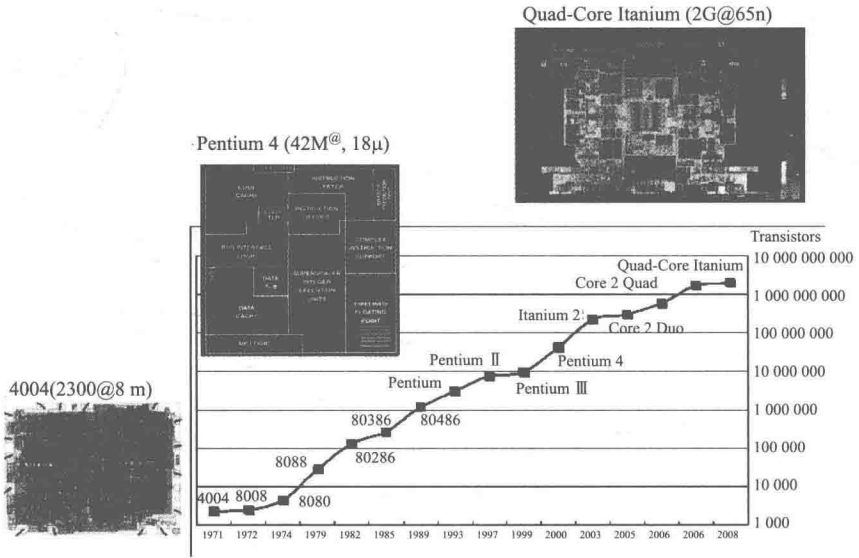
## 绪 论



### 1.1 引言

电子器件是 20 世纪最伟大的发明之一，它是基于电磁学和电工学的理论基础发展起来的，给人类社会生产和生活的各个方面带来了广泛而深远的影响。随着电子科技的发展，人们对电子器件性能的要求也越来越高，小型化、集成化、智能化是电子器件的未来发展方向。近几十年来，电子元件的发展大致遵从摩尔（Moore）定律，如图 1.1 所示，即“集成电路基片上单位面积上的晶体管数目在每一次技术改进中（大约 18 个月）都翻一番”，也就是说，每过三年就会出现新一代集成电路。单个器件减少  $1/3$  的尺寸，基片增加  $1/2$  的尺寸，基片上的器件数将翻两番。但是，随着器件尺度的进一步缩小，由于量子隧穿、连接的延迟、门氧化绝缘层的可靠性、严重的能量耗散等效应，使得器件集成度难以再按照过去的速度持续发展。当器件尺寸缩小到纳米级别时，由于量子力学和热力学方面的限制，电子的波动性及热耗散问题使得传统的硅基半导体技术面临极大的挑战，这就促使人们去开发和发展一些基于新的物理规律与概

念的电子元件。



(a)

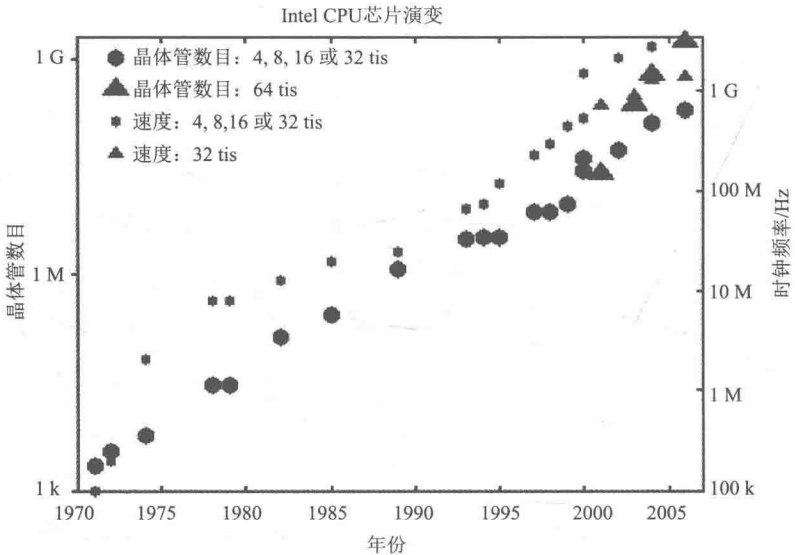


图 1.1 摩尔定律，即集成电路基片上单位面积上的晶体管数目在每一次技术改进中（大约 18 个月）都翻一番

(a) 晶体管数目随时间的变化；(b) CPU 芯片中晶体管数目和时钟频率随时间的变化

1959年,美国物理学家 Feynman 在其著名的幻想演讲中提出“*There is plenty of room at the bottom*”后,这种与传统硅基半导体工业“*top-down approach*”完全不同的方法,打开了人们的视野。这也预示着对于分子和原子尺度的研究即分子电子学,将是下一代半导体工业的一个非常重要的组成部分,因而受到人们越来越多的重视。基于分子的电子学和器件工艺有可能使未来的集成电路技术走出“摩尔定律”失效的困境。用分子作为器件具有天然的优势,它的大小是在纳米尺度,而且能以自组装的方式组成器件。由于分子电子态的局域性,选择合适的分子并加以裁剪和组装,就能实现许多崭新的功能,而且在成本、性能以及避免能量耗散方面有明显的优势。正是在这一背景下,在20世纪70年代中期人们提出将一些分子甚至是单个分子放置于两个电极之间,从而实现一些最基本的数字电路功能(如分子电流开关、整流、存储)的观点。这种导体被称为分子导体,并在此基础上发展成为一门科学——分子电子学。分子导体被认为是突破上述障碍的重要手段,在将来的电子器件中有着重要的应用。1974年,美国的 Aviram 和 Ratner 等人在 *Chem. Phys. Lett* 期刊上发表论文,提出了利用具有电非对称结构的分子可以得到具有整流效应的分子整流器模型,这是有关分子电子学的第一个理论工作,如图 1.2 所示,它标志着严格意义上的分子电子学研究的开始。但是,由于试验条件的限制,直到 1997 年,分子电子学的试验研究才由美国耶鲁大学的 Reed 等人完成,他们利用力学控制断裂结方法测量了两个金电极之间吸附硫苯分子的电子输运行为。这是有关分子电子学的第一个试验工作。

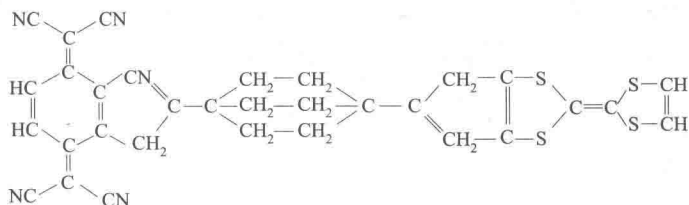


图 1.2 具有电非对称结构的分子整流器模型

经过科学家们长期的努力与探索,有关分子电子学的理论和试验研究都取得了重大进展。目前,各种功能分子器件,包括分子开关、分子二极管、分子

场效应管和分子导线等在理论和试验上相继报道。但是，大部分研究集中在分子与金属电极连接上。除了金属电极以外，半导体、碳纳米管、石墨烯和碳纳米链等材料也可以被用于制作分子器件中的电极材料。由这些材料为电极组成的分子器件能展现出一些新的效应，与金属电极相比，这些材料有很多优点，如宽带隙、与有机分子连接稳定、试验上便于操控且可重复等，因而受到人们的广泛关注。下面在概述了分子电子学与纳米器件的发展概况之后，接着简要介绍了人们探索分子导体的理论和试验方法以及本文涉及的几种新型纳米电极材料。在本章最后，介绍了本文的主要内容和意义。

## 1.2 分子电子学与纳米器件的发展

### 1.2.1 分子电子学的发展

分子电子学研究的是分子水平上的电子学，其目标是用单个分子、超分子或分子簇代替硅基半导体晶体管等固体电子学元件组装逻辑电路，乃至组装完整的分子计算机。它的研究内容包括各种分子电子器件的合成、性能测试以及将它们组装在一起以实现一定的逻辑功能的方法。其研究内容涵盖的方面见图 1.3 所示。与传统的固体电子学相比，分子电子学有着强大的优势。现行的微电子加工工艺在 10 年以后将接近发展的极限，线宽的不断缩小将使得固体电子器件不再遵从传统的运行规律。同时，线宽缩小也使得加工成本不断增加。分子电子学有望解决这些问题。在奔腾电脑芯片中  $1\text{ cm}^2$  的面积上可以集成  $10^7\sim 10^8$  个电子元件，而分子电子学允许在同样大小的面积上集成  $10^{14}$  个单分子电子元件，集成度的提高将使得其运算速度极大地提高。同时，由于分子电子学采用自下而上的方式组装逻辑电路，所使用的元件是通过化学反应大批量合成的，所以生产成本与传统的光刻方法相比将大大缩减。目前，为了抢夺未来科技的制高点，许多发达国家都制订了发展纳米电子学和分子电子学的专项

计划，投入了巨大的人力、物力，同时也取得了一系列的突破。2001年12月21日，美国《科学》杂志将分子电子学所取得的一系列成就评为2001年度十大科技进展之首。

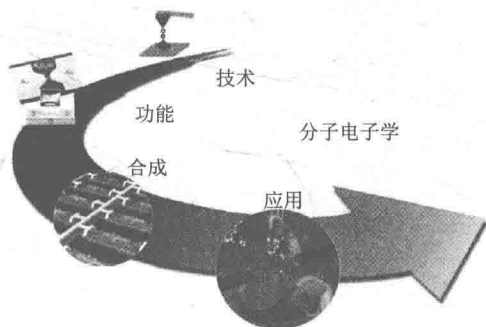


图 1.3 分子电子学的研究内容

## 1.2.2 纳米器件的发展

纳米科技的最终目标是以原子、分子为起点，从纳米材料出发或者利用纳米加工技术，制造出具有特殊功能的产品，即纳米器件。

在纳米尺度下，会出现种种新现象和新效应，如量子效应。利用量子效应而工作的器件称为量子器件，如分子开关、共振隧道二极管、分子传感器、分子导线、分子晶体管、量子阱激光器和量子干涉部件等，如图 1.4 所示。与电子器件相比，量子器件具有高速（速度可提高 1 000 倍）、低耗（能耗降为 1/1 000）、高效、高集成度、经济可靠等优点。

未来所有的纳米电子器件都将具有更小、更快、更冷的特点。“更小”是指器件和电路的尺寸更小，对集成电路来说就是集成度更高；“更快”是指响应速度更快；“更冷”是指单个器件的功率更小，否则很多器件堆积在一起时，既耗能又造成升温。但是，“更小”并没有限度。以硅集成电路而言，目前国际上做出的最小线宽是 130 nm（据报道，最近已在实验室做到 100 nm 的精度）。如果线宽小于 100 nm，就会产生量子效应，常用的电路设计方法将不再适用，常

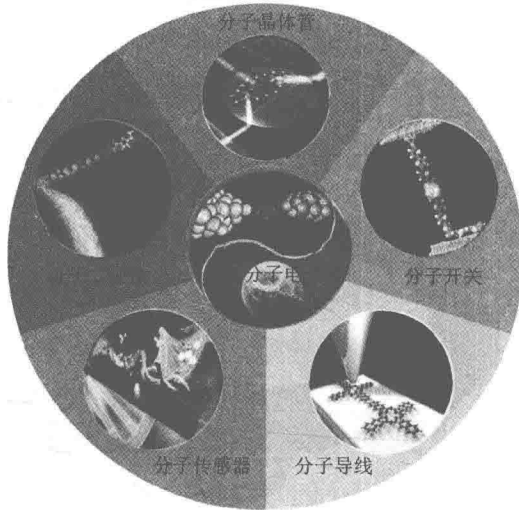


图 1.4 分子器件、分子二极管、分子传感器、分子导线 (molecular wire)、分子晶体管 (molecular transistors) 等

用技术也可能很快达到它们的极限，因此需要迅速更新。可能的早期突破是在超高密度存储器（如量子磁盘）、超灵敏传感器、医疗诊断用元件、数码信息的高速输入和输出、平板显示器用的微小电子源阵列等方面。中期目标则是  $10^{12}$  位存储器及  $10^{12}$  次/s 运算器、共振隧道器件等。可是，当器件尺寸越来越小和集成度越来越高时，电子波动性将在决定器件的性能方面起重要作用，并且信号的能量能否降低以保持功率耗散足够低。这使得传统的以硅为基础的半导体技术面临极大的挑战，也迫使人们去探索一些新的概念、规律以描述日益小型化的电子元件中的载流子输运。

## 1.3 分子器件的理论和试验方法

### 1.3.1 理论方法

介观物理学与纳米电子学早已是一门成熟的学科，对于研究纳米结构中的

输运早已有了一些非常成熟的方法。但是，这些方法是否也适用于分子尺度导体？

传统意义上讲，半导体纳米结构中的输运一般采用基于包络函数近似 (envelope function approximation, EFA) 的  $k \cdot p$  方法进行研究。这个方法在当局域势 (常常是由于门电极或异质结界面两侧能带的不连续引起的静电势) 在原子尺度上变化非常缓慢时是有很有效的。在这一方法中，只需要知道波函数的包络，而不需要知道具体的原子结构细节。利用这一方法，介观输运中的绝大多数重要现象都可以得到很好的理解，而无须考虑具体的电子结构细节。尽管 EFA 方法中采用了很多假设，但这一方法还是取得了很大成功，这主要是因为这个方法本身的简单性和结果的可靠性。在介观输运中，接触的具体细节通常并不重要，测量的电极 (通常被认为是一个无限大的电子库)，可以通过一个半无限长的无反射电极考虑 (在界面处具有简单的局域势)，或者可以通过适当的边界条件加以考虑。相对于介观输运，分子导体输运最为明显的区别是，在原子、分子的尺度上，分子或团簇与电极之间的接触结构的处理变得非常重要和复杂，只有把电极和分子的原子和电子结构同等进行考虑才能准确描述分子导体中的输运性质。此外，还必须考虑零偏压或有限偏压下电极-分子-电极中的电子结构。因此，分子导体与介观导体的区别主要体现在两个方面：电子结构的影响以及分子和电极之间接触的影响。由于分子和电极之间可以互相自由交换电子和能量，对分子导体的严格处理必须将这些效应全部考虑进去。因此，对分子导体的模拟需要将量子输运理论和基于第一性原理的电子结构理论结合起来。尽管目前的第一性原理电子结构方法 (如密度泛函理论等) 已经高度发展并被广泛应用于原子、分子、团簇、固体的计算，从而成为一套强有力的理论工具，但是这些方法模拟的往往是一些处于平衡状态的周期体系或有限体系 (如分子和团簇等)。而与分子器件相对应的往往是一些与两个半无限电极相连接的分子尺度体系构成的开放系统，而且由于施加于电极上有限偏压的存在，这样的一个开放系统是处于非

平衡状态的。所以，必定需要一些新的理论方法来描述这样的系统。目前，人们处理这种体系的方法是，将已有的电子结构基本计算方法与量子运输的基本计算方法相结合。处理这种开放体系的基本原则是，在电子结构计算的基础上，再利用 Landauer-Buttiker 近似把这些开放体系的电导问题转化为一个量子力学散射问题；在这种情况下，这些开放体系就变成由一个有限大小的散射体系连接在两个半无限大的电极所构成的系统；最后求解这一散射问题。如果基于人们处理量子运输的方法来分类，这些方法可以主要分为两类：一类是波函数方法，另一类是格林函数方法。这两者的区别在于，是否明确求解散射态波函数。

在波函数方法中，人们需要直接求解体系的散射波函数，再利用 Landauer-Buttiker 近似把所有散射态的贡献加起来以获得电流，进而求出相应的电流-电压曲线。散射态波函数可以通过转移矩阵方法求解，或者通过波函数匹配方法，或者通过求解 Lippman-Schwinger 方程。将这些技术与电子结构的近似方法结合起来，就能够较好地处理上述开放体系的量子运输。但是对于大多数波函数方法，采用的电子结构计算方法是只对中心散射区做电子结构计算，而对两端电极则采用自由电子气体（凝胶模型）来模拟。凝胶模型认为，带正电荷的离子的作用仅在于维持体系的电中性，正电荷背景均匀分布于金属所占的空间，由此电子系统就成为凝胶所规定空间中的自由电子气体。采用凝胶模型尽管带来了计算上的方便和简单，但是还有很大的局限性，如不能考虑电极的结构等。当然也已有一些小组将这种波函数方法与基于密度泛函理论（DFT）的全电子计算结合起来处理上述开放体系的量子运输。

利用格林函数方法，人们不需要明确地计算散射态格林函数。这种方法是目前应用最为广泛的方法之一，通过把非平衡态格林函数（NEGF）和现有的半经验或从头计算电子结构方法相结合，可以较为精确地求解分子器件中的散射问题。基于这种方法，不同的工作组发展了许多方法。其中有些方法是对电极的电子结构采用一些半经验的近似来处理，而只对中间散射区采用第一性原理



处理，而另外一些方法则是对两者都进行第一性原理处理，如采用哈密顿量或密度泛函哈密顿量。尤其是将 NEGF 和 DFT 相结合，可以从第一性原理计算方法研究分子导体的输运问题，而且将电极和分子放在同一个层次上进行考虑，即在同样的计算精度上考察分子导体和电极的电子结构。

### 1.3.2 实验方法

当前分子电子学实验中常用的构造分子电子器件的方法主要有采用力学可控劈裂结、金属纳米线、交叉导线隧穿结、扫描隧道显微镜等。

图 1.5 为通过扫描隧道显微镜构造的分子器件。下面介绍其中的几种：力学可控劈裂结是 Muller 等人在 1982 年发明的，它通过力学方法获得一个可调节劈裂宽度的金属劈裂结，分子通过化学成键连接在劈裂结之间，形成单分子或多分子的分子桥结构似的分子结。可以用一段金属纳米线连接在一个灵活的衬底上面，衬底在一个压电传动器的作用下会逐步弯曲，从而可以拉开金属纳米线形成一个可调隧穿结。最后一些有机分子通过相应的溶液而沉淀在两端金属纳米线电极上，从而形成自组装单分子层 (self-assembly monolayers, SAM)，如图 1.6 所示。劈裂结方法是目前应用比较广泛的方法，Muller 等人利用力学可控劈裂结方法首次测量了 Pt 和 Nb 原子结的平衡电导，发现这种原子结的电导是一种量子电导。

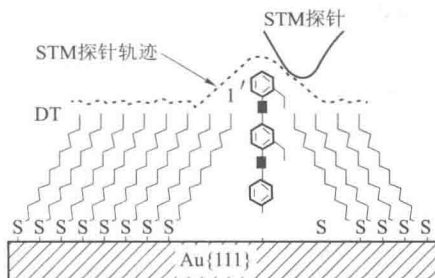


图 1.5 通过扫描隧道显微镜构造的分子器件