

基于石墨烯电极 TCNQ 分子结热/电输运性质理论研究

刘仪伟, 邱乙峰, 张 蓓

(新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 本文采用密度泛函理论和非格林平衡函数, 对基于石墨烯电极的 7,7,8,8-四氰基苯醌二甲烷 (Tetracyanoquinodimethane, TCNQ) 分子结热/电输运性质进行系统研究. 研究表明: 随着中心 TCNQ 分子个数的增加, 声子透射系数明显降低, 即声子透射行为受到极大抑制. 与此同时, 电子透射系数也有一定程度的减小. 在热/电参数的协同作用下, 伴随分子数量的增加分子结热电转换性能呈上升趋势, 1TCNQ 热电优值 (ZT) 为 0.016, 而 2TCNQ 则上升了 1 个数量级, ZT 值达到 0.11. 最后, 我们对分子结依赖于分子结构个数的自旋输运性质进行研究, 发现 TCNQ 分子结具有显著的自旋过滤效应, 其过滤能力随着 TCNQ 分子数量的增加而增加. 该工作可为实验制备分子热电器件提供理论依据和数据支持.

关键词: 锯齿状石墨烯纳米带; TCNQ 分子; 自旋输运性质; 自旋过滤效应

中图分类号: O469

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.036002

Theoretical study on heat/electric transport properties of TCNQ molecular junction with graphene electrode

LIU Yi-Wei, QIU Yi-Feng, ZHANG Bei

(School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The thermal/electrical transport properties of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) molecules based on graphene electrodes were systematically studied by density functional theory and non-Green's equilibrium function. The results show that with the change of the number of TCNQ molecules, the phonon transmission coefficient of the system decreases obviously, and the phonon transmission behavior is greatly inhibited. At the same time, electron transport is also inhibited to some extent. With the increase of the number of molecules, the thermoelectric properties of molecular junction are improved. The thermoelectric value (ZT) of 1TCNQ is 0.016, and that of 2TCNQ is increased by one order of magnitude, reaching 0.11. Finally, we studied the spin transport properties of molecular junctions that depend on the number of molecular junctions. We found that TCNQ molecular junctions have a significant spin filtration effect, and the filtration capacity increases with the increase of the number of TCNQ molecules. This work can provide theoretical basis and data support for the experimental preparation of molecular thermoelectric devices.

Key words: Zigzag-graphene nanoribbon; TCNQ molecule; Spin transport property; Spin filtering effect

1 引言

从古至今, 无论是普罗米修斯盗火还是燧人氏钻木取火, 很早就体现了人类文明对于能源发

展的迫切需求. 随着时代进步, 化石燃料已经成为现代社会发展中不可或缺的一部分, 但长期以来由于化石燃料的过度使用, 随之而来的环境问题也开始慢慢浮现. 废热排放 CO_2 导致温室效应,

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 自治区科技厅自然科学基金(2021D01C033); 国家自然科学基金地区基金(12164046)

作者简介: 刘仪伟(2001—), 男, 本科, 研究方向: 凝聚态计算物理. E-mail: 1069263699@qq.com

通信作者: 张蓓. E-mail: zhb@xju.edu.cn

而温室效应，还会导致更多的环境问题：诸如全球气候变暖、冰川融化、海平面上升、生物种类的灭绝等等。基于此，洁净可再生能源的研发已刻不容缓。现阶段，大量研究表明能源利用率的不足严重阻碍了新能源的大规模普及，工业生产中大约三分之二的一次能源以废热的形式耗散在空气之中^[1]。在此背景下，热电材料的出现，为人类清洁能源发展提供了一个崭新方向。热电材料可有效收集工业制备、电信号输送过程中的废热，并直接将其转化为环保清洁的电能^[2-4]。

1821 年，德国物理学家托马斯·约翰·塞贝克首次在金属材料中发现塞贝克效应，随后他提出概念^[2]，即当材料的两端处于不同温度的环境时，存在温度梯度 ΔT ，温差驱使材料内部载流子从高温端流向低温端，继而产生一个内电场。基于材料两端的电势差，可得到塞贝克系数 S 的表达式： $S = -\Delta V / \Delta T$ ，式中 S 代表塞贝克系数，也被称为热功率或者热电动势。要综合考量一类材料的热电性能，需引入评价材料热电性能的无量纲参数——热电优值(ZT)。材料的 ZT 值越大，代表材料的热电性能越好，能量转换效率越高。单一材料的热电优值被定义为^[2,5,6,]： $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ ，其中 σ 表示电导，其与 S^2 的乘积为功率因子，它的大小决定了热电装置的输出功率， κ 为

总热导，由电子热导 κ_{el} 和声子热导 κ_{ph} 两部分构成； T 为绝对温度。

当前，作为热点研究对象的低维纳米材料中，石墨烯以其卓越的物理化学特性毫无争议成为了其中的佼佼者。石墨烯具有较大的比表面积、独特的光学性能、超高的载流子迁移率以及优异的电学和热力学性能。在室温下，石墨烯的电导率可达到 $106 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1[7]}$ ，塞贝克系数最大达到 $80 \text{ mV/K}^{[8]}$ 。但是，其高热导率(在室温下可以到达 $4840 - 5300 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1})^{[9]}$ ，致使纯石墨烯在热电领域的应用受到限制^[10]。有研究显示，对石墨烯进行化学掺杂，通过引入原子或分子实施替代、吸附等手段协同优化其热/电输运性质是非常有效的调控策略。7, 7, 8, 8 - 四氰基苯醌二甲烷(TCNQ)是一种有着优异电子亲和性的有机分子^[11,12]，有研究发现它可以有效对石墨烯进行 P 型掺杂^[13,14]，在保留石墨烯高电子迁移率的同时，还能够较好改善石墨烯的热传导^[15]。到目前为止，基于改变 TCNQ 分子数目调控分子结器件热电性能的研究却鲜于报道。本文，我们拟采用石墨烯带作为两端电极，通过增加中心 TCNQ 分子数目以构置强耦合分子结体系。研究表明，分子结的长度的增加，对分子器件热/电以及自旋输运性能都有显著影响。

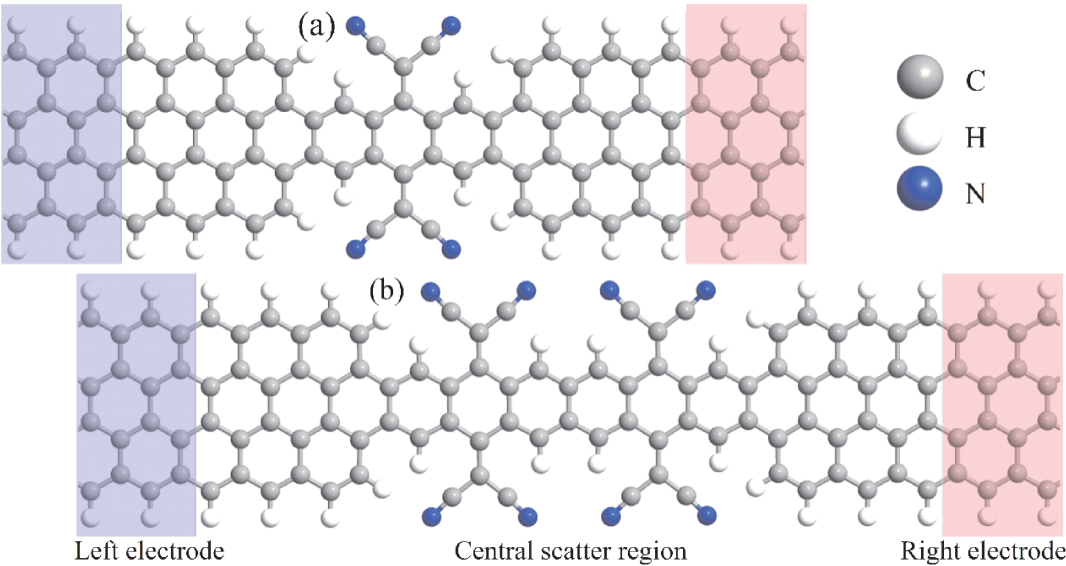


图1 (a)图为1TCNQ，(b)图为2TCNQ的分子结模型。
Fig. 1 The models of the molecular junction of(a)1TCNQ and (b)2TCNQ.

2 计算方法

采用锯齿状石墨烯纳米带(Zigzag-graphene nanoribbon, ZGNR)^[16,17]做为电极材料。选用 TC-

NQ 作为中心散射分子，构建中心区域为 1 个 TCNQ 分子的分子结(文中标记为 1TCNQ)和中心区域为两个 TCNQ 分子的分子结(文中标记为 2TCNQ)，分子结模型如图 1 所示。选用 Atomistix

ToolKit (ATK) 软件完成所有数值模拟. 基于密度泛函理论 (DFT) 进行结构优化计算和自旋极化输运计算. 计算收敛标准设置为每个原子最大受力小于 0.01 eV/\AA . 交换关联泛函采用极化广义梯度近似 (SGGA) 下的 Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) 处理^[18], 电子自洽迭代循环收敛标准设定为 10^{-5} eV . 实空间网格截断能量为 75 Hartree, Monkhorst - Pack K 点 xyz 方向设置为 $1 \times 1 \times 101$. 为避免周期性近邻体系相互作用, x 、 y 方向真空层设置为 15 \AA .

由于分子器件尺寸接近于几个纳米, 接近于电子和声子的平均自由程, 本征载流子行为呈现波动特性, 量子输运占据主导, 采用基于量子场理论发展起来的非平衡格林函数可以很好的处理 2D 纳米器件中的载流子问题. 基于非平衡格林函数, 计算分子结电子传输透射谱公式如下:

$$T_{el}(E) = tr[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)] \quad (1)$$
式中 $G^{R/A}$ 分别为推迟格林函数和超前格林函数, $\Gamma_{L/R}$ 为左/右电极的展宽函数. Lorenz 函数表示为^[19,20]:

$$L_n(\mu,T) = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T_{el}(E) (E - \mu)^n (-\frac{\partial f(E,\mu,T)}{\partial E}) \quad (n = 1, 2, 3) \quad (2)$$

式中 $f(E,\mu,T)$ 为化学势 μ 和温度 T 的 Fermi - Dirac 分布函数. 基于上式, 可以给出电子热导 κ_{el} , 电导 σ , 塞贝克系数 S 的计算公式:

$$\sigma(\mu) = e^2 L_0(\mu,T) \quad (3)$$

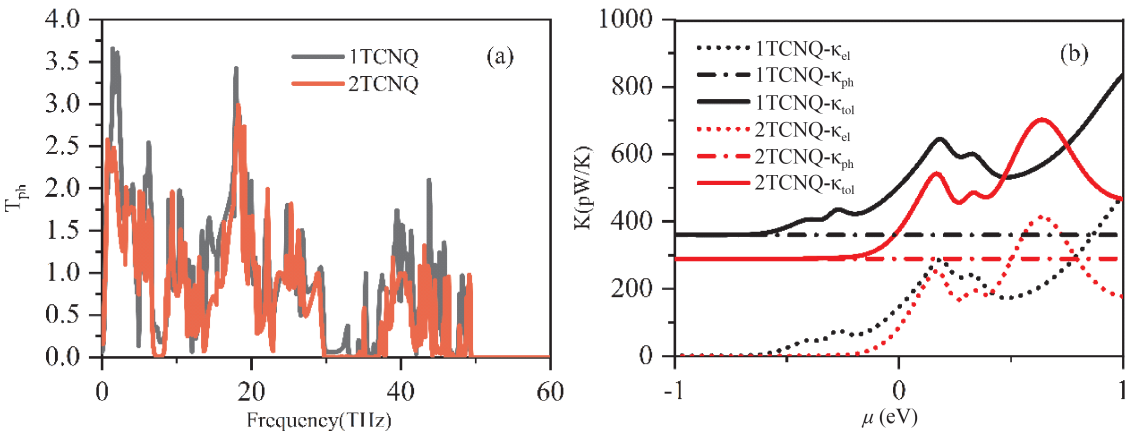


图 2 (a) 图为 1TCNQ 与 2TCNQ 分子结的声子透射谱, (b) 图为 1TCNQ 与 2TCNQ 的声子热导 (κ_{ph}), 电子热导 (κ_{el}) 以及总热导 (κ_{tot}).

Fig. 2 (a) Phonon transmission spectra of por1 and por2, (b) phonon thermal conductance (κ_{ph}), electron thermal conductance (κ_{el}) and total thermal conductance (κ_{tot}) as a function of chemical potential for por1 and por2.

$$S(\mu,T) = -\frac{1}{eT} \frac{L_1(\mu,T)}{L_0(\mu,T)} \quad (4)$$

$$\kappa_{el}(\mu,T) = \frac{1}{T} \left[L_2(\mu,T) - \frac{L_1^2(\mu,T)}{L_0(\mu,T)} \right] \quad (5)$$

类比电子透射谱的计算, 采用 Caroli 公式得出声子透射系数:

$$T_{ph}(\omega) = tr[\Gamma_L(\omega)G^R(\omega)\Gamma_R(\omega)G^A(\omega)] \quad (6)$$

基于 Bose - Einstein 分布函数, 声子热导计算公式为:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \hbar \omega T_{ph}(\omega) \frac{\partial f_{BE}(\omega,T)}{\partial T} \quad (7)$$

最后, 我们对分子结自旋极化传输性质进行了研究. 自旋极化透射谱计算公式如下^[21,22]:

$$T_\alpha(\varepsilon) = tr[\Gamma_{L\alpha}(\varepsilon)G_\alpha^R(\varepsilon)\Gamma_{R\alpha}(\varepsilon)G_\alpha^A(\varepsilon)] \quad (8)$$

式中 $\alpha = \uparrow \text{ or } \downarrow$ 代表自旋方向.

3 结果与讨论

3.1 中心分子个数增加对 TCNQ 分子结热电性质的影响

首先, 讨论分子器件声子传输特性随中心分子个数增加的变化情况. 图 2(a) 给出了声子透射系数随频率的变化曲线图. 可以看出, 无论是 1TCNQ 还是 2TCNQ, 其声子透射行为都限制在 50 (THz) 以下, 可见, 两种体系声子输运均为低频传输. 值得关注的是, 1TCNQ 的声子透射系数明显大于 2TCNQ. 这是由于伴随分子个数的增加, 多出 1 个中心散射区分子间连接节点, 于此同时增长了声子扩散距离, 致使 2TCNQ 分子结产生较大的声子散射, 从而极大的抑制了其声子透射行为.

为进一步理解该传输特性，我们计算了室温下 1TCNQ 和 2TCNQ 的电子热导，声子热导以及总热导。如图 2(b) 所示，在费米能级附近 2 种分子结声子热导均起主导作用。1TCNQ 分子结声子热导 (370 pW/K) 明显高于 2TCNQ 分子结 (245 pW/K)，这与图 2(a) 呈现的趋势一致。此外，费米能级附近 1TCNQ 的电子热导也高于 2TCNQ，致使单分子器件的总热导值显著大于双分子体系。这可以说明，随着 TCNQ 分子数量的增加，器件的声子传输以及电子传输行为均不同程度受到抑制。

分子器件热电转换性能是电、热传输协同调控的综合反映。接下来，我们将系统讨论随中心

分子数增加，1TCNQ 以及 2TCNQ 的热电转换性质。如图 3(a) 所示，在费米能级附近，1TCNQ 的电导要高于 2TCNQ，这是由于分子数增加加长了电子传输距离，致使电导率降低。在图 3(b) 中，2 种体系塞贝克系数相差较大，在费米能级附近，1TCNQ 的塞贝克系数为 -0.035 mV/K，而 2TCNQ 却达到了 -0.1 mV/K，约为 1TCNQ 的三倍左右。依据功率因子 ($S^2\sigma$) 公式，塞贝克系数的激增，使 2TCNQ 的功率因子高出 1TCNQ 一个数量级 (如图 3(c) 所示)。结合费米能级附近 2 种体系的热导趋势 (2TCNQ 总热导明显小于 1TCNQ)，2TCNQ 分子结热电 ZT 值达到 0.11，比 1TCNQ 高出约 1 个数量级 ($ZT=0.016$)。

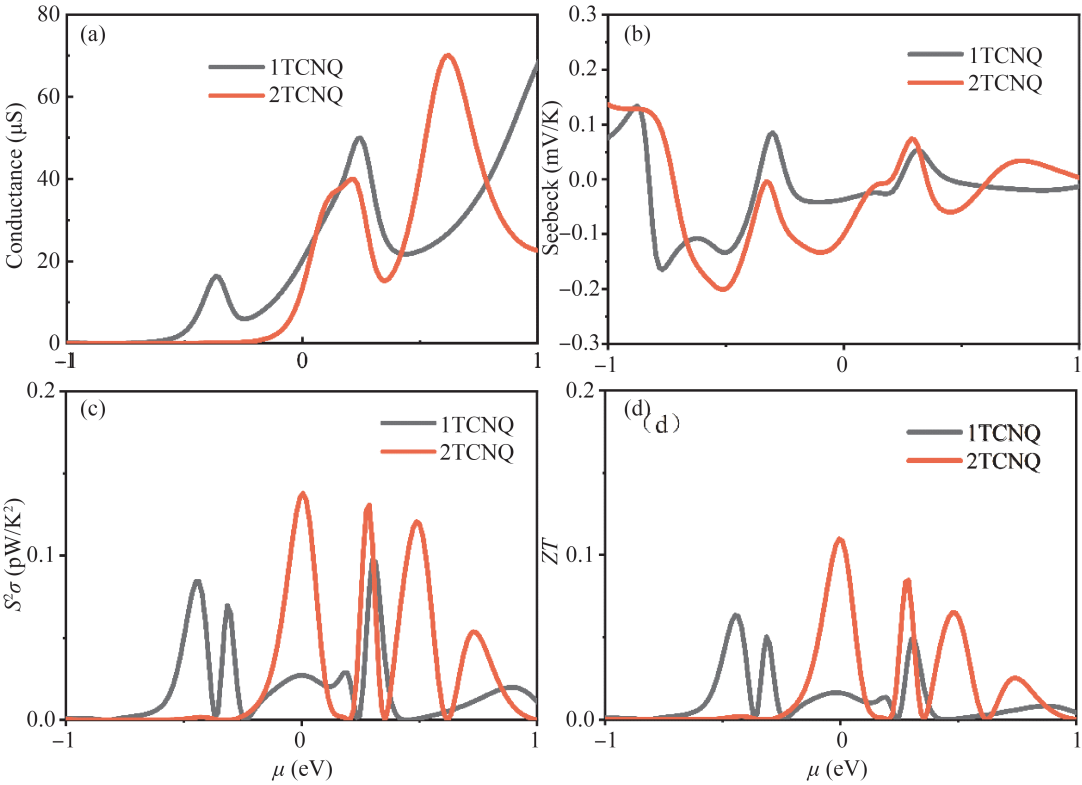


图3 (a) 图为 1TCNQ 与 2TCNQ 的电导(σ), (b) 图为 PF 功率因子($S^2\sigma$), (c) 图为塞贝克系数(S), (d) 图为热电优值(ZT)。

Fig. 3 (a) Electrical conductances(σ), (b) Power factors ($S^2\sigma$), (c) Seebeck coefficients(S), and (d) Thermoelectric figures of merit(ZT) of 1TCNQ and 2TCNQ junctions.

3.2 中心分子个数增加对 TCNQ 分子结自旋输运性质的影响

中心分子数目的增加对于分子器件自旋输运行为存在一定影响^[23]，接下来我们进一步研究 1TCNQ 以及 2TCNQ 分子结的自旋输运性质。分子结随中心分子个数增加自旋传输性质变化图谱在图 4 中给出。可以看到，在费米能级附近 1TCNQ 以及 2TCNQ 自旋向上透射率都非常低，

即在费米能级附近的自旋向上传输行为被抑制，而自旋向下的透射率则达到一个比较高的数值。2 种体系均呈现出较强的自旋过滤效应 (Spin filtering effect, SFE)。S 的大小正比于电子透射谱在费米能级附近的斜率 (基于公式(4))，图(4)中 2TCNQ 自旋向上曲线的斜率要明显大于 1TCNQ，这也就说明 $S_{-}(2TCNQ) > S_{-}(1TCNQ)$ 。该结论极好的验证了图 3 (b) 中两种体系塞贝克系数所表现出来的特性。

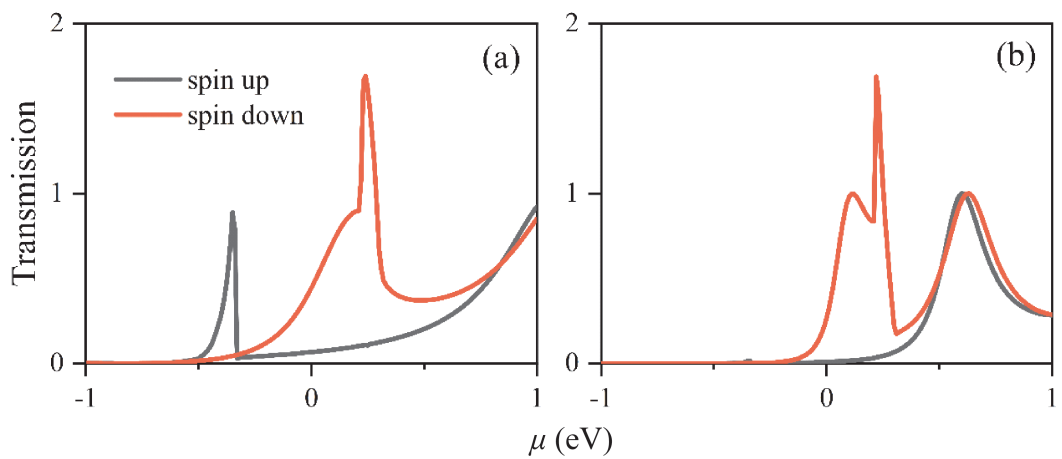


图4 1TCNQ 与 2TCNQ 分子结依赖于自旋的电子透射谱, 红(黑)线为自旋向下(上)电子透射谱.
Fig. 4 Spin - polarized electron transmission spectra of 1TCNQ and 2TCNQ, the red (black) line indicates spin down (spin up) electrons.

进一步理解该现象 (SFE), 我们计算了 1TCNQ 分子结以及 2TCNQ 分子结能量本征传输图谱, 结果如图 5 所示. 对于 1TCNQ 体系, 从图 5(a) 可以看到, 自旋向上波函数能量点呈局域分布, 主要聚集在左电极以及中心散射区、以及中心分子侧支处. 而在右侧电极处, 波函数能量点湮灭. 可见, 基于自旋向上轨道电子传输行为无法从左电极经过中心分子输运至右侧电极. 相反, 观察 1TCNQ 分子结自旋向下传输本征图谱 (图 5(c)), 可以看到其波函数能量点从左侧电极贯穿中心分子到达右侧石墨烯纳米带电极, 其分布呈现非局域态势.

对于 2TCNQ 体系, 如图 5(b) 所示, 其自旋向上能量传输本征波函数被抑制在第一个 TCNQ 分子处, 致使在第二个 TCNQ 分子以及右侧的石墨烯电极处均无能量点分布, 整体呈现局域分布的趋势. 而其自旋向下能量传输本征波函数 (如图 5(d) 所示), 和 1TCNQ 体系类似, 能量点从左电极贯穿两个 TCNQ 分子到达右侧电极, 但在右侧石墨烯电极上能量点有逐渐离散的趋势. 可以看出 TCNQ 分子结对自旋输运行为有明显的过滤效应. 伴随中心分子个数的增加, 对不同自旋方向上传输抑制趋势也越发明显. 这一特性极好的验证了这 2 种分子结在图 4 中呈现的自旋过滤行为.

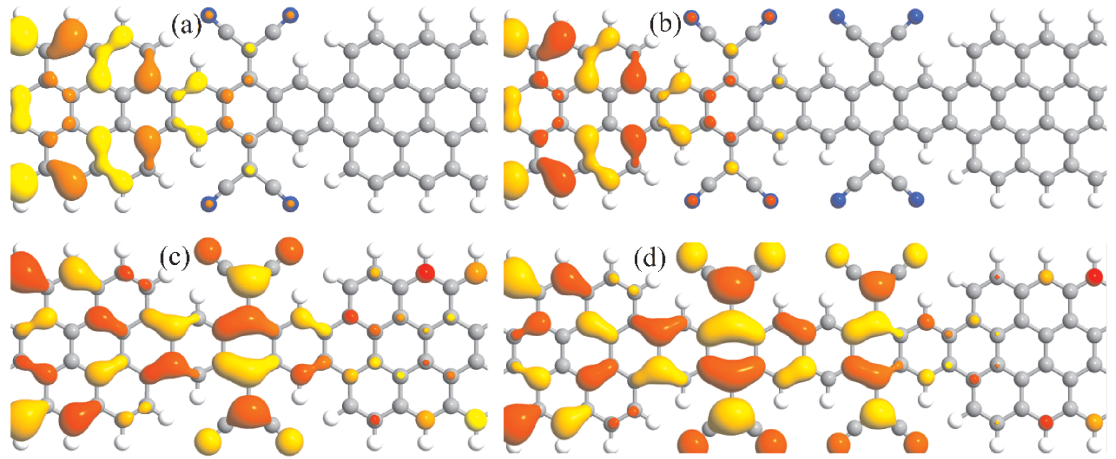


图5 1TCNQ [(a), (c)] 及 2TCNQ [(b), (d)] 分子结依赖于自旋本征值图谱, (a)和(b)图为自旋向上, (c)和(d)图为自旋向下.
Fig. 5 Spin resolved transmission eigenstates for 1TCNQ [(a), (c)] and 2TCNQ [(b), (d)] junction, (a)and (b) is spin up channels, (c)and (d) is spin down channels.

4 结 论

本文基于密度泛函理论结合非平衡格林函数

方法系统研究了 TCNQ 分子结基于石墨烯电极热/电输运性质以及自旋极化传输特性. 随着中心分子的个数的增加, TCNQ 分子结的热电性质得到

一定提升. 2TCNQ 在费米能级附近的 ZT 值达到 0.11 左右, 较之 1TCNQ ($ZT=0.016$) 增加了 1 个数量级. 与此同时, TCNQ 分子结具有较好自旋过滤效应, 且自旋向下透射率的抑制效果随着中心 TCNQ 分子增加而增加. 本研究对于推动 TCNQ 分子结在热电材料和分子自旋电子器件的设计应用具有重要的理论指引作用.

参考文献:

- [1] Yang J H, Caillat T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation [J]. *MRS Bull.*, 2006, 31: 224.
- [2] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems [J]. *Science*, 2008, 321: 1457.
- [3] Rowe D M. Thermoelectrics, an environmentally – friendly source of electrical power [J]. *Renew. Energ.*, 1999, 16: 1251.
- [4] Zeng Y J, Wu D, Cao X H, *et al.* Nanoscale organic thermoelectric materials: measurement, theoretical models, and optimization strategies [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 30: 1903873.
- [5] Zhang X, Zhao L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity [J]. *J. Materials*, 2015, 53: 92.
- [6] Zhou W X, Cheng Y, Chen K Q, *et al.* Thermal conductivity of amorphous materials [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 30: 1903829.
- [7] Abhijit D, Om P B, Arun K S, *et al.* Recent advances in CNT/graphene based thermoelectric polymer nanocomposite: a proficient move towards waste energy harvesting [J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, 53: 653.
- [8] Wei P, Bao W Z, Pu Y, *et al.* Anomalous thermoelectric transport of Dirac particles in graphene [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 166808.
- [9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, *et al.* Superior thermal conductivity of single – layer graphene [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8: 902.
- [10] Zhang Y, Liu Q, Shao X, *et al.* Preparation and application of graphene nanoribbons [J]. *Chin. J. Rare Met.*, 2019, 45: 1119 (in Chinese)
- [11] Wan L J, Satori I. Electrochemical scanning tunneling microscopy for adsorption of TCNQ molecules on the Cu (111) surface [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2000, 45: 2067 (in Chinese)
- [12] Chen W, Chen S, Qi D C, *et al.* Surface transfer p – type doping of epitaxial graphene [J]. *JACS*, 2007, 129: 10418.
- [13] Coletti C, Riedl C, Lee D S, *et al.* Charge neutrality and band – gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 235401.
- [14] Zhang J A, Tian J L, Zhang Q W, *et al.* Chemical doping of graphene [J]. *J. Chongqing Univ. Tech.: Nat. Sci.*, 2022, 36: 111 (in Chinese)
- [15] Zhang Y, Zhang H, Zhang Y, *et al.* Surface synthesis of heteroatoms-doped graphene nanoribbons [J]. *Prog. Chem.*, 2023, 35: 105 (in Chinese)
- [16] Pan C N, He J, Zhong C L. Study on thermoelectric properties of graphene nanoribbons [J]. *J. Hunan Univ. Tech.*, 2016, 30: 68 (in Chinese)
- [17] Yan H R, Huo X X, Wang C, *et al.* Research on transport properties of zigzag – graphene nanoribbon (7 – ZGNR) [J]. *Micr. Tech.*, 2009, 46: 463 (in Chinese)
- [18] John P P, Kieron B, Matthias E. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [19] Nozaki D, Sevincli H, Li W, *et al.* Engineering the figure of merit and thermopower in single – molecule devices connected to semiconducting electrodes [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 235406.
- [20] Laura R G, Charalambos E, Gabino R B, *et al.* Thermopower measurements in molecular junctions [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45: 4285.
- [21] Wu D, Cao X H, Chen S Z, *et al.* Pure spin current generated in thermal driven molecular magnetic junctions: a promising mechanism for thermoelectric conversion [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7: 19037.
- [22] Zhang B, Zhang S D, Long M Q. Magnetothermoelectric properties of Al – porphyrin sandwiched by graphene nanoribbon electrode based on quantum interference [J]. *Physica E*, 2022, 139: 115189.
- [23] Yang L. Study on the spin transport properties of graphene nanoribbons and the derived structures [D]. Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2022 (in Chinese)