

水分子对碳链的输运性质影响的第一性原理研究*

周艳红¹⁾ 许英^{1)†} 郑小宏²⁾

1) 江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

2) 中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2006 年 2 月 22 日收到, 2006 年 7 月 18 日收到修改稿)

用基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法研究了水分子对 7 个碳原子组成的一维原子链的输运性质的影响. 碳原子链放在具有有限截面的 Al(100) 电极中. 研究发现, 碳原子链上的水分子的数目和放置的位置的不同将对体系输运性质产生很大的影响. 特别是, 单个 H_2O 分子对碳链平衡电导的影响随其摆放位置的不同而出现奇偶振荡, 例如, 当位于奇数编号的碳原子上时, 电导取极大值, 当位于偶数编号的碳原子上时, 取极小值. 将两个 H_2O 分子置于不同的碳原子正上方时, 在不同的位置平衡电导相差很大, 在某些特殊的情况下原本受到抑止的第三个本征通道也有较大的贡献. 此外, 还研究了放置两个水分子时, 体系的电流-电压 ($I-V$) 特性. 随着水分子的数目和放置的位置不同, 某些情况可能出现较大幅度的负微分电阻, 而在另一些情况下却没有出现.

关键词: 平衡电导, 透射谱, 负微分电阻

PACC: 7290, 7115T

1. 引言

近几年来, 随着实验上操纵单个分子的技术的进步, 人们开始设想利用单个分子做成电子器件, 这无疑将为未来的电子电路开辟新的领域, 并引起了人们极大的兴趣^[1-6]. 在实验中, 关于分子导体的研究已经取得了很大的进展, 并发现了许多非常有趣的现象, 如 $I-V$ 高度非线性, 负微分电阻, 整流, 等等. 这些分子导体特有的性质将能在未来的电子器件中有着非常重要的应用^[7-10]. 同时在理论上, 对单分子的电子输运性质的研究也有了很大的进步, 人们提出了多种方法来研究分子导体的输运性质. 其中, 基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法, 能够将电压对体系的电子结构的影响准确地考虑进来, 通过自洽计算得到整个体系的量子输运性质, 是目前最通用的方法^[11-15].

在目前对分子导体的电子输运性质的理论研究中, 一个经常被研究的体系是一维碳原子链^[16-18]. 在这个体系中人们预言了许多非常重要的性质, 如电导随碳原子数目的奇偶振荡, 碳原子链离两端电极距离不等时将出现很好的整流效应, 其热电势和

热导也随碳原子的数目而发生奇偶振荡, 特别是, 当碳原子数目为偶数时, 热电势为负, 碳原子数目为奇数时, 热电势为正等等. 对于一个分子导体, 其输运性质依赖于很多因素, 例如, 分子相对于电极的距离和方向, 不同的电极材料, 门电压的存在等等. 然而, 除此外, 分子导体所处的周围的环境也同样应该对体系的输运性质产生非常重要的影响, 这个问题在文献中却很少有人讨论. 因此, 本文以具有七个碳原子的一维原子链为例, 研究水分子环境对其输运性质的影响. 特别地, 我们研究了不同数目的水分子位于不同位置处体系的平衡电导和 $I-V$ 特性的变化.

2. 计算方法与模型

采用基于非平衡态格林函数的 TranSIESTA-C^[19] 程序包来研究体系的量子输运性质. 该程序能够完全自洽地处理原子尺度的体系与半无限长的电极相耦合的系统, 此系统可以分为三个部分: 中心散射区、左电极和右电极区. 散射区实际上包括了电极的一部分. 导体两端的电压直接参与自洽计算. 通过这个体系的电流可以由 Landauer-Buttiker 公式根据相应的格林函数和自能求得

* 国家自然科学基金(批准号:10404010), 江西师范大学人才基金(批准号:1187)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yingxu@jxnu.edu.cn

$$I = \frac{2e}{h} \int dE T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)], \quad (1)$$

式中 μ_L, μ_R 分别为左右电极的化学势, 且 $(\mu_R - \mu_L)e = V$ 即为左右两端的电压, e 为单位电荷, $f(E - \mu_L), f(E - \mu_R)$ 是左右电极的电子费米分布函数. $T(E, V)$ 为在能量 E , 加偏压为 V 时透射系数, 由下式得到:

$$T(E, V) = T[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)], \quad (2)$$

$G^R(E)$ 和 $G^A(E)$ 分别是散射区的延迟和和提前格林函数, $\Gamma_{L,R}(E) = (\Sigma_{L,R}^R(E) - \Sigma_{L,R}^A(E))$ 为线宽函数, $\Sigma_{L,R}^R(E), \Sigma_{L,R}^A(E)$ 是导线对散射区的自能, 导线对散射区的全部作用都包括在自能中. 透射系数 $T(E)$ 可以分解为 n 个本征通道的贡献, 即

$$T(E) = \sum_n T_n(E), \quad (3)$$

对于处于平衡态的系统, 平衡态的电导可以由

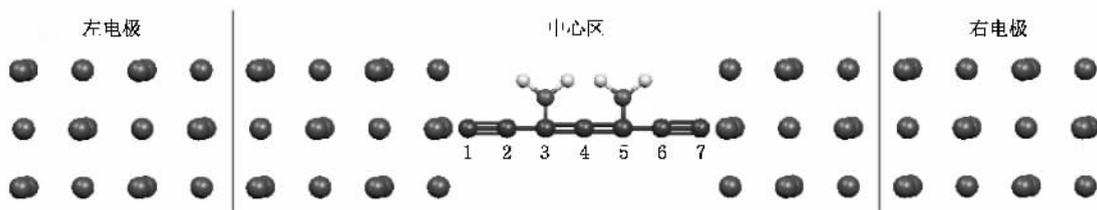


图1 Al(100)电极及放置了水分子的碳原子链 碳原子链的编号依次为1—7

3. 结果与讨论

为叙述方便, 我们把7个碳原子组成的链从左至右编号为 $C1-C7$. 当没有水分子存在时, 体系的平衡电导为 $1.06 G_0$ ($G_0 = \frac{2e^2}{h}$, 为电导量子, 其中 e 是单位电荷, h 是普朗克常数), 如图 3(a) 所示. 此时透射谱可以分为有重要贡献的两个区(能量范围: $[-1.7, 0.7]$ eV 和 $[1.4, 2]$ eV) 以及一个截止区(能量范围 $[0.7, 1.2]$ eV), 与文献[17]的结果一致. 当把一个 H_2O 分子依次置于 $C2-C6$ 的位置上时, 我们得到了奇偶振荡的平衡电导, 如图 2(a) 所示. 将水分子放置在 $C2, C4$ 和 $C6$ 时, 碳链的平衡电导降低至 $0.76, 0.61, 0.76 G_0$. 而放置在 $C3, C5$ 的上方则使原来的平衡电导增加到 $1.73 G_0$. 这种振荡的电导与体系的电荷转移情况有密切的联系. 没有放置水分

能量为费密能 E_f 处的透射系数 $T(E)$ 得到:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_f) = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n(E_f), \quad (4)$$

关于这一方法的具体细节可参见文献 [19, 20].

分子器件的模型为: 从 Al 的完整晶体中沿 (100) 方向抽取如图 1 所示结构组成体系的电极, 每层中的原子数按 $5, 4, 5, 4, \dots$ 的顺序排列. 左右电极单胞取相邻 4 层, 按 $5, 4, 5, 4$ 排列. 中心区除了 7 个原子的碳链外, 还包括了左边电极的四层原子及右边电极的三层原子. 这样把被分子影响的电极的表层原子划进中心区后, 就可以把剩下的电极部分作为周期体系来处理. 碳链的两端都分别与 Al(100) 的中空位置相对. 并且在不同的碳原子上放置了水分子, 如图 1 所示. 在计算中, 我们对 Al 原子所有原子轨道选择 SZ 作为基矢, 各碳原子之间的距离相等, 固定在 2.5 a.u. 碳原子与其上面的氧原子的距离取 2.0 a.u., 碳原子与 Al(100) 面的距离取 1.9 a.u..

子时, 置于两电极间的碳链各原子上的电荷是不同的. $C1$ 和 $C7$ 有着较高的占据数, 为 $4.567e$; 其次是 $C3$ 和 $C5$, 占据数是 $4.113e$. 由于金属电极与碳链之间的成键具有部分的离子键特征, 导致电荷分布的不均匀. 当将一个水分子放置在 $C3$ 或 $C5$ 上时, 由于 $C3, C5$ 还有较高的占据数, 碳原子和氧原子之间的共价耦合更强; 而当其放置在 $C2, C4$ 或 $C6$ 上时, $C2, C4, C6$ 上的占据数较低, 碳原子和氧原子之间的共价耦合更弱. 因此体系在费米面处的态密度(DOS)大小随着水分子放置位置的不同而振荡, 如图 3(b) 所示. 水分子放置在 $C3$ 和 $C5$ 上时, 有较高的态密度, 在 $C2, C4$ 或 $C6$ 上时, 态密度较小. 在这里, 态密度的变化与透射系数的变化是一致的. 与没有放置水分子相比, 透射谱的基本轮廓没有变, 如图 3(b,c) 所示. 当放置一个水分子时没有引起新的本征通道的出现, 对总的透射系数有贡献的只有 $T1$ 和 $T2$. 只是在 $C3$ 和 $C5$ 位置, 由于氧原子与碳原子的耦合更强, 增加了费米面附近的态密度, 使透射系数增大.

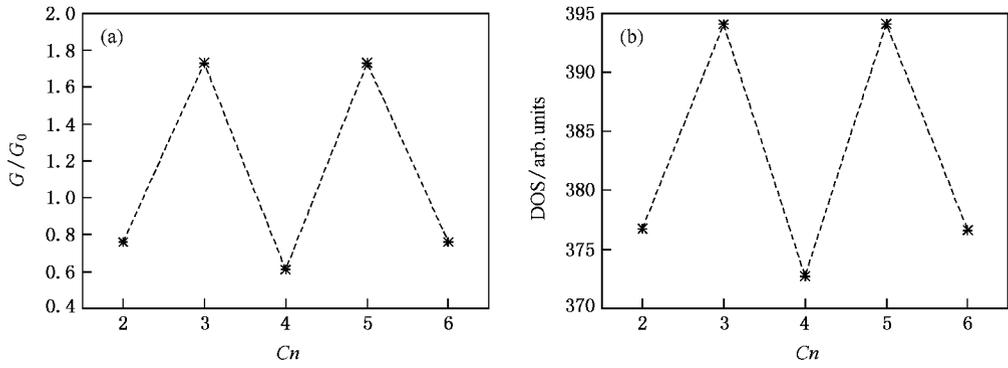


图2 一个水分子分别置于 C_2 — C_6 时 (a) 体系的平衡电导 (b) 费米能级处体系的态密度. C_n 是碳原子链上各原子的编号, $n=1-7$

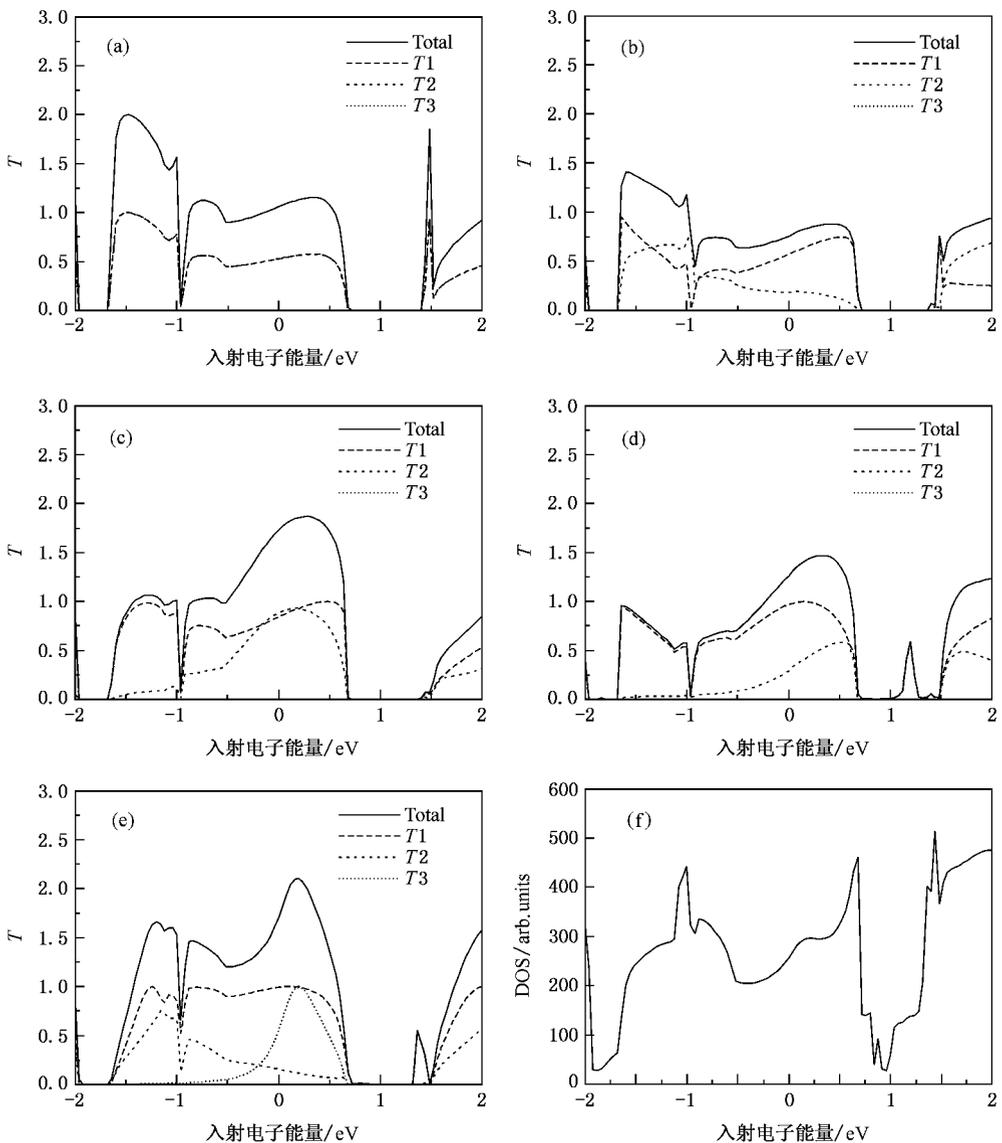


图3 (a) 没有水分子时碳链体系的透射谱 (b) 一个水分子置于 C_2 时体系的透射谱 (c) 一个水分子置于 C_3 上时体系的透射谱 (d) 两个水分子分别置于 C_2 — C_5 上时体系的透射谱 (e) 两个水分子分别置于 C_3 — C_5 上时体系的透射谱 (f) 两个水分子置于 C_3 — C_5 上时态密度. 图中导线平均费米能为 $E_f=0$ eV. T 表示透射系数(无量纲)

根据前面对放置一个水分子分析,我们比较了两个水分子放置在 $C2-C4$, $C2-C5$, $C3-C5$ 三种不同的情况,透射谱如图 3(d)(e)所示.当水分子放置在 $C2-C4$, $C2-C5$ 时,体系的平衡电导分别为 $0.77G_0$, $1.26G_0$, 仍然只包括两个通道.当水分子放置在 $C3-C5$ 这样一个特殊位置时,体系的平衡电导增大至 $1.71G_0$, 与放置一个水分子在 $C3$ 或 $C5$ 位置相当.但是,从透射谱可以发现,与一个水分子的情况不同,此时体系的原来受到抑制的第三本征通道的贡献明显增大.

为了考察水分子对碳链的非平衡性质的影响,本文以碳链加两个水分子为例计算了该体系的 $I-V$ 曲线特性,如图 4 所示.它们有一个共同的特征:当电压在 $0V$ 到 $0.6V$ 之间,电流与电压都呈线性关系,而随着外加电压继续的增大,开始偏离线性关系甚至出现负微分电阻.如 $C2-C5$, $C3-C6$ 情况下有很大的负微分电阻(电压范围在 $0-1.8V$).可见,水分子的放置极大的影响了体系 $I-V$ 曲线的变化趋势.

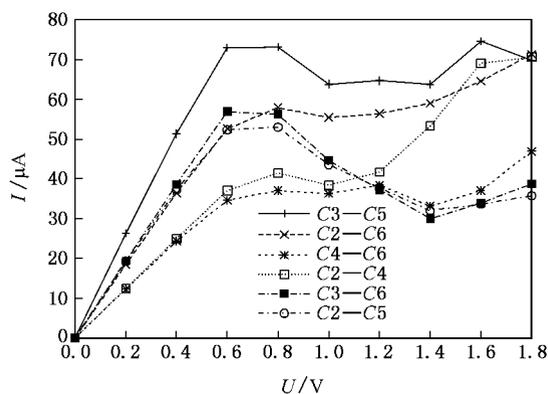


图 4 两个水分子分别置于 $C3-C5$, $C2-C6$, $C4-C6$, $C2-C4$, $C3-C6$ 和 $C2-C5$ 上时体系的 $I-V$ 曲线

Seminario 等人研究表明^[21], 负微分电阻的产生是因为在不同的外加电压下,从电极转移到分子的电荷不同引起的.我们首先计算了各偏压下,从 Al 电极转移到碳链和水分子上的电荷,结果发现,电荷转移数目在 $0.87e$ 左右,相差不到 $0.05e$. 因此,所得到的负微分电阻不是由于电荷转移引起的.同样的结论已被其他的研究得到^[22].

负微分电阻的产生是因为在不同的电压下,中心区分子与电极的耦合不一样引起的.从态密度图及透射谱图(图 3(e)(f))的对比可知,在能量范围 $[-1.7, 0.7]eV$ 和 $[1.4, 2]eV$ 两者都有较大的值.

当中心区分子与电极耦合很强时,态密度大,透射系数 T 也大,因此,透射系数 T 反映了电极与分子间的耦合强度.下面我们以 $C3-C5$ 放置为例,直接分析不同电压下的透射图来阐明负微分电阻出现的原因.在电极两端增大电压实际上是调节了左右电极

的化学势,由 $I = \int_{\mu_L}^{\mu_R} dET(E, V) = \int_{-\frac{V}{2}}^{\frac{V}{2}} dET(E, V)$

知,增大电压就增加了能量积分区间,但对电流有贡献还必须满足 $T(E, V) \neq 0$. 因此把 $T(E, V)$ 处于偏压范围内且其值不为 0 的能量积分区间称为有效能量积分区间.对于由碳链加两个水分子组成团簇,其最高占据分子轨道(HOMO)能量是 $-3.91eV$, 最低未被占据分子轨道(LUMO)能量为 $-3.45eV$. 结合 $C3-C5$ 在平衡状态下的透射谱图,可以知道, $C3-C5$ 是通过 LUMO 轨道导电的.图 5 是各偏压下的透射谱图,从图可以看出:随着电压的升高,透射区变窄,截止区变大.这是因为:当外加电压为 V 时,左电极的 LUMO 区的能量上移 $V/2$, 右电极的 LUMO 区的能量下移 $V/2$. 因此左右两边的 LUMO 区在能谱上的重叠区减少,也就是变窄.当电压从 $0V$ 增加到 $0.6V$ 时,在 $-0.3eV$ 到 $0.3eV$ 的范围内透射系数 T 基本没有改变,所以随着电压的升高,电流也直线升高.当电压 V 从 $0.6V$ 升到 $0.8V$, 有效能量积分区间随着电压的增加而增加,但是透射系数 T 急剧下降,由此出现了平行于横轴的直线.从 $0.8-1.0V$, 不但 $T(E, V)$ 减少了,在能量范围 $[0.24, 0.5]$ 之间,透射系数 T 几乎处于截止状态,

即 $T(E, V) = 0$, 由 $I = \int_{-\frac{V}{2}}^{\frac{V}{2}} dET(E, V)$ 知,有效能量积分区间也减少了,减为 $[-0.5, 0.2]eV$, 由此产生了负微分电阻.因此,负微分电阻产生原因包括两部

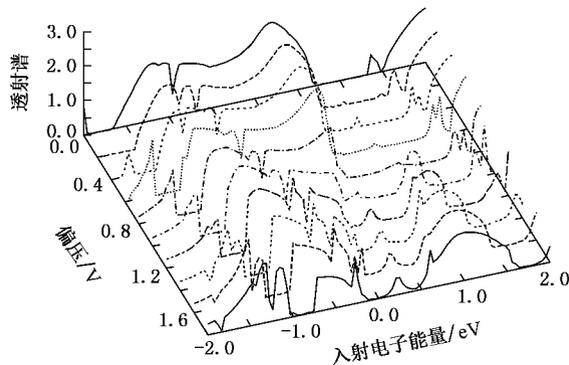


图 5 水分子置于 $C3-C5$ 上时,体系在不同偏压下的透射谱
导线平均费米能为 $E_f = 0eV$

分子与电极之间耦合强度的减弱和有效能量积分区间的减少.电压再升高时,导电的原理将会更复杂,有新的导电区域会进入能量积分区间对电流有贡献.

4. 总 结

本文用基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法以及 TranSIESTA-C 程序包研究了水分子环境对 7 个碳原子组成的一维原子链的输运性质的影响.单

个 H_2O 分子对碳链平衡电导的影响随其摆放位置的不同而出现奇偶振荡,这是体系的电荷转移情况决定的,碳原子与氧原子的耦合更强时,带来更大的态密度,从而增大了体系的电导.当有两个 H_2O 分子存在时,平衡电导与电荷转移有关,并且原本受到抑制的第三个本征通道有明显的增大.此外,我们还研究了放置两个水分子时体系的电流-电压 ($I-V$) 特性,随着水分子的数目和放置的位置不同,某些情况可能出现较大幅度的负微分电阻,而在另一些情况下却没有出现.

- [1] Nitzan A, Ratner M A 2003 *Science* **300** 1384
- [2] Gimzewski J K, Joachim C 1999 *Science* **283** 1683
- [3] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [4] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, Dunbar T D, Burgin T P, Jones L, Allara D L, Tour J M, Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
- [5] Nazin G V, Qiu X H, Ho W 2003 *Science* **302** 77
- [6] Collier C P, Wong E W, Belohradsk M, Raymo F M, Stoddart J F, Kuekes P J, Williams R S, Heath J R 1999 *Science* **285** 391 ; 2000 *Science* **289** 1172
- [7] Xiao X B, Zhou G H, Yang M, Li Y, Xu Z F 2004 *Chin. Phys.* **13** 1531
Li Y D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2997 (in Chinese) 李英德 2006 物理学报 **55** 2997]
- [8] Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W, Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [9] Xue Y, Datta S, Hong S, Reifenberger R, Henderson J I, Kubiak C P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7852
- [10] Zhang Z Y, Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1766 (in Chinese) [张志勇、王太宏 2003 物理学报 **52** 1766]
- [11] Darmle P S, Ghosh A W, Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [12] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [13] Xue Y, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [14] Louis E, Verges J A, Palacios J J, Perez-Jimnez A J, SanFabin E 2003 *Phys. Rev. B* **67** 155321
- [15] Wei Y D, Xu Y, Wang J, Guo H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 193406
- [16] Lang N D, Avouris Ph 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3515
- [17] Lang N D, Avouris Ph 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 358
- [18] Wang B, Xing Y X, Wei Y D, Wan L H, Wang J 2005 *Carbon* **43** 2786
- [19] Taylor J, Guo H, Wang J 2002 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [20] Ma Y, Zou B, Li Z L, Wang C K, Luo Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1974 (in Chinese) [马 勇、邹 斌、李宗良、王传奎、罗 毅 2006 物理学报 **55** 1974]
- [21] Seminario J M, Cordova L E, Derosa P A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 791
- [22] Stokbro K, Brandbyge M, Taylor J, Ordejon P, Ann N Y 2003 *Acad. Sci.* **1006** 212

First principles study on the effects of the H₂O molecules on the transport properties of a carbon wire^{*}

Zhou Yan-Hong¹⁾ Xu Ying^{1)†} Zheng Xiao-Hong²⁾

¹⁾ Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

²⁾ Key Laboratory of Material Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 22 February 2006; revised manuscript received 18 July 2006)

Abstract

We investigate the effects of H₂O molecule environment on the transport properties of a seven-atom carbon wire coupled to two Al(100) electrodes based on a recently developed *ab initio* nonequilibrium Green function formalism. Our results show that the transport properties are sensitive to the variation of the number and the position of the H₂O molecule on the carbon wire. Especially, the equilibrium conductance of the carbon wire with single H₂O molecule exhibits an oscillatory behavior with the shift of positions of the H₂O molecule. For the case of two H₂O molecules, the contribution of the third eigenchannel becomes larger in some configurations. The calculated current-voltage curves show different behaviors with the variation of the positions of the H₂O molecules. In certain cases, large negative differential resistance is found, but not in other cases.

Keywords : equilibrium conductance, transmission spectrum, negative differential resistance

PACC : 7290, 7115T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10404010) and the Talent Fund of Jiangxi Normal University (Grant No. 1187).

[†] Corresponding author. E-mail : yingxu@jxnu.edu.cn