

富勒烯 C_{20} 分子器件的电子结构和传导特性*

张鸿宇¹⁾ 王利光^{1)†} 张秀梅¹⁾ 郁鼎文³⁾ 李 勇³⁾

1) 江南大学理学院, 无锡 214122)

2) 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

3) 清华大学国家摩擦重点实验室微纳分室, 北京 100084)

(2007 年 12 月 25 日收到, 2008 年 2 月 29 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论和基于非平衡格林函数的第一性原理方法研究了富勒烯 C_{20} 分子及连接电极构成的 C_{20} 分子器件的电子结构及电子输运性质. 构建了三个基于 C_{20} 分子的嵌入 K 和 Si 原子的电子输运系统, 并得到了电子透射谱和分子轨道分布. 分析了三种器件的电子结构和输运性质的产生原因, 说明 C_{20} 分子器件的电子传导主要集中在外壳. 在 C_{20} 分子空笼中嵌入 K 和 Si 原子后, 其电子输运仍然主要集中于富勒烯 C_{20} 的外壳.

关键词: 富勒烯 C_{20} 分子, 电子结构, 电子传导

PACC: 3640C, 7280R, 7125W

1. 引 言

富勒烯分子是当前纳米电子技术中分子器件的重要组成部分. 自 1985 年 C_{60} 分子、1991 年碳纳米管 (CNT) 被发现后^[1, 2], 人们对富勒烯分子和 CNT 做了大量的理论和实验研究, 发现这些材料具备许多优异的物理化学性质. 而作为最小的富勒烯分子的 C_{20} , 因具有独特的结构和性质, 可能成为材料科学和纳米电子学中的重要分子, 因此在相关研究领域越来越受到关注.

把一个分子桥接到加了偏压的两个电极上就组成了一个最基本的两端分子器件^[3, 4], 这样的结构会使原来分立的分子能级发生移动和展宽, 态密度 (DOS) 也可能变成连续分布. 基于这些特点, 本文设计了通过 S 原子与 C_{20} 分子中碳原子耦合, 再桥接到两个 Au(111) 电极上, 形成一个 C_{20} 分子传导系统. 通过优化构型, 使用基于密度泛函的非平衡格林函数法^[5-8], 对其能级分布、分子轨道和电子输运性质进行了研究, 所得结果对 C_{20} 分子器件的设计和应用具有一定的理论指导意义.

2. 模 型

根据欧拉定理, 基本的 C_{20} 分子模型是每一面为正五边形的十二面体几何构型. 在进行能量最低的几何结构优化后, 得出其键长为 0.1537 nm, 对称最远的两个碳原子的距离为 0.4309 nm. 在这个模型中, 两端是 Au(111) 电极, 中间是 C_{20} 分子. C_{20} 分子相对比较小, 其放置方向对其传导特性是有影响的. 考虑到分子器件与电极相互作用的情况^[9], 及碳基分子器件 (di-thiol-benzene, 简称为 DTB) 具有的开关特性与构造特点^[10], 在构建这个系统时候, 分别使碳原子 1 与 20 突出, 先与 S 原子耦合, 再与 Au 电极相连接. 借鉴在 C_{60} 分子空笼中嵌入其他原子获得新功能器件的研究结果^[11-13], 研究中分别在 C_{20} 分子中嵌入了 K 原子和 Si 原子, 从而构建了两个新的电子输运系统. 系统中的输入和输出端仍选为碳原子 1 和 20, 由于其几何结构的对称端, 嵌入原子与输入和输出端的相互作用是相同的. 因为添加了 S 原子作为引线, C_{20} 分子不直接与 Au 电极耦合, 故无须考虑金属电极与 C_{20} 分子中五角环平行而产生多点接触的情况, 从而避免了因 Au 电极作用而引起的

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(批准号:2003CB716204), 教育部国际合作研究项目(批准号:20060360563), 江苏省先进光电材料重点实验室项目(批准号:BM2003202)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: wangliguang@jiangnan.edu.cn

顶位吸附效应对分子器件结构的影响^[14-18]. 这样, 该模型可以作为一个团簇系统来处理. 在偏置电压很小的状态下, 器件主要的传导性质取决于分子的前线原子和电极间表面原子的轨道耦合. 考虑到系统中 S 原子和 Au 电极的相对位置, 在每个电极表面只考虑 4 个相邻的 Au 原子. 在对其与电极构成的系统进行结构优化后, 完成了最终的传输系统的设计, 其结构如图 1 所示.

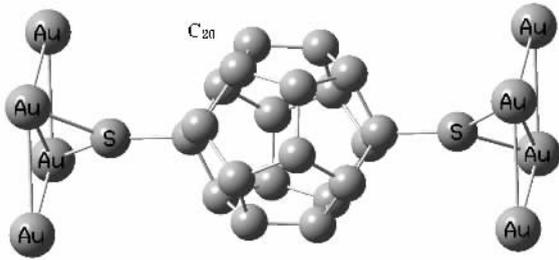


图 1 Au-S-C₂₀-S-Au 电子传输系统

3. 计算方法

本研究的计算方法是基于第一性的密度泛函理论的非平衡格林函数方法. 主要的 DFT 计算是使用 Gaussian03 软件包完成的. 构建 C₂₀ 分子、掺入 K 和 Si 原子的三种器件模型时, 先确定其分子的几何结构, 其优化计算采用了 B3LYP 交换关联泛函与 3-21G 基组. 对于电极 Au 原子在结构优化时只采用 3-21G 基组. 在分别构建三个电子传输系统时, 取与 C₂₀ 分子最近邻的 4 个 Au 原子与 C₂₀ 分子一起组成扩展分子. 由前所述, 假定扩展分子内只有最近邻的 Au 原子存在耦合作用, 并且对其电子结构进行 DFT 计算. 电子输运特性计算采用 BLYP 交换关联泛函, 同时采用 CEP-4G* 基组. 扩展分子在该团簇中所处的外势环境与其连接在半无限大电极上时的外势环境大体相同, 由扩展分子的电中性条件可知, 扩展分子和半无限大金属块体的相关能级近似相等^[19]. 在电子传导的 DFT 计算中, 取不掺入其他原子的 C₂₀ 分子进行不同 K 点取值, 分别计算后得到的结果如图 2 所示.

图 2 显示, 当 K 点在 x, y 方向上分别取值为 (4, 4) (6, 6) (8, 8) 时, 计算结果类似, 这说明计算结果比较精确, 因此以下计算时均取 (8, 8), 而 K 点在 z 轴方向取 100.

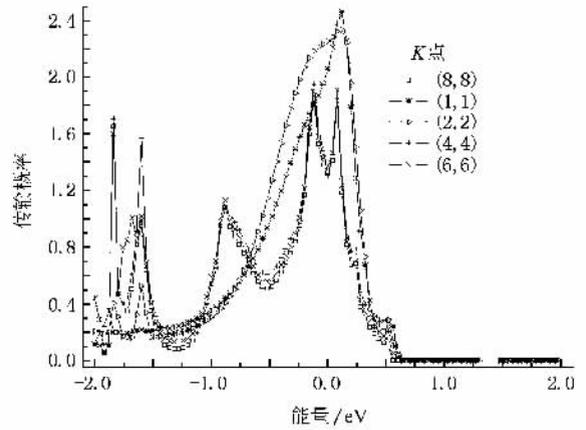


图 2 不同 K 点传输概率曲线

在电子通过分子的传导过程中, 由 Landauer-Büttiker 理论^[20, 21], 其电子传输概率为

$$T_{SD}(E) = \text{Tr}[\Gamma_S G^R(E) \Gamma_D G^A(E)], \quad (1)$$

式中, E 为电子能量; $\Gamma_{S(D)}$ 是源端 (S) 和漏端 (D) 的展宽函数, 表示了器件与电极的耦合; $G^{R(A)}$ 是扩展分子的延迟 (R) 和超前 (A) 格林函数, 表达了导体内部的电子运动, 通过自能项起作用, 而自能矩阵可以表示为

$$\Sigma_{S(D)}^{R(A)} = t'_{S(D)}{}^2 g_{S(D)}^{R(A)}, \quad (2)$$

式中 $t'_{S(D)}$ 为扩展分子与电极的耦合, $g_{S(D)}^{R(A)}$ 为电极表面格林函数. (1) 式中使用的展宽函数和格林函数分别是

$$\Gamma_{S(D)} = [\Sigma_{S(D)}^R - \Sigma_{S(D)}^A], \quad (3)$$

$$G^R = [ES - H_C - \Sigma^R]^{-1},$$

$$G^A = [G^R]^\dagger, \quad (4)$$

式中 S 是所选基组的重叠矩阵, H_C 是扩展分子的哈密顿矩阵, 进而可得出输入和输出散射矩阵

$$\Sigma^{\text{in}} = [\Sigma_\varphi^{\text{in}} + \sum_p \Sigma_p^{\text{in}}], \quad (5)$$

$$\Sigma^{\text{out}} = [\Sigma_\varphi^{\text{out}} + \sum_p \Sigma_p^{\text{out}}], \quad (6)$$

式中下标 p 表示来自于原子线和导体的相互作用, 而下标 φ 表示来自于电极内部波函数对传导相位关系的影响. 另外, 电子-声子相互作用通过自洽玻恩近似 (SCBA) 确定. 在计算出纠缠矩阵后, 再对自能和由互相作用引起的散射矩阵进行计算, 直至迭代计算自洽. 利用迭代完毕的结果可以由 (1) 式求得电子透射, 然后, 利用以下公式完成态密度的计算:

$$\text{DOS}(E) = \text{Tr}[\chi(G^R - G^A)S]2\pi. \quad (7)$$

4. 计算结果与讨论

考虑到 S 原子引线主要和两个 Au 原子作用,对 C_{20} 器件的单元能进行计算,得到的结果如图 3 所示.其长线代表 HOMO(最高占据轨道),短线代表 LUMO(最低未占据轨道).

从图 3(e) 的能级结构可以看出,桥接系统的能级比图 3(a)~(d) 中 C_{20} 分子和只接 S 原子的情形要展宽很多.结果显示, C_{20} 分子的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的能级差仅为 0.00021 eV.说明 C_{20} 上的 π 电子非常活跃,利于传导

电流的生成.在 C_{20} 分子与两个 S 原子作为原子引线而构成的模型中,完成了同样的计算,结果如图 3(b) 所示.其 HOMO 和 LUMO 的差也只有 0.42766 eV,也具备电流传导的特性.图 3(c) 和 (d) 显示,在 C_{20} 分子与两个 S 原子构成的分子器件模型中,嵌入 K 与 Si 原子后其 HOMO 与 LUMO 的能隙差分别是 0.42426 和 0.62039 eV,其结果与图 3(a) 相比,有了较大的增加.变化的原因是 K 与 Si 原子嵌入后,分别与 C_{20} 分子中的碳原子发生相互作用,使 C_{20} 分子表面传导电子受到一定程度的束缚,从而使能隙有一定程度的增大.

图 3 结果还显示,接入引线和嵌入原子使 C_{20} 的

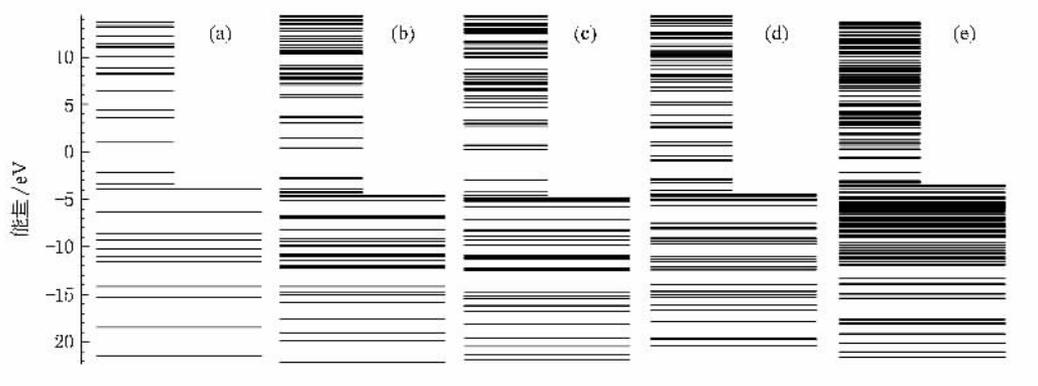


图 3 C_{20} , C_{20} -2S, C_{20} -2S@K, C_{20} -2S@Si, C_{20} -2S@Au 系统的能级图 (a) C_{20} , HOMO: -3.97650 eV, LUMO: -3.97671 eV (b) C_{20} -2S, HOMO: -4.26940 eV, LUMO: -4.69706 eV (c) C_{20} -2S@K, HOMO: -4.84904 eV, LUMO: -5.31330 eV (d) C_{20} -2S@Si, HOMO: -4.39032 eV, LUMO: -5.01071 eV (e) 探针系统, HOMO: -3.32844 eV, LUMO: -4.07745 eV

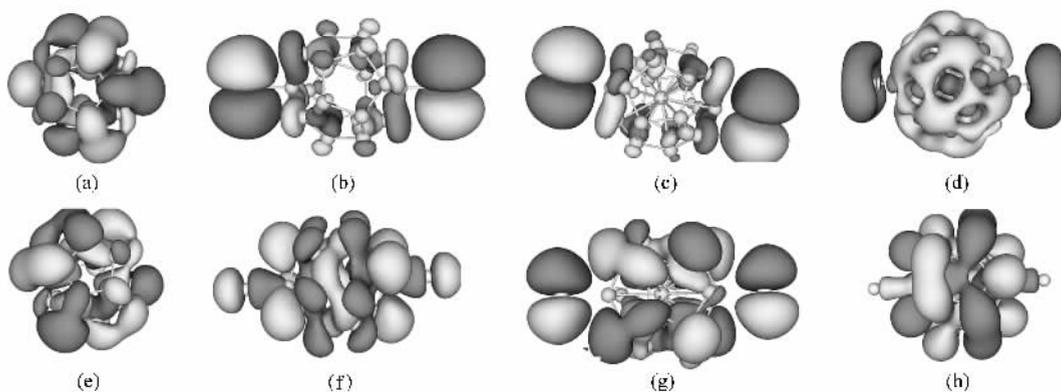


图 4 C_{20} , C_{20} -2S, C_{20} -2S@K, C_{20} -2S@Si 的分子轨道分布 (a)(e) 表示 C_{20} 分子, LUMO: -3.97671 eV, HOMO: -3.97650 eV (b)(f) 表示 C_{20} -2S 分子, LUMO: -4.69706 eV, HOMO: -4.26940 eV (c)(g) 表示 C_{20} -2S@K 分子, LUMO: -5.31330 eV, HOMO: -4.84904 eV (d)(h) 表示 C_{20} -2S@S 分子, LUMO: -5.01071 eV, HOMO: -4.39032 eV

费米能级、LUMO 和 HOMO 增加,但是引入金属电极后,费米能级、LUMO 和 HOMO 都有所降低,并且其

能级明显展宽.产生这一现象的原因是 C_{20} 的分子太小,镶嵌进去相对大的原子和引入电极后,其与 C_{20}

分子的电子相互作用变强.此时不仅仅是最外层电子,甚至内层电子也参与相互作用,形成了新的分子轨道.

图4给出了分别通过DFT计算后得出的 C_{20} , $C_{20}-2S$, $C_{20}-2S@K$, $C_{20}-2S@Si$ 的分子轨道分布.其中,图4(b)和(f)显示电子主要分布在 C_{20} 外表,其电子结构和传导特性也主要体现在壳表面.这一结果的主要成因是 C_{20} 分子比较小,其电子云的带负电性相斥力占主导因素.嵌入K和Si原子后情况发生了变化,如图4(c)和(g)所示,K作为容易失去电子的原子,与 C_{20} 的每一个碳原子都成键,导致S引线与 C_{20} 电子云的相互作用变小而孤立了两个S原子.从图4(d)和(h)可以看出,Si原子的嵌入使得 C_{20} 内部同样产生比较浓密的轨道分布.因此可以断定,Si原

子将会使 C_{20} 的电子传导在外壳和内部同时进行.

电子传导的计算结果如图5所示.图5(a), (b)(c)分别是 $C_{20}-2S$ 系统, $C_{20}-2S$ 嵌入K原子和嵌入Si原子与Au电极组成的三个系统在零偏压下的电子透射谱.其中三个器件与Au电极的连接方式是完全一样的.作为对照,图5(d)(e)(f)还给出了相应的三个系统的态密度.图中有透射率大于1的情况是由于多个传输通道叠加而生成的.从图5(a)(b)(c)可以看出, C_{20} 分子具有开关特性.图5(a)显示其在0.56 eV处透射率为 2.68024×10^{-11} ,接近于0,在大于这个能量的情况下电子基本不会被传输,其相对应的态密度在大于这个能量的时候也基本为0.在这种情况下,其处于电子阻断状态.而在0.08 eV和-0.12 eV能量点时,其电子透射率

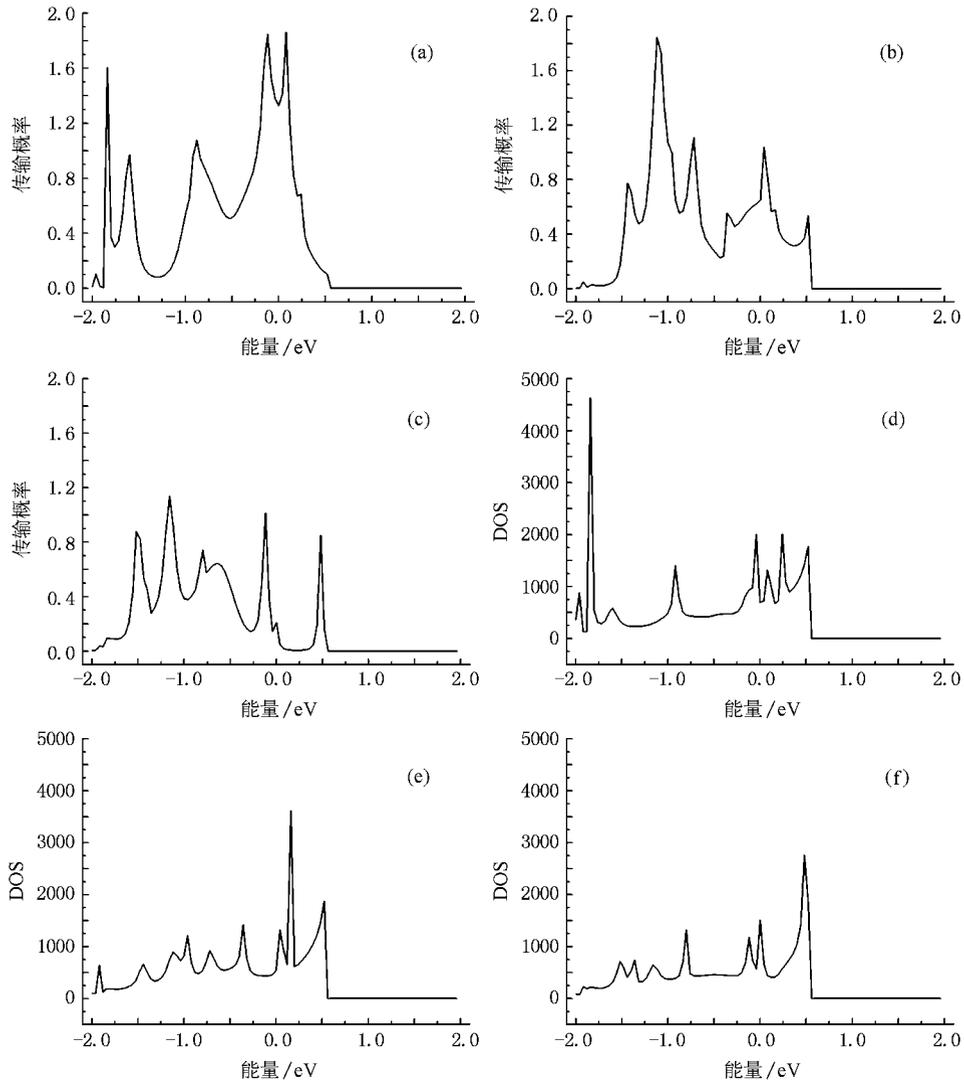


图5 与Au电极相连后的电子传导与DOS (a)和(d)对应 $C_{20}-2S$ (b)和(e)对应 $C_{20}-2S@K$ (c)和(f)对应 $C_{20}-2S@Si$

达到 1.85951 和 1.84633. 这意味着电子很容易通过. 由图 5(d) 的 DOS 图可知, 在以上几个能量处, 其能态密度也比较大, 说明在这些能量处入射电子与系统本征能量发生了共振, 从而出现了较高的电子透射率. 在 0.12 和 0.5 eV, 分别对图 5(b)(e) 比较和对图 5(c)(f) 比较可知, 在这两个电子能量状态下, 也存在较高的共振电子传输率. 共振传输情形同样也出现在嵌 K 与嵌 Si 的 C_{20} 分子器件中. 在图 5(a) 中, Au 电极和整个传输系统的费米能级分别在 -1.04582 和 -2.03031 eV. 在这两个能级, 其透射率分别约为 0.4 和 0.01. 在接近系统的费密能级 -2 eV 的附近, 有一个相对较高的 DOS 分布, 引发了相对较高的透射率. 图 5(e)(f) 显示, 由于 K 和 Si 原子的嵌入, 使得 C_{20} 的 DOS 发生了变化, 最高处移到 0.04 和 0.48 eV. 从图 5(f) 可以看出, Si 原子嵌入后的 C_{20} 在 0.48 eV 附近有一个能级密集区, 而在大于 0.48 eV 的区域, DOS 接近为 0. 从图 5(b) 可以看出, 嵌入 K 原子后, 其主要电子流仍然在表层, 而透射率接近 2. 图 5(c) 显示在嵌入 Si 原子后, C_{20} 系统的平均透射低谷变少, 说明 Si 原子的嵌入使外壳和内部同时开始传输电子, 从而使不同能级的传输通道打开数量增多. 在 0.12 和 0.32 eV 之间形成大约 0.2 eV 的透射能隙, 这是因为系统在此处形成了电

子的定域态. 这些定域态对电子输运产生了散射的作用, 导致电子传输的阻断. 对应于图 5(a)(b) 的两个器件都是在表层传输. 由图 5(c) 可知, 嵌入 Si 原子后的器件的最高透射概率是 1.14047, 该数值大约为前两个器件的 60%, 这一结果说明该器件内部的电子传输远小于分子外层的电子传输. 这是设计制作相关纳米分子器件需要注意的一个特点. 而图 5(b)(c) 峰值位置与数量都很相似, 说明表层电子在这个嵌 Si 器件的电子传输中也起一定的作用.

5. 结 论

本文利用非平衡格林函数法和密度泛函法对笼状 C_{20} 分子及由 C_{20} 组装分子进行了电子结构和传输特性的理论研究. 结果显示 C_{20} 分子的 LUMO 和 HOMO 能隙很小, 从而容易实现电子的传输. 随着 K 和 Si 原子的嵌入, 其 LUMO 和 HOMO 发生漂移, 能级间隔也变大, 电子输运通道随之发生改变. 传输曲线表明这些分子具备量子器件开关特性. 通过比较, 发现 C_{20} 的好传输通道集中在外壳, 而在内部嵌入 Si 原子后, 尽管会对其电子结构和传输特性造成影响, 其内部也可以进行电子传导, 但是其外壳的电子传输仍然起主要传导作用.

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Xu B, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [4] Xiao X, Xu B, Tao N J 2004 *Nano Lett.* **4** 267
- [5] Xue Y, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [6] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2003 *A. Jpn. Phys. Soc.* **58** 7852786
- [7] Tagami K, Wang L G, Tsukada M 2004 *Nano Lett.* **4** 209
- [8] Damle P S, Gosh A W, Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [9] Toher C, Filippetti A, Sanvito S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146402
- [10] Stokbro K, Taylor J 2003 *Comput. Mater. Sci.* **27** 151
- [11] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C 1991 *Nature* **350** 600
- [12] Rosseinsky M J, Ramirez A P, Glarum S H 1991 *Phys. Rev. Lett.*

66 2830

- [13] Schon J H, Kloc C, Batlogg B 2000 *Nature* **408** 549
- [14] Tzeng C T, Lo W S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2263
- [15] Hashizume T, Wang X D, Shinohara H 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2959
- [16] Wang L L, Cheng H P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045404
- [17] Maxwell A J, Bruhwiler P A, Arvanitis D 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5546
- [18] Stengel M, de Vita A, Baldereschi A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 166101
- [19] Xue Y, Datta S, Ratner M A J 2001 *Chem. Phys.* **115** 4292
- [20] Landauer R 1981 *Phys. Lett.* **85A** 91
- [21] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207

Electronic structure and conductance of fullerene C₂₀^{*}

Zhang Hong-Yu¹⁾ Wang Li-Guang^{1,2)†} Zhang Xiu-Mei¹⁾ Yu Ding-Wen³⁾ Li Yong³⁾

¹⁾ School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

²⁾ Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

³⁾ Division of Micro/Nano Manufacturing, State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 25 December 2007 ; revised manuscript received 29 February 2008)

Abstract

The electronic structure and electronic conductance of C₂₀ molecule bridged between two Au electrodes are studied by the first principles based on the density functional theory and the nonequilibrium Green's function. The three transmission systems based on C₂₀ molecules are modeled, and the transmission spectra and the molecular orbital distributions are obtained. The reasons why the electronic structure and the electronic transmission are formed are discussed. The results show that the electrons are transported through the C₂₀ bridge on the molecular shell. When one K or one Si atom is inlaid inside C₂₀, the conductivities indicate that the electrons can transfer partly inside the C₂₀ molecule, but most electrons are transported on the C₂₀ fullerene shell.

Keywords : fullerene C₂₀ molecule, electronic structure, electronic conductance

PACC : 3640C, 7280R, 7125W

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2003CB716204), the International Cooperation Project of the Ministry of Education of China (Grant No. 20060360563) and the Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials of Jiangsu Province, China (Grant No. BM2003202).

† Corresponding author. E-mail : wangliguang@jiangnan.edu.cn