

C₂₀F₂₀ 分子电子输运性质的第一性原理研究*

安义鹏 杨传路[†] 王美山 马晓光 王德华

(鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

(2009 年 5 月 16 日收到; 2009 年 6 月 29 日收到修改稿)

利用第一性原理密度泛函理论和非平衡格林函数方法研究了 C₂₀F₂₀ 分子的电子输运性质. 计算得到了 C₂₀F₂₀ 分子的平衡电导为 0.385 G₀. 其 *I-V* 曲线表现出较好的线性特性. 在有限偏压范围内具有较稳定的电导值, 可以用于制备稳恒电阻分子器件.

关键词: C₂₀F₂₀ 分子, 电子输运, 分子器件

PACC: 7115A, 3450D, 7200

1. 引 言

近年来, 精密制造和自组装技术的发展已使得单分子器件的制造成为可能^[1]. 由于其新奇的物理特性及其在单电子表征^[2]、负微分电阻^[3]及静电电流开关^[4]等分子器件方面的潜在应用, 利用单分子独特的电学特性来制造单分子结或分子电子器件的研究工作已在纳米科学技术领域引起广泛关注. 单分子功能器件的使用代表着未来电子电路朝微型化发展的最终趋势^[5]. 实验方面, 已开展了广泛的研究工作, 如在 p-n 结二极管^[6], 逻辑门^[7], 场效应晶体管^[8]及纳米传感器^[9]等方面已有深入研究. 理论研究方面, 基于非平衡格林函数理论^[10-12]、弹性散射格林函数理论^[13]等的量子输运计算方法已被用来模拟或解释这些分子器件的新奇特性^[14].

富勒烯及其衍生物分子一直都是人们感兴趣的研究课题, 其在功能分子器件领域也将扮演着重要的角色. 目前已开展了广泛的理论与实验工作^[15,16]. Danilov 等人^[15]研究发现单个 C₆₀ 分子可作为分子开关. Morita 等人^[16]研究了 C₆₀ 钼接氨基的衍生物, 发现了此种衍生物分子器件也具有开关作用. 这些特性在纳米分子器件领域将有广阔的

应用价值.

C₂₀富勒烯, 作为碳富勒烯家族中最小的富勒烯结构, 也一直引起人们的广泛关注. C₂₀富勒烯及其衍生物的几何结构、电子特性等研究也已有相关报道^[17,18], 对与其在单分子器件应用方面仍需要进一步深入研究. 在以前的工作中, 我们研究了单个 C₂₀富勒烯分子^[19]及其外部加氢得到的 C₂₀H₂₀ 正十二面烯^[20]分子器件的电子输运特性. 研究发现, C₂₀富勒烯分子的 *I-V* 曲线在低偏压下具有很好的金属线性特性, 然而这种违背“独立五元环规则”并完全由五元环组成的笼状分子结构存在较大的悬挂键, 容易受到外界激发而发生结构变形, 不利于其在分子器件领域的发展与应用. 通过外部加氢而消除其悬挂键得到的 C₂₀H₂₀ 分子, 虽具有较高的稳定性, 但由于其外部氢原子具有较少的外层活性电子, 不利于其电子输运, 甚至成为半导体或绝缘体, 也制约了其在分子器件方面的发展与使用. 氟原子外层具有较多的 7 个电子, 可能提供较多的活性电子, 这种奇特的球形分子 C₂₀H₂₀ 的全氟取代物可能既有较好的稳定性又会有较好的电子输运特性. Zhang 等人^[21]也曾研究发现, C₂₀F₂₀ 分子具有明显的双电子层结构. 因此, 对这一分子的电子输运特性的研究将会对其在分子器件领域的发展与应用提供依据.

* 国家自然科学基金(批准号:10674114)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: yangchuanlu@263.net

2. 模型和方法

电子输运特性的计算利用最近比较流行的基于非平衡格林函数和密度泛函理论的 ATK 程序包^[22], 这种方法已被其他研究组用于多方面研究, 并已得到了很好的验证^[10,23-25]. 我们的两电极系统模型如图 1 所示. 在实际的理论模型中, 这样的两电极系统被分成三个部分: 左电极、右电极和中央散射区(中间分子和电极屏蔽层). 本文主要讨论了 C_{20} 分子与不同原子复合成高对称的 I_h 结构的电学特性, 为了便于比较, 我们选取的分子与电极的间距与对照分子 $Au-C_{20}H_{20}-Au$ 系统的间距相同. 在以前对于 $C_{20}H_{20}$ 分子的输运性质研究^[20] 中, $C_{20}H_{20}$ 分子与电极之间的距离为优化得到的 $Au-H$ 键长 1.736 \AA , 由于 $C_{20}H_{20}$ 及 $C_{20}F_{20}$ 分子的 HOMO(最高分子占据轨道)-LUMO(最低空轨道) gap 较大, 分子结构较稳定, 可近似认为 $C_{20}F_{20}$ 分子耦合在电极间分子结构未发生太大变化, 故在本文对 F 取代的 $C_{20}H_{20}$ 的研究中, 为便于比较 F 的取代作用对 $C_{20}H_{20}$ 分子的输运性质的影响, 也选取了 1.736 \AA 作为分子与电极的距离. 为了平衡计算精度和花费, 对于外层电子, Au 电极选取 SZP (single zeta plus polarization) 为基矢, 中间分子选取 DZP (double zeta plus polarization) 为基矢, 内层电子全部采用 Troullier-Martins 赝势^[26]. 对于两电极系统的自洽计算, 交换关联能的计算采用 GGA 泛函的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 极化函数. 布里渊区 K 点取样为 $3 \times 3 \times 100$, 能量收敛标准为 10^{-5} eV .

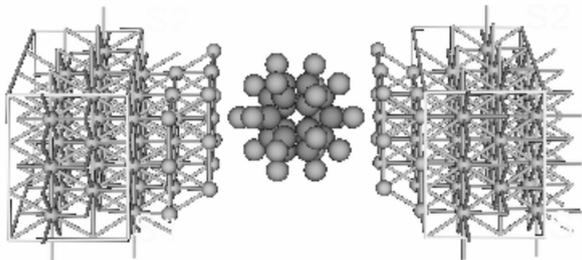


图 1 $C_{20}F_{20}$ 分子与 Au 电极组成的电极-分子-电极的三明治结构示意图

图 1 中 Au 电极选取 5 层 Au (111) 表面. $C_{20}F_{20}$ 分子距 Au 电极表面距离固定为 1.736 \AA . 系统的自洽计算包括分子和两层金电极表面.

体系的电流可以由 Landauer-Büttiker^[27] 公式求出, 即

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

其中, V_b 为左右两端电极偏压, μ_L 和 μ_R 分别为左右电极的电化学势, 并有如下关系:

$$\mu_L - \mu_R = eV_b, \quad (2)$$

$$\mu_L = E_F + \frac{eV_b}{2}, \quad (3)$$

$$\mu_R = E_F - \frac{eV_b}{2}. \quad (4)$$

$[\mu_L, \mu_R]$ 为能量积分区间, 即为偏压窗. f_L 和 f_R 是左右电极的电子费米分布函数. $T(E, V_b)$ 为在能量 E , 外加偏压 V_b 时体系的透射系数. 总的透射系数 $T(E)$ 可以分解为 n 个本征通道 $T_n(E)$ ^[28], 即

$$T(E) = \sum_n T_n(E), \quad (5)$$

并可由下式计算得到

$$T(E, V_b) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)], \quad (6)$$

$G^R(E)$ 和 $G^A(E)$ 分别是中心散射区的推迟和超前格林函数, Γ_L 和 Γ_R 为线宽函数^[10], 可表示为 $\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R}^R - \Sigma_{L,R}^A)$, Σ_L 和 Σ_R 为金电极的自能. 对于平衡态, 电导可由费米能级 E_F 处的传输系数 $T(E)$ 计算得到, 即 $G = G_0 T(E_F)$, 其中 $G_0 = 2e^2/h$ 为量子电导单位. 关于这一方法的具体细节可以参见文献 [10, 23].

3. 结果和讨论

3.1. $C_{20}F_{20}$ 分子的电子结构特性

我们首先利用第一性原理密度泛函理论软件包 DMol3^[29] 优化了 $C_{20}F_{20}$ 分子结构. 电子交换关联势的计算采用常用的广义梯度近似 (GGA)^[30] 的 PW91^[31] 极化函数. 我们在几何优化中选用的收敛标准是: 能量 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$, 力 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Ha/\AA}$ 和步长 0.002 \AA . 自洽场的收敛标准是设置在电子密度均方根的变化量小于 $1 \times 10^{-6} \text{ electron/\AA}^3$. 分子结构的频率分析已经被查看以确信它的能量稳定性. 我们所得到的 $C_{20}F_{20}$ 分子的结构与 Zhang 等人^[21] 采用的 B3LYP/6-31G* 计算水平所得到的结构十分接近. $C_{20}F_{20}$ 分子的结构信息如表 1 所示.

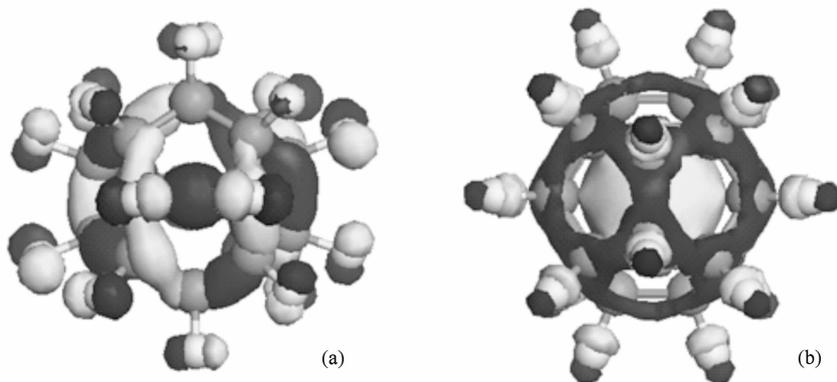
表 1 优化得到的具有 I_h 对称性的 $C_{20}F_{20}$ 分子的键长 (Å)

	r_{C-C}	r_{C-F}	$r_{C-X}^{a)}$
	1.564	1.362	2.192
$C_{20}F_{20}$	1.562 ^{b)}	1.358 ^{b)}	2.188 ^{b)}

a) 分子笼正中心的虚点, b) 文献[21]得到的结果.

分子的前线轨道包括 HOMO 和 LUMO, 通常这两个轨道能够提供研究分子的电子输运特性很重要的信息, 电子的跃迁也通常发生在这两个轨道之

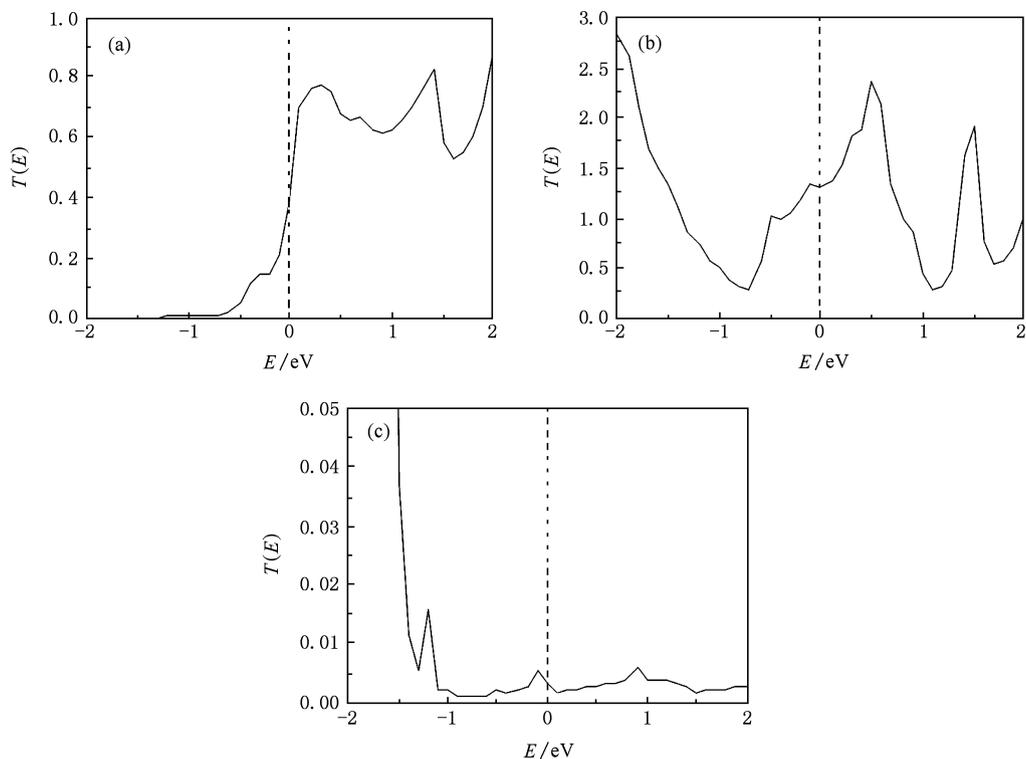
间. 如图 2 所示, 计算得到的 $C_{20}F_{20}$ 分子的 HOMO 能和 LUMO 能分别为 -8.984 和 -5.366 eV, 这两个轨道也都表现出了较好的扩展性. HOMO-LUMO gap 为 3.618 eV, 大于 C_{20} 富勒烯分子的 0.564 eV, 而小于 $C_{20}H_{20}$ 分子的 6.082 eV, 可见其稳定性和电子活性介于 C_{20} 和 $C_{20}H_{20}$ 之间, 相比于两种分子器件的优缺点, $C_{20}F_{20}$ 分子器件可能会成为一种折中的选择.

图 2 $C_{20}F_{20}$ 分子的前线轨道 (a) HOMO; (b) LUMO

3.2. 零偏压输运特性

基于前面所描述的方法, 我们首先研究了在外

加偏压 $V=0$ 时 $C_{20}F_{20}$ 分子的输运性质. 用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法研究单分子器件的一个重要物理量就是系统的传输函数

图 3 两电极系统的零偏压传输谱 (a) $C_{20}F_{20}$ 分子的传输谱; (b) C_{20} 分子的传输谱; (c) $C_{20}H_{20}$ 分子的传输谱

$T(E)$. 它在费米能级处的值即为零偏压电导, 通过对偏压窗的积分即可得到系统电流. 因此, 如图 3 (a) 所示, 我们计算得到了 $C_{20}F_{20}$ 分子的零偏压传输谱, 费米能级已移至 $E_F = 0$.

为便于与另外两种分子 C_{20} 富勒烯和 $C_{20}H_{20}$ 分子比较, 我们在此文也给出了这两种分子的零偏压传输谱曲线, 如图 3 (b) 和 (c) 所示. 根据零偏压下费米能级处的传输系数, 我们可知 $C_{20}F_{20}$ 分子的平衡电导为 $0.385 G_0$, 稍小于 C_{20} 分子的 $1.315 G_0$ ^[19], 而远远大于 $C_{20}H_{20}$ 分子的 $0.003 G_0$ ^[20].

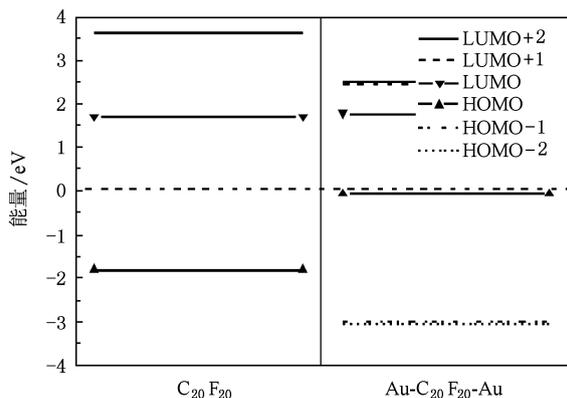


图 4 自由分子和扩展分子体系投影到 $C_{20}F_{20}$ 分子的能级分布 (费米能级已移至 $E_F = 0$)

当 $C_{20}F_{20}$ 分子耦合进电极间时, 在金电极作用下分子轨道将会发生移动. 如图 4 所示, 我们分别计算得到了自由 $C_{20}F_{20}$ 分子和扩展分子体系中投影到 $C_{20}F_{20}$ 分子的能级图, 我们给出了费米能级附近的几个能级分布. 从图中可以发现, 此时分子的能级间隙减小到 1.83 eV , LUMO 能级未发生太大变化, 且距费米能级较远, 对费米能级附近的透射贡献较小, 而 HOMO 能级明显提高到 -0.06 eV , 对平衡电导的贡献起主要作用. 另外, 整体而言在能量区间 -2 到 2 eV 范围内, $C_{20}F_{20}$ 分子的透射系数要略小于 C_{20} 富勒烯分子的, 而远远高于 $C_{20}H_{20}$ 分子的透射系数. 可见, $C_{20}H_{20}$ 分子的全氟化作用既保持了该球状分子较好的稳定性, 又有较好的电导值.

3.3. 有限偏压电子输运特性

有限偏压电子输运特性能够更丰富的描述分子器件的电学特性, 因此有必要研究有限偏压下分子的电子输运性质. $I-V$ 特性是对分子器件的研究的一个很重要的性质. 如图 5 所示, 我们计算得到

了 $C_{20}F_{20}$ 分子在有限偏压从 -2 到 2 V 的 $I-V$ 曲线. 为便于讨论, 我们也画出了 C_{20} 富勒烯分子^[19] 和 $C_{20}H_{20}$ 分子^[20] 的 $I-V$ 曲线.

如图所示, C_{20} 富勒烯分子的 $I-V$ 曲线表现出了低偏压线性特性和高偏压非线性的特性, 而稳定性很高的 $C_{20}H_{20}$ 分子的 $I-V$ 曲线在 -2 到 2 V 范围内几乎是电流禁区, 如图 5 中插图所示, 仅仅有较微弱的电流通过, 表现出了半导体特性. 对于 $C_{20}F_{20}$ 分子而言, 其 $I-V$ 曲线在整个偏压范围内都表现出了较好的线性特性, 并且其曲线介于 C_{20} 分子与 $C_{20}H_{20}$ 分子的 $I-V$ 曲线之间, 这也更明显地表明其导电性要远远高于稳定性较高的 $C_{20}H_{20}$ 分子, 而略逊于 C_{20} 富勒烯分子.

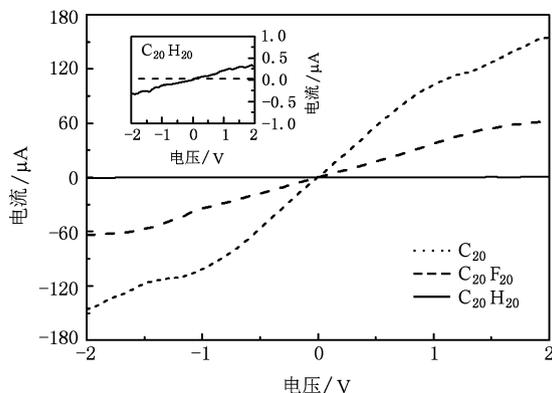


图 5 两电极系统的电压-电流曲线

$C_{20}F_{20}$ 分子的较好的线性 $I-V$ 曲线特性也可以由其电压-电导曲线给以证实. 如图 6 所示, 我们计算得出了 $C_{20}F_{20}$ 分子在各个偏压处所对应的电导值. 计算结果表明, 在有限偏压 -2 到 2 V 范围内, $C_{20}F_{20}$ 分子的电导在 $35 \mu\text{S}$ 附近略有波动, 平均电导约为 $35.5 \mu\text{S}$. 可见该分子的电导值并未随着偏

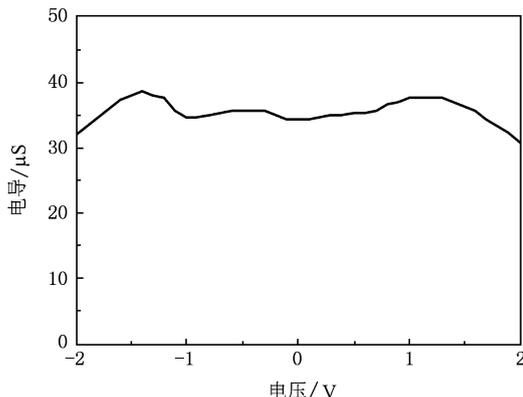


图 6 $C_{20}F_{20}$ 分子器件的电压-电导曲线

压的增加而发生较大的改变, 具有较好的稳衡电导特性, 有可能成为较好的稳衡电阻分子器件的候选. 这为我们设计或选取具有特殊功能特性的分子器件具有启发意义.

4. 结 论

本文利用第一性原理密度泛函理论与非平衡

格林函数相结合的方法研究了球形 $C_{20}F_{20}$ 分子的原子结构、电子结构和电子输运性质. 通过计算确定了其零偏压传输谱和平衡电导值. 计算结果表明 $C_{20}F_{20}$ 分子具有较好的结构和化学稳定性, 同时电子输运特性良好. 该分子在有限偏压下的 I - V 曲线表现出了较好的线性响应特性, 表明它能成为较好的稳衡电阻器件. 这些特点使该分子成为制作分子器件的重要备选材料.

-
- [1] Andres R P, Bein T, Dorogi M, Feng S 1996 *Science* **272** 1323
- [2] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [3] Collier C P, Wong E W, Belohradsky M, Raymo F M, Stoddart J F, Kuekes P J, Williams R S, Heath J R 1999 *Science* **285** 391
- [4] Gittins D I, Bethell D, Schiffrin D J, Nichols R J 2000 *Nature (London)* **408** 67
- [5] Koentopp M, Chang C, Burke K, Car R 2008 *J. Phys. : Condens. Matter.* **20** 083203
- [6] Cui Y, Lieber C M 2001 *Science* **291** 851
- [7] Huang Y, Duan X F, Cui Y, Lauhon L J, Kim K H, Lieber C M 2001 *Science* **294** 1313
- [8] Cui Y, Zhong Z H, Wang D L, Wang W U, Lieber C M 2003 *Nano Lett.* **3** 149
- [9] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, Lieber C M 2001 *Science* **293** 1289
- [10] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [11] Xue Y Q, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [12] Yin Y Q, Li H, Ma J N, He Z L, Wang X Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4162 (in Chinese) [尹永琦、李 华、马佳宁、贺泽龙、王选章 2009 物理学报 **58** 4162]
- [13] 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]
- [14] Rocha A R, Rossi M, Fazzio A, daSilva A J R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 176803
- [15] Danilov A V, Hedegård P, Golubev D S, Bjørnholm T, Kubatkin S E 2008 *Nano Lett.* **8** 2393
- [16] Morita T, Lindsay S 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 10563
- [17] Yamamoto T, Watanabe K, Watanabe S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065501
- [18] Irikura K K 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 983
- [19] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *Curr. Appl. Phys.* **10** 260
- [20] An Y P, Yang C L, Sun M Y, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15756
- [21] Zhang C Y, Wu H S, Jiao H J 2007 *J. Mol. Model.* **13** 499
- [22] Atomistix ToolKit version 2008. 02. QuantumWise A/S (www.quantumwise.com).
- [23] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
- [24] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J, Zhao M W 2008 *Acta Phys. Sin.* **55** 1974 (in Chinese) [夏蔡娟、房常峰、胡贵超、李冬梅、刘德胜、解士杰、赵明文 2008 物理学报 **57** 3148]
- [25] Chen X C, Yang J, Zhou Y H, Xu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3064 (in Chinese) [陈小春、杨 君、周艳红、许 英 2009 物理学报 **58** 3064]
- [26] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [27] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [28] Brandbyge M, Sørensen M R, Jacobsen K W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14956
- [29] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [30] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [31] Perdew J P 1991 *Physica B* **172** 1

First-principles study of electronic transport properties of $C_{20}F_{20}$ molecule *

An Yi-Peng Yang Chuan-Lu[†] Wang Mei-Shan Ma Xiao-Guang Wang De-Hua

(School of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025 China)

(Received 16 May 2009; revised manuscript received 29 June 2009)

Abstract

Using first-principles density functional theory and non-equilibrium Green's function method, we investigated the electronic transport properties of $C_{20}F_{20}$ molecule. The calculation shows that the zero bias equilibrium conductance of $C_{20}F_{20}$ molecule is $0.385 G_0$. The $I-V$ curve presents good linear characteristic. Under finite bias voltage the molecule displays stable conductance characteristic, and could be made as one steadying resistance molecular device.

Keywords: $C_{20}F_{20}$ molecule, electronic transport, molecular device

PACC: 7115A, 3450D, 7200

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674114).

[†] Corresponding author. E-mail: yangchuanlu@263.net