

Au 电极连接富勒烯 C_{32} 分子的电子结构 与传输特性*

霍新霞¹⁾ 王 畅²⁾ 张秀梅¹⁾ 王利光^{1)†}

1) (江南大学理学院, 无锡 214122)

2) (黑龙江八一农垦大学理学院, 大庆 163319)

(2009 年 5 月 4 日收到; 2009 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)和非平衡格林函数(NEGF)的第一性原理方法对富勒烯 C_{32} 分子及在 C_{32} 分子的距离最远的两个碳原子处连接 Au(1,1,1) 电极的分子器件进行了电子结构和电子输运性质的研究. 考虑到中间分子与 Au 电极间距离变化的情况, 通过计算得出了在不同距离下分子器件的电子传输谱和 $I-V$ 特性, 分析了各器件的电子结构和电子输运特性产生的原因, 并分析了电极与中间分子的连接距离及门电压对分子器件电子运输的影响. 得出了电极与所连接的中间分子之间的距离变化对分子器件的传输特性具有较大的影响, 结果还显示 C_{32} 分子的电子传输具有明显的半导体特征.

关键词: C_{32} , 电子传输, 电子结构

PACC: 7125X, 7280R, 7320D

1. 引 言

1985 年 Kroto 等^[1] 发现了 C_{60} 富勒烯分子, 激起了人们对富勒烯分子研究的兴趣. 人们已经通过大量的理论和实验研究发现富勒烯分子具有独特的性能, 使富勒烯分子已成为分子器件的重要组成部分. 自从发现有机分子的导电性^[2] 以来, 人们在不断寻求和探索新功能纳米分子器件, 富勒烯分子由于具有一些较好的物理化学特性, 使其已成为纳米电子技术和分子器件中最重要的组成材料. 对于一些富勒烯分子如 C_{60} 等^[3-7], 人们已进行了大量的理论研究, 都取得了非常有意义的结果. 富勒烯 C_{50} 分子已被成功制备出来, 说明了较 C_{60} 分子小的富勒烯分子的存在性. C_{32} 分子也是继 C_{50} 分子之后, $n < 60$ 的富勒烯分子 C_n 中较稳定的一个^[8], 因此从理论上研究它的物理化学特性是非常有必要的, 这可为进一步在实验中制备和应用 C_{32} 分子提供理论上的依据.

将一个富勒烯分子桥接到加了偏压的两个电极上就构成了一个最基本的分子器件^[9,10]. 本文以两个 Au 原子面作为电极^[11,12], 连接在 C_{32} 分子的两端, 形成一个 C_{32} 分子器件. 通过量子理论研究了该系统的能级、电子结构、电子传输和 $I-V$ 特性, 所得结果将为设计制备和应用富勒烯分子器件提供理论依据和技术支持.

2. 模型方法

本文采用了具有笼型结构的 C_{32} 富勒烯分子作为研究对象, 此构型由 12 个五边形和 6 个六边形连接而成. 每个 C 原子皆与相邻的 3 个 C 原子连接成键, 该构型中五边形与五边形之间并没有被六边形完全隔离开, 因此不符合“五边形分离原则”. 对此构型利用密度泛函理论(DFT), 采用交换关联泛函 B3LYP 和双分裂价基组 3-21G, 进行了能量最低的几何结构优化, 得到了 C_{32} 分子中最稳定的一个构型, 其具有 D_3 群对称性^[13]. 最远的两个碳原子

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2003CB716204)、教育部外聘专家合作基金(批准号: 20060360563)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2008097)和南京大学固体微结构物理国家重点实验室(批准号: M06008)资助的课题.

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

为 1 号和 26 号 C 原子,这两个 C 原子正好是 C_{32} 分子几何结构的对称端,主要 DFT 计算使用 Gaussian 软件包完成.考虑到电极与分子的耦合作用,在 1 号和 26 号 C 原子处分别外接两个 S 原子作为过度连接电极与 C_{32} 分子连接,得到扩展分子 C_{32} -2S,并对该扩展分子进行了优化,最后将 Au 电极以

不同距离与两个 S 原子相连接,得到传输系统模型 Au- C_{32} -2S-Au,如图 1 所示.该传输系统分成了三部分:左电极、中心部分和右电极,研究过程中取输入端为左电极,输出端为右电极.电子输运特性的计算采用交换关联泛函 B3LYP,同时采用基组 CEP-4G*.

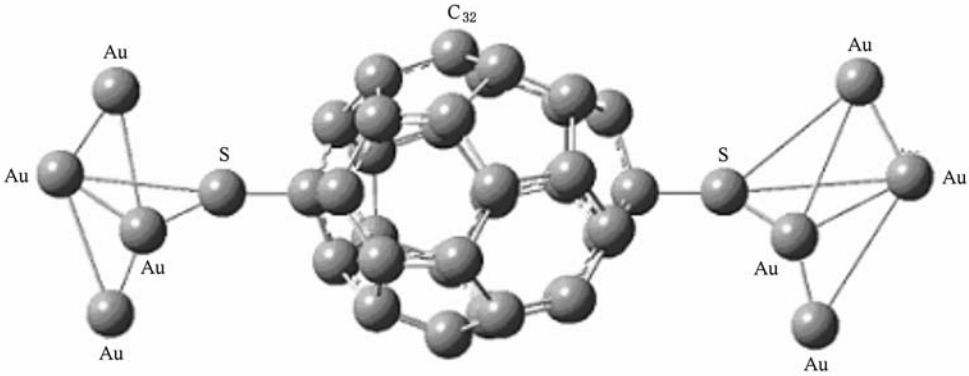


图 1 Au- C_{32} -2S-Au 电子传输系统

考虑到 C_{32} 分子的表面形成了大的 π 分子轨道,且在 C_{32} 分子的电子传输过程中主要是 π 轨道电子参与电子传导,因此使用基于第一性原理的 DFT 的非平衡格林函数^[14-20]方法是合理的.将系统环境温度设置在 300 K,根据 Landauer-Büttiker 理论^[21,22],电子的传输概率为

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

其中, E 为入射电子的能量, $G^{R(A)}$ 是系统中从激发点到反应点(扩展分子)的延迟或(超前)格林函数,计算公式如下:

$$G^R = [ES - H_C - \Sigma^R]^{-1}, \quad (2)$$

$$G^A = [G^R]^\dagger, \quad (3)$$

上式体现了导体内部的电子运动,其通过自能项起作用,其中 S 为基组重叠矩阵, H_C 是扩展分子的哈密顿矩阵, $\Gamma_{S(D)}$ 是源端(S)和漏端(D)的展宽函数,表示了器件与电极的耦合,利用拓展的 Hückel 方法计算得到,即

$$\Gamma_{S(D)} = i[\Sigma_{S(D)}^R - \Sigma_{S(D)}^A] = \Sigma_{S(D)}^{\text{in}} + \Sigma_{S(D)}^{\text{out}}, \quad (4)$$

其中, $\Sigma_{S(D)}^{R(A)}$ 为 Au 电极的自能量矩阵

$$\Sigma_{S(D)}^{R(A)} = t_{S(D)}^2 g_{S(D)}^{R(A)}, \quad (5)$$

其中, $t'_{S(D)}$ 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.利用前面的结果,态密度的计算公式为

$$d_{\text{DOS}}(E) = \text{Tr}[i(G^R - G^A)S]/2\pi. \quad (6)$$

当电极两端加偏置电压后,通过传输系统的电流的计算公式如下:

$$I = \frac{2e}{h} \int dE T(E) [f(E, u_1) - f(E, u_2)], \quad (7)$$

其中, E 代表系统的能量, $T(E)$ 代表在能量为 E 的情况下系统的传输概率, e 代表电子电量, $f(E - u_1)$ 和 $f(E - u_2)$ 为两个电极中的电子分布, u_1 和 u_2 为两个电极的化学势.

3. 结果与讨论

通过计算得出了 C_{32} 分子和 C_{32} -2S 扩展分子的最高占据轨道(HOMO),最低非占据轨道(LUMO)的能量,Fermi 能级 E_f 以及能隙 E_g 的值. C_{32} 分子的 HOMO 为 -5.361 eV, LUMO 为 -4.497 eV, E_f 为 -4.929 eV, E_g 为 0.864 eV,能隙较小,说明 C_{32} 分子中的 π 电子非常活跃,从而有利于形成传导电流. C_{32} 分子的 Fermi 能级位于禁带之间,因此从理论上可认为 C_{32} 分子具有半导体特征.当在 C_{32} 分子的距离最远的 1 号和 26 号两个 C 原子处添加两个 S 原子后,分子的 HOMO 和 E_f 明显有所上升, LUMO 有明显下降,能隙减小到了 0.37 eV,能隙的减小更有利于发生电子传输.在电子传导的计算中,对电极与 C_{32} -2S 分子的距离改变时传输系统的电导、门电压与电导及电流、电导与偏压之间的变化规律也进行了计算,分别得到了图 2,图 3 和图 4 所示的结果.

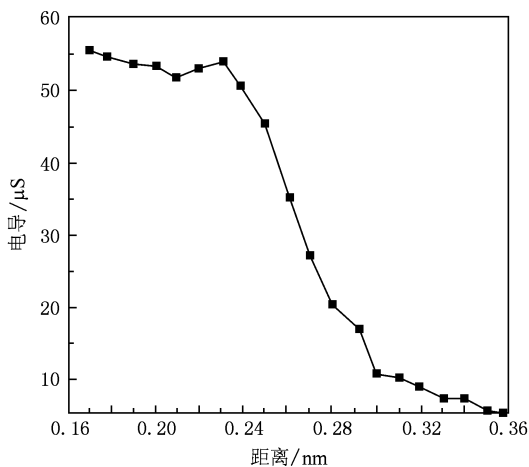
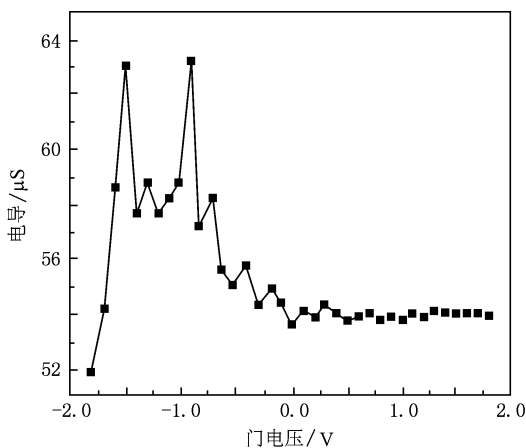
图2 电导与电极和 C₃₂-2S 之间距离的关系

图3 门电压与电导之间的关系

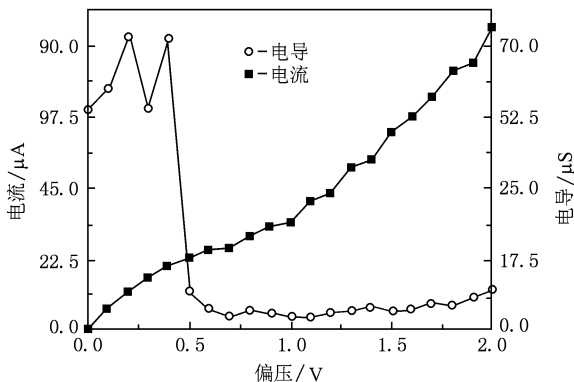


图4 电导、电流与偏压之间的关系

图2给出了当电极与 C₃₂-2S 分子的距离改变时传输系统的电导的变化规律. 由图2可知, 随着距离的变大, 传输系统的电导首先变小然后变大, 当

距离为 0.23 nm 时达到电导局部最大值, 然后随着距离的变大, 电导逐渐变小, 这一现象说明电荷的转移并不是决定电子传输的唯一因素, 同时也说明了当电极与中间分子的距离太近时, 电极对分子器件的影响很大, 因此当电极与中间分子的距离太近时通过计算得到的相关结果并不能真正体现分子器件的传输特性. 图3给出了电极与 C₃₂-2S 分子之间的距离为 0.23 nm 时门电压与电导之间的关系图, 门电压为静电势能, 在此为电容性耦合^[23-27]. 由图3可知, 当 C₃₂ 分子两端加入负的门电压时, 对电导具有较大影响, 使得电导具有明显的震荡性, 而当加入正的门电压时, 对电导的影响较小, 并且当门电压为正值时, 整个系统的电导与未加门电压时的电导几乎相等. 图4给出了距离为 0.23 nm 时的电流、电导与外加偏压之间的关系. 结果表明: 在外加偏压为 0.0—2.0 V 范围之内, 电流总是随着外加偏压的增加而增加, 但电流与外加偏压之间不成正比关系, 且电导在外加偏压小于 0.4 V 时, 变化呈现出不规律性, 而当外加偏压大于 0.4 V 时, 首先随着外加电压的增大而变小, 当外加电压达到 1.3 V 时, 电导又开始增大, 电导与外加电压之间也不成正比关系, 由此说明 C₃₂ 具有半导体特征, 这和 C₃₂ 分子的 Fermi 能级位于禁带之间所得出的结论一致.

图5给出了不同距离下各传输系统在未加偏压时的传输概率曲线. 图5显示, 当距离为 0.23 nm 时, 传输曲线的最大峰值要比其他距离下的最大峰值要大, 这与图2的结果一致, 即在未加偏压时, 大的电导必有大的传输率, 从而说明传输系统的电导与传输率之间成正比关系. 当距离小于 0.23 nm 时, 能量值在 -3.0—3.0 eV 的范围之内, 基本上各个能量点处都有电子传输, 并且在很多能量点处的电子传输率峰值超过了 1, 而当距离大于 0.25 nm 时, 只有个别能量点处才会发生电子传输, 并且传输率峰值皆很小, 由此可知在建立 C₃₂ 分子的电子传输系统时, 应将电极与所连接的中间分子之间的距离设计得比 0.25 nm 小. 由以上结果可断定在设计分子器件时应将电极与所连接的分子之间的距离控制在一定的范围之内. 由图5(a)和(g), (d)和(h)以及(f)和(i)可知, 对于同一种传输系统其传输率的峰值与态密度的峰值对应的电子能量的位置基本相同, 也就是说态密度比较大处电子的透射概率也较大, 这与态密度的大小在一定程度上反映了态密度对应的能量点附近的传输概率的大小是一致

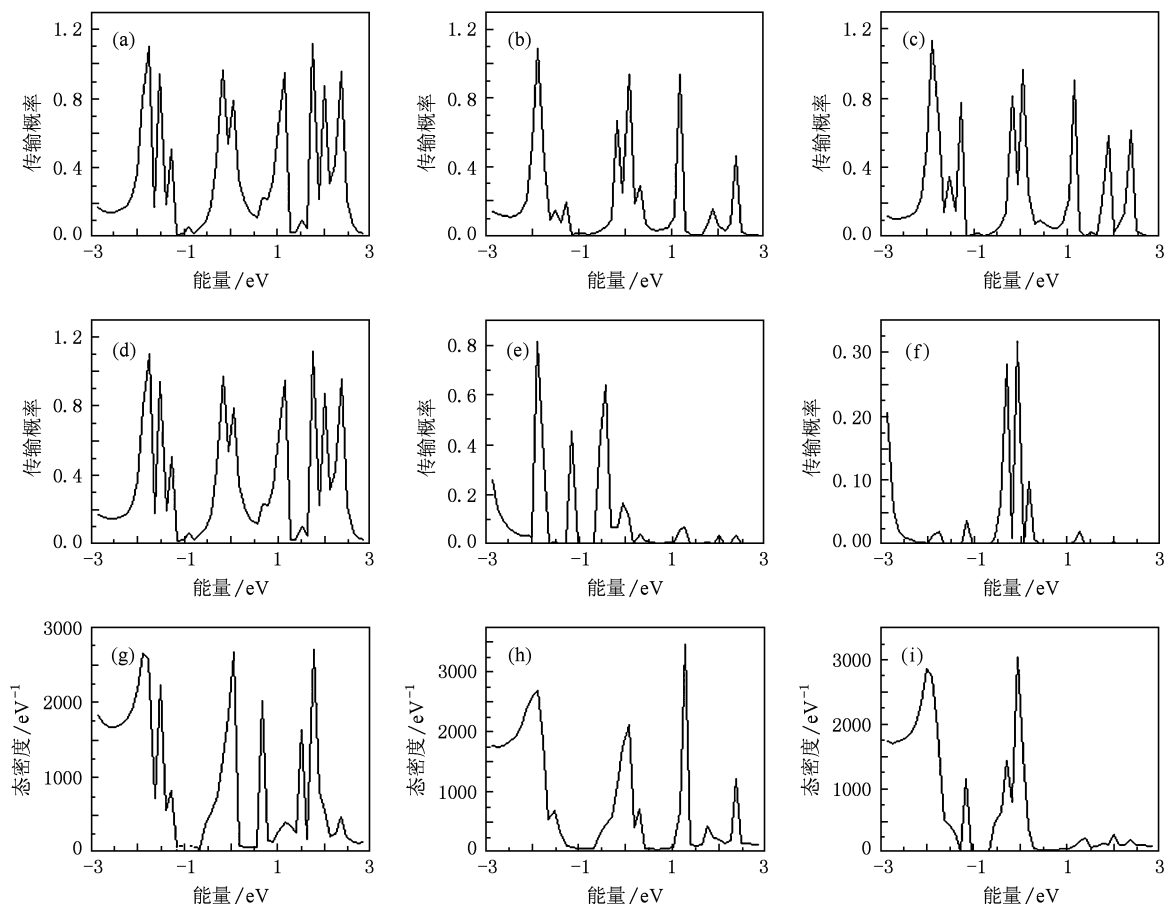


图5 对应于电极和 C_{32} -2S 之间不同距离的传输系统的传输概率及态密度曲线 (a)–(f) 分别对应电极与 C_{32} -2S 之间的距离为 0.17, 0.21, 0.23, 0.25, 0.30 和 0.35 nm 的传输系统的传输概率曲线; (g)–(i) 分别对应电极与 C_{32} -2S 之间的距离为 0.17, 0.25 和 0.35 nm 时 C_{32} -2S 的态密度曲线

的. 由于态密度的值在一定程度上反映了态密度对应的能量点附近的能级数, 态密度越大, 说明态密度对应的能量点附近的本征能级就越多, 电子出现的可能性就越大, 从而在此能量点附近电子的输运性能就相对较好, 并且只有当入射电子与分子器件的能级发生谐振时才有可能获得较大的电子传输概率^[28], 因此态密度的峰值对应的能量点对应了相应分子的本征能级的一部分. 从图 5 可看出各传输系统的传输概率峰值对应的能量点基本一致, 图 5 中对应的传输概率的较大峰值的能量点为 C_{32} 分子的本征能级的一部分.

图 6 给出了系统的 I - V 曲线, 结果表明在不同距离下, 所加偏压与得到的电流皆不成正比, 而且曲线和半导体的伏安曲线近似, C_{32} 分子具有明显的半导体特征. 当距离为 0.17 nm 时, 在相同的偏压下得到的电流最大; 距离为 0.35 nm 时, 得到的电流最小. 此结果说明, 在电子传输过程中电极与所连接

的中间分子中原子的距离起着非常重要的作用, 从而进一步说明电荷的转移对电子传输起着非常重要的作用. 图 6 还表明大的电导并非得到大的电流. 由图 2 知道当电极与中间分子的距离为 0.23 nm 时电导达到局部最大, 但得到的电流并非局部最大,

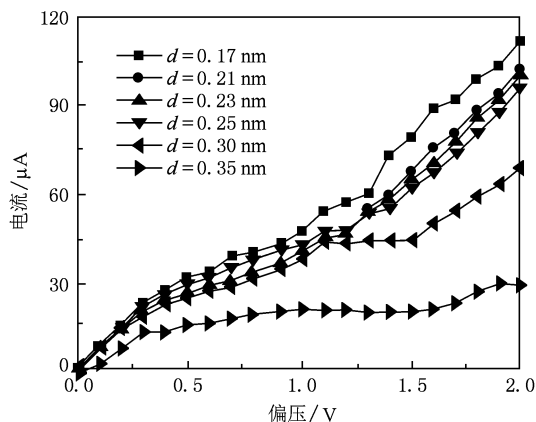


图6 不同距离 d 下的伏安曲线

而是比距离 d 短的传输系统得到的电流小, 而比距离 d 长的传输系统得到的电流要大, 此现象说明电极与所连接的中间分子中原子之间的距离对系统的传输特点起着至关重要的作用. 当距离大于 0.30 nm 时, 传输系统的电导很小, 得到的电流也很小, 并且当距离为 0.35 nm 时, 得到的电流几乎为 0, 可见当电极与中间分子的距离大于 0.30 nm 时, 电荷的转移决定了传输系统的电子传输.

4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理方法对具有 D_3 对称性的富勒烯 C₃₂

分子进行了电子传输特性的理论研究. 通过对将电极与所连接的中间分子的距离设置为不同数值时所设计的传输系统的计算得知: 在设计电子传输系统时, 电极与所连接的中间分子之间的距离起着非常重要的作用, 在电子传输中电荷的转移起着重要作用, 但却不是唯一决定因素. 在未加偏压时大的电导必有大的传输峰值, 但大的电导却未必有大的传输电流. 当所加的栅电压为正值时, 对于传输系统的影响较小, 而当所加的栅电压为负值时影响较大. 伏安曲线的结果还显示 C₃₂ 分子具有半导体特征. 这些结论对进一步设计相关的分子器件提供了一定的理论依据.

-
- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [3] Stokbro K, Taylor J, Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P 2003 *Compu. Mater. Sci.* **27** 151
- [4] Strange M, Thygesen K S, Jacobsen K W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125424
- [5] Wang J S, Kim H T, Son M H, Oh J H, Hwang S W, Ahn D 2008 *Physica E* **40** 1115
- [6] Xu Y, Zhou L L, Dai Z X 2008 *Phys. Lett. A* **372** 4465
- [7] Chen X C, Xu Y, Dai Z X 2008 *Physica B* **403** 3185
- [8] Kietzmann M, Rochow R, Gantefor G 1998 *Phys. Rev. Lett.* **8** 5378
- [9] Xu B Q, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [10] Xiao X, Xu B, Tao N J 2004 *Nano Lett.* **4** 267
- [11] Qian Z K, Li R, Hou S M, Xue Z Q, Sanvito S 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 194710
- [12] Zhang H Y, Wang L G, Zhang X M, Yu D W, Li Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6272 (in Chinese) [张鸿宇、王利光、张秀梅、郁鼎文、李勇 2008 物理学报 **57** 6272]
- [13] Sun Q, Wang Q, Yu J Z, Ohno K, Kawazoe Y 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 1931
- [14] Toker C, Filippetti A, Sanvito S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146402
- [15] Xue Y, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [16] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2003 *A. Jpn. Phys. Soc.* **58** 785
- [17] Tagami K, Wang L G, Tsukada M 2004 *Nano Lett.* **4** 209
- [18] Damle P S, Ghosh A W, Datta S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 201403
- [19] Zhang J, Hou S, Li R, Qian Z, Han R, Shen Z, Zhao X, Xue Z 2005 *Nanotechnol.* **16** 3057
- [20] Rocha A R, García-Suárez V M, Bailey S, Lambert C, Ferrer J, Sanvito S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085414
- [21] Landauer R 1981 *Phys. Lett. A* **85** 91
- [22] Büttiker M, Imry Y, Langer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [23] Goldberger J, Sirbully D J, Law M, Yang P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9
- [24] John H, Scofield, Nich B 1994 *IEEE Trans. Electron Dev.* **41** 1946-52
- [25] Sander J T, Michel H D, Hongjie D, Andreas T, Richard E S, Geerligs L J, Cees D 1997 *Nature* **386** 474
- [26] Nakazato K, Blaikie R J, Cleaver J R A, Ahmed H 1993 *Electron. Lett.* **29** 384
- [27] Alexander S, Han T R, Jean-Christophe P G, Keith B, George G 2003 *Nano Lett.* **3** 1421
- [28] Wang L G, Tagami K, Tsukada M 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 2779

Electron structure and electron conductance of fullerene C_{32} with Au electrodes^{*}

Huo Xin-Xia¹⁾ Wang Chang²⁾ Zhang Xiu-Mei¹⁾ Wang Li-Guang^{1)†}

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

2) (School of Science, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China)

(Received 4 May 2009; revised manuscript received 30 October 2009)

Abstract

The first principle based on the density functional theory and nonequilibrium Green's function method is adopted to study the energy level, the electronic structure and the electronic conductance of C_{32} molecular devices in which Au(1,1,1) electrodes are attached to the two farthest carbon atoms when different distances between electrodes and the central molecule are considered. The electronic transmission spectrum and I - V curves of the molecular devices at different distances are obtained. The reasons leading to the electronic structure and the electronic transmission characteristics are analysed. The impacts of the distance between Au electrodes and the central molecule and the gate-voltage on the electronic transmission are discussed. The results show that the distance between the central molecule and Au electrodes has greater influence on the electronic transmission characteristics. The results also show that the C_{32} molecule has obvious semiconductor characteristics.

Keywords: C_{32} , electronic transmission, electronic structure

PACC: 7125X, 7280R, 7320D

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2003CB716204), the Foundation of Foreign Professor Cooperation of Ministry of Education of China (Grant No. 20060360563), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2008097), and the National Key Laboratory of Micro-structure Solid State Physics of Nanjing University, China (Grant No. M06008).

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