

Na 掺杂对 $C_{20}H_{20}$ 分子的电子输运性质影响*程霞 杨传路[†] 童小菲 王美山 马晓光

(鲁东大学物理学院, 烟台 264025)

(2010年4月28日收到; 2010年5月11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 $Na@C_{20}H_{20}$ 分子的电子输运性质. 计算结果显示它的 $I-V$ 曲线在偏压 $[-1, 1]$ V 范围内表现出了较好的线性特性, 出现了明显的负微分电阻现象, 并得到其平衡电导为 $0.0101G_0$. 通过与 $Li@C_{20}H_{20}$ 分子对比分析, 发现掺杂 Na 不仅能提高 $C_{20}H_{20}$ 分子的电子输运能力, 而且分子的化学稳定性也明显改善, 更适合作为分子器件备选物.

关键词: $Na@C_{20}H_{20}$ 分子, 电子输运, 负微分电阻

PACS: 73.40.-c, 72.80.Rj, 73.61.Wp, 85.65.+h

1. 引言

自从 1985 年 C_{60} 发现以来, 富勒烯分子奇特的结构和性质引起众多领域研究者的兴趣. 有许多纳米团簇研究工作集中在种碳的笼状结构上^[1,2]. 从 C_{20} 到 C_{96} 的异构体都有报道.^[3-5] 它们作为潜在分子纳米电子器件方面的研究也有不少工作. 例如, Joachim 等人^[6] 利用 STM 针尖挤压 C_{60} 分子使之发生形变, 实现了电流放大效应. Fan 等人用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法研究了受挤压的 C_{60} 分子的输运性质, 发现了它的负微分电阻现象. 另有还一些关于富勒烯的衍生物的研究工作, 例如, Morita 等人^[7] 使用 STM 技术研究了三种 C_{60} 分子衍生物的电导特性. Martin 等人^[8] 使用劈裂结技术研究了不同铆接基团对分子电子输运性质的影响, 发现用 C_{60} 分子做铆接基团得到的低偏压电导值有较宽的扩展区, 且当两端电极劈裂较长时, 分子才会与电极断裂. 理论研究方面, 基于非平衡格林函数理论^[9-11]、弹性散射格林函数理论^[12] 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^[13].

而作为最小的富勒烯分子的 C_{20} , 因其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. C_{20} 富勒烯及其衍生物的几何结构、电子特性等研究已有相关报道. Prinzbach 小组^[14] 最早报道 C_{20} 富勒烯分子的制备工作是采用对球形分子正十二面体烷 $C_{20}H_{20}$ 进行高压脱 H 制得的, 而对这一分子结构的研究最近也引起了理论工作者很大的兴趣. Moran 等人^[15] 用密度泛函理论研究了 $C_{20}H_{20}$ 分子及其内嵌金属原子或离子构成的分子的几何结构稳定性和振动频率分析等, 发现 $M@C_{20}H_{20}$ ($M = Li, Na, Be, Mg$) 结构有较小的第一电离势, 可能成为超碱金属原子. Chen 等人^[16] 在 B3LYP/6-31G* 的计算水平研究了 $C_{20}H_{20}$ 分子内嵌或外接几种非金属原子或离子结构的结构稳定性等信息. 文献[12-15]用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的计算方法研究了 C_{20} 富勒烯及其掺杂碱金属原子构成的金属富勒烯 $M@C_{20}$ ($M = Li, Na, K$), $C_{20}F_{20}$ 分子, $C_{20}H_{20}$ 分子及其内嵌金属原子的 $Li@C_{20}H_{20}$ 分子的电子输运性质, 计算结果表明: C_{20} ^[17] 富勒烯的压电曲线表现出了非线性特性, 碱金属原子的掺杂^[18] 使 C_{20} 富勒烯的电导增加, $C_{20}F_{20}$ ^[19] 具有较稳定的电导值, 外部 H 原子不利于分子的电子输运, Li 原子的掺杂能够提高 $C_{20}H_{20}$ 分子的电导, 但导致最高占据轨道与最低空轨道能量间隔很小, 使分子的化学稳定性很差^[20]. 本文进一步探索 $C_{20}H_{20}$ 分子内嵌 Na 原子后电子输运性质的变化情况, 对影响 $C_{20}H_{20}$ 分子的电导因素作更全面深入的研究,

* 国家自然科学基金(批准号:10674114, 10974078)资助的课题.

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

为设计和制备性能更为全面的 C₂₀ 衍生物分子器件提供更多依据.

2. 模型和方法

本文采用的计算方法是基于第一性原理的密度泛函理论的非平衡格林函数方法. 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^[9,21-23]. 所采用的模型如图 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). 以 Na@C₂₀H₂₀ 富勒烯分子为研究对象, 建立

了电极-分子-电极的三明治结构, 选用 3 × 3 的 Au (111) 表面作为电极模拟半无限大电极与分子间的相互作用, Na@C₂₀H₂₀ 分子与电极之间的距离为优化得到的 Au—H 键长 1.736 Å. 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^[24]. 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 × 3 × 100, 能量收敛标准为 10⁻⁵ eV.

体系的电流可以由 Landauer-Büttiker^[25] 公式求出:

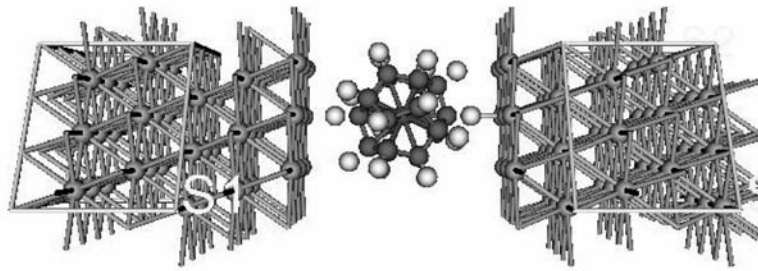


图 1 Na@C₂₀H₂₀ 分子与 Au 电极组成的两电极系统

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

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, 也即为偏压窗. 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 $T_n(E)$ ^[26],

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

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^[27], 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.

3. 结果和讨论

3.1. Na@C₂₀H₂₀ 分子的电子结构特性

首先, 我们利用 DMol³^[28] 优化 Na@C₂₀H₂₀ 分子并得到了其稳定结构. 结构优化计算细节如下: 电子交换关联势的计算采用广义梯度近似 (GGA)^[29] 的 PW91^[30] 极化函数. 我们用了带有极化方程的双数值基组 (DNP). DNP 基组相当于 6-31G** 基组, 而且比相同类型的高斯基组要精确. 所选用的收敛标准为能量 1.0×10^{-5} Ha, 力 5.0×10^{-4} Ha/Å 和步长 0.002 Å. 自洽场的收敛标准设置为电子密度均方根的变化量小于 1×10^{-6} electron/Å³. 为了确定分子结构的稳定性, 我们进一步计算了它的谐振频率, 确定其能量稳定性. 我们所得到的 Na@C₂₀H₂₀ 分子的结构与 Zhang 等人^[31] 采用的 B3LYP/6-31G* 计算水平所得到的结构十分接近. Na@C₂₀H₂₀ 分子的结构信息如表 1 所示.

表1 I_h 对称性 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的几何和电子结构信息(X 表示 C_{20} 笼状结构的中心点).

| | $r_{C-C}/\text{\AA}$ | $r_{C-H}/\text{\AA}$ | $r_{C-X}/\text{\AA}$ | HOMO/eV | LUMO/eV | HOMO-LUMO Gap/eV | BE/eV |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|---------|------------------|-------|
| $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ | 1.580 | 1.104 | 2.214 | -6.944 | -0.574 | 6.370 | 7.406 |
| | 1.584 ^[15] | 1.091 ^[15] | 2.220 ^[15] | | | | |
| $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ ^[20] | 1.563 | 1.105 | 2.191 | -0.675 | -0.577 | 0.098 | 9.731 |

分子的前线轨道包括最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(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,因此我们计算得到了 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的 HOMO 能和 LUMO 能分别为 -6.944 和 -0.574 eV, HOMO-LUMO 能量间隔为 6.370 eV,这远远大于 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ ^[20] 的 0.098 eV,说明 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 的化学稳定性比 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 的要好很多.

3.2. 分子的零偏压输运性质

我们首先研究了在外加偏压 $V=0$ 时 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 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 $T(E)$.因此,如图2所示,我们计算得到了 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的零偏压传输谱,费米能级已移至 $E_F=0$.从中可以看到 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的透射系数在大多区域都比 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子的大.我们进一步计算了分子的平衡电导.计算得到的 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子平衡态电导为 $0.0101G_0$,明显大于同一计算水平得到的 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 富勒烯分子^[20] 的 $0.0027G_0$.这说明 $C_{20}H_{20}$ 分子内部镶嵌较大的 Na 原增加了电子的透射概率,有利于电子的输运.

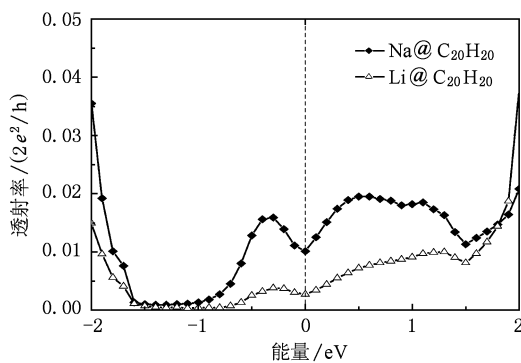


图2 两电极系统的平衡态透射谱

这一现象可以通过分析分子的投影自洽哈密

顿(MPSH)这一有效方法来解释.分子的投影自洽哈密顿量不包括电极的自能,它是从整个中心区域的自洽哈密顿量中投影而来的分子部分的自洽哈密顿量.如图3,图4所示,我们分别给出了外加偏压之前的 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子与两电极系统的投影自洽哈密顿量本征态的 HOMO 和 LUMO 电子分布图.由于 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的最高占据轨道与最低空轨道的能量间隔很大(6.370 eV),在本文讨论的偏压范围内其电子输运主要受 HOMO 的影响,而 LUMO 的贡献很小.比较图3(a)和4(a)可知, $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子置于两电极系统中后,其 HOMO 轨道上基本连接成两个类 π 键的结构,这很有利于电荷传输.进一步对比图4(a)和4(c)可以发现, $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的 HOMO 比 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子的一类 π 键连接程度要高.这说明在 $C_{20}H_{20}$ 内部嵌入 Na 后使其 HOMO 轨道改变为更有利于电子的输运的结构,因此电导明显增大.当然,由于外部 H 原子的存在中断了类 π 键与电极的直接联系,因此其电导仍是不大,比 C_{20} ^[17] 或 $M@C_{20}$ ^[18] 的电导小了许多.相对 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子而言, $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子电导更大,化学稳定性更好,是更好的分子器件备选物.

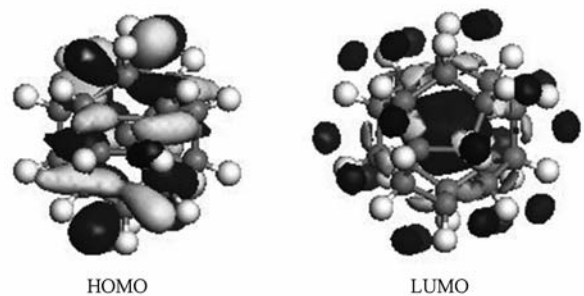


图3 用 MS 优化得到的 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 的分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)

3.3. 分子在有限偏压下的电子输运性质

电流-电压特性对单分子纳米电子器件的应用有着至关重要的影响.为了更清楚地了解该分子体系的电荷输运性质,我们研究了该分子在有限偏压

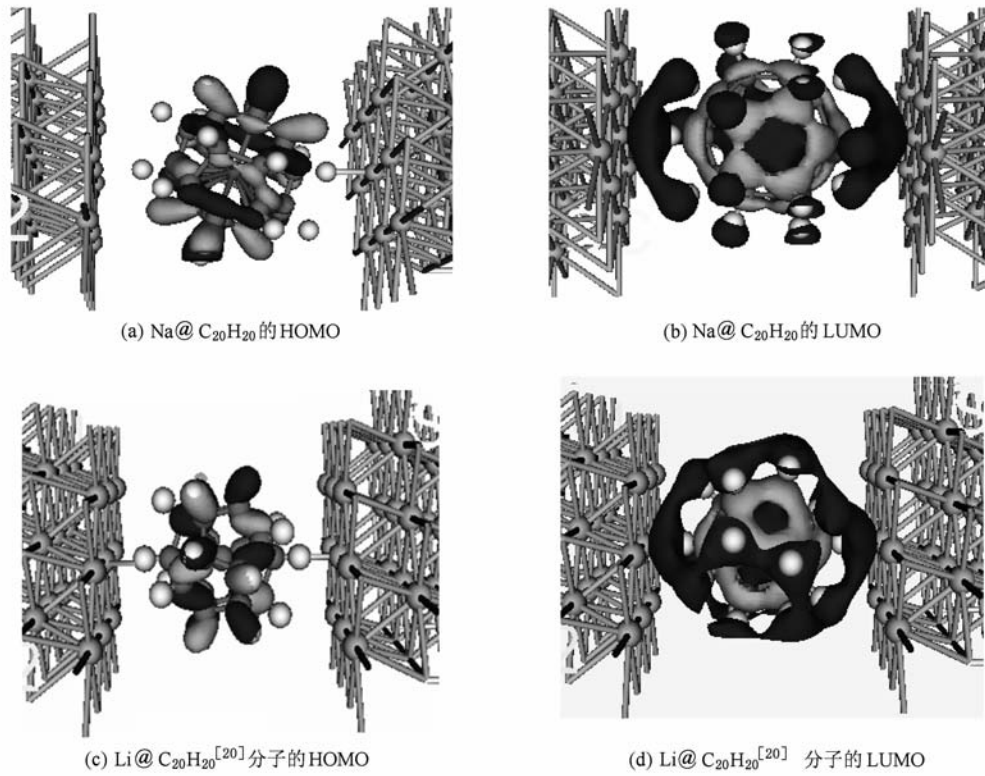


图4 分子的投影轨道 HOMO 和 LUMO 电子分布图

下的输运性质. 计算所得 $\text{Na@C}_{20}\text{H}_{20}$ 分子在外加偏压从 -2.0 到 $+2.0$ V 变化的 I - V 曲线如图 5 所示. 从图中可以发现, $\text{Na@C}_{20}\text{H}_{20}$ 在相同偏压下的电流与微分电导均大于 $\text{Li@C}_{20}\text{H}_{20}$ 分子的, 但是它们的变化趋势基本是一样的, 即当偏压在 $[-1, 1]$ V 时, 其 I - V 曲线表现出了较好的线性特性, 而当偏压大于 1.0 V 和小于 -1.0 V 时表现出了非线性特

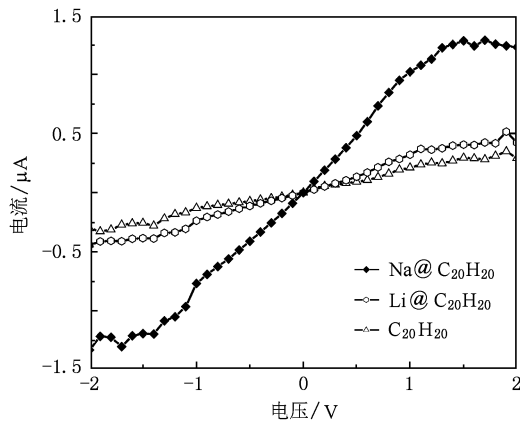


图5 两电极系统的 I - V 曲线

性, 同时也表现出了负微分电阻现象, 这个现象由分子体系的微分电导-电压曲线更清晰地表现了出来(图 6). 这说明 $\text{Na@C}_{20}\text{H}_{20}$ 分子也可能会成为放大器, 数字应用和振荡器等的备选材料.

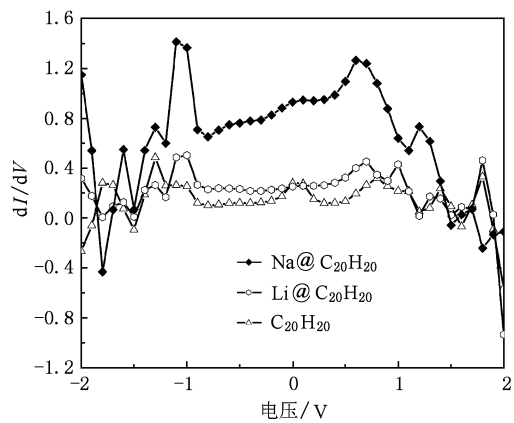


图6 分子体系的微分电导-电压曲线

另外, 我们计算得到了两个分子的电导-电压曲线, 如图 7 所示. 结合图 5, 图 6 和图 7 分析可以

发现,在整个偏压范围内 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的电导要明显地大于 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子,其负微分电阻效应明显强于 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子.

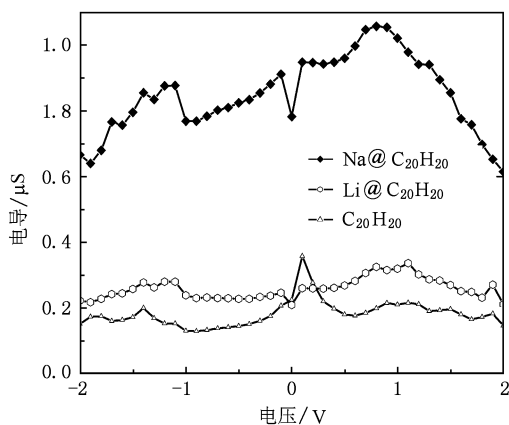


图7 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 两电极系统的 C-V 曲线

4. 结 论

利用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的方法研究了 $C_{20}H_{20}$ 分子内嵌金属 Na 原子的 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的电子输运性质. 得到了它在有限偏压下的透射谱、电流-电压曲线和分子电导等电荷输运特点. 结果表明: $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的化学稳定性非常好,它的电输运特性与 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子的有相似之处,电流-电压曲线均表现出非线性和负微分电阻现象. 但 $\text{Na}@C_{20}H_{20}$ 分子的比 $\text{Li}@C_{20}H_{20}$ 分子的电导要大很多,负微分电阻现象更明显. 这说明掺杂 Na 的 $C_{20}H_{20}$ 分子比掺杂 Li 的性能更好,更适合用于设计分子器件. 我们的结果也表明掺杂不同的元素会导致 $C_{20}H_{20}$ 分子不同的电子输运能力. 分子器件设计者可根据不同需要选择合适掺杂元素,制备相应的 $C_{20}H_{20}$ 分子为基础器件.

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Kroto H W 1987 *Nature* **329** 529
- [3] Achiba Y, Kikuchi K, Aihara Y, Wakabayashi T, Miyake Y, Kainosho M 1996 *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later: The Far-Reaching Impact of the Discovery of C60* (Dordrecht: Andreoni W) p139
- [4] Minami T, Miyake Y, Kikuchi K, Achiba Y 2000 *The 18th Fullerene General Symposium* (Okazaki: Osawa) **1B02** p42
- [5] Setton R, Bernier P, Lefrant S 2002 *Carbon Molecules and Materials* (New York: Taylor & Francis, Inc.)
- [6] Joachim C, Gimzewski J K, Schlittler R R, Chavy C, 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2102
- [7] Morita T, Lindsay S, 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 10563
- [8] Martin C A, Ding D P, Sørensen J K, Bjørnholm T, van Ruitenbeek J M, van der Zant Herre S J, 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13198
- [9] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [10] Xue Y Q, Datta S, Ratner M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 151
- [11] 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]
- [12] 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]
- [13] Rocha A R, Rossi M, Fazzio A, daSilva A J R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 176803
- [14] Prinzbach H, Weller A, Landenberger P, Wahl F, Wörth J, Scott L T, Gelmont M, Olevano D, v Issendorff B 2000 *Nature* **407** 60
- [15] Moran D, Stahl F, Jemmis E D, Schaefer H F, Schleyer P von R 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5144
- [16] Chen Z F, Jiao H J, Moran D, Hirsch A, Thiel W, Schleyer P von R 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 2075
- [17] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 260
- [18] Y An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 024311
- [19] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese) [安义鹏、杨传路、王美山、马晓光、王德华 2010 物理学报 **59** 2010]
- [20] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15756
- [21] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
- [22] 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.* **57** 3148 (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]
- [23] 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]
- [24] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [25] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207

- [26] Brandbyge M, Sørensen M R, Jacobsen K W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 14956
- [27] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [28] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [29] 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
- [30] Perdew J P 1991 *Physica B* **172** 1
- [31] Zhang C Y, Wu H S, Jiao H J 2007 *J. Mol. Model.* **13** 499

Na effect on the electronic transport properties of $C_{20}H_{20}$ molecule*

Cheng Xia Yang Chuan-Lu[†] Tong Xiao-Fei Wang Mei-Shan Ma Xiao-Guang

(School of Physics, Ludong University, Yantai 264025 China)

(Received 28 April 2010; revised manuscript received 11 May 2010)

Abstract

Using first-principles density functional theory and non-equilibrium Green's function method, we investigate the electronic transport properties of $Na@C_{20}H_{20}$ molecule. The calculational results show that the I - V curve exhibits good linear characteristic in the range of bias $[-1, 1]$ V, and shows obvious negative differential resistance (NDR) characteristics. The equilibrium conductance of $Na@C_{20}H_{20}$ molecule is $0.0101 G_0$. Comparing the results with those of $Li@C_{20}H_{20}$ molecule, we find that doping Na can improve both the electronic transport capacity and the chemistry stability of $C_{20}H_{20}$ molecule, which makes it more suitable as candidate of molecular device.

Keywords: $Na@C_{20}H_{20}$ molecule, electronic transport, negative differential resistance (NDR)

PACS: 73.40.-c, 72.80.Rj, 73.61.Wp, 85.65.+h

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674114, 10974078).

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