

# 带帽碳纳米管分子开关

赵朋<sup>①</sup>, 王培吉<sup>①</sup>, 张仲<sup>①</sup>, 刘德胜<sup>②</sup>

<sup>①</sup> 济南大学理学院, 济南 250022;

<sup>②</sup> 山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

E-mail: ss\_zhaop@ujn.edu.cn

2009-10-16 收稿, 2009-12-05 接受

国家自然科学基金(批准号: 60471042)和山东省自然科学基金(编号: ZR2009AL004)资助项目

**摘要** 利用非平衡格林函数和第一性密度泛函理论, 研究了一维带帽碳纳米管分子开关器件的电子输运特性. 结果显示, 仅需要改变两管间距 0.2 nm, 器件的透射谱就变化约两个数量级. 并且, 两管的构象对器件电子输运性质的影响非常小, 从而提高了器件作为分子开关应用的稳定性.

## 关键词

碳纳米管  
分子开关  
非平衡格林函数  
密度泛函理论

分子电子学的一个目标就是在分子水平上建造电子器件, 如分子整流器<sup>[1]</sup>、分子晶体管<sup>[2]</sup>和分子开关<sup>[3,4]</sup>. 由于分子开关是现代逻辑及存储电路设计的关键部件, 所以在众多器件中, 它们的研究格外受到人们关注. 构建分子开关的基本思想就是寻找具有双稳态(分别对应高低导电状态)的分子材料. 高低导电状态可在外部触发因素作用下进行可逆转换. 常见的外部触发因素有光<sup>[3~5]</sup>、电场<sup>[6]</sup>、扫描隧道显微镜(STM)探针<sup>[7]</sup>及氧化-还原反应<sup>[8]</sup>等. 由于特殊的几何电子结构<sup>[9~12]</sup>, 单壁和多壁碳纳米管(CNTs)成为构件分子器件的理想材料. 近年来, 通过附着 CNTs, STM 探针的分辨率得到了极大的提高<sup>[13~15]</sup>. 而实验上发现, 利用原子力显微镜(AFM)探针来操控 CNTs 在石墨衬底上的相对取向, 可以调节它们之间的界面电阻<sup>[16]</sup>. 通过实验研究人员还

发现可以控制多壁 CNTs 作可逆的伸缩运动<sup>[17]</sup>. 这些都说明 CNTs 可以作为分子电路中的导线及有源部件.

本文利用非平衡格林函数(NEGF)和第一性密度泛函理论(DFT), 研究了一维带帽 CNTs 分子器件不同构象下的电子输运特性.

图 1 为我们研究的分子结示意图. 每个 CNT(5,5)管的前端与半个 C<sub>60</sub> 连接. 在实际的理论模拟中, 这样的分子结分为三部分, 即左电极(L)、中间散射区(C)和右电极(R). C 区采用“团簇”模型, 利用 SIESTA 软件来进行结构优化<sup>[18]</sup>, 所有的悬空

键都用氢原子来饱和. 电子交换关联势采用 Perdew-Zunger 局域密度近似(LDA.PZ)<sup>[19]</sup>, 采用 DZP(double+pol-arization)基组来描述局域原子轨道, 实空间截断能量设置为 380 Ry. 由于结构优化后要计算输运, 只有 O 区的原子坐标进行全优化, 原子力收敛标准设置为 0.005 eV/nm, C 区其他部分坐标固定为其理想位置.

在输运计算中, 我们将优化后的 C 区去掉 CNTs 外端口的氢原子, 然后将 CNTs 延伸至左右无穷远, 从而构成分子结的左右电极. 输运计算采用 Atomistix ToolKit (ATK)软件<sup>[20,21]</sup>.

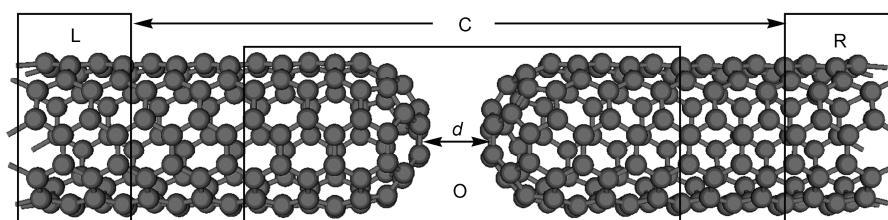


图 1 一维带帽 CNTs 分子结示意图

ATK 基于 NEGF 和 DFT. 简单讲, 就是在 Keldysh NEGF 理论下, 通过迭代考虑开放体系边界条件, 计算电子密度. 一旦 Kohn-Sham 有效势自洽收敛, 就可以计算分子结的运输性质.

在输运计算中, 电子交换关联势仍采用 LDA, 核电子采用 Troullier-Martins 非局域赝势<sup>[22]</sup>, 价电子用 SIESTA 局域数值基组展开. 电极计算采用周期性边界条件, 对我们研究的一维体系, 布里渊区取样用 Monkhorst-Pack 方案进行, 选择  $k$  网格点为  $1 \times 1 \times 100$ . 自洽计算中, 能量收敛标准设置为  $10^{-5}$  eV. 为节省计算时间, 基组采用 SZ(single  $\zeta$ ), 截断能量降低为 150 Ry. 我们也采用更大的基组和更高的截断能量进行计算, 发现结果几乎不受影响. 另外, 为避免镜像分子之间的相互作用, 在垂直于输运的方向上设置一个大的超胞尺寸(1.5 nm).

NEGF-DFT 分子结电子输运计算中, 最重要的物理量就是透射函数  $T(E)$ . 费米能级  $E_F$  处的  $T(E)$  决定了分子结的零偏压电导, 而  $T(E)$  在能量窗口(与偏压有关)的积分就是电流. 因此, 我们计算了分子结在 5 个不同管间距( $d=0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$  nm)下的零偏压透射谱, 如图 2 所示. 为了清晰, 费米能级设定为  $E_F = 0$ . 从图 2 可以发现, 随着管间距的变化, 透射谱发生了近两个数量级的变化. 管间距  $d$  变小, 意味着管间耦合增强, 从而导致  $E_F$  附近透射的强烈增强. 根据朗道理论, 零偏压电导(图 3)可由零偏压透射函数给出, 即  $G=G_0T(E, V=0)$ , 其中  $G_0$  是单位量子电导. 由图 3 可以看到, 零偏压电导  $G$  随着  $d$  的减小而急剧增大. 例如, 当  $d$  由 0.4 nm 减小到 0.2 nm 时,  $G$  增大了近 90 倍. 这种现象可以用来构建分子开关器件, 即利用双 STM 或 AFM 探针操控 CNTs 的伸缩运动来实现高低电导状态的转换<sup>[17]</sup>.

只用零偏压透射谱描述分子结电子输运特性是不够的, 必须考虑输运特性随外加偏压的变化. 伏安特性

( $I$ - $V$ ) 是描述电子输运的一个重要性质. 如图 4 所示, 我们计算了 5 个不同管间距下, 分子结在  $[0, 0.5$  V] 偏压范围内的  $I$ - $V$  曲线. 所有的  $I$ - $V$  曲线在整个偏压范围内都是线性的, 基本满足欧姆定律, 这说明分子结中电子输运的机制是简单的非共振隧穿. 同时可以看到, 整个偏压范围内, 电流随管间距  $d$  的减小而急剧增大.

下面, 我们在固定管间距的情况下, 沿着分子结对称轴旋转右电极的 CNTs, 来研究不同构象对电子输运性质的影响. 很明显, 这将破坏分子结体系的高对称性. 由于 (5, 5) 管的对称性, 我们只需要考虑如下的几个旋转角:  $\varphi=0, 12^\circ, 24^\circ, 36^\circ, 48^\circ, 60^\circ, 72^\circ$ . 如图 5 所示, 旋转角对透射谱几乎没有影响. 但如果在更小的尺度下研究透射谱(图 5 中插图), 我们会发现, 当  $\varphi$  从  $0^\circ$  变化到  $36^\circ$  时, 透射是逐渐减弱的, 当  $\varphi$  从  $36^\circ$  变化到  $72^\circ$  时, 透射是逐渐增强的. 这说明, 体系的高对称性是有利于电子输运的. 这一点可以更加清楚地从零偏压电导与旋转角的关系上看起来(图 6). 但这种效应对我们所研究的

分子结体系的影响是微乎其微的, 这一结论与前人研究的 CNT- $C_{60}$ -CNT<sup>[23]</sup> 和 CNT- $C_{70}$ -CNT<sup>[24]</sup> 杂化分子结体系的结论正好相反. 然而, 这毫

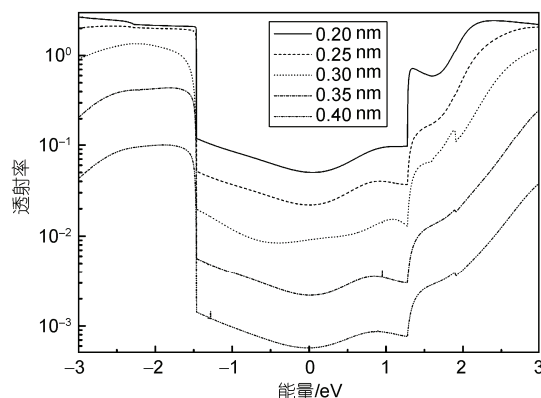


图 2 5 个不同管间距时的零偏压透射谱

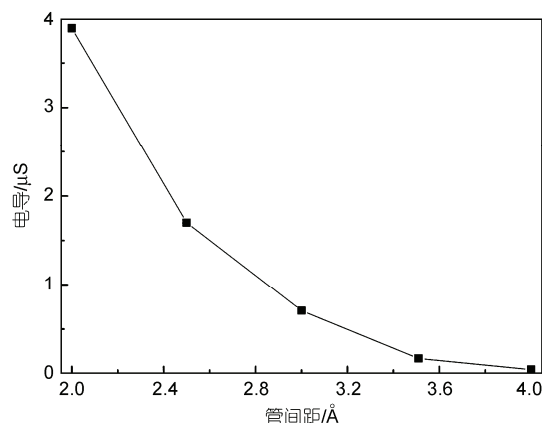


图 3 5 个不同管间距时的零偏压电导谱

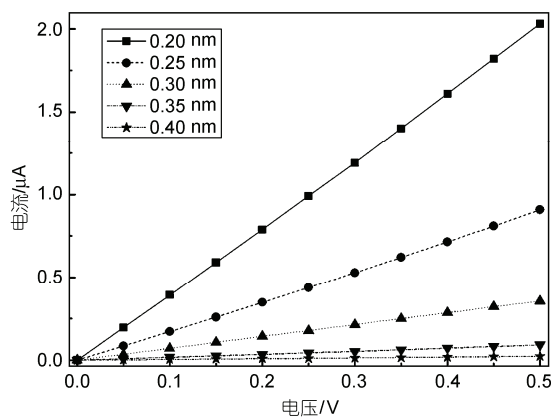


图 4 5 个不同管间距时的  $I$ - $V$  曲线

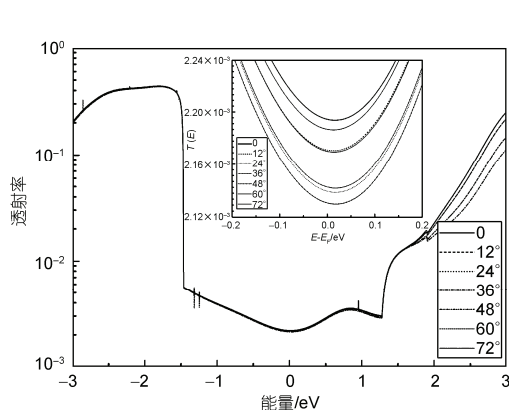


图5 7个不同旋转角对应的零偏压透射谱  
管间距固定为0.35 nm

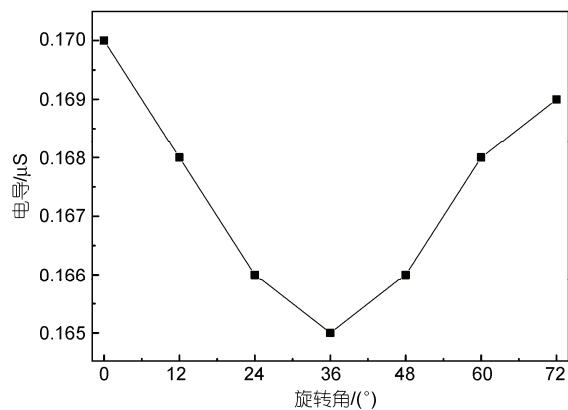


图6 零偏压电导与旋转角的关系  
管间距固定为0.35 nm

无疑问将会提高该体系作为分子开关应用的稳定性。

总之, 利用非平衡格林函数和第一性密度泛函理论, 我们研究了一

维带帽碳纳米管分子开关器件的电子输运特性。结果显示, 仅需要改变两管间距0.2 nm, 器件的透射谱就变化约两个数量级。并且, 两管的构象

对器件电子输运性质的影响非常小, 从而提高了器件作为分子开关应用的稳定性。我们相信, 该结果将有助于碳纳米管在分子电子学中的应用。

## 参考文献

- 1 Chang S C, Li Z C, Lau N, et al. Appl Phys Lett, 2003, 83: 3198—3200
- 2 Sun Y M, Tan L, Jiang S, et al. J Am Chem Soc, 2007, 129: 1882—1883
- 3 Zhao P, Fang C F, Xia C J, et al. Appl Phys Lett, 2008, 93: 013113
- 4 Zhao P, Fang C F, Xia C J, et al. Chem Phys Lett, 2008, 453: 62—67
- 5 Bin Y J, Zhao F Q, Chen Z H, et al. Chinese Sci Bull, 2008, 53: 1813—1816
- 6 Pati R, Karna S P. Phys Rev B, 2004, 69: 155419
- 7 Emberly E G, Kirczenow G. Phys Rev Lett, 2003, 91: 188301
- 8 Chen F, He J, Nuckolls C, et al. Nano Lett, 2005, 5: 503—506
- 9 Esfarjani K, Farajian A A, Hashi Y, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74: 79—81
- 10 Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Phys Rev Lett, 2000, 84: 4613—4616
- 11 Meng L Y, Li Q K, Shuai Z G. Sci China Ser B-Chem, 2009, 52: 137—143
- 12 Cai C X, Chen J, Lu T H. Sci China Ser B-Chem, 2004, 47: 113—119
- 13 Austin A J, Nguyen C V, Ngo Q. J Appl Phys, 2006, 99: 114304
- 14 Dagata J A, Perez-Murano F, Martin C, et al. J Appl Phys, 2004, 96: 2386—2392
- 15 Huang J Y, Chen S, Jo S H, et al. Phys Rev Lett, 2005, 94: 236802
- 16 Paulson S, Helser A, Buongiorno N M, et al. Science, 2000, 290: 1742—1744
- 17 Cumings J, Zettl A. Science, 2000, 289: 602—604
- 18 Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. J Phys: Cond Matter, 2002, 14: 2745—2779
- 19 Perdew J, Zunger A. Phys Rev B, 1981, 23: 5048—5079
- 20 Taylor J, Guo H, Wang J. Phys Rev B, 2001, 63: 245407
- 21 Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Phys Rev B, 2002, 65: 165401
- 22 Troullier N, Martins J. Phys Rev B, 1991, 43: 1993—2006
- 23 Gutierrez R, Fagas G, Cuniberti G, et al. Phys Rev B, 2002, 65: 113410
- 24 Ouyang F P, Xu H, Fan T J. J Appl Phys, 2007, 102: 064501