科学通报 2012 年 第 57 卷 第 5 期: 320 ~ 323
快 讯 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

电极距离和取向对硼掺杂带帽碳纳米管分子结中负微分电阻的影响

赵朋①, 刘德胜②, 梁伟①

① 济南大学物理科学与技术学院, 济南 250022;
② 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

2011-10-03 收稿, 2011-11-28 接受
国家自然科学基金(11104115, 11074146)、山东省自然科学基金(ZR2009AL004)、济南大学博士基金(XBS1004)和中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室开放课题(KLSMS-0908)资助

摘要 利用非平衡格林函数和第一性密度泛函理论, 研究了电极距离和相对取向对硼掺杂带帽碳纳米管分子结中负微分电阻行为的影响. 结果显示, 负微分电阻行为强烈依赖于电极距离和相对取向. 当电极距离为 0.35 nm 且体系的对称性最高时, 可以产生最好的负微分电阻行为.

关键词
碳纳米管
负微分电阻
非平衡格林函数
密度泛函理论

近年来, 单个分子表征和操控技术的进步使得发展单分子器件成为可能[1]. 在不同的单分子结中, 人们发现了诸多令人感兴趣的物理现象, 包括负微分电阻(NDR)[2~10]、单电子特性[11]、高度非线性伏安特性(I-V)[12]、整流[13]等, 其中最突出的就是 NDR, 即电流随着外加偏压的增加先增加而后降低的效应. NDR 是一种非常有用的性质, 可用于分子开关、逻辑和存储单元. 在很多体系中都发现了 NDR 行为, 如硝基和氨基取代中间苯环的苯乙炔三聚体(OPE)分子结[2]、侧基取代的卟啉分子结[3]、蒽分子结[4]、金属和半导体团簇[5]、氮终端的单壁碳纳米管(SWCNT)分子结[6]、C_{121}[7]和 C_{131}[8]分子结等.

在前面的工作中, 我们已经理论研究了硼掺杂带帽 SWCNT 分子结的电子输运特性[14]. 结果表明, 电子输运性质强烈依赖于硼掺杂的位置, 也就是图 1 中的 a, b, c, d 和 e 位置. 当硼原子掺杂在针尖区域, 即 a, b 和 c 位置时, 出现 NDR 行为. 特别地, c 位置掺杂给出最高的峰谷比(PVR). 由于没有中间桥接分子, 此 NDR 器件的结构相较于普通 NDR 器件更加简单.

众所周知, 电极距离强烈影响分子结的电子输运性质[15,16]. 最近纳米制造技术的进步使得人们可以精确控制 SWCNT 电极间的空隙大小[17]. 那么, 就出现了一个基本但令人感兴趣的问题: 电极距离是如何影响硼掺杂带帽 SWCNT 分子结中 NDR 行为的? 同时, 电极间的相对取向对 NDR 行为的影响也是令人感兴趣的[15]. 本文利用非平衡格林函数(NEGF)和第一性密度泛函理论(DFT)相结合的方法, 进一步研究这些效应.

图 1 为硼掺杂带帽 SWCNT(5,5)分子结示意图. 带帽 SWCNT(5,5)的前端通过半个富勒烯闭合. 硼原子掺杂在 c 位置. 在理论模拟中, 分子结分为三部分: 左电极(L)、中间散射区(C)和右电极(R). 两针尖之间的宽度 w 分别设为 0.20, 0.25, 0.35 和 0.40 nm. 与我们前面的工作一样[14], O 区利用 SIESTA

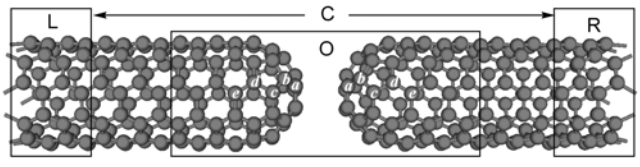


图 1 硼掺杂带帽 SWCNT 分子结示意图
本研究中硼原子占据 c 位

英文版见: Zhao P, Liu D S, Liang W. Effects of tip separation and orientation on negative differential resistance in boron-doped carbon-nanotube-based molecular junctions. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-4972-y

软件来进行结构优化[18]. 输运计算采用 ATK 软件[19,20], ATK 基于 NEGF 和 DFT.

图 2 给出了计算得到的不同针尖距离下的 *I-V* 曲线, 偏压范围为 0~1.5 V, 这一偏压范围在实际实验测量中是合理的[21]. 从 *I-V* 曲线可以看出, 随着距离的增加, 电流明显降低. 另外, 电极距离显著影响 NDR 行为: 随着距离 *w* 从 0.35 nm 减小到 0.25 nm, PVR 变得越来越弱, $w = 0.20$ nm 时, NDR 效应消失; 当距离 *w* 从 0.35 nm 增大到 0.40 nm, PVR 稍微降低. 因此, 根据峰值高度和 PVR 大小, 0.35 nm 的电极距离可以产生相对好的 NDR 行为.

为了理解距离对 NDR 行为的影响, 我们分别计算了 $w = 0.20$ 和 0.35 nm 分子结在 0, 0.20, 0.55, 0.90 和 1.20 V 时的透射谱, 如图 3 所示. 通过分子结的电流由 Landauer-Büttiker[22]公式给出:

$$I = (2e/h)\int_{\mu_L}^{\mu_R} (f_L - f_R)T(E,V)\mathrm{d}E ,$$

其中 $\mu_{L,R}=E_F \mp eV/2$, E_F 是费米能级, f 是费米分布函数, $T(E,V)$是与偏压有关的透射函数. 因此, 只有能量在$[\mu_L,\mu_R]$区间的电子才对总电流有贡献, 这一区域被称为偏压窗口或积分窗口. 考虑到 E_F 已经被设置为 0 eV, 偏压窗口实际上就是$[-V/2,V/2]$. 于是, 电流就

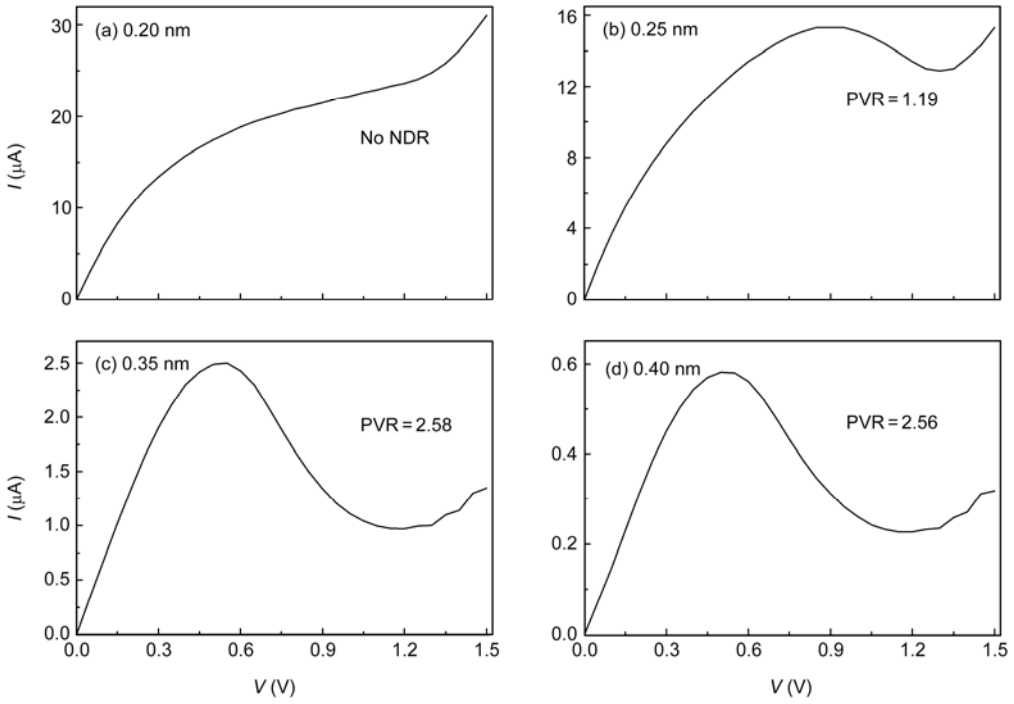


图 2　不同针尖宽度下硼掺杂带帽 SWCNT 分子结的 *I-V* 曲线

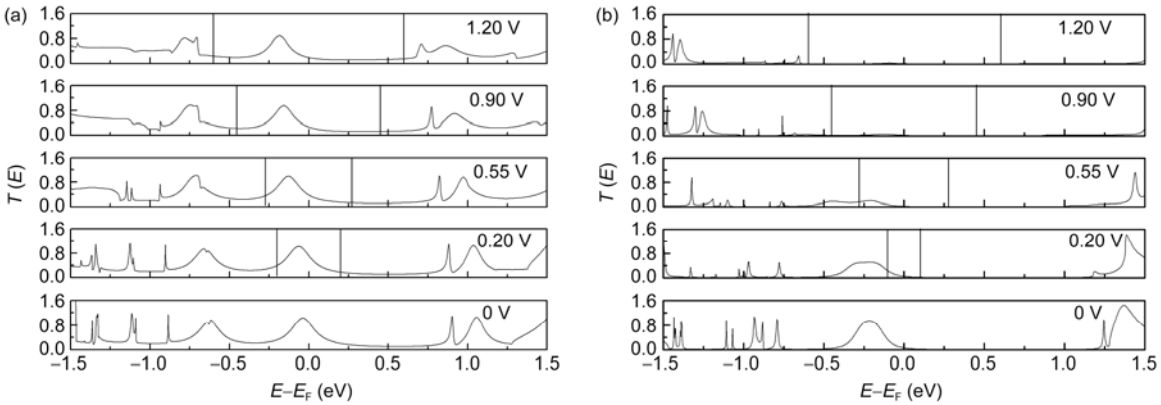


图 3　计算得到的不同偏压下不同电极距离分子结的透射谱

(a) $w = 0.20$ nm; (b) $w = 0.35$ nm. 两竖直实线之间的区域为偏压窗口

是由偏压窗口内 $T(E,V)$的积分面积决定的. 在 w = 0.20 nm 的分子结的偏压窗口内总是有一个强而宽的透射峰(图 3(a)), 且该峰几乎不随偏压的增加而发生变化. 因此, 电流始终在增强, 没有 NDR 行为. 小偏压下, w = 0.35 nm 的分子结的偏压窗口内 E_F 以下也有一个强而宽的透射峰(图 3(b)), 导致电流最初的增加. 然而外加偏压同时降低了透射峰的高度. 当偏压超过 0.55 V 时, 总透射峰高度的减小超过了不断增大的偏压窗口, 导致电流的净减小, 从而引起了 NDR 现象.

为了理解不同电极距离分子结的不同透射特性, 在 0~1.20 V 偏压下, 我们分别将态密度投影到 w = 0.20 和 0.35 nm 两分子结 C 区的左管(实线)和右管(虚线)[7], 如图 4 所示. 从投影态密度谱(PDOS)可以看到, 在没有施加偏压时, 两套 PDOS 峰在能量上是简并的. E_F 以下明显的 PDOS 峰产生了图 3 中 E_F 附近强而宽的透射峰. 当施加 1.20 V 偏压时, w = 0.20 nm 分子结的两套 PDOS 峰几乎仍然在能量上是简并的(图 4(a)). 因此, 偏压窗口内强而宽的透射峰几乎不随偏压增加而发生变化(图 3(a)). 相反, 在 1.20 V 偏压下, w = 0.35 nm 分子结的两套 PDOS 峰在 E_F 附近不再简并(图 4(b)). 因此, 在 E_F 附近就几乎没有任何明显的透射峰(图 3(b)).

最后, 我们通过沿着分子结对称轴旋转右管(电极距离固定为 0.35 nm), 研究了两 SWCNT 电极相对取向对 NDR 行为的影响[15]. 很明显, 这样破坏了分子结的高对称性. 不同旋转角度的 I-V 曲线和 PVR 值如图 5 所示. 显然, NDR 行为严重依赖于旋转角度. 当旋转角度从 0°增加到 72°时, PVR 值从 2.58 下降到 1.09. 当旋转角度超过 72°时, NDR 行为消失. 因此, 体系的对称性最高时可以产生最好的 NDR 行为.

总之, 我们理论研究了电极距离和相对取向对硼掺杂带帽 SWCNT 分子结 NDR 行为的影响. 结果显示, NDR 行为强烈依赖于电极距离和相对取向. 当电极距离为 0.35 nm 且体系的对称性最高时, 可以产生最好的 NDR 行为. 相信我们的结果将有助于 SWCNTs 在 NDR 器件中的应用.

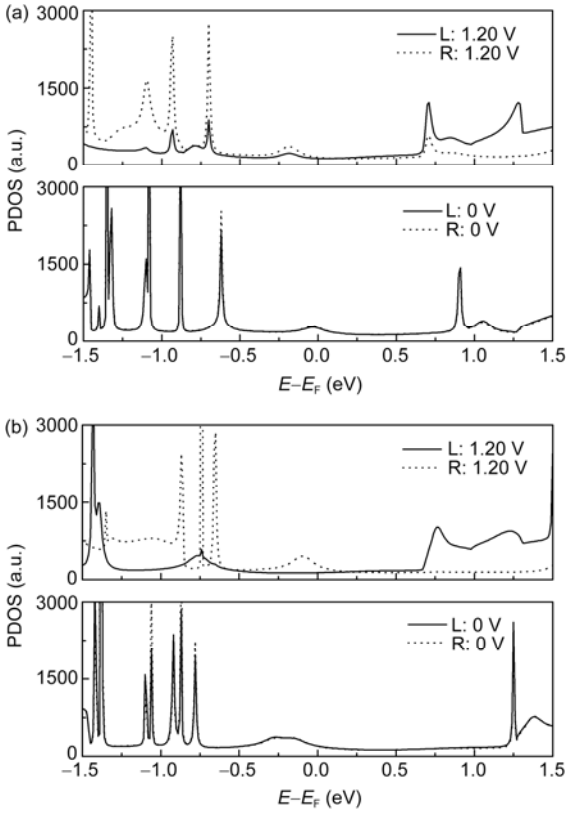


图 4 不同偏压下不同电极距离分子结中左管(实线)和右管(虚线)的 PDOS 谱

(a) w = 0.20 nm; (b) w = 0.35 nm. L 和 R 分别代表左管和右管

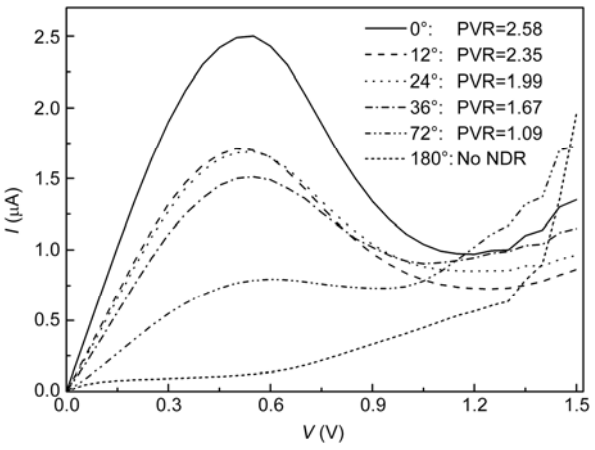


图 5 6 个不同旋转角度下的 *I*-*V* 曲线

两管距离固定为 0.35 nm

参考文献

1 Andres R P, Bein T, Dorogi M, et al. Science, 1996, 272: 1323–1325
2 Chen J, Reed M A, Rawlett A M, et al. Science, 1999, 286: 1550–1552
3 Long M Q, Chen K Q, Wang L L, et al. Appl Phys Lett, 2008, 92: 243303
4 Zhao P, Fang C F, Xia C J, et al. Appl Phys Lett, 2008, 93: 013113
5 Seminario J M, Araujo R A, Yan L M, et al. J Phys Chem B, 2004, 108: 6915–6918
6 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Phys Lett A, 2010, 374: 1167–1171
7 Zhao P, Liu D S, Zhang Y, et al. Phys Lett A, 2011, 375: 2639–2643
8 Zhao P, Liu D S. Solid State Commun, 2011, 151: 1424–1427
9 Ma J S, Li D M, Zhai Y X, et al. Sci China Phys Mech Astron, 2011, 54: 1433–1437
10 Yang Y T, Song J X, Liu H X, et al. Chin Sci Bull, 2008, 53: 3770–3772
11 Kelly T R, Silva H D. Nature, 1999, 401: 150–152
12 Crljen Ž, Grigoriev A, Wendin G, et al. Phys Rev B, 2005, 71: 165316
13 Ng M K, Lee D C, Yu L P. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11862–11863
14 Zhao P, Liu D S. Chin Sci Bull, 2010, 55: 4104–4107
15 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Chin Sci Bull, 2010, 55: 1227–1230
16 Ji G M, Zhai Y X, Fang C F, et al. Phys Lett A, 2011, 375: 1602–1607
17 Wei D C, Liu Y Q, Cao L C, et al. Nano Lett, 2008, 8: 1625–1630
18 Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2745–2779
19 Taylor J, Guo H, Wang J. Phys Rev B, 2001, 63: 245407
20 Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Phys Rev B, 2002, 65: 165401
21 Reed M A, Chen J. Chem Phys, 2002, 281: 127–145
22 Büttiker M, Imry Y, Landauer R, et al. Phys Rev B, 1985, 31: 6207–6215