

硼掺杂带帽碳纳米管分子结电子输运性质

赵朋^①, 刘德胜^②

① 济南大学理学院, 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

2010-07-24 收稿, 2010-08-26 接受

山东省自然科学基金(ZR2009AL004)和济南大学博士基金(XBS1004)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, 研究了不同位置硼掺杂一维带帽碳纳米管分子结的电子输运特性. 结果显示, 电子输运性质强烈依赖于硼的掺杂位置. 当硼掺杂在针尖区域时, 可以观测到明显的负微分电阻行为.

关键词

碳纳米管

掺杂

非平衡格林函数

密度泛函理论

自从 Iijima 在 1991 年发现碳纳米管以来^[1], 碳纳米管就为诸多的电子应用带来了巨大的希望, 如纳米异质结^[2,3]、纳米二极管^[4]、纳米开关^[5,6]、纳米传感器^[7,8]、场发射显示器^[9,10]、纳米孔^[11]. 由于其高的长径比, 单壁碳纳米管(SWCNT)可被视为一维量子线. 随着合成技术的发展, 掺杂 SWCNTs 吸引了越来越多的注意. 由于相似的原子半径, 硼和氮是最为广泛使用的掺杂原子. 通过掺杂硼和氮原子, 人们可以更为有效地控制 SWCNT 的电子性质^[12-14]. 已有研究表明, 在带帽 SWCNT 的针尖区域掺杂硼和氮原子可以增强场发射电流^[15,16].

在前面的工作中, 我们已经理论研究了一维带帽 SWCNTs 分子器件不同构象下的电子输运特性^[6]. 本文利用非平衡格林函数(NEGF)和第一性密度泛函理论(DFT), 进一步研究掺杂原子对此分子器件电子输运性质的影响.

图 1 为硼掺杂带帽 SWCNT(5,5) 分子结示意图. 由于此 SWCNT 器件由半个富勒烯 C_{60} 作为帽, 故两针尖的距离设置为 C_{60} 二聚体的间距, 即 0.35 nm ^[6,14]. 我们考虑 5 种可能的掺杂位置, 即掺杂在第一层(*a* site), 第二层(*b* site), 第三层(*c* site), 第四层(*d* site)和第五层(*e* site). 掺杂位置 *a* 到 *c* 位于针尖区域, *e* 位于管体区域, 而 *d* 则位于二者之间的边界层上. 在实际的理论模拟中, 这样的分子结分为 3 部分, 即左电极(L)、中间散射区(C)和右电极(R). C 区利用 SIESTA 软件来进行结构优化^[17], 所有的悬空键都用氢原子饱和以消除边界效应. 电子交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似(GGA.PBE)^[18], 采用 DZP 基组来描述局域原子轨道, 实空间截断能量设置为 380 Ry . 由于结构优化后要进行

输运计算, 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 区去掉两 SWCNTs 外端口的氢原子, 然后将其延伸至左右无穷远, 从而构成分子结的左右电极. 输运计算采用 ATK 软件^[19,20]. ATK 基于 NEGF 和 DFT, 已经被许多研究组用来研究很多问题, 具体方法可参见文献^[19,20]. 在输运计算中, 电子交换关联势仍采用 GGA.PBE, 核电子采用 Troullier-Martins 非局域赝势^[21], 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

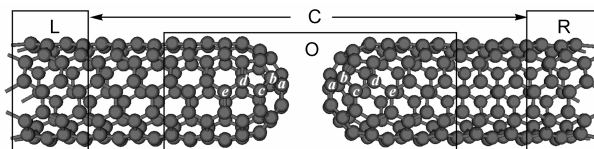


图 1 硼掺杂带帽 SWCNT 分子结示意图

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. 为减少计算时间, 基组采用 SZ, 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, 在垂直于运输方向上设置一个大的超胞尺寸 (1.5 nm).

图 2 给出了计算得到的所有掺杂体系的伏安特性 (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. 为了比较, 未掺杂体系 (pure) 的 I - V 曲线也在图 2 中给出. 从这些 I - V 曲线中, 我们发现当硼原子掺杂在针尖区域, 即 a 到 c 位掺杂时, 电流明显增强. 而当硼原子掺杂在 d 和 e 位时, 电流增加缓慢, 呈现出较强的线性关系, 类似于未掺杂体系的 I - V 特性, 近似代表了欧姆行为.

硼原子掺杂在针尖区域导致电流的增强可以用分子投影自洽哈密

度 (MPSH) 来解释. MPSH 对应于器件的散射态^[22]. 图 3(a) 给出了所有体系的 MPSH 轨道的本征能谱. 为了清晰, 费米能级设定为 $E_F = 0$ eV. 由图可以看到, 由于掺杂, 能级向 E_F 发生位移. 如果这些近 E_F 轨道是扩展的, 那么来自电极的电子就很容易通过他们. 图 3(b) 给出了所有体系的最高占据 MPSH 分子轨道 (HOMO) 的本征态¹⁾. 由图 3(b) 可以看出, 只有当硼原子掺杂在针尖区域时, 电荷分布才可以扩展到针尖区域. 因此, 我们可以预计这些掺杂情形计算得到的透射谱在 E_F 附近很有可能出现一些透射峰, 这对电子运输是非常有利的.

图 4 给出了所有体系的零偏压透射谱. 未掺杂体系以及 d, e 位掺杂

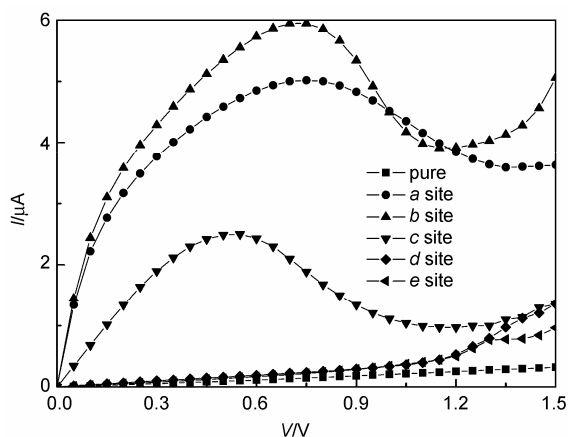


图 2 不同位置硼掺杂和未掺杂带帽 SWCNT 分子结的 I - V 曲线

体系在 E_F 附近没有任何透射峰. 而 a, b 和 c 位掺杂的体系则在 E_F 附近有一个明显的透射峰. 因此, 小偏压情况下, 前 3 种情形的电子只能通过非共振隧穿进行运输, 而后 3 种情形的电子则可以通过共振隧穿进行运输. 共振隧穿将会导致电流的显著增强.

由图 2 我们还可以发现, 当硼原

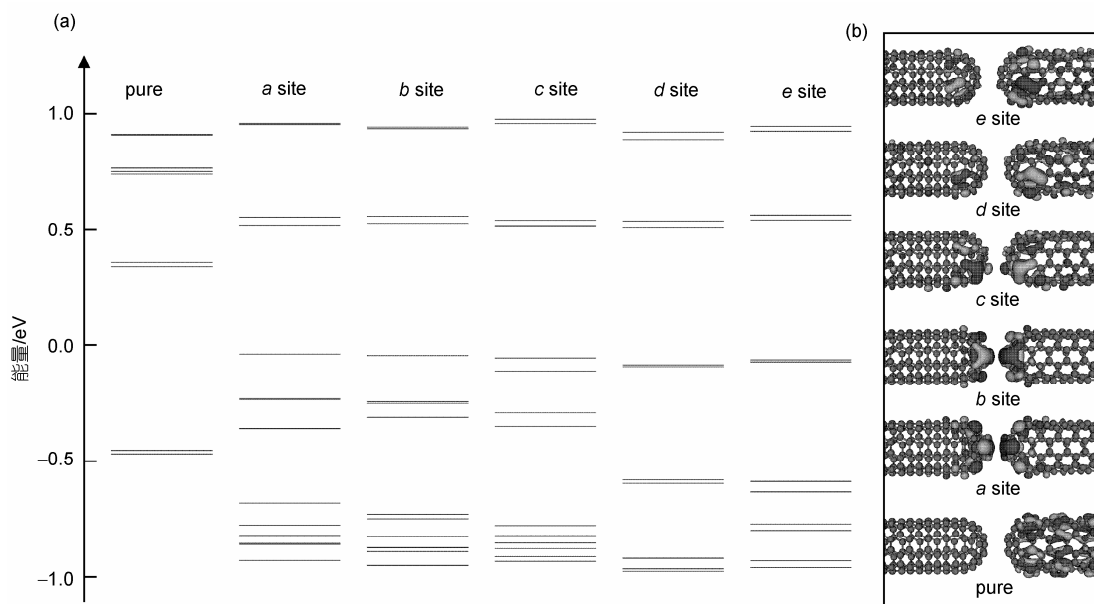


图 3 (a) 所有体系的 MPSH 轨道的本征能谱, 能量原点设为费米能级 E_F ; (b) 所有体系的 MPSH-HOMO 本征态

1) 由于有很多能量间隔非常小的轨道, 因此原则上 HOMO-1, HOMO-2 等都是相关的. 这里, 我们仅以 HOMO 为例

子掺杂在针尖区域时可以产生明显的负微分电阻(NDR)行为. 硼原子掺杂在 *a*, *b* 和 *c* 位的电流峰谷比分别为 1.52, 1.40 和 2.58. NDR 效应是一种非常有趣的性质, 可以用在分子电子器件上, 如分子开关、逻辑及存储器件^[23,24]. 为了解释观测到的 NDR 行为, 我们计算了 *c* 位掺杂体系在 0, 0.2, 0.55, 0.9 和 1.2 V 时的透射谱, 如图 5 所示. 通过分子结的电流由 Landauer-Büttiker^[25]公式给出:

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

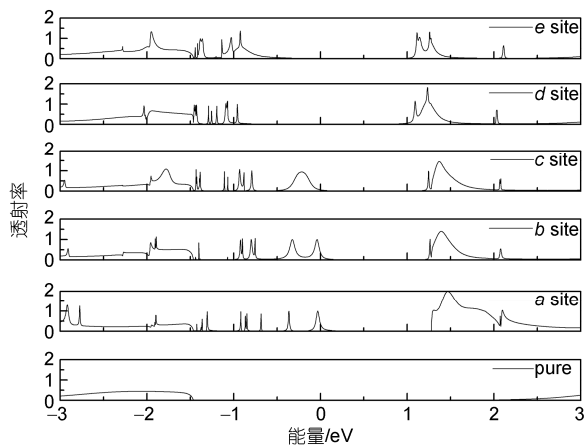


图 4 所有体系的零偏压透射谱

其中 $\mu_{L,R} = E_F \mp eV/2$, f 为费米分布函数, $T(E, V)$ 为与偏压有关的透射函数. 于是只有能量在 $[\mu_L, \mu_R]$ 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, 则偏压窗口实际上就是 $[-V/2, V/2]$. 于是, 电流就是由偏压窗口内 $T(E, V)$ 的积分面积决定的. 在小偏压下, 部分近 E_F 透射峰进入到偏压窗口, 导致初始的电流增强. 然而, 外加偏压同时使得透射峰的高度减小. 当偏压超过 0.55 V 时, 总透射峰高度的减小超过了进入不断增

大的偏压窗口的透射峰, 从而导致电流的净减小, 于是引起了 NDR 现象. 由图 2 我们可以看到, 观测到的 NDR 行为强烈依赖于掺杂位置.

总之, 我们理论研究了不同位置硼掺杂带帽碳纳米管分子结的电子输运特性. 结果显示, 分子结的电子输运性质强烈依赖于硼原子的掺杂位置. 小偏压下, 当硼掺杂在针尖区域时, 通过分子结的电流得到了明显的增强, 同时可以观测到明显的负微分电阻行为. 相信我们的结果将有助于碳纳米管在单分子器件和分子电子学中的应用.

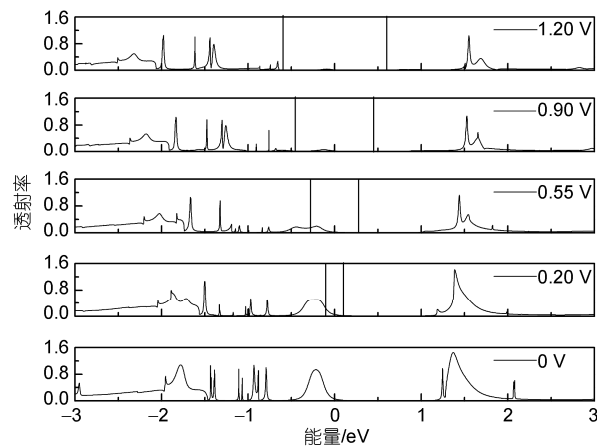


图 5 *c* 位掺杂体系在 0, 0.2, 0.55, 0.9 和 1.2 V 时的透射谱
两垂直实线之间的区域为偏压窗口

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- 2 Hu J T, Ouyang M, Yang P D, et al. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. *Nature*, 1999, 399: 48—51
- 3 Blase X, Charlier J C, De Vita A, et al. Theory of composite $B_xC_yN_z$ nanotube heterojunctions. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 197—199
- 4 Antonov R D, Johnson A T. Subband population in a single-wall carbon nanotube diode. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 3274—3276
- 5 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Electronic transport properties of a diarylethene-based molecular switch with single-walled carbon nanotube electrodes: The effect of chirality. *Solid State Commun*, 2009, 149: 928—931
- 6 赵朋, 王培吉, 张仲, 等. 带帽碳纳米管分子开关. *科学通报*, 2010, 55: 964—966
- 7 Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287: 622—625
- 8 蔡称心, 陈静, 陆天虹. 碳纳米管修饰电极上葡萄糖氧化酶的直接电子转移. *中国科学 B 辑: 化学*, 2003, 33: 511—518
- 9 Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire. *Science*, 1995, 269: 1550—1553
- 10 De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 1995, 270: 1179—1180
- 11 孟令一, 李启楷, 帅志刚. 电荷修饰对碳纳米管水分子填充过程的影响. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38: 1063—1069
- 12 Stephan O, Ajayan P M, Colliex C, et al. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, 1994, 266: 1683—1685
- 13 Moradian R, Azadi S. Boron and nitrogen-doped single-walled carbon nanotube. *Physica E*, 2006, 35: 157—160

- 14 Zhao P, Wang P J, Zhang Z, et al. Negative differential resistance in a carbon nanotube-based molecular junction. *Phys Lett A*, 2010, 374: 1167—1171
- 15 Zhang G, Duan W H, Gu B L. Effects of substitutional atoms in the tip on field-emission properties of capped carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2589—2591
- 16 Czerw R, Terrones M, Charlier J C, et al. Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotube. *Nano Lett*, 2001, 1: 457—460
- 17 Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. The siesta method for *ab initio* order-N materials simulation. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2745—2779
- 18 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865—3868
- 19 Taylor J, Guo H, Wang J. *Ab initio* modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245407
- 20 Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, et al. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys Rev B*, 2002, 65: 165401
- 21 Troullier N, Martins J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1993—2006
- 22 Stokbro K, Taylor J, Brandbyge M, et al. Theoretical study of the nonlinear conductance of di-thiol benzene coupled to Au (111) surfaces via thiol and thioate bonds. *Comput Mater Sci*, 2003, 27: 151—160
- 23 Ellenbogen J C, Love J C. Architectures for molecular electronic computers: 1. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. *Proc IEEE*, 2000, 88: 386—426
- 24 Stan M R, Franzon P D, Goldstein S C, et al. Molecular electronics: From devices and interconnect to circuits and architecture. *Proc IEEE*, 2003, 91: 1940—1957
- 25 Büttiker M, Imry Y, Landauer R, et al. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys Rev B*, 1985, 31: 6207—6215