

# 分子结点电子输运性质的理论研究<sup>\*</sup>

牛秀明<sup>1)</sup> 齐元华<sup>2)†</sup>

1) 山东医学高等专科学校, 济南 250002)

2) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250010)

(2007 年 12 月 18 日收到, 2008 年 4 月 2 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的非平衡态格林函数方法, 研究了 Pt-H<sub>2</sub> 微结点在平衡态和低偏压下的电子输运行为, 考察了电极-分子耦合形貌对结点输运性质的影响, 并采用费曼路径概念从结点局域轨道出发分析了其输运特性. 发现 H<sub>2</sub> 分子的反键轨道可以参与结点的低偏压电子输运, 偏压可以通过改变系统局域分子轨道来影响其输运性质.

关键词: 分子结点, 电子输运, 非平衡态格林函数方法, 透射谱

PACC: 3120, 7115A, 7210

## 1. 引 言

金属电极间单个分子(分子结点)的电子输运是近年来分子电子学的一个重要问题<sup>[1-3]</sup>. 为了解分子结点电子输运的物理机理, 对双原子分子的研究具有十分重要的意义. 作为最简单的双原子分子, 近年来, 由 H<sub>2</sub> 分子和 Pt 电极形成的分子结点的电子输运性质得到了来自实验和理论的广泛关注<sup>[4-7]</sup>. Smit 等人<sup>[7]</sup>测量了由单个 H<sub>2</sub> 分子介于两个 Pt 电极间形成的 Pt-H<sub>2</sub> 结点的电导, 发现其数值非常接近 1 G<sub>0</sub> (G<sub>0</sub> = 2e<sup>2</sup>/h 是量子电导基本单位). H<sub>2</sub> 分子的最高占据轨道和最低未占据轨道之间存在较大的能隙, 低偏压下, 这样的分子通常具有很低的透射系数, 但实验却给出了相反的结论, 因而, 从分子-电极系统的电子结构出发, 对系统的电子输运机理进行理论研究是非常必要的.

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的非平衡态格林函数(NEGF)方法考察了 Pt-H<sub>2</sub> 分子结点的电子输运性质. 考虑了两种不同的系统构型, 并分析了它们在输运性能上的差别, 发现其中一种构型的低偏压电导同实验相符. 还应用 Feynman 路径这种概念图像(conceptual picture)<sup>[8]</sup>对计算结果进行了分析. 本文的目的在于将系统的电子输运性质同系统的局域原子态结合起来, 从分子的电子结构解释其

输运性质, 并讨论结点耦合形貌对其电子输运性质的影响.

## 2. 理论和模型

电子输运系统的透射系数可以写成<sup>[8]</sup>

$$T(\epsilon) = \text{Tr}[\Gamma_{\text{LC}}(\epsilon)G^r(\epsilon)\Gamma_{\text{CR}}(\epsilon)G^a(\epsilon)], \quad (1)$$

这里 G<sup>r</sup>, G<sup>a</sup> 分别是延时和超前格林函数矩阵,  $\Gamma_{\text{LC}}$ ,  $\Gamma_{\text{CR}}$  分别表示左右电极和结点的耦合强度. 理论上, 透射系数要通过非平衡态格林函数方法自洽的求解散射方程获得, 但这个求解过程会掩盖系统电子输运的本质问题, 阻碍人们对过程物理机理的认识<sup>[8]</sup>. 为此, 本文将费曼路径概念和分子投影哈密顿量自洽本征态(MPSH)<sup>[9, 10]</sup>相结合, 提出了一种可以对 NEGF 方法计算结果进行直观理解的方法<sup>[11]</sup>, 下面将简要的介绍这种方法.

根据费曼路径概念, 可以把密度泛函理论求得的 MPSH 本征态看成系统的透射通道, 这样(1)式可以写成

$$T = \sum t = \sum \text{Tr}[\Gamma_{\text{L}}G^r\Gamma_{\text{R}}G^a], \quad (2)$$

其中  $t = \text{Tr}[\Gamma_{\text{L}}G^r\Gamma_{\text{R}}G^a]$  是通过每个 MPSH 本征态的透射系数, G<sup>r</sup>, G<sup>a</sup> 是 MPSH 本征态的格林函数,  $\Gamma_{\text{L}}$ ,  $\Gamma_{\text{R}}$  此本征态和左右电极间的耦合系数. 根据费曼路径的观点, MPSH 本征态的格林函数可以写成

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 310774089)和山东省自然科学基金(批准号: Y2007A19)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: yuanhuaqi@sdu.edu.cn

$$G^{(a)} = \sum_{i,j} A_p(i,j), \quad (3)$$

这里  $A_p$  可以看成是 MPSH 轨道中从一个原子局域轨道到另外一个的路径振幅,其形式为

$$A_p = g_0^0 \alpha_{11} g_1^0 \alpha_{12} g_2^0 \alpha_{23} \cdots g_N^0, \quad (4)$$

式中  $g$  是路径上各个局域轨道的无相互作用格林函数,  $\alpha$  是它们之间的相互作用,大小由 hopping 矩阵元决定<sup>[8]</sup>,  $N$  是路径上原子轨道的个数. 显然,两个局域原子轨道距离越远,  $\alpha$  越小. 这个图像对理解透射谱很有帮助.

本文中的计算全部采用基于 DFT + NEGF 的软件包 Atomistix Toolkit 2.0 完成<sup>[12]</sup>. 原子实电子采用 Troullier-Martins 模型<sup>[13]</sup>, 电子结构通过 Perdew-Zunger 局域密度近似描述<sup>[14,15]</sup>. 价电子轨道通过 Siesta 局域化数字轨道展开<sup>[16]</sup>, Pt 原子采用 SZP 基组, H 原子则采用 DZP 基组. 电极构型优化中  $k$  点取  $3 \times 3 \times 3$ . 输运计算中传输方向上  $k$  点取 200, 与传输方向垂直的另外两个方向上  $k$  点都取 1.

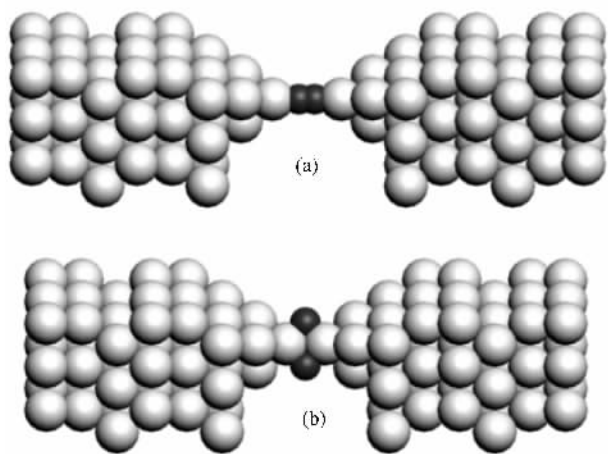


图 1 两种系统结构 (a)  $H_2$  分子沿着系统运输方向排列 (b)  $H_2$  分子垂直出运费那个项排列

本文采用同以前工作中相似的模型<sup>[17,18]</sup>来模拟 Pt-H 结点:  $H_2$  分子通过两个由 4 个 Pt 原子组成的金字塔结构连接到左右 Pt 电极上. 模拟结果显示, Pt- $H_2$  间的耦合形貌同结点长度  $d$  (两个 4 原子金字塔的底面原子间距) 高度相关. 当  $d$  在  $8.0 \text{ \AA}$  到  $8.6 \text{ \AA}$  之间时,  $H_2$  分子倾向于沿着传输方向排列, 两端两个 Pt 金字塔的顶端原子耦合到  $H_2$  分子的顶位, 当  $d$  小于  $8.0 \text{ \AA}$  时,  $H_2$  分子垂直系统传输方向排列, Pt 原子耦合到  $H_2$  分子的桥位(两 H 原子的中心) 这种情况下,  $H_2$  分子中的 H-H 键已经断开, Pt-

H 相互作用更强. 图 1 中显示了这两种结点的结构. 为描述方便, 本文把图 1(a)(b) 所示的两种系统构型分别称为 C1 和 C2. C1 和 C2 中的一些结构参数如下: 在 C1 中,  $d = 8.25 \text{ \AA}$ , H-H 键长为  $0.98 \text{ \AA}$ , Pt-H 键长为  $1.67 \text{ \AA}$ . 在 C2 中,  $d = 6.25 \text{ \AA}$ , H-H 间距为  $2.67 \text{ \AA}$ , Pt-H 键长  $1.81 \text{ \AA}$ . C1 和 C2 都由三个部分构成: 左电极, 中央结点区和右电极. 左右电极分别用 fcc 结构 Pt 晶体的三个 (111) 面原子层表示, 这些表面原子层通过周期性重复形成两个半无限大电极. 中央结点区由左右两侧各三层 Pt 晶体 (111) 面原子层、两个金字塔结构和两个 H 原子构成, 在两侧各引入三层 Pt 原子的目的是为了屏蔽电极和结点的相互影响, 使电极可以当作理想晶体处理.

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 平衡态透射谱和电子结构

图 2(a)(b) 中显示了 C1, C2 两个系统在平衡态 (0 V 偏压) 下的透射谱. 很明显, 在所考察能量范围的大部分区域, C2 的透射系数都比 C1 高. 两个系统具有明显不同的透射谱结构. 为了理解其电子透射的机理, 将系统中央的两个金字塔结构和两个 H 原子组成的原子团定义为扩展分子, 并计算了其 MPSH 本征值和投影态密度 (PDOS). 在图 2(a)(b) 中用圆圈标出了各 MPSH 态的能量, 并在图 2(c), (d) 中给出了 PDOS. 一个有趣的现象是, 对 C1, C2 两个系统, 费米能级以下的 PDOS 值要远大于费米能级以上的值, 与图 2(a)(b) 两图比较发现, 它们对应的透射谱却没有这样的特征: 对 C2 来说, 费米能级上下的透射谱的差别远没有 PDOS 那么大, 而 C1 的透射谱, 在费米能级以上的一个区间内甚至比费米能级以下的部分还高.

#### 3.2. 费曼路径和 MPSH 本征轨道

为了解释系统透射谱的以上特征, 本文需要借助于前面给出的费曼路径的概念. 为方便处理, 将扩展分子分成三个部分: 左侧金字塔结构、中央两个 H 原子、右侧金字塔结构. 这样 (3) 式只包含两项: 直接由左侧金字塔结构到右侧金字塔结构的路径和经过中央两个 H 原子的路径, 如图 3 所示, 系统 MPSH 本征态的格林函数可以写成

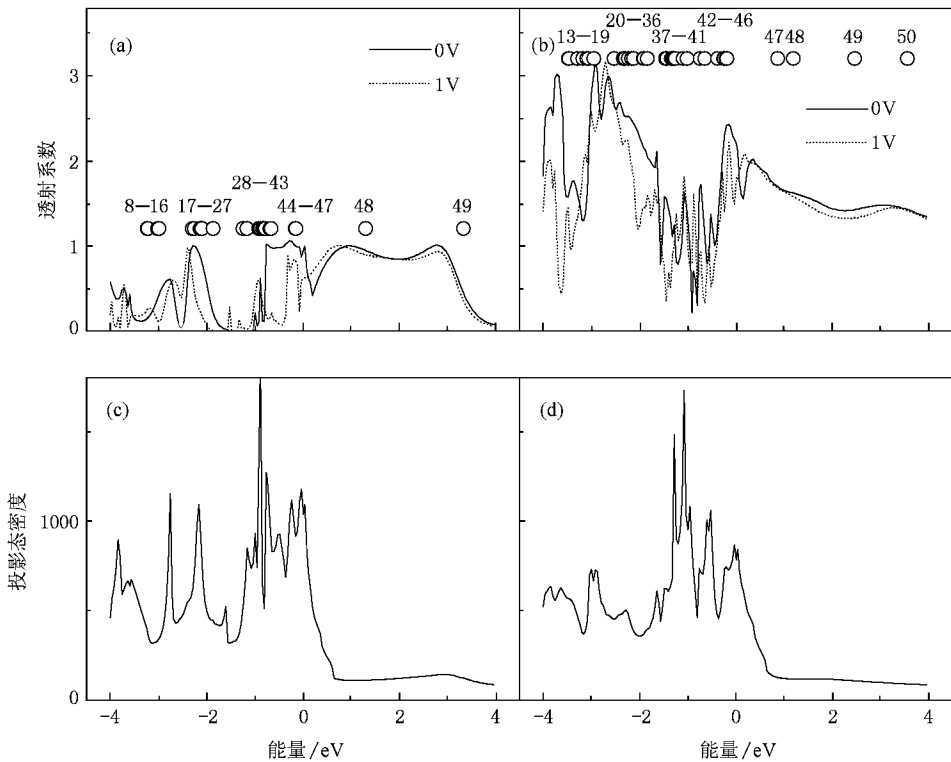


图 2 (a) C1 在 0.0V (实线) 和 1.0V (虚线) 偏压下的透射谱 ;(b) C2 在 0.0 V (实线) 和 1.0V (虚线) 偏压下的透射谱 ;(c) 0 偏压 C1 的 PDOS ;(d) 0 偏压下 C2 的 PDOS

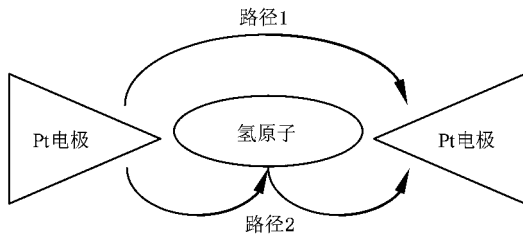


图 3 系统费米路径示意图

$$G = g_L^0 \alpha_{LR} g_R^0 + g_L^0 \alpha_{LH} g_H^0 \alpha_{HR} g_R^0, \quad (5)$$

式中  $g_L^0, g_H^0, g_R^0$  是三个部分的自由格林函数,  $\alpha_{LR}, \alpha_{LH}, \alpha_{HR}$  分别为三部分间的相互作用. 通过检查 C1, C2 所有 MPSH 本征轨道发现, 两个系统费米能级以下的绝大多数态都与两个 H 原子无关, 有些甚至与两个金字塔结构的顶端 Pt 原子无关, 对于这些态来说 (5) 式第二项为 0, 而第一项也很小, 因此这些态对系统电子输运的贡献非常小. 相反, 费米能级以上的态则与 H 原子的局域轨道高度相关, 因而会在透射谱上产生很高的透射峰. C1, C2 透射谱的差异也可以通过这个图像解释: 在 C2 中, 两个金字塔顶端原子的距离是 2.43 Å, 而在 C1 中则为 4.32 Å, 这

样, C2 中 (5) 式第一项要比 C1 中的对应部分大, 因而 C2 的透射系数在考察的能量范围内要比 C1 大.

MPSH 分析是输运计算中一种常用的分析方法, 它将系统总哈密顿量投影一个扩展分子上, 通过计算其自洽本征态和本征轨值, 从系统原子的局域轨道说明其输运性质. 输运计算中, 通过设置左右电极表面原子数, 可以将任意原子或者原子团簇定义成扩展分子, 分析其在输运中的作用. 图 4 给出了两个系统在平衡态下的一些 MPSH 本征轨道. 通过检查系统 MPSH 本征轨道可以发现, 对于 C1, 费米能级以上的宽大透射峰主要是由 48, 49 两个态形成的, 这两个态都包含了  $H_2$  的轨道; 对于 C2, 此处的透射则是由态 47, 48, 49, 50 形成的, 在这些态中, C2 的态 47, 49 包含了 H 原子的 s 轨道, 而其 48, 50 两个态则与 H 原子无关, 它们只与两个顶端 Pt 原子的局域轨道相关. 据此我们可以断定, 对 C1 来说, 其在费米能级附近及以上的电子输运主要通过两个 H 原子进行, 而对于 C2, 此处的透射可以通过 H 原子, 也可以是通过两个金字塔结构的顶端 Pt 原子实现的. C1 的态 47 中包含了  $H_2$  分子的反键轨道, 这个态对费米能级处的透射峰贡献很大. C2 的 45 和

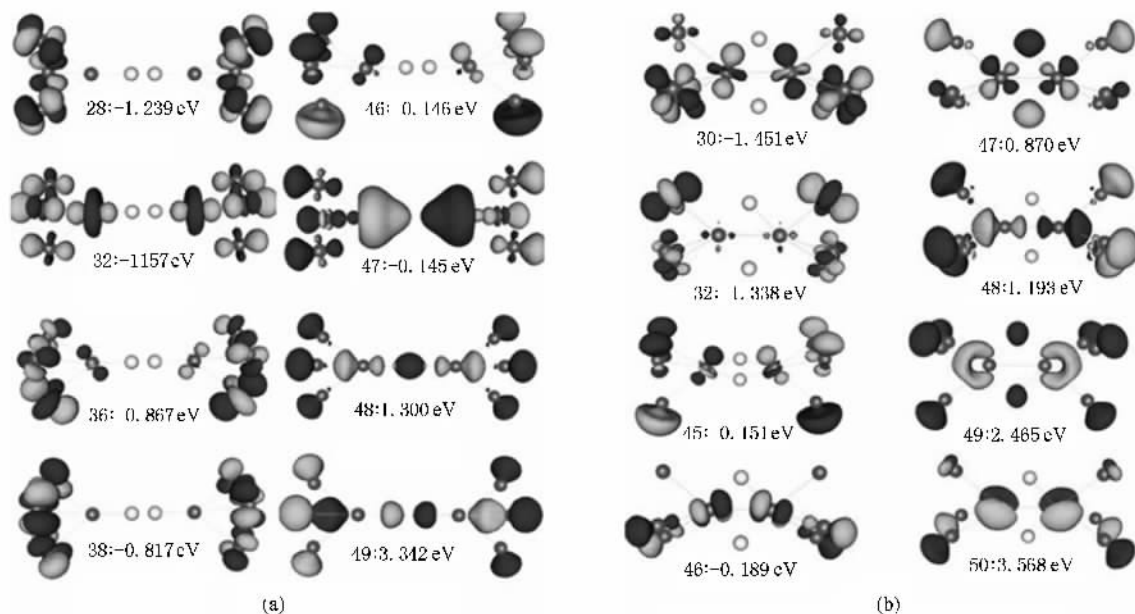


图4 平衡态下 C1(a) 和 C2(b) 的一些本征轨道

46 两个态是产生其费米能级附近透射通道的主要原因,这两个轨道与 H 原子轨道无关.检查费米能级以下稍远处的 MPSH 本征轨道发现,该处的电子输运主要通过 Pt 金字塔底部的三个原子进行.

从图 2(c),(d) 还可以看到,由于  $H_2$  分子与电极间的相互作用,系统费米能级附近已经不存在能隙,这是  $H_2$  分子-电极系统具有较大低偏压电导的主要原因,从图 4 可见,C1 中包含  $H_2$  分子反键态的 MPSH 轨道已非常接近费米能级,成为这个系统电子传输的主要通道.

通过以上分析,可以得出这样的结论:1) 微结点的电子输运行为可以通过费曼路径进行说明. 2) C1 中  $H_2$  分子的反键轨道参与了其 0 偏压下的电子输运. 3) 分子-电极间的相互作用显著地改变了分子的电子结构,这是其具有较高电导的主要原因.

### 3.3. 非平衡态电子输运

图 5 给出了 0—2.0 V 偏压范围内系统的微分电导(differential conductance)随着电压的变化,由于 C1 和 C2 都具有对称结构,其低偏压电导在正负偏压下应具有对称结构,负偏压下的电导可以根据对称性获得.在插图中,显示了 -100 mV 到 100 mV 内的一段曲线.可以看到,C1 的低偏压微分电导曲线同 Smit 等人的实验结果很好地符合,由此可以判断,实验中 Smit 等人测量的是与 C1 具有相似结构

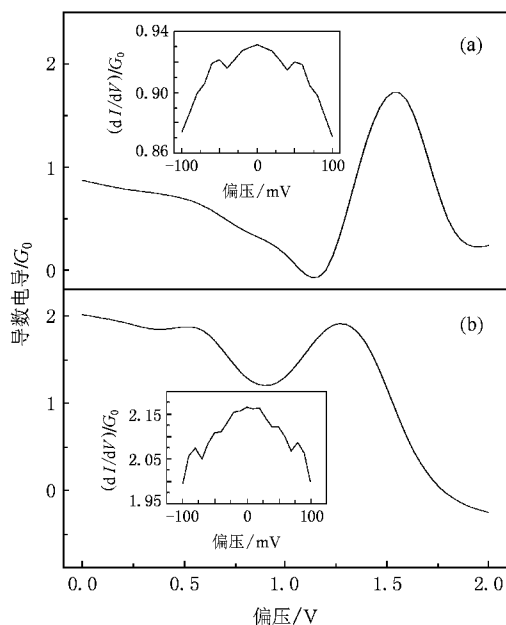


图5 两系统微分电导随电压的变化 (a) C1;(b) C2 插图中给出了 -100 mV 到 100 mV 内的一段曲线)

Pt-H 结点,在结点拉伸断裂前,两个 H 原子沿着系统的拉伸方向排列.

在图 2(a),(b)中,我们还显示了 C1,C2 两个系统在 1.0 V 偏压下的透射谱.通过比较 0 偏压和 1.0 V 偏压下的透射谱可以发现,在费米能级以上,两种情形下透射谱的差别非常小,但在费米能级以下,差别却非常显著,对 C1 来说,这个现象尤其明

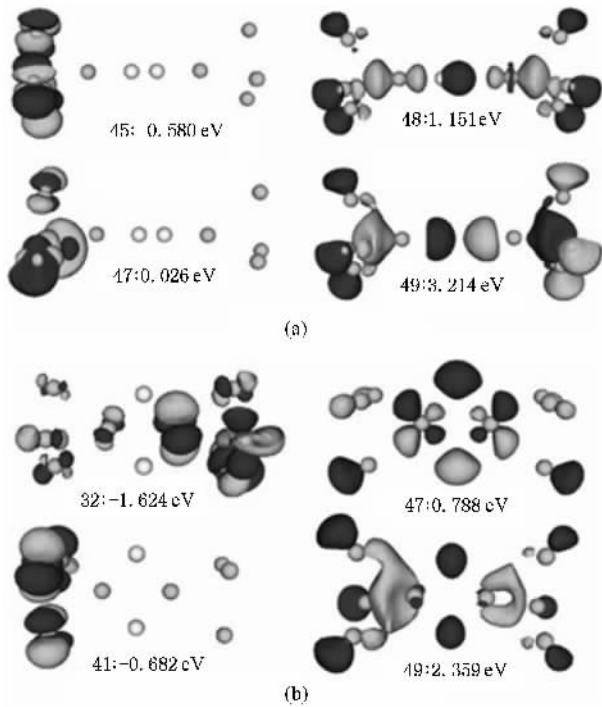


图 6 1.0 V 偏压下系统 C1(a)和 C2(b)的一些本征轨道

显. 由于两个系统都具有对称耦合形貌, 在施加偏压时, 随着偏压的升高, 系统的透射窗将向正负偏压两个方向作等幅扩展, 系统在 2.0 V 偏压范围内的电导主要由  $-1.0$  eV 到  $1.0$  eV 内的透射谱决定. 为了解释透射谱随偏压的变化规律, 本文计算了系统在 1.0 V 偏压下的 MPSH 本征态, 通过与 0 偏压下比较发现, 所有同 H 原子以及中间两个顶端 Pt 原子有

关的轨道, 在偏压施加前后其形状的变化都非常小, 而与它们无关的轨道, 其形状变化非常大. 一个典型的变化就是其对称性的破坏: 在偏压下这些轨道变得只与一侧金字塔结构相关. 在图 6 中, 我们给出了一些这样的轨道. 根据 (5) 式可知, 这显然会削弱其电子隧穿. 由于费米能级以上的 MPSH 本征轨道都与 H 原子或两个顶端 Pt 原子有关, 因而费米能级以上的透射谱在施加偏压时变化很小, 而费米能级以下的 MPSH 本征态与这四个原子无关, 因而偏压下透射谱发生了很大的变化, 由此可以看出: 偏压下系统局域轨道的变化是使其电子输运性质发生变化的根本原因.

## 4. 结 论

本文研究了 Pt-H<sub>2</sub> 微结点的电子输运性质, 计算得到的低偏压电导同实验很好的相符. 应用费曼路径和 MPSH 轨道分析的方法, 从系统的局域原子轨道出发, 讨论了系统电子输运同其电子结构的关系. 结果发现费米能级以上的电子输运主要由同 H 原子以及两个顶端 Pt 原子相关的轨道实现, 而在费米能级以下的电子输运则同这四个原子无关. 在 C1 中, H<sub>2</sub> 分子的反键轨道参与了低偏压下的电子输运, 而对 C2 中, 其低偏压电子传输则是通过 Pt 原子轨道实现的. H<sub>2</sub> 分子与电极的相互作用是使其具有较大电导的主要原因.

- [1] Mujica V, Kemp M, Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849
- [2] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [3] Xue Y Q, Datta S, Ratner M A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4292
- [4] Kiguchi M, Stadler R, Kristensen I S, Djukic D, van Ruitenbeek J M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146802
- [5] Thygesen K S, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 036807
- [6] García Y, Palacios J J, SanFabián E, Vergés J A, Pérez-Jiménez A J, Louis E 2004 *Phys. Rev. B* **69** 041402(R)
- [7] Smit R H M, Noat Y, Untiedt C, Lang N D, van Hemert M C, van Ruitenbeek J M 2002 *Nature* **419** 906
- [8] Datta S S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p163
- [9] Larade B, Taylor J, Zheng Q, Zhang H, Pomorski P, Guo H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195402

- [10] Stokbro K, Talor J, Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P 2003 *Comp. Mat. Sci.* **27** 151
- [11] Qi Y 2007 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [齐元华 2007 博士论文(济南: 山东大学)]
- [12] Brandbyge M, Mozos, J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [13] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [14] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [15] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [16] José M S, Emilio A, Julian D G, Alberto G, Javier J, Pablo O, Daniel S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [17] Qi Y H, Guan D R, Jiang Y S, Zheng Y J, Liu C B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 256101
- [18] Qi Y H, Guan D R, Jiang Y S, Liu C B, Zhang D J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182119

# Theoretical study of the electron transport in the molecular contact<sup>\*</sup>

Niu Xiu-Ming<sup>1)</sup> Qi Yuan-Hua<sup>2)†</sup>

1) *Shandong Medical College, Jinan 250002, China*

2) *School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250010, China*

(Received 18 December 2007 ; revised manuscript received 2 April 2008)

## Abstract

Based on the density functional theory (DFT) and non-equilibrium Green function (NEGF) method, we present calculations of the electron transport properties of a hydrogen molecule contacting two Pt micro-electrodes. The conductance we obtained agrees well with that of the experiment. The conceptual picture of Feynman path is used to explain our result. The local states of the contact are related to the peaks of the transmission spectrum.

**Keywords** : molecular contact , electron transportation , non-equilibrium Green functions , transmission spectrum

**PACC** : 3120 , 7115A , 7210

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774089) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (Grant No. Y2007A19).

<sup>†</sup> E-mail : yuanhuaqi@sdu.edu.cn