

钽硅团簇电子输运性质的第一性原理研究*

郑新亮^{1,2)} 郑继明²⁾ 任兆玉^{2)†} 郭平¹⁾ 田进寿³⁾ 白晋涛¹⁾

1) 西北大学物理系, 西安 710069)

2) 西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

3) 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2008 年 8 月 25 日收到, 2009 年 3 月 3 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理方法, 对位于两段半无限长铝导线之间的 TaSi₃ 团簇的电子输运性质进行了研究. 研究表明: 该团簇分子投影自洽哈密顿量的 8 态和 9 态决定着系统在小偏压下的输运特性. TaSi₃ 团簇的平衡态电导对团簇与电极间距离的变化十分敏感, 当距离小于 0.35 nm 时, 平衡态电导随之剧烈的振荡; 当距离大于 0.35 nm 后, 平衡态电导迅速减小. 在 -1—1 V 偏压下, 团簇表现出一定的电压-电流非对称整流特性, 在 0.3—0.4 V 的偏压下, 观察到了该团簇的负微分电导特性.

关键词: 铝/钽硅混合团簇/铝分子结, 电子输运, 密度泛函理论, 非平衡格林函数

PACC: 7290, 7335A

1. 引言

由于硅是微电子工业中非常重要的一种半导体元素, 加之硅团簇具有独特的物理化学性质和潜在的应用价值^[1-3], 所以对硅团簇的实验和理论研究都非常广泛. 尤其是近年来随着单分子电子器件的发展, 硅团簇的电子输运性质备受关注. Roland 等^[4]首先以有限截面的 Au(100) 和 Al(100) 为电极, 运用第一性原理的方法对 $n = 1-10, 13, 20$ 的纯 Si_n 进行了计算研究, 发现该团簇在小偏压下呈现出金属性. 此后, Dai 等^[5]继续系统地考察了接触结构对于 Al/Si₄/Al 系统的影响, 发现 Si₄ 团簇的平衡态电导对距离的变化非常敏感, 呈现出剧烈振荡现象, 同时还发现负微分电阻现象与团簇和电极的相对位置关系密切.

因为悬挂键的普遍存在使得纯硅团簇化学活性较强, 所以很难通过实验对该类团簇的输运性质进行测量. 解决这一问题的关键是得到稳定的硅笼团簇. 已有研究表明, 金属掺杂的硅团簇比纯硅团簇具有更强的稳定性^[6-8]. 因此该类团簇最有可能用于单分子电子器件的实验研究. 我们利用基于非平衡

格林函数和密度泛函理论(DFT)的介观体系电子输运性质模拟研究软件包 TranSIESTA^[9,10], 对 TaSi₃ 团簇的电子输运性质进行了模拟, 考察了 Al/TaSi₃/Al 系统输运过程的特点及影响因素.

2. 模型及计算

采用如图 1 所示的模拟模型, TaSi₃ 团簇位于两段半无限长的 Al(111)(3×3) 的电极之间, 组成了所谓的金属-分子-金属双探针系统. 在整个 DFT 计算中, 采用了局域密度近似, 交换关联泛函为 Perdew 和 Zunger^[11]所提出的参数化泛函, 所有原子的基组

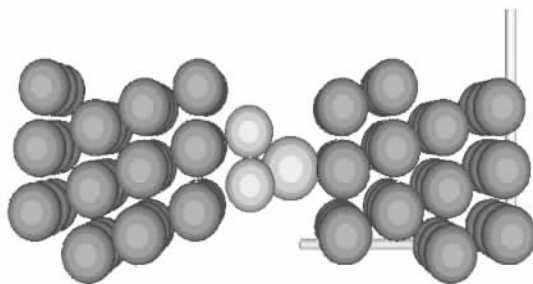


图 1 Al/TaSi₃/Al 分子结模型示意图

* 国家自然科学基金(批准号:10774118)、西北大学研究生创新基金(批准号:07YZZ20)和陕西省教育厅科研基金(批准号:05JK308)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rzy@nwu.edu.cn

为单 ζ 加极化 (SZP) 基组, 截断能取 $100R_y$ ^[12,13]. 当 TaSi₃ 团簇左侧硅原子与左电极的距离 $d_{\text{Al-Si}}$ 为 0.23 nm 时^[4,14], 研究了 Ta 原子与右电极距离 $d_{\text{Ta-Al}}$ 变化对平衡态电导的影响. 在对分子结的几何构型进行优化 (使得每个原子受力小于 0.5 eV/nm) 后, 研究了 Al/TaSi₃/Al 系统的电流-电压特性.

3. 结果及讨论

3.1. 平衡态透射谱

当团簇被放置在相距非常近的两电极之间形成金属-团簇-金属的双探针系统时, 其电子结构也会由于团簇-电极耦合的存在而受到影响. 团簇的部分

电子态扩展到了电极中, 同时电极的部分电极电子态也扩展进团簇中^[15]. 团簇的电子态起到了联通两边电极电子库的作用. 特定能量的电极电子态以确定的概率通过团簇而进入另一电极, 产生透射现象. 通过对透射谱的分析可以获得有关电子通过金属-团簇-金属结的详细输运信息.

我们以较大的团簇与电极间距 ($d_{\text{Al-Si}} = 0.23 \text{ nm}$, $d_{\text{Ta-Al}} = 0.4 \text{ nm}$) 为例, 计算得到 Al/TaSi₃/Al 的平衡态透射谱、投影到分子轨道上的态密度 (PDOS) 及分子投影自洽哈密顿量 (MPSH), 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 当团簇与电极间距离较大时, 整个系统的透射谱在 $-3 \sim 3 \text{ eV}$ 范围内存在 3 个峰, 分别位于 -1.893 , -0.733 和 2.893 eV 处 (本文中费米能级均被设定为能量零点).

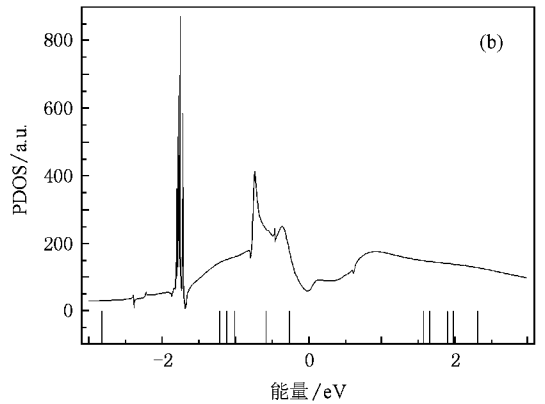
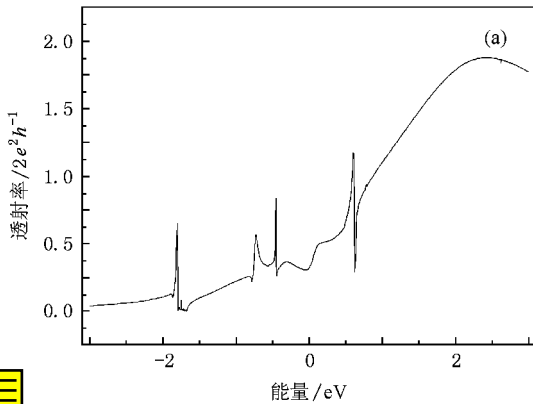


图 2 Al/TaSi₃/Al 系统的平衡态透射谱、PDOS 和 MPSH $d_{\text{Al-Si}} = 0.23 \text{ nm}$, $d_{\text{Ta-Al}} = 0.4 \text{ nm}$. (a) 平衡态透射谱, (b) PDOS 和 MPSH

MPSH 代表着当存在团簇-电极耦合时的团簇能级. Al/TaSi₃/Al 的 MPSH 在 $-3 \sim 3 \text{ eV}$ 范围内共有 11 个能级出现 (见图 2(b)), 分别对应着 3 态—13 态. 第 8 态和第 9 态紧邻费米能级, 对系统小偏压下的电压-电流特性有重要影响, 其分子轨道形状和位置如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 第 9 态中的 Ta 原子有较大的“尾巴”, 该态与电极电子态能产生较强耦合. 在 PDOS 图中对应着较宽的峰值 (如图 2(b) 中 1 eV 位置处的 PDOS 峰). 与电极电子态发生较强耦合的 MPSH 才能引导大量电极电子透射团簇-电极结, 进入另一电极. 与电极电子态弱耦合的 MPSH 仅能让少数电极电子通过团簇-电极结 (例如 MPSH 的 8 态).

3.2. 团簇与电极间距对平衡态电导的影响

团簇与电极间距是控制团簇与电极耦合强度的重要参数, 但是实验上尚无对其精确测量和控制的

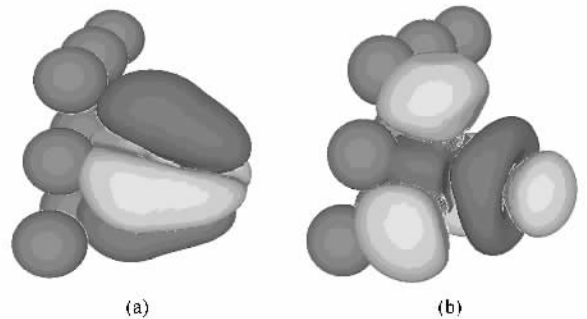


图 3 TaSi₃ 团簇 MPSH 的分子轨道. 左侧小球代表左电极的 Al 原子. (a) 8 态 (b) 9 态

有效方法. 为了研究它对 TaSi₃ 电子输运性质的影响, 我们计算了 Al/TaSi₃/Al 系统的 PDOS 和平衡态透射谱随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 的变化. 当 $d_{\text{Al-Si}} = 0.23 \text{ nm}$, $d_{\text{Ta-Al}}$ 从 0.2 到 0.4 nm 变化时, 系统 PDOS 和平衡态透射谱的变化可以分为两种不同的类型 (图 4). 在第一种

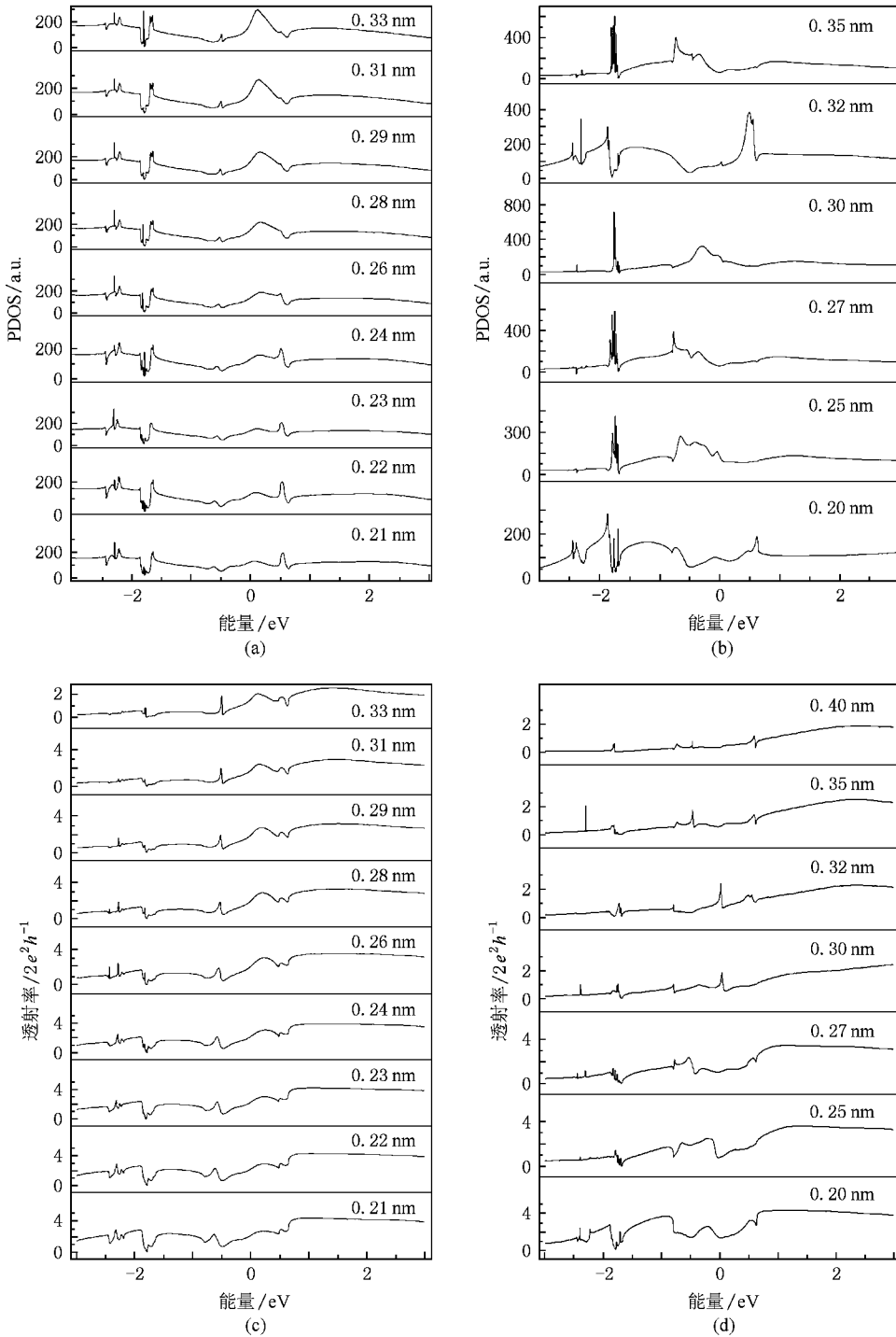


图4 当 $d_{\text{Al-Si}} = 0.23$ nm 时 Al/TaSi₃/Al 系统的 PDOS 和平衡态透射谱随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 的变化 图中右侧标注的是 $d_{\text{Ta-Al}}$ 值。
(a) 第一种类型的 PDOS (b) 第二种类型的 PDOS (c) 第一种类型的平衡态透射谱 (d) 第二种类型的平衡态透射谱

类型中,不同 $d_{\text{Ta-Al}}$ 下系统的 PDOS 基本一致,在费米能级处都有一个较宽的峰.最大的区别是 0.5 eV 处的峰随距离增加逐步缩小,而费米能级处的峰则逐步增强,并略有右移(图 4(a)).不同 $d_{\text{Ta-Al}}$ 下系统的平衡态透射谱形状也基本一致.在费米能级附近,随

$d_{\text{Ta-Al}}$ 的增大平衡态透射谱出现明显的峰(图 4(c)).在第二种类型中,系统的 PDOS 和平衡态透射谱随距离变化都没明显的规律(图 4(b)和(d)).当 $d_{\text{Ta-Al}} > 0.35$ nm 后,由于团簇与电极间距离较远,相应的 PDOS 和平衡态透射谱谱型随距离变化不明显,费米

能级处没有峰出现,透射值非常小.

图 5 是随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 增大系统的平衡态电导以及 MPSH 第 8 态和第 9 态的变化情况. 系统的平衡态电导对距离非常敏感 (图 5(a)). 当 $d_{\text{Ta-Al}} < 0.35 \text{ nm}$ 时, 出现了剧烈的振荡, 对应着第一种类型的平衡态电导都取较大的值, 而对应着第二种类型的平衡态电导相对较小, 且随距离变化起伏. 当 $d_{\text{Ta-Al}} > 0.35 \text{ nm}$ 时, 平衡态电导随距离增加迅速减小. 图 5(b) 是不同 $d_{\text{Ta-Al}}$ 值对应的 MPSH 第 8 态和第 9 态的能级位置. 在 $d_{\text{Ta-Al}}$ 为 0.20, 0.25, 0.27, 0.30, 0.31 nm 和 $d_{\text{Ta-Al}} > 0.35 \text{ nm}$ 之后, 第 8 态都处在距离费米能级较近的位置, 并把第 9 态推到远离费米能级的较高位置. 在 $d_{\text{Ta-Al}}$ 的其他取值处, 第 9 态要比第 8 态更接近费米能级位置. 从图 3 可以发现, 第 9 态与第 8 态相比, Ta 原子端有一个较大的“尾巴”向外伸展, 这明显有利于 Ta 与电极电子态的耦合. 第 8 态轨道自身 Si 与 Ta 原子成键性较强, 不利于与电极电子态的耦合. 所以, 反映在平衡态透射谱中, 凡是第 9 态靠近费米能级位置都将在费米能级处产生较强的透射峰; 凡是第 8 态靠近费米能级, 此处的透射能力会有所下降. 而且随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 的变化, 第 8 态自身的位置有较大的起伏 (图 5(b)), 致使透射峰值也起伏较大. 当 $d_{\text{Ta-Al}} > 0.35 \text{ nm}$ 时, 第 8 态一直处于费米能级位置附近, 透射能力持续减弱.

团簇的 MPSH 第 8 态和第 9 态如此振荡变化, 可能存在两个因素. 其一是随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 变化, 团簇本身所处的外势场发生变化, 能级位置要发生相应的移动. 其二是第 9 态的“尾巴”部分明显具有钽原子 d_z^2 轨道的特点, 对与之成键的另一电极电子轨道有一定要求, 如对称性一致、能量相近、交叠最大等, 这些要求可能使成键与否会对距离比较敏感. 当距离合适时, Ta 与 Al 成键, 使得系统能量降低; 而距离不合适时, 电子之间的排斥加大, 系统能量升高, 第 8 态上升至费米能级位置, 从而产生这种平衡态电导随距离变化的振荡现象.

3.3. 电流-电压特性

电流-电压特性对于实际器件的应用相当重要, 所以对于单分子电子器件的电压-电流特性也一直是研究的重点之一. 根据以上的研究结果, 在两边团簇与电极间距均为 0.23 nm 的条件下, 我们对分子结的几何构型进行了优化, 并研究了该稳定状态下系统的透射谱、PDOS 和 MPSH 的变化以及电压-电

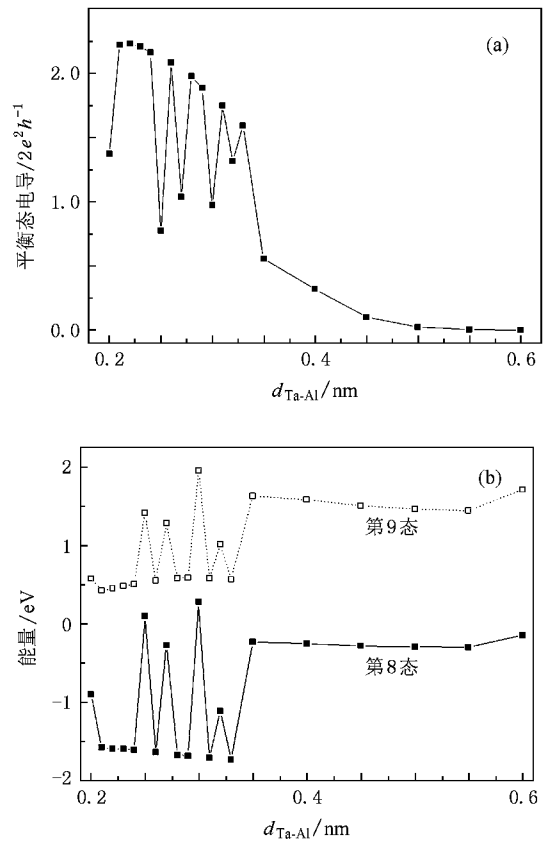


图 5 当 $d_{\text{Al-Si}} = 0.23 \text{ nm}$ 时系统的平衡态透射谱和 MPSH 随 $d_{\text{Ta-Al}}$ 的变化 (a) 平衡态电导 (b) MPSH 第 8 态和第 9 态的能级位置

流特性.

图 6 是电压从 1.0 V 逐步变化到 -1.0 V 过程中系统 MPSH 的变化情况. 从图 6 可以看出, 当电压为正值时, 随电压增加 MPSH 逐步升高, 当电压为负值时, 随电压增加 MPSH 逐步降低. 从上述分析可知, MPSH 第 8 态和第 9 态与电极电子态的耦合能力

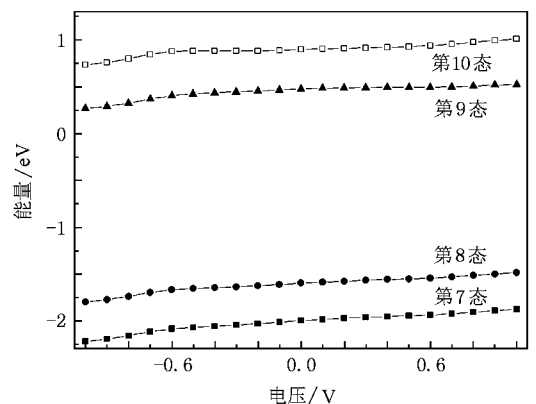


图 6 不同电压下系统的 MPSH 位置变化

不同,它们接近费米能级时会导致电极电子具有不同的透射能力.

图 7 所示为系统 PDOS 和透射谱随电压变化时的不同响应.费米能级附近位置的两个峰无论是在 PDOS 中还是在透射谱中,负电压时都会明显地向费米能级靠拢,而正电压时两个峰中一个逐渐远离费

米能级,另一个蜕化消失,使得费米能级附近的谱线陷入峰谷之中.可以推断:系统的电流-电压特性会出现一定的非对称性.我们经过计算发现,相同值的正负电压所产生的电流并不相同,负电压所产生的电流要大于相同电压下正电压所产生的电流(图 8).这与上述的分析一致.

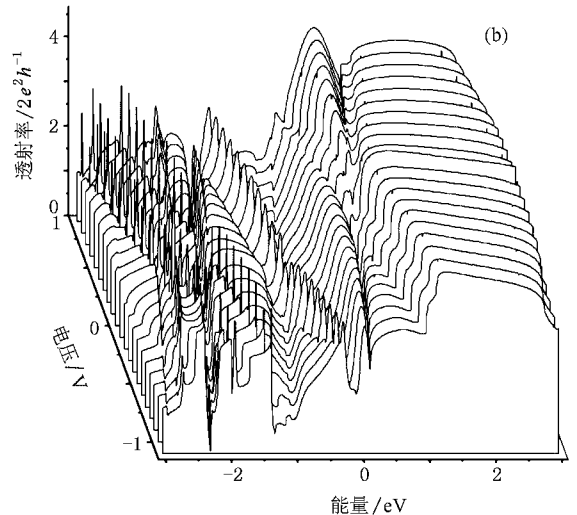
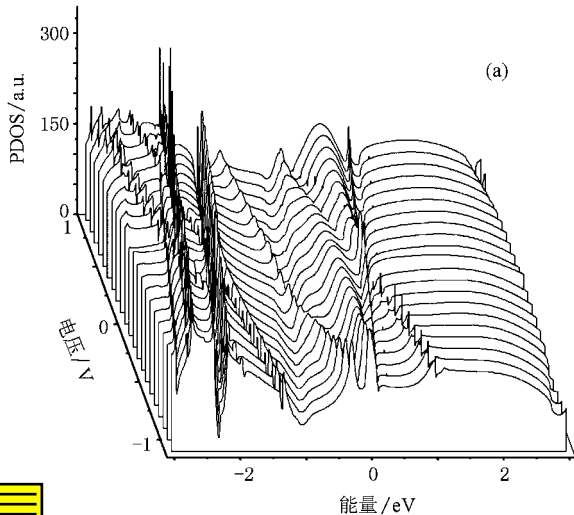


图 7 不同电压下系统的 PDOS 和透射谱 (a)PDOS (b)透射谱

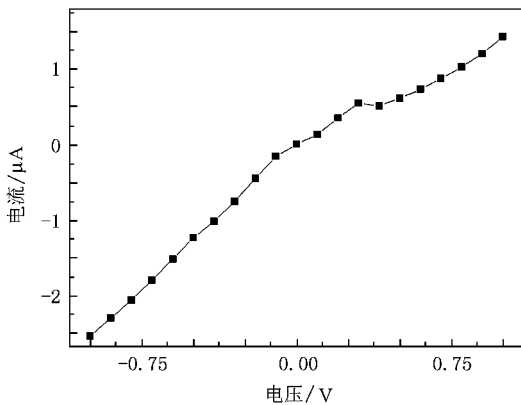


图 8 系统的电流-电压特性曲线

从图 8 可以发现,当电压处于 0.3—0.4 V 之间时,随电压增加出现了电流反而下降的现象,即所谓的负微分电阻现象.为了分析这种现象产生的原因,我们研究了 -0.6—0.2 eV 范围内系统的 PDOS 和透射谱(图 9).随电压的增加,由于 MPSH 第 9 态能量位置的升高,0.1 eV 处的 PDOS 峰值逐步下降,而原来位于 -0.5 eV 处的峰谷也逐渐右移并靠近费米能级.在 -0.3—0 eV 之间,随着电压的升高,电子透

射率反而有所降低.电压为 0.4 V 时, -0.4—-0.3 eV 之间刚好被透射谱的峰谷占据,对电流的贡献能力减小,从而出现了负微分电导现象.当电压大于 0.4 V 后,新的透射峰进入偏压窗口,故而负微分电导现象消失.

4. 结 论

本文利用基于非平衡格林函数和 DFT 的第一性原理方法,对 Al/TaSi₃/Al 双探针系统的输运特性进行了研究.在 -3—3 eV 范围内,Al/TaSi₃/Al 系统的平衡态透射谱主要有 3 个峰,MPSH 共有 11 个能级.MPSH 第 8 态和第 9 态紧邻费米能级,对系统小偏压下的电压-电流特性有重要影响.TaSi₃ 团簇的平衡态电导对团簇与电极间距十分敏感.当 $d_{\text{Ta-Al}}$ 小于 0.35 nm 时,平衡态电导随之剧烈振荡,这种现象来自于 MPSH 第 8 态和第 9 态对费米能级处透射能力的交替控制.在 -1.0—1.0 V 偏压范围内,由于团簇结构的非对称性导致系统具有非对称的整流特性.当偏压处于 0.3—0.4 V 之间时,系统表现出负微分电阻现象.

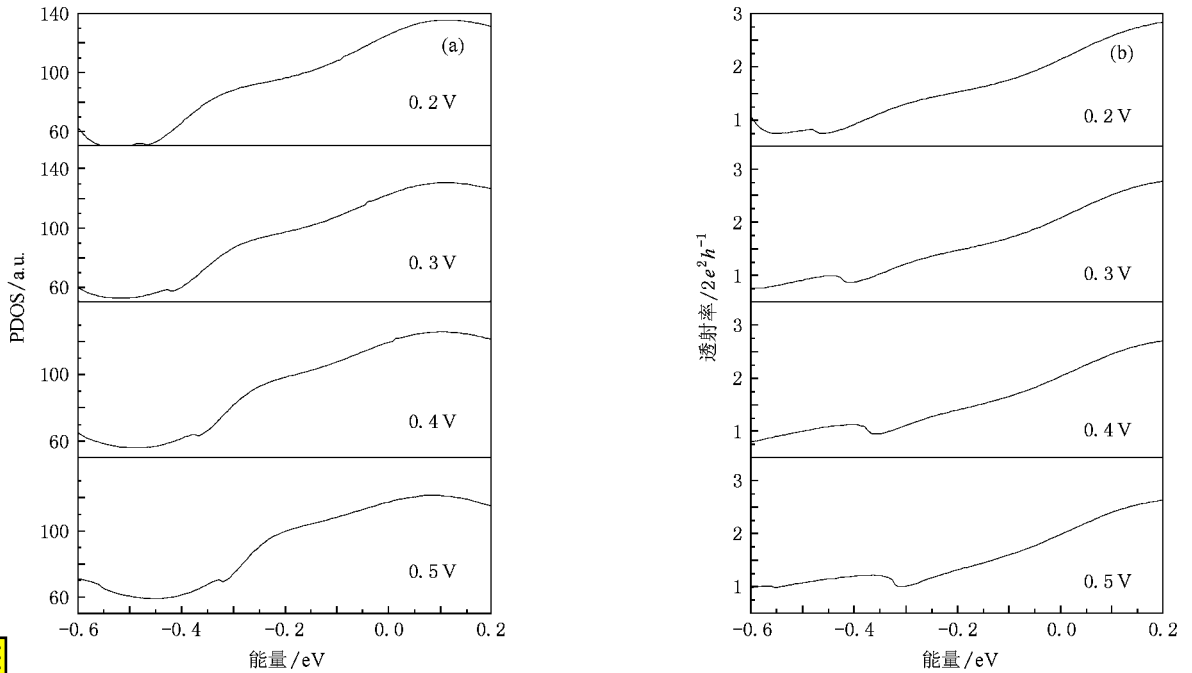


图9 不同电压下系统的 PDOS 和透射谱在 $-0.6-0.2$ eV 之间的变化 (a) PDOS (b) 透射谱

- [1] Becker E W , Bier K , Henkes W 1956 *Z. Phys.* **146** 333
- [2] Knight W D , Clemenger K , De Heer W A , Saunders W A , Chou M Y , Cohen M L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141
- [3] Kroto H W , Heath J R , O 'Brein S C , Curl R F , Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [4] Roland C , Meunier V , Larade B , Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035332
- [5] Dai Z X , Zheng X H , Shi X Q , Zeng Z 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205408
- [6] Beck S M , *J. Chem. Phys.* **90** 6306
- [7] Hiura H , Miyazaki T , Kanayama T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1733
- [8] Guo P 2006 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an : Northwest University) (in Chinese) [郭 平 2006 博士学位论文 (西安 : 西北大学)]
- [9] Taylor J , Guo H , Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [10] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejon P , Taylor J , Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [11] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [12] Wu X , Li Q , Yang J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115438
- [13] Yan Q , Wu J , Zhou G , Duan W , Gu B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155425
- [14] Dai Z X 2006 *Ph. D. Dissertation* (Hefei : Institute of Solid State Physics , Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [戴振翔 2006 博士学位论文 (合肥 : 中国科学院固体物理研究所)]
- [15] Datta S 2005 *Quantum Transport : Atom to Transistor* (Cambridge : Cambridge University Press) p12

First-principles investigations on the electron transport of a TaSi₃ cluster^{*}

Zheng Xin-Liang^{1,2)} Zheng Ji-Ming²⁾ Ren Zhao-Yu^{2)†} Guo Ping¹⁾ Tian Jin-Shou³⁾ Bai Jin-Tao¹⁾

¹ *Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China*

² *Institute of Photonics and Photo-technology, Northwest University, Xi'an 710069, China*

³ *State Key Laboratory of Transient Optics and Photons Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*

(Received 25 August 2008 ; revised manuscript received 3 March 2009)

Abstract

The electron transport properties of a TaSi₃ cluster sandwiched between two Al electrodes are investigated by using the first-principle-analysis. The results show that transport properties under low bias are determined by the 8th and 9th state of MPSH. Equilibrium conductance of TaSi₃ cluster is very sensitive to the cluster-electrode distance. The oscillation form of conductance becomes obviously when the distance is greater than 0.35 nm. While the equilibrium conductance decreases quickly when the distance is less than 0.35 nm. The asymmetric current-voltage characteristics occur when the bias is in the range of -1 to 1 V and negative differential resistance is observed when the bias changes from 0.3 to 0.4 V.

Keywords : Al/TaSi₃/Al junction , electron transport , density functional theory , nonequilibrium Green's function method

PACC : 7290 , 7335A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774118), the Innovation Foundation for Graduate Students of Northwest University, China (Grant No. 07YZZ20) and the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Shaanxi Province, China (Grant No. 05JK308).

[†] Corresponding author. E-mail : rzy@nwu.edu.cn