

Si₄ 团簇电子输运性质的第一性原理计算*柳福提¹⁾²⁾ 程艳^{2)†} 羊富彬²⁾ 程晓洪¹⁾ 陈向荣²⁾

1) (宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644000)

2) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2013年1月29日收到; 2013年3月28日收到修改稿)

采用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法对 Si₄ 团簇与 Au(100) 电极空位相连的纳米结点的电子输运性质进行了理论模拟计算, 得到了纳米结点在不同距离下的几何结构、电子结构、电导、透射谱、电荷转移量; 讨论了当距离 $d_z = 12.004 \text{ \AA}$ 时纳米结点的电导、电流随电压的变化关系.

关键词: 密度泛函理论, 非平衡格林函数, Si₄ 团簇, 电子输运

PACS: 05.60.Gg, 07.79.Cz, 74.55.+v

DOI: 10.7498/aps.62.140504

1 引言

近年来, 随着纳米科学与技术的发展, 团簇的几何结构^[1]、光学性质^[2]、热力学性质^[3]等在理论和实验上得到了广泛关注. 由于原子团簇很可能成为纳米器件的基本组块与结构单元^[4], 它将成为未来电子产品的逻辑器件与传感器. 因此, 团簇电子输运性质的研究逐渐成为纳米科学领域的研究热点问题, 对纳米器件的设计与应用具有重要意义. 然而, 由于目前在实验上很难准确测量团簇与电极耦合的具体细节, 因此从理论上模拟团簇的电子输运就显得非常重要. 许多研究者对 H₂, S₂, TaSi₃, C₂₀, C₂₀F₂₀, C₆₀, (Si-C)_n, (Al-N)_n 等^[5-12] 及有机分子或团簇^[13-15] 的电子输运特性进行了广泛研究, 为理解纳米级导体的电子传输机理提供了非常重要的参考依据. 在众多团簇中, 鉴于硅团簇在未来纳米器件中有重要应用前景, 研究者们对其电子输运特性产生了浓厚的兴趣. Roland 等^[16] 利用非平衡格林函数第一性原理对 Si_n ($n = 1-10, 13, 20$) 团簇的电子输运进行了计算, 发现 Si_n 具有较大的电导, 表现出类金属性. Dai 等^[17] 对 Si₄ 与金属 Al 电极相连接时的电子输运特性进行了比较系统的研

究, 讨论了结点的距离与方向对电导的影响, 并发现存在负微分电阻现象. 在所有 Si_n 团簇中, Si₄ 是质谱中具有最小幻数的团簇, 结构比较稳定, 基态是一个平面菱形结构, 具有 D_{2h} 对称性^[18]. 为了从理论上模拟扫描隧道显微镜的电子隧穿原理, 理解硅量子点的电子输运机理, 本文以 Si₄ 作为研究对象, 连接在两个半无限长 Au(100) 电极面之间, 构建两电极系统模型, 采用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法对其电子输运特性进行模拟计算, 希望能为 Si₄ 团簇在纳米器件中的设计应用提供参考.

2 计算方法

标准的电子输运计算模型结构一般分为三部分: 左电极、中心散射区和右电极. 左、右电极可以用理想晶体结构来进行近似处理, 而散射区是包含若干电极层的扩展分子, 引入电极层的目的是屏蔽团簇对左、右电极的电子结构产生的影响. 在本文中, 我们采用密度泛函理论 (DFT) 与非平衡格林函数 (NEGF) 相结合的方法计算两电极系统的电子结构和输运性质^[19,20]. 在 SIESTA^[21] 程序的基础上, 以 DFT 获得单粒子 Kohn-Sham 哈密顿

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174214, 11204192) 和四川省教育厅科研基金项目 (批准号: 13ZB0207) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ycheng@scu.edu.cn

量^[19], 结合 NEGF 方法, 使用第一性原理计算程序 SMEAGOL^[22], 完全自洽的计算连接在两个半无限长 Au 电极之间的 Si₄ 团簇的电子输运性质.

处理非周期性开放系统的哈密顿问题, 可以根据体系的推迟格林函数的方程^[22]: $[\epsilon^+S - H]G^R(E) = I$ 求解得到推迟格林函数 G_M^R , 它包含了平衡态下扩展分子与电极相连接的所有电子结构信息, 然后由它可以通过 Fisher-Lee's 公式^[23] 得到体系的零偏压电导为

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R],$$

其中

$$\Gamma_\alpha(E) = i \left[\sum_\alpha^R(E) - \sum_\alpha^L(E) \right].$$

当施加外偏压后, 总的电流 I 可以通过对偏压窗内电导的积分得到:

$$I = \frac{e}{h} \int dE \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R] [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)].$$

详细计算可以参考 SMEAGOL 程序^[22] 的具体算法.

通过对 Si 原子与 Au 电极层原子的空位、顶位相互作用的计算比较, 得到 Si 原子与 Au 电极层原子的空位相互作用时结合能更大、结构相对更稳定. 为了更好地模拟实际耦合情况, 在构建模型的中心散射区时, 在 Si₄ 团簇与电极的相连处增加了金字塔形的耦合结构, 去掉金字塔形针尖处的 Au 原子, 让 Si 原子与 Au 原子层的空位相互作用. 同时, 为充分屏蔽耦合作用对两电极电子结构的影响, 考虑纵向的周期性, 模型中采用 Si₄ 与左边 7 层、右边 6 层 Au 电极原子相互作用的结构, Si₄ 长轴方向为电子输运方向, 如图 1 所示.

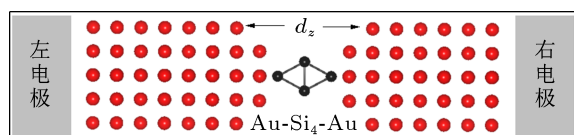


图 1 Si₄ 团簇电子输运计算模型结构

在电子结构计算中, 采用局域密度 (LDA) 泛函近似方法, 交换关联函数运用 Perdew-Zunger^[24] 所提出的参数化泛函. 电极 Au 原子轨道基组采用单 zeta 基组, Si 原子采用双 zeta 基组, 产生 Troullier-Martins 赝势^[25] 的 Au 原子的电子轨道组态为 $5d^{10}6s^1$, Si 原子的电子轨道组态为 $3s^23p^2$,

截断能取 200 Ry, 在实空间积分时, 网格划分为 $2 \times 2 \times 100$, 周期性边界条件应用于 3×3 基平面, 在垂直于输运方向的二维布里渊区内取 4 个不可约点. 运用格林函数自洽计算电子输运积分时的能量点分别为 50 个实点和 50 个复点.

3 结果与讨论

在 Si₄ 团簇与两半无限 Au(100) 相连接而构成的 Au-Si₄-Au 的纳米结点系统内, 两电极为理想 Au(100) 晶体结构, 参数使用实验值, Si₄ 团簇结构采用第一性原理计算值^[26]. 考虑把 Si₄ 团簇放入两电极之间, 由于 Si-Au 原子之间的相互作用, 结点的几何结构要发生变化, 所以我们固定两电极的原子 (两电极之间的距离为 d_z , 如图 1 所示), 让两金字塔底间的所有原子发生弛豫, 运用 SIESTA 程序对其进行几何结构的优化. 结果得到, 在 d_z 从 9.604 Å 到 15.604 Å 的范围内, Si₄ 团簇沿着电子输运方向的纵向距离比自由团簇的距离要大, 说明纵向一直处于拉伸状态. 在 $d_z < 12.004$ Å 时, 垂直于输运方向的横向距离比自由团簇的要大, 处于压缩状态; 在 12.404 Å $< d_z < 13.604$ Å 时, Si₄ 团簇的横向距离小于自由团簇的横向距离, 处于拉伸状态; $d_z > 14.004$ Å 时, Si₄ 团簇的横向距离又比自由团簇的要大, 处于压缩状态. 在所考察的距离变化范围内, Si₄ 团簇的几何结构在 $d_z = 12.404$ Å 和 $d_z = 14.004$ Å 附近有明显变化, 如图 2 中的插图所示.

在结构优化之后, 运用 NEGF 方法计算了零偏压下的电导, 结果如图 2 所示. 当 $d_z = 9.604$ Å 时, 电导为 $3.701G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$); 随着距离的增大, 电导逐渐减小, 当 $d_z = 10.804$ Å 时, 电导为 $2.373G_0$, 直到距离继续增大到 $d_z = 12.004$ Å 时, 电导基本保持不变; 当 d_z 继续增大时, 电导逐渐减小; 当 $d_z > 13.604$ Å 时, 电导随距离拉伸减小得更快; 最后当 $d_z = 15.604$ Å 时, 电导减小为 $0.04G_0$, 此时意味着纳米结点可能已经断裂. 在 $d_z < 12.004$ Å 时, Si₄ 团簇左右原子与电极之间距离较近, 电子云发生重叠, 耦合作用较强, 有利于电子传输, 电导较大. 而当 12.004 Å $< d_z < 13.604$ Å 时, Si 原子与电极的耦合作用还是比较强, Si₄ 团簇纵向处于拉伸, 横向处于收缩, 相互作用仍然较强, 电子透射概率较大, 电导大于 $1.5G_0$. 当 $d_z > 14.004$ Å 时, Si₄ 团簇的纵向

距离减小, Si 原子与电极之间距离较大, 电子云重叠很少, 耦合作用较弱, 所以电导很小. 由以上讨论可以看出电导的变化与结点几何结构有对应关系, 直接说明纳米结点几何结构对电子输运有直接关系, 两电极距离是影响电导的重要因素.

电导随距离的变化可以从透射谱来解释, 不同 d_z 下 Si_4 团簇的透射谱如图 3 所示. 从图中容易看出, 当 $d_z < 12.004 \text{ \AA}$ 时, 透射率曲线在费米面附近比较平坦, 且随着距离的增大, 从各条曲线在费米面 (本文中的费米能都已被设为能量零点) 上的取值可以看出, 透射系数随着距离的增大而减小; 当 $d_z > 12.004 \text{ \AA}$ 时, 各条曲线在费米面附近存在透射共振峰; 当 $d_z = 14.004 \text{ \AA}$ 时, 透射共振峰非常接近费米面, 电导较大; 当 $d_z > 14.004 \text{ \AA}$ 时, 透射曲线形

状相似, 随距离的增大, 透射率明显减小, 与图 2 中电导随距离的变化是一致的.

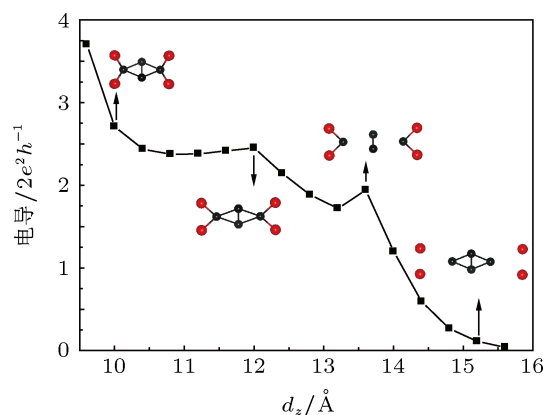


图 2 Si_4 的电导随距离的变化关系

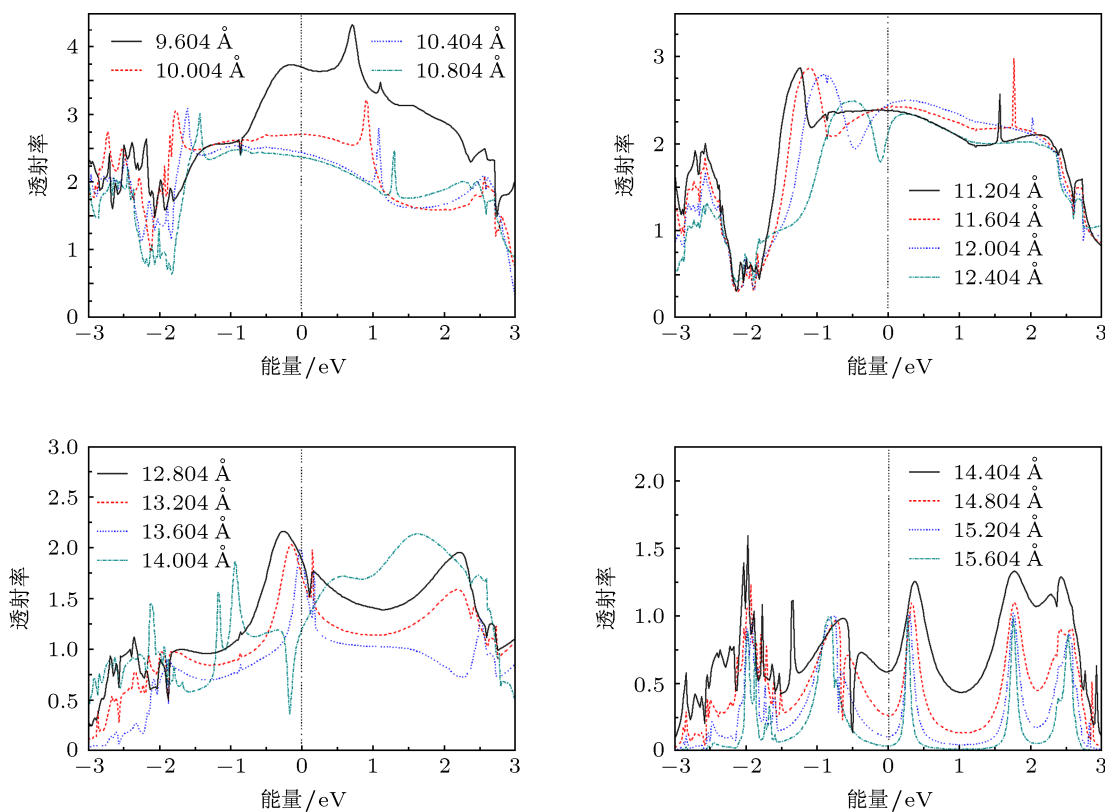


图 3 Si_4 不同距离下的透射谱

电子输运的重要通道主要是费米面附近的前线轨道, 即最高占据轨道 (HOMO) 与最低未占据轨道 (LUMO). 我们计算了不同距离下的 HOMO-1, HOMO, 费米能级 (E_F), LUMO 和 LUMO+1, 结果如图 4 所示. 从图中容易看出, HOMO-1, HOMO, E_F , LUMO 和 LUMO+1 随着距离的变化都要发生改变, 但具体情况不尽相同. 如当距离 $d_z = 12.004 \text{ \AA}$

时, LUMO 能级离费米能级较近, 在进行电子传输时将形成 LUMO 共振隧穿峰, 当距离增大到 $d_z = 12.404 \text{ \AA}$ 时, HOMO 能级离费米能级非常近, 将形成 HOMO 共振隧穿峰, 电导将发生变化, 与前面的计算结果是一致的. 所以, 结点距离的变化使几何结构发生变化, 导致电子结构发生改变, 从而直接影响电子的输运性质.

为了解 Si₄ 团簇的电子传输机制, 我们计算了不同距离下中心散射区的电荷转移情况. 定义正号表示电子从电极转移到散射区, 负号表示电子从散射区转移到电极, 计算结果如图 5 所示. 在大多数情况下, 电子从散射区转移到电极, Si₄ 团簇充当提供电子的给体; 只有当距离为 12.804 和 13.204 Å 时, 电子从电极转移到 Si₄ 团簇. 把它与电导随距离变化关系进行比较, 很容易看出它们之间没有直接的对应关系, 说明电荷的转移不是影响电导变化的重要因素.

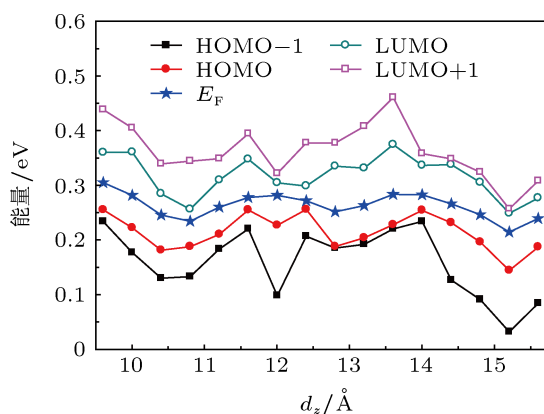


图 4 Si₄ 团簇的分子能级

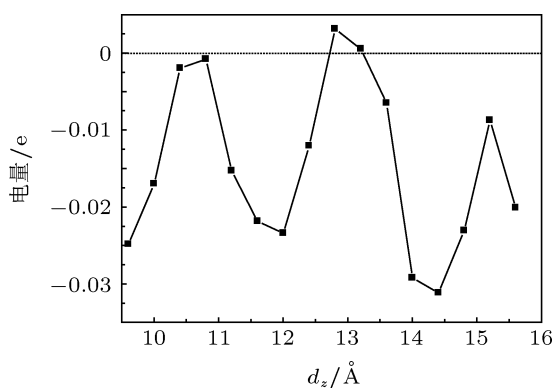


图 5 Si₄ 团簇转移电量随距离的变化关系

当 $d_z = 12.004$ Å 时, Si₄ 的结构与自由团簇结构最为接近, 此时的电导为 $2.451G_0$, 比文献 [16] 的计算结果 $2.77G_0$ 稍偏小, 由于我们增加了金字塔耦合层结构, 使电子从左电极直接隧穿到右电极的概率减小, 电导偏小是合理的; 另外还进行了原子

弛豫, 应更接近实际情况, 但遗憾的是缺乏实验数据做比较. 最后, 我们在此结构两端施加 -1.2 V— 1.2 V 的外偏压, 计算不同偏压下的电导与电流, 结果如图 6 所示.

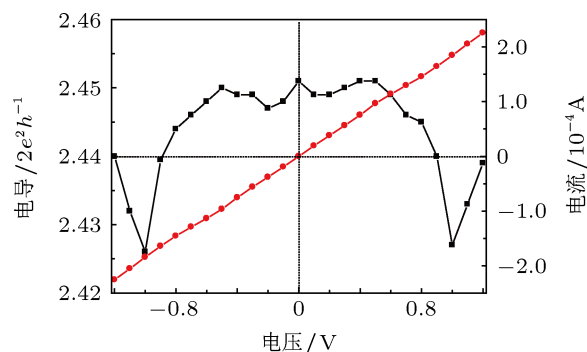


图 6 结点电导 (用方块表示, 对应左侧纵坐标轴)、电流 (用圆圈表示, 对应右侧纵坐标轴) 随电压的变化关系

从图 6 可以看出, 电导随着电压的变化要发生改变, 因为外偏压使电极的哈密顿量发生移动, 对电导有一定的影响. 并且由于结构的对称性, 电导随外电压正负改变呈现对称性变化. 但在所考察的外偏压范围内, 电导从 $2.451G_0$ 减小到 $2.426G_0$, 电导变化很小, 仅改变了 1.02%, 这说明结点结构比较稳定. 所以电流 - 电压基本成直线关系, 表现出类似金属特性, 与文献 [16] 的结论完全一致.

4 结论

本文构建了 Si₄ 团簇与 Au(100) 两电极相连, 在连接处增加了去掉塔尖原子的金字塔耦合层结构, 让 Si 原子与电极层空位相互作用构建 Au-Si₄-Au 纳米结点模型, 采用密度泛函理论和非平衡格林函数相结合的方法对 Au-Si₄-Au 纳米结点的电子输运性质进行了模拟计算, 得到了电导随距离的变化关系, 讨论了电导与结点的几何结构、电子结构、透射谱之间的关系. 计算了 $d_z = 12.004$ Å 时结点的电导、电流随外偏压的关系. 随着外电压的变化, 电导比较稳定, 电流 - 电压成线性关系, 表现出金属特性. 所有这些研究结果对于 Si₄ 团簇在纳米器件中的设计和应用将会有重要帮助.

- [1] Gueorguiev G K, Pacheco J M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 10313
- [2] Selby K, Kresin V, Masui J, Vollmer M, de Heer W A, Scheidemann A, Knight W D 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4565
- [3] Dean D W, Chelikowsky J R 1998 *Theor. Chem. Acc.* **99** 18
- [4] Moriarty P 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 297
- [5] Thygesen K S, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 03687
- [6] Yu J X, Chen X R, Sanvito S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 013113
- [7] Yin Y Q, Li H, Ma J N, He Z L, Wang X Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4162 (in Chinese) [尹永琦, 李华, 马佳宁, 贺泽龙, 王选章 2009 物理学报 **58** 4162]
- [8] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 024311
- [9] Zheng X L, Zheng J M, Ren Z Y, Guo P, Tian J S, Bai J T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5709 (in Chinese) [郑新亮, 郑继明, 任兆玉, 郭平, 田进寿, 白晋涛 2009 物理学报 **58** 5709]
- [10] Ji G M, Zhai Y X, Fang C F, Xu Y Q, Cui B, Liu D S 2011 *Phys. Lett.* **375** 1602
- [11] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese) [安义鹏, 杨传路, 王美山, 马晓光, 王德华 2010 物理学报 **59** 2010]
- [12] Cheng X, Yang C L, Tong X F, Wang M S, Ma X G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017302 (in Chinese) [程霞, 杨传路, 童小菲, 王美山, 马晓光 2011 物理学报 **60** 017302]
- [13] Stadler R, Thygesen K S, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 241401(R)
- [14] Tao N J 2006 *Nature Nanotech.* **1** 173
- [15] Zheng J M, Huang Y Q, Ren Z Y, Yang H J, Cao M S 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 027302
- [16] Roland C, Meunier V, Larade B, Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035332
- [17] Dai Z X, Zheng X H, Shi X Q, Zeng Z 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205408
- [18] Kishi R, Iwata S, Nakajima A, Kaya K 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 3056
- [19] Kohn W, Sham L 1965 *Phys. Rev. B* **140** A1133
- [20] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) p19
- [21] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D J 2002 *Phys.: Condens. Matt.* **14** 2745
- [22] Rocha A R, Garcia-Suarez V M, Bailey S, Lambert C, Ferrer J, Sanvito S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085414
- [23] Fisher D S, Lee P A 1981 *Phys. Rev. B* **23** R6851
- [24] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822
- [25] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [26] Raghavachari K, Logovinsky V 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2853

First-principles calculations of the electron transport through Si₄ cluster*

Liu Fu-Ti¹⁾²⁾ Cheng Yan^{2)†} Yang Fu-Bin²⁾ Cheng Xiao-Hong¹⁾
Chen Xiang-Rong²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China)

2) (College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 29 January 2013; revised manuscript received 28 March 2013)

Abstract

Electron transport properties of Si₄ cluster-Au (100) electrode nanojunction is investigated with a combination of density functional theory and non-equilibrium Green's function method. We calculate the geometric structures, electronic structures, conductances, transmission spectra and charge transfers of Au-Si₄-Au nanoscale junctions under different distances. We also discuss the variations of conductance and current with external voltage when the distance of junction is 12.004 Å.

Keywords: density functional theory, non-equilibrium Green's function, Si₄ cluster, electron transport

PACS: 05.60.Gg, 07.79.Cz, 74.55.+v

DOI: 10.7498/aps.62.140504

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174214, 11204192) and the Research Project of Education Department in Sichuan Province, China (Grant No. 13ZB0207).

† Corresponding author. E-mail: ycheng@scu.edu.cn