

Au-Si₆₀-Au分子结电子输运性质的理论计算*柳福提¹⁾²⁾³⁾ 程艳^{2)†} 陈向荣²⁾ 程晓洪¹⁾ 曾志强¹⁾³⁾

1)(宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644007)

2)(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

3)(宜宾学院计算物理四川省高校重点实验室, 宜宾 644007)

(2014年3月31日收到; 2014年5月10日收到修改稿)

运用密度泛函理论对Si₆₀团簇的结构进行几何优化, 得到基态结构是一个直径为1.131 nm, 平均键长为0.239 nm, 分子最低未占据轨道与最高占据轨道能量差即能隙值为0.72 eV, 具有C₁点群的空心笼状结构. 然后把它与两半无限的Au(100)-4 × 4电极相连构成Au-Si₆₀-Au三明治结构分子结点, 运用密度泛函理论结合非平衡格林函数的方法对其电子输运性质进行了第一性原理计算. 当两电极的距离为1.74 nm时, 分子结点的平衡电导为1.93G₀ (G₀ = 2e²/h), 然后在-2.0—2.0 V的电压范围内, 计算了不同电压下的电导与电流, 得到其I-V曲线成近线性关系, 从分子前线轨道与透射谱分析了Si₆₀分子的电子输运特性, 讨论了电荷转移量与电导之间的关系.

关键词: 电子输运, 密度泛函理论, 非平衡格林函数, Au-Si₆₀-Au分子结

PACS: 73.63.Rt, 62.23.Eg, 81.16.Ta

DOI: 10.7498/aps.63.177304

1 引言

自1985年C₆₀分子首次发现以来, 由于其特殊的物理性质, 在全世界范围内掀起了富勒烯的研究热潮^[1]. 作为碳的同族相邻元素, 人们自然会想到硅原子团簇是否也存在富勒烯结构, 特别是它们在电子器件的应用上是否会有新的突破, 科学家们对其结构与各种性质的研究成为凝聚态物理与材料科学的热点问题之一. 关于其结构的研究已有结果表明, 当硅原子团簇较小时易于形成网格结构; 随着原子数目的增加, 其结构逐步过渡到球形^[2-4]. 对于Si_n(n < 10)团簇的结构, 从理论上比较有比较一致的结论^[5], 而对于Si_n(n > 27)团簇实验表明具有球形结构^[6,7]. 近年来, 对类似于C₆₀分子的Si₆₀笼状结构的研究引起人们广泛的关注^[8,9]. 1991年, Nagase等^[10]利用量子化学从头算法计算了点群为I_h的Si₆₀团簇, 结果得到其结

构为二十面体构型; Sun等^[11]用密度泛函理论研究不同初始构型的最终稳定结构, 得到一种直径为1.082 nm的富勒烯笼状结构; Piqueras等^[12]利用半经验奥斯汀模型对具有I_h对称性结构Si₆₀的电离能、电子亲和势、最低未占据轨道与最高占据轨道能量差(LUMO-HOMO)等进行了计算, 并将计算结果与C₆₀进行了对比, 认为Si₆₀与C₆₀一样具有稳定的笼状结构. 但Jug等^[13]采用半经验的MO方法计算出了Si₆₀的四种稳定构型, 均非I_h点群结构; Menon等^[14]通过计算具有I_h点群的Si₆₀将扭曲为低对称性的C_{2v}结构; Chen等^[15]利用密度泛函理论对I_h和T_h点群的Si₆₀的初始结构进行计算, 得到能量最小的两个结构分别为C_i和T_h构型, 而且C_i点群在能量上要更低. 所以到现在为止尽管对Si₆₀可能存在的几何构型、稳定性及通过掺杂使结构稳定的计算比较多, 但由于模型中存在各种近似, 结果存在许多争议. 由于Si₆₀分子实体结

* 国家自然科学基金(批准号: 11174214, 11204192)、四川省教育厅科研基金(批准号: 13ZB0207)和宜宾学院重点科研基金(批准号: 2013YY05)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ycheng@scu.edu.cn

构在实验上还未制备出来, 对其结构的研究主要还处在理论模拟阶段, 其模拟结果得到的结构主要集中于三种类型: 即富勒烯笼状、扭曲的笼状、堆积臭樟脑结构^[16]. 富勒烯结构在未来电子学领域中有重要地位, 要把它应用于电子器件, 首先需要从理论上了解它的电学特性. 通过查阅文献, 发现国内外几乎还没有关于 Si₆₀ 电子输运性质的报道. 所以本文以密度泛函理论结合非平衡格林函数法对 Si₆₀ 笼状结构的电子输运性质进行理论预测, 希望能为硅团簇在分子器件设计与应用提供重要理论参考.

2 计算方法与模型

要测量单个分子的电子输运性质, 就必须把它连接到两个电极上, 构成一个基本的两端分子器件即单分子结^[17-19], 施加一定的偏压, 测量通过分子的电流^[20,21]. 由于单分子结是一个开放系统, 分子和电极间的相互作用使得原来分立的分子能级发生移动与展宽. 另外, 由于分子与电极之间的电荷转移改变了空间的电势分布, 所以, 电子通过分子结点的过程是一个复杂的非平衡的量子力学过程^[22]. 为了理解 Si₆₀ 团簇的结构与电子输运性质, 我们让 Si₆₀ 与两个半无限 Au 电极进行直接耦合构成 Au-Si₆₀-Au 分子结点. 运用密度泛函理论结合非平衡格林函数方法对其电子输运行为进行第一性原理模拟计算. 分子结点的计算模型可分为三部分: 左电极、中心散射区和右电极. 左右电极可以用半无限的理想金属晶体结构来处理, 而中心散射区是由 Si₆₀ 分子与若干 Au 电极层原子一起构成, 加入这些电极层原子的目的就是为了屏蔽 Si₆₀ 分子对左右电极电子结构产生的影响. 整个模型体系是一个开放的非周期性系统, 它的哈密顿量可以根据体系的推迟格林函数 G^R 的方程^[23]

$$[\varepsilon^+ S - H]G^R(E) = I. \quad (1)$$

通过反演直接求出, 式中的 H 是哈密顿矩阵, S 是交叠矩阵, I 是一个无限维单位矩阵, $\varepsilon^+ = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} E + i\delta$, E 是能量. 由于金属电极对散射区影响的有效电子屏蔽可以用自能项表示, 所以中心散射区的格林函数 G_M^R 为

$$G_M^R(E) = \left[\varepsilon^+ S_M - H_M - \sum_L^R(E) - \sum_R^R(E) \right]^{-1}, \quad (2)$$

其中,

$$\sum_L^R(E) = (\varepsilon^+ S_{ML} - H_{ML})G_L^{0R}(E) \times (\varepsilon^+ S_{LM} - H_{LM})$$

为左电极的推迟自能,

$$\sum_R^R(E) = (\varepsilon^+ S_{MR} - H_{MR})G_R^{0R}(E) \times (\varepsilon^+ S_{RM} - H_{RM})$$

为右电极的推迟自能, G_L^{0R} 和 G_R^{0R} 为推迟表面格林函数, 且

$$G_L^{0R} = [\varepsilon^+ S_L - H_L]^{-1},$$

$$G_R^{0R} = [\varepsilon^+ S_R - H_R]^{-1}.$$

利用 G_M^R 可求出通过分子结点的传输系数为 $T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R]$ ^[24]. 当外偏压为零时, 运用 Fisher-Lee's 公式^[25] 求得体系的平衡电导为

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R], \quad (3)$$

其中 $\Gamma_\alpha(E) = i \left[\sum_\alpha^R(E) - \sum_\alpha^R(E)^+ \right]$. 当施加一定的偏压后, 扩展分子的电荷分布情况与平衡态时不完全一样. 基于电极是局域电中性的考虑, 偏压的影响只是使电极的哈密顿量发生移动. 所以, 总的电流 I 可以通过电导在偏压窗内的积分可得^[26]

$$I = \frac{e}{h} \int dE \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R] \times [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)], \quad (4)$$

其中, f 为左右电极电子分布函数, μ_L 和 μ_R 分别为左右电极的化学势, 且满足 $\mu_L = E_F + eV/2$, $\mu_R = E_F - eV/2$, $[\mu_L, \mu_R]$ 为能量积分区间.

由于金属电极的静电屏蔽效应, 电极静电势的变化与电荷的转移仅涉及到电极界面附近很少的几个原子层, 考虑到 Si₆₀ 分子与 Au 电极表面的相对位置关系, 在每个电极表面只取与分子最近邻的 4 个电极层原子与 Si₆₀ 分子一起组成中央扩展分子. 因 Ke 等^[27] 研究发现在低偏压下, 有限界面 Au 电极与周期三维体电极特别是 (100) 方向给出的电子输运特性几乎完全一致^[28], 所以我们选取两半无限 Au (100) 晶体作为电极, 另外为避免镜像分子之间的相互作用, 在垂直方向上采用了 4×4 超晶胞结构, 如图 1 所示. 对于孤立 Si₆₀ 分子, 先运用密度泛函理论 (DFT) 对其结构进行几何优化, 在优化中采用 B3LYP 交换关联泛函, 基组函数选取为 LANL2DZ. 而分子结电子输运特性计算由第一性原理 SMEAGOL 计算软件包完成, 在计算中我

们采用局域密度(LDA)近似方法, 选取Perdew与Zunger^[29]所提出的参数化泛函交换关联势; 价电子用局域化的数值基组展开, Au原子轨道基组选用单zeta基组, Si原子使用双zeta基组; 内壳层电子采用Troullier-Martins局域赝势^[30]来描述; 布里渊区K点取样为 $2 \times 2 \times 100$, 自洽计算截断能取200 Ry, 收敛标准为 10^{-4} eV.

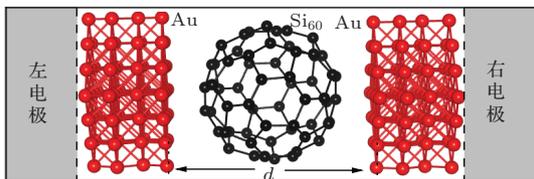


图1 Si₆₀ 团簇与 Au(100)-4 × 4 电极组成的 Au-Si₆₀-Au 分子结点结构

3 结果与讨论

3.1 Si₆₀ 团簇结构的优化

我们开始以 I_h 点群结构为 Si₆₀ 团簇的初始构型, 通过密度泛函理论对其进行几何优化, 结果得到基态结构是一个直径为 1.131 nm 空心笼状富勒烯结构, 但与 C₆₀ 相比, 结构发生扭曲, 对称性降低了, 变成 C_1 点群结构. 与平滑球表面有很大的不同, 有一些 Si 原子突出球外, 结构具体情况如图 1 中所示. 频率计算中没有虚频出现, Si₆₀ 团簇键长从 0.222 nm 到 0.272 nm 之间变化, 平均键长为 0.239 nm, 其 LUMO-HOMO 能隙值为 0.72 eV, 优化结果与其他文献^[9, 11, 14, 15] 结果基本相符, 具体比较如表 1 所示. 分析突出球面的硅原子成键与 C₆₀ 中的碳原子成键不同, 可能出现了 sp^3 杂化. 因为采取 sp^3 杂化方式时结构最稳定, 杂化导致的 4 条成键轨道中的 3 条与相邻硅原子成键, 剩下的另一条则以悬挂键的形式指向球外. 因此与稳定的 C₆₀ 相比, Si₆₀ 分子间可能极易通过悬挂键而形成多聚体, 从而生长为大尺寸逐渐发展成固体.

表 1 Si₆₀ 结构的计算结果比较

	直径 /nm	Si—Si 键长 /nm	LUMO—HOMO 能隙 /eV
文献 ^[9]			1.38
文献 ^[11]	1.082	0.228	0.59
文献 ^[14]		0.240	0.42
文献 ^[15]		0.230	
本文	1.131	0.239	0.72

3.2 电子输运特性

把结构优化后的 Si₆₀ 团簇与两半无限有限界面 Au(100)-4 × 4 电极直接相连构成 Au-Si₆₀-Au 三明治结构的分子结点. Si₆₀ 团簇与电极之间的距离为典型的表面原子间的距离 0.3 nm 时, 团簇结构仍保持为空心笼状. 所以, 在电子输运计算时我们固定两电极之间的距离为 1.74 nm, 保持 Au 原子相对位置与块体相同. 在零偏压时, 得到透射率随入射电子能量变化关系(即透射谱)的结果如图 2 所示. 在费米能级 E_F (纵虚线表示的位置, 本文中已设置为零)附近出现几个透射峰, 对应分子的几个前线轨道. Si₆₀ 团簇的电子态密度(DOS)也如图 2 中所示, 透射峰与 DOS 有明显的对应关系, 说明分子结点在这些能量处发生了共振传输. 在费米能级 E_F 处的透射率为 1.93, 可以根据公式 $G = T(E_F)2e^2/h$ 即可直接求得 Si₆₀ 团簇的平衡电导为 $1.93G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$), 说明结点具有很好的导电性, 与 C₆₀ 的平衡电导 $2.2G_0$ 非常接近^[31].

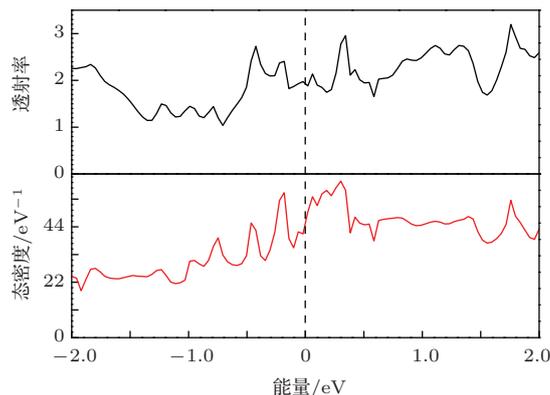


图 2 Au-Si₆₀-Au 分子结点透射率、态密度随能量的变化关系

外偏压是影响结点电导的一个重要因素, 在 -2.0—2.0V 的电压范围内, 我们计算了不同电压下的电流与电导, 结果如图 3 所示. 在所考察的电压范围内, 电导随正负电压的变化是对称的, 这是由 Si₆₀ 与电极表面相互作用的结点几何结构对称所决定的. 具体的说, 从 0 V 增加到 0.8 V, 电导从 $1.95G_0$ 增大到 $2.36G_0$, 随后随着电压继续增加到 2.0 V, 电导又减小为 $1.73G_0$. 低偏压下分子结的电子输运主要取决于能量在费米能级 E_F 附近的前线分子轨道与电极表面电子态相互作用的情况, 因此研究前线分子轨道如何参与电子输运对了解分子结的电学特性有重要意义. 在不同的电压下, 我们计算了费米能级 E_F 附近的四条轨道即 HOMO-1,

HOMO, LUMO, LUMO+1 能量位置如图 4 所示. 从图 4 中容易看出, 在大部分电压下, HOMO 离费米能级 E_F 最近, 说明在低偏压下, 电子通过结点时主要是靠分子结点 HOMO 峰进行传输的; 随着电压的增加, 四条前线分子轨道能量位置发生相应的变化, 其变化趋势基本一致. 结点的电流-电压关系如图 3 所示, 在所考察的电压范围内, $I-V$ 成线性关系, 表现出类似金属的良好的电子输运行为.

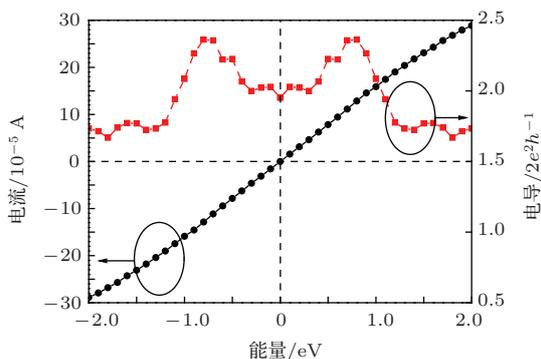


图3 Au-Si₆₀-Au 结点的电导、电流随电压的变化关系

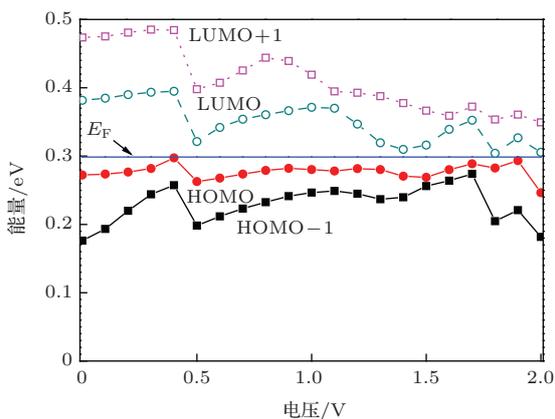


图4 Au-Si₆₀-Au 结点的 HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 分子轨道随电压的变化关系

为了理解结点的电流-电压关系, 我们计算了不同电压下的透射谱. 电流值取决于偏压窗口内的透射率, 根据 (4) 式可知, 电流实际上是由透射谱在偏压窗口内的积分计算得到的. 图 5 中分别画出了 0 V, 0.4 V, 0.8 V, 1.2 V, 1.6 V, 2.0 V 下的透射谱, 从图 5 中容易看出, 随着电压的增大, 偏压窗口增大, 而透射谱在偏压窗口内的形状没有太大的变化, 积分面积随之增大, 即电流随电压增大而增大, 所以 $I-V$ 曲线呈现出近线性关系.

Si₆₀ 团簇与电极之间的电荷转移可能直接影响到各分子轨道能级的相对位置, 使空间静电势的

分布发生改变. 因此电荷转移可能是影响分子结点电子输运特性的重要因素, 为了考察 Si₆₀ 团簇的电子转移如何影响其电子输运性质, 我们运用自然布局分析 (NPA) 方法对扩展分子在不同电压下的电荷转移情况进行了计算. 转移电荷为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, 具体计算结果如图 6 所示. 在 0—0.5 V 的电压下, 电子从电极转移到散射区, Si₆₀ 团簇充当电子的受体; 而当电压大于 0.5 V 时, 电子从 Si₆₀ 团簇转移到电极, Si₆₀ 充当了电子的给体. 把转移电荷、电导随电压变化关系曲线进行比较, 很容易看出它们之间没有对应关系, 说明结点电荷的转移不是影响电导变化的重要因素, 与文献 [32, 33] 对 Si₄ 研究的结果是一致的.

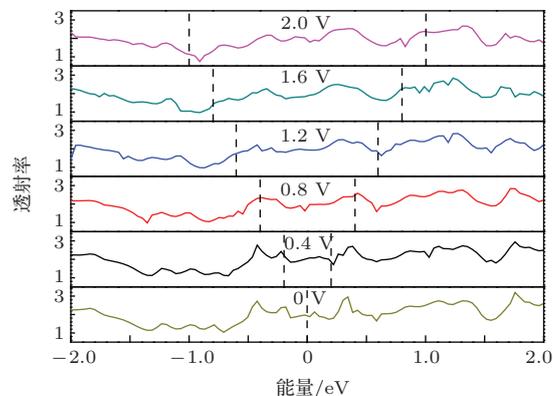


图5 Au-Si₆₀-Au 结点在不同电压下透射率随能量的变化关系

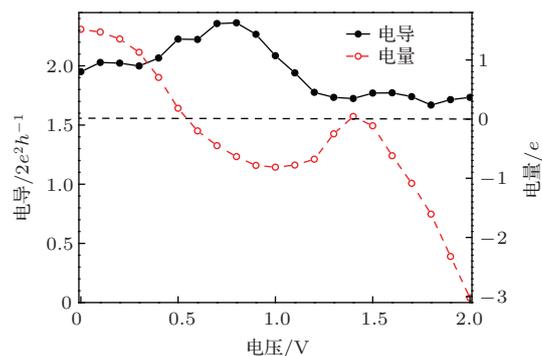


图6 Au-Si₆₀-Au 结点的转移电量、电导随电压变化的关系

4 结 论

运用密度泛函理论对 Si₆₀ 团簇的结构进行几何优化, 得到基态结构是一个直径为 1.131 nm, 平均 Si—Si 键长为 0.239 nm, HOMO—LUMO 能隙值为 0.72 eV, 具有 C₁ 点群的空心笼状结构. 然后把

它与两半无限的Au(100)-4 × 4电极直接相连构成Au-Si₆₀-Au三明治结构分子结点,运用密度泛函理论结合非平衡格林函数对其电子输运性质进行了第一性原理计算.固定两Au电极距离为1.74 nm时,得到结点的平衡电导为1.93G₀,然后在-2.0—2.0 V的电压范围内,计算了不同电压下的电导与电流,得到其I-V曲线成近线性关系,并从分子前线轨道与透射谱分析了Si₆₀分子的电子输运特性,讨论了电荷转移量与电导没有直接的关系.本文作为理论预测,虽然目前没有实验结果可以比较,但计算结果对Si₆₀电子输运的理解具有重要意义,为Si₆₀团簇在纳米器件的可能应用提供有价值的信息.

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Lu Z Y, Wang C Z, Ho K M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2329
- [3] Zhu X, Zeng X C 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3558
- [4] Hudgins R R, Imai M, Jarrold M F, Dugourd P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7865
- [5] Vasiliev I, Ögüt S, Chelikowsky J R 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4805
- [6] Jarrold M F 1991 *Science* **252** 1085
- [7] Jarrold M F, Constant V A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994
- [8] Li Y L, Luo C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2589 (in Chinese) [李延龄, 罗成林 2002 物理学报 **51** 2589]
- [9] Gan L H, Shu C Y, Wang C R 2006 *Chemical Journal of Chinese Universities* **27** 1106 (in Chinese) [甘利华, 舒春英, 王春儒 2006 高等学校化学学报 **27** 1106]
- [10] Nagase S, Kobayashi K 1991 *Chem. Phys. Lett.* **187** 291
- [11] Sun Q, Wang Q, Jena P, Rao B K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 135503
- [12] Piqueras M C, Crespo R, Orti E, Tomas F 1993 *Chem. Phys. Lett.* **213** 509
- [13] Jug K, Krack M 1993 *Chem. Phys.* **173** 439
- [14] Menon M, Subbaswamy K R 1994 *Chem. Phys. Lett.* **219** 219
- [15] Chen Z, Jiao H, Seifert G, Seifert G, Horn A H, Yu D, Clark T, Thiel W, Von Rague Schleyer P 2003 *J. Comput. Chem.* **24** 948
- [16] Khan F S, Broughton J Q 1991 *Phys. Rev. B* **43** 11754
- [17] Xu B, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [18] Xu X G, Xu G Jie, Cao J C, Zhang C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027201
- [19] Gu C Z, Wang Q, Li J J, Xia K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098107
- [20] Liu F T, Cheng Y, Chen X H, Yang F B, Chen X R 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 067302
- [21] Liu F T, Cheng Y, Yang F B, Chen X R 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 107303
- [22] Huang B, Zhang J X, Li R, Shen Z Y, Hou S M, Zhao X Y, Xue Z Q, Wu Q D 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 161 (in Chinese) [黄飙, 张家兴, 李锐, 申自勇, 侯士敏, 赵兴钰, 薛增泉, 吴全德 2006 物理化学学报 **22** 161]
- [23] Rocha A R, Garcia-Suarez V M, Bailey S, Lambert C, Ferrer J, Sanvito S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085414
- [24] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [25] Fisher D S, Lee P A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 6851
- [26] Rungger I, Sanvito S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035407
- [27] Ke S H, Baranger H U, Yang W T 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 074704
- [28] Wu Q H, Zhao P, Liu D S 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 53 (in Chinese) [吴秋华, 赵朋, 刘德胜. 2014 物理化学学报 **30** 53]
- [29] Perdew J P 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822
- [30] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [31] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
- [32] Dai Z X, Zheng X H, Shi X Q, Zeng Z 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205408
- [33] Liu F T, Cheng Y, Yang F B, Cheng X H, Chen X R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 140504 (in Chinese) [柳福提, 程艳, 羊富彬, 程晓洪, 陈向荣 2013 物理学报 **62** 140504]

Theoretical calculation of electron transport properties of the Au-Si₆₀-Au molecular junctions*

Liu Fu-Ti¹⁾²⁾³⁾ Cheng Yan^{2)†} Chen Xiang-Rong²⁾ Cheng Xiao-Hong¹⁾ Zeng Zhi-Qiang¹⁾³⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Yibin university, Yibin 644007, China)

2) (College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

3) (Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province of Yibin university, Yibin 644007, China)

(Received 31 March 2014; revised manuscript received 10 May 2014)

Abstract

The ground structure of Si₆₀ clusters, which was obtained by optimization when using the density functional theory method, is a fullerene structure with C₁ point group, a diameter 1.131 nm, the average bond length 0.239 nm, and the difference between the energies of the lowest unoccupied molecular orbital and the highest occupied molecular orbital is 0.72 eV. A Si₆₀ cluster with optimized structure is sandwiched between two semi-infinite Au(100)-4×4 electrodes, and the Au-Si₆₀-Au molecular junctions is constructed, whose electron transport properties is investigated with a combination of density functional theory and non-equilibrium Green's function method. When the distance between the two electrodes is 1.74 nm, the equilibrium conductance of the junctions is 1.93 G₀ (G₀ = 2e²/h). In the range of voltage from -2.0—2.0 V, we have calculated the current and conductance under different voltages, and find that the I-V curve of the junctions show linear characteristics. We also analyze the properties of transport from transmission and frontier molecular orbitals, and discuss the relationship of transfer charge with conductance.

Keywords: electron transport, density functional theory, non-equilibrium Green's function, Au-Si₆₀-Au molecular junctions

PACS: 73.63.Rt, 62.23.Eg, 81.16.Ta

DOI: 10.7498/aps.63.177304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174214, 11204192), the Research Project of Education Department in Sichuan Province, China (Grant No. 13ZB0207), and the Scientific Research Project of Yibin University, China (Grant No. 2013YY05).

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