

# 碳硅链和氮铝链的电子输运特性的第一性原理研究<sup>\*</sup>

陈小春<sup>1)†</sup> 杨君<sup>2)</sup> 周艳红<sup>3)</sup> 许英<sup>4)</sup>

1) 江西蓝天学院公教部数理教研室, 南昌 330098)

2) 江西蓝天学院京东校区机电工程系, 南昌 330029)

3) 赣南医学院信息工程学院, 赣州 341000)

4) 江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2008 年 3 月 21 日收到, 2008 年 5 月 15 日收到修改稿)

采用第一性原理非平衡格林函数方法研究了一维碳硅链 ( $\text{SiC}_n$ ) 和氮铝 ( $\text{Al-N}_n$ ) 的电子输运特性,  $n$  为原子链所包含的 Si (或 Al, N) 原子数目. 碳硅链 ( $\text{SiC}_n$ ) (或氮铝链 ( $\text{Al-N}_n$ )) 置于两个 Al(100) 电极中. 计算了一维碳硅链和氮铝链体系的平衡电导随原子链的长度变化情况. 结果发现, 它们的平衡电导随原子链的长度增加而减小. 对电荷转移分析发现, 对于碳硅链体系, 从电极转移到中心区域电荷数目随原子链的长度增加而增加; 在氮铝链体系中, 从电极转移到中心区域的电荷数目随原子链的长度增加而减小. 还计算了门电压存在对两原子链体系电子输运性质的影响. 结果发现, 在不同门电压范围内, 体系具有良好的分子开关特性.

关键词: 平衡电导, 分子开关, 转移电荷

PACC: 3120A, 7115A, 7200

## 1. 引言

近几年来, 团簇、单分子等原子尺度导体的电子输运特性在实验和理论上得到人们越来越多的关注, 已经成为比较热门的研究课题<sup>[1-4]</sup>. 其可能作为未来的分子电子设备, 具有巨大的应用前景. 分子导体的研究在实验上发现了许多非常有趣的现象, 如  $I-V$  高度非线性, 负微分电阻, 分子电流开关, 整流效应等等<sup>[5-7]</sup>. 揭示了分子导体和传统导体的性质具有很大的不同, 预示着分子导体在未来的电子电路中扮演着非常重要的作用.

低维原子尺度导体在理论上有着广泛的研究. Lang 和 Avouris 在研究碳原子链、钠原子链置于两个电极间时发现, 如果原子链的总原子个数是奇数, 其平衡电导大于原子总数为偶数的平衡电导, 此即奇偶振荡现象<sup>[8,9]</sup>. 奇偶振荡现象同样在其他金属原子链被实验证实<sup>[10,11]</sup>. 半导体纳米材料在纳米器件的设计中具有重要的研究前景. 如 Si, SiC, AlN, BN

和 AlP 等纳米链. 碳化硅 (SiC) 是一种宽带隙半导体材料, 具有耐高温、耐高压、可以用来制造高频电器等优点, 具有重要应用前景<sup>[12,13]</sup>. 氮铝 (AlN) 属于 III-V 族半导体材料, 具有低热扩散、高导热性、良好电子特性等优点. 对未来的微电子技术发展具有重要潜在应用前景. 如今许多研究组已经成功合成出氮铝纳米线 ( $\text{Al-N}$ )<sup>[14-17]</sup>. 本文着重用第一性原理非平衡格林函数方法研究了一维碳硅链 ( $\text{SiC}_n$ ) 和氮铝链 ( $\text{Al-N}_n$ ) 体系置于两个 Al(100) 电极之间的输运性质<sup>[21,22]</sup>. 讨论比较了一维碳硅链 ( $\text{SiC}_n$ ) 和氮铝链 ( $\text{Al-N}_n$ ) 体系中原子链的长度及门电压对其输运性质的影响.

## 2. 模型与计算方法

我们采用基于非平衡态格林函数的 TranSIESTA-C 程序包来研究该体系的量子输运性质<sup>[21,22]</sup>. 该程序将密度泛函理论和非平衡格林函数方法的结合, 是计算分子导体输运性质强有力的工具, 它能够完

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10404010), 江西省教育厅基金 (11XJ2006), 江西省研究生创新基金 (批准号: YC07A050) 和江西省江西蓝天学院自然科学基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xiaochun8244@163.com

全自治地处理原子尺度的体系与半无限长的电极相耦合的系统,导体两端的电压直接参与自洽计算.为了控制分子导体的输运行为,一个额外的电压为门电极常常加分子导体附近.门电极具有静电势效应,它是通过移动中间导体的重整化能级实现的<sup>[18]</sup>,这相当于假设门电极在中间导体附近区域引入一个静电势.这对金属电极而言,是一个很好的近似<sup>[19]</sup>.关于 TranSIESTA-C 程序包处理这样的一个开放体系的详细方法,可以查阅文献 [21, 22],这里仅对该过程作一简短描述.首先,TranSIESTA-C 对左右电极进行一次自洽计算,从而产生一个自洽势.这个自洽势会随着电极所加的电压而严格地相对彼此移动,为中心散射区的 Kohn-Sham 有效势提供一个自然的实空间边界条件.接着,从中心区的格林函数可以获得密度矩阵和相应的电荷密度.一旦电荷密度已知,那么用于构建格林函数的 DFT 哈密顿矩阵元,又可以借助一套标准的方法进行求解中间导体的重整化能级<sup>[18]</sup>随门电压变化而改变.这个过程一直循环直至完全自治.

通过这个体系的电流可以由 Landauer-Buttiker 公式根据相应的格林函数和自能求得

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

其中式中  $\mu_L, \mu_R$  分别为左右电极的化学势,且  $(\mu_R - \mu_L)e = V$  即为左右两端的电压,  $\mu_R = E_f - \frac{V}{2}$ ,  $\mu_L = E_f + \frac{V}{2}$ , 其中  $[\mu_L, \mu_R]$  为能量积分区间.  $f(E - \mu_L), f(E - \mu_R)$  是左右电极的电子费米分布函数.  $T(E, V)$  为在能量  $E$  加偏压为  $V$  时透射系数为

$$T(E, V) = T[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)] \quad (2)$$

$G^R(E)$  和  $G^A(E)$  分别是散射区的延迟和提前格林函数,  $\Gamma_{L,R} = i(\sum_{L,R}^R(E) - \sum_{L,R}^A(E))$  为线宽函数,  $\sum_{L,R}^R(E), \sum_{L,R}^A(E)$  是导线对散射区的自能,导线的全部作用都包括在自能中.基于电导本征通道的方法<sup>[20]</sup>,总透射系数  $T(E)$  可以分解为  $n$  个本征通道的贡献:

$$T(E) = \sum_n T_n(E). \quad (3)$$

对于处于平衡态的系统,平衡态的电导可以由能量为费米能级  $E_f$  处的透射系数  $T(E)$  得到

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_f) = \frac{2e^2}{h} \sum T_n. \quad (4)$$

关于这一方法的具体细节可参见文献 [21, 22]. 在我们的 DFT 计算中,对交换-关联势采用局域密度近似,尤其采用了 Perdew 和 Zunger<sup>[23]</sup> 提出函数形式.

我们考虑的模型结构如图 1 所示.将一维碳硅链 ( $\text{SiC}$ )<sub>n</sub> 和氮铝链 ( $\text{Al-N}$ )<sub>n</sub> 放在 Al(100) 的电极之间组成的体系.其中左右两电极每层中的原子数按 5 4 5 4 ... 的顺序排列.系统可以分为三大部分:中心散射区、左电极和右电极区.其中心散射区实际上除了一维原子链外,还包括了左边电极的三层原子及右边电极的四层原子.这样把被分子影响的电极的表层原子划进中心区后,就可以把剩下的电极部分作为周期体系来处理.一维原子链的两端都分别与 Al(100) 的中空位置相对.在计算中,对所有原子轨道选择 SZ 作为基矢.各碳硅原子之间的距离相等,固定键长为 1.7 Å,各氮铝原子之间的距离相等,固定键长为 1.83 Å.两端原子与 Al(100) 面的距离取 2.1 Å.

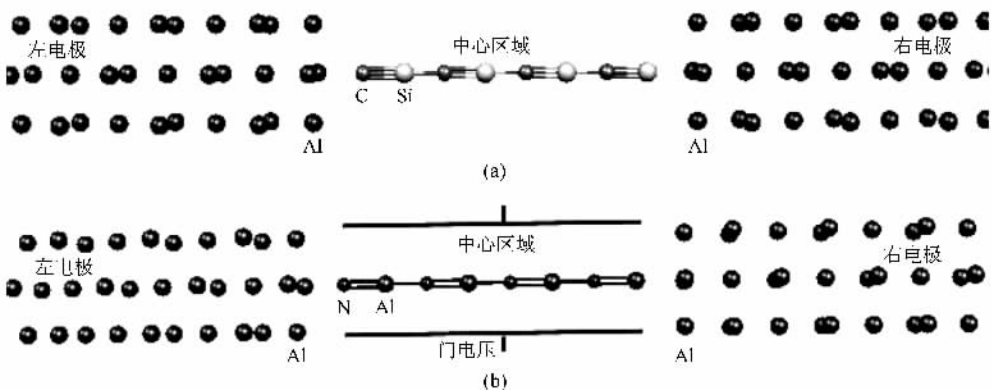


图1 Al(100)电极及中心区域的模型结构图 (a)碳硅链置于 Al(100)电极间 (b)氮铝链附近加入门电压后,置于 Al(100)电极间

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 平衡电导

分子的电导与分子和电极之间的耦合有着直接的关系,而这种耦合和两电极间的距离和分子的接触结构等多种因素有关.因此,我们首先研究一维碳硅链( $\text{SiC}_n$ )和氮铝链( $\text{Al-N}_n$ )体系费米能级处平衡电导随原子链长度变化( $n$ 变化)关系.如图2所示,两体系平衡电导随原子链长度增加( $n$ 增加)而减小.碳硅链体系的平衡电导从 $n=1$ 时 $2.474G_0$ ( $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ )减小为 $n=5$ 时的 $0.6G_0$ .而氮铝链体系的平衡电导从 $n=1$ 时 $1.13G_0$ 减小为 $n=5$ 时的 $0.02G_0$ .总体而言,碳硅链体系平衡电导大于氮铝链

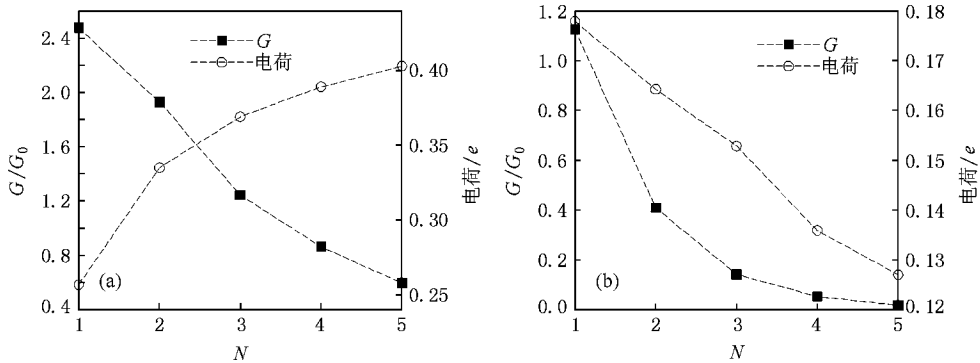


图2 体系费米能级处的平衡电导和电极向中心区域转移的电荷数随原子链长度增加( $n$ 增加)变化关系 (a)碳硅链体系;(b)氮铝链体系

我们知道体系透射系数反映了体系与电极的耦合强度,而体系透射通道反映了分子轨道与电极能带耦合强度<sup>[24]</sup>.为了更详细地理解两原子链体系平衡电导随原子链长度( $n$ 增加)的关系,下面,我们来分析不同长度( $n=5-1$ )两原子链体系的透射谱 $T(E)$ .首先来看碳硅链体系( $\text{SiC}_n$ )( $n=5-1$ )透射谱.如图3(a)-(e)所示,碳硅链体系随长度的减小( $n=5-1$ ),体系透射谱具有以下规律:体系透射谱不断扩展,能级不断向费米能级移动,费米能级左边最高占据态(HOMO)透射峰不断扩展,且慢慢变平滑, $n=4,5$ 时,只有简并的通道 $T_1$ 和 $T_2$ 对体系的电导有贡献, $n=3,2$ 时,有新的透射通道 $T_3$ 被打开. $n=1$ 时,其他新透射通道 $T_4, T_5$ 也相继被打开.接下来分析氮铝链体系.如图4(a)-(e)所示,发现

体系平衡电导.

在一些体系里,转移电荷对体系的电子输运特性具有重要的影响<sup>[8]</sup>.因此,很有必要探讨原子链长度变化所导致电荷转移的变化,并最终影响体系的平衡电导.从图2可以看出,两体系中,电极向中心区域转移电荷数目随原子链的长度增加( $n$ 的增加)截然不同.对于碳硅链体系,电极向中心区域转移电荷数目随原子链的长度增加( $n$ 增加)而增加;与此相反,氮铝链体系中,电极向中心区域转移电荷数目随原子链的长度增加( $n$ 的增加)而减小.碳硅链体系电极向中心区域转移电荷变化大于氮铝链体系的,但是两种体系中,转移电荷数目的变化不大(小于 $0.2e$ ).因此,转移电荷并不是决定平衡电导随原子链的长度变化的主要原因.这主要因为碳硅是电子受体材料,随原子链增加时容易从电极接受电子,而氮铝为电子给体材料,随原子链增加时不容易从电极接受电子.

氮铝链体系的透射谱变化规律随原子链长度变化规律与碳硅链体系透射谱变化规律基本相似.平衡电导随原子链体系随长度增加而减小主要因为原子链体系随长度( $n=5-1$ )的减小,电极之间距离减小,原子链体系与电极耦合增强,并且中心区域体系的分子轨道与电极能带耦合增强,共同导致平衡电导增加.

#### 3.2. 门电压对两原子链体系输运特性的影响

众所周知,分子导体的输运特性主要由3个因素决定:一是分子本身的电子结构,二是分子与电极间相互作用,三是外界门电压的加入.根据最近的实验报道,在当前分子器件实验中不但能够机械地调节电极间的距离<sup>[25]</sup>,而且可同时用一个门电极来移动分子的能级.接下来研究门电压对两原子链体系

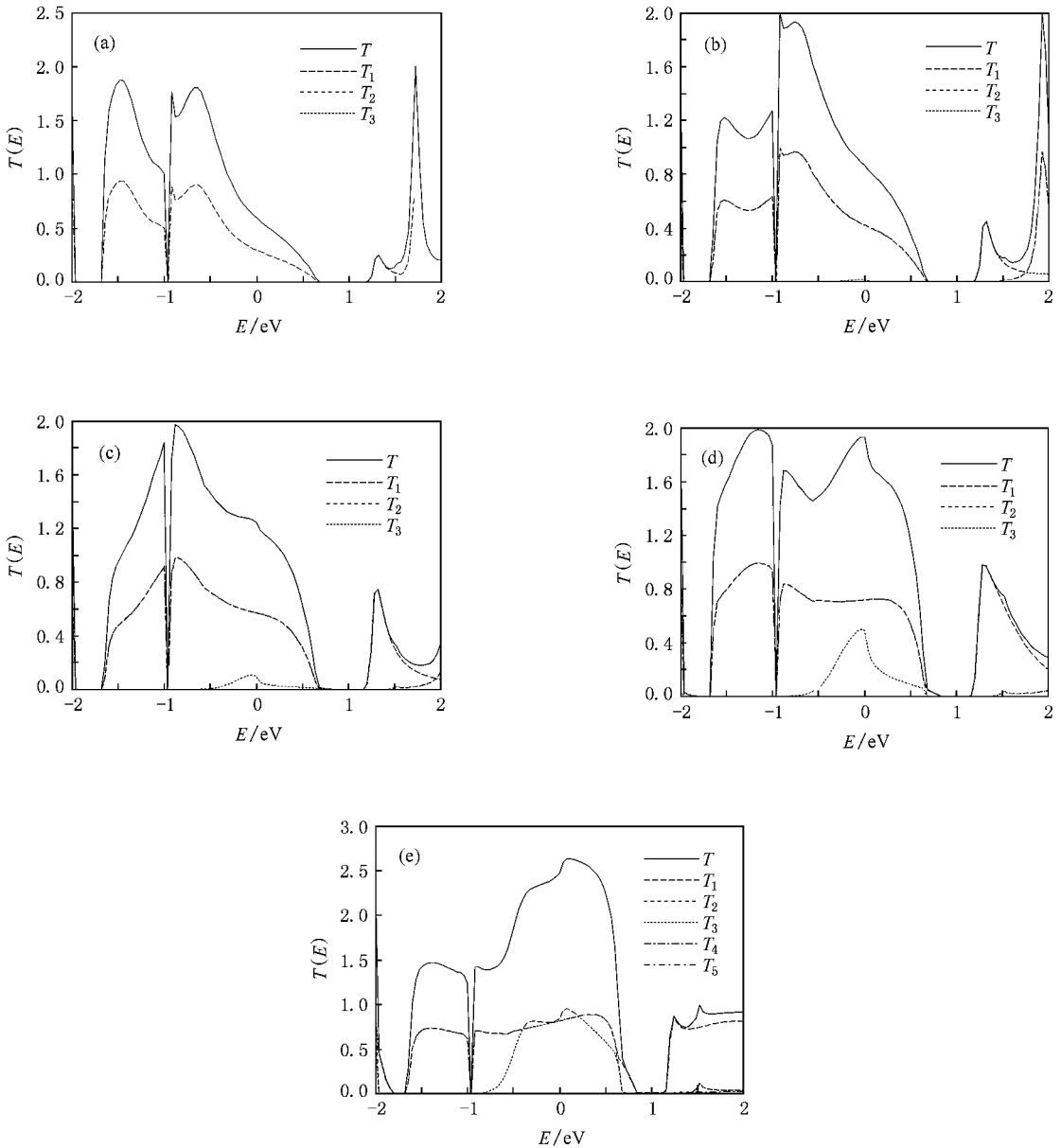


图3 碳硅链体系透射谱 (a)  $n=5$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=3$ ; (d)  $n=2$ ; (e)  $n=1$ , 能量相对费米能级 (即  $E_f=0$ )

输运特性的影响. 我们以  $(\text{SiC})_n$  和  $(\text{AlN})_n$  原子链为例. 如图 5(a)(b) 所示, 两原子链体系从电极转移到中心区域的电荷数都随门电压的增加而减少, 基本呈直线下降. 然而, 正负门电压对两原子体系的平衡电导产生完全不同的影响. 如图 5(a) 可知, 当门电压从  $-4.0 \text{ V}$  到  $4.0 \text{ V}$  时 ( $\text{SiC})_n$  原子链体系的平衡电导先减小后增加, 在门电压为  $-1.25 \text{ V}$  时, 平衡电导达到极小值  $G = 0.01 G_0$ . 然后又继续增加, 在  $0.25 \text{ V}$  时达到  $G = 0.874 G_0$ . 最后又减小. 其变化趋势近似 S 形. 且  $G_{0.25}/G_{-1.25}$  的值大于 87 ( $\text{AlN})_n$  原子链体系的平衡电导在加入负门电压时, 先微小减

少后增加, 如图 5(b) 所示, 门电压从  $-4.0 \text{ V}$  到  $4.0 \text{ V}$  时, 在  $-1.25 \text{ V}$  时, 平衡电导达到最小值, 然后随门电压增加平衡电导逐渐单调增加,  $G_{4.0}/G_{-1.25}$  值大于 150. 这是因为门电压的加入抑制了电极向中心区域转移的电荷, 并使得体系的能级发生移动. 当门电压相对费米能级使得中心区域的能级向上或向下移动时, 对正负门电压中心区域的能级移动方向相反, 改变了中心区域的能级与电极费米能级的不同连接. 正门电压的加入, 体系费米能级左边 HOMO 向费米能级靠近的方向移动, 而费米能级右边最低未占据态 (LUMO) 向远离费米的方向能级移动. 负门电压的加入, 恰好相反, 体系费米能级右边 LUMO 向

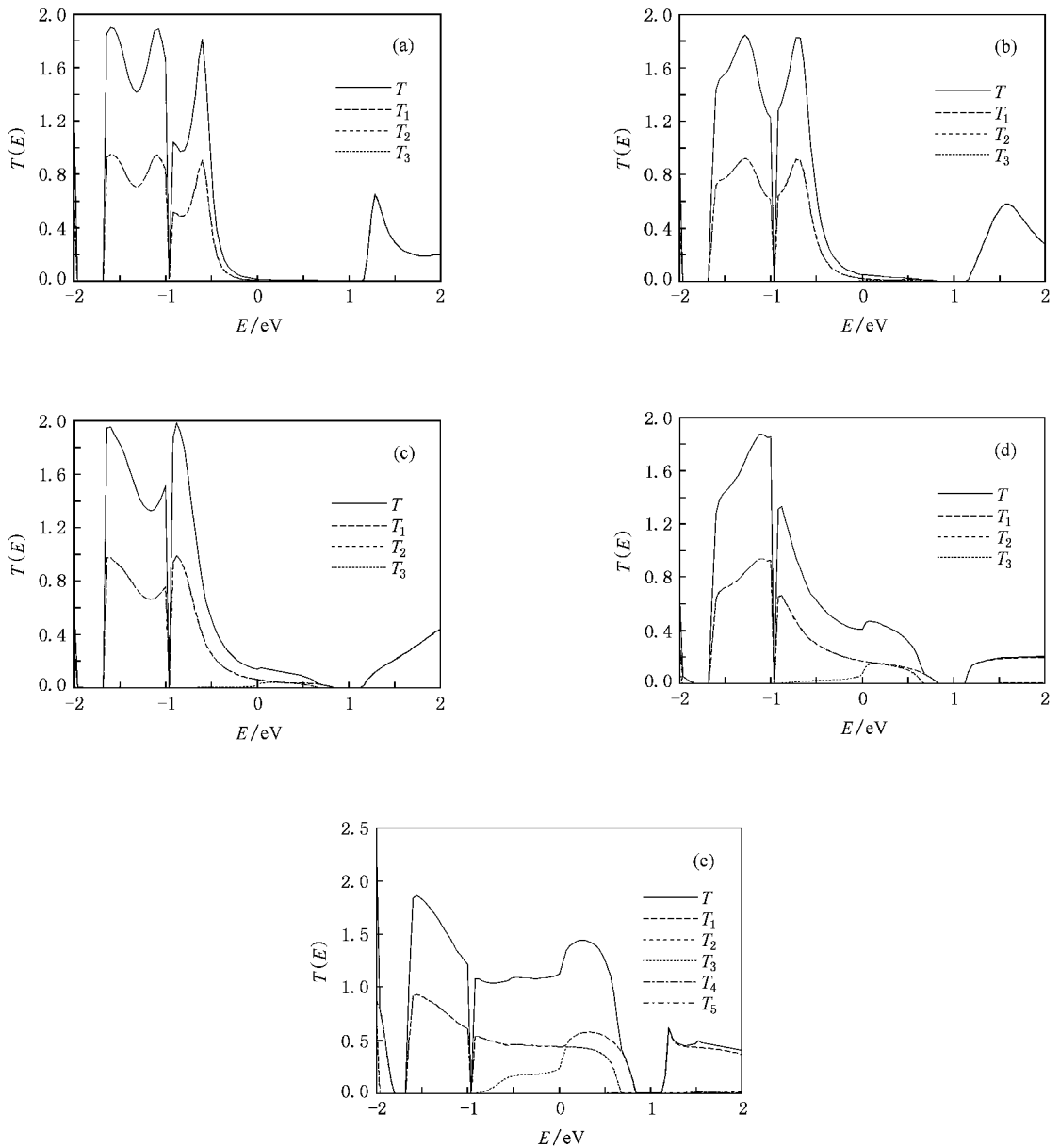


图4 氮铝链体系的透射谱 (a)  $n=5$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=3$ ; (d)  $n=2$ ; (e)  $n=1$ , 能量相对费米能级(即  $E_f=0$ )



费米能级靠近的方向移动,而费米能级左边 HOMO 向远离费米能级的方向移动.所以,从图 3(b)和图 4(b)透射谱,比较容易理解门电压不同所导致两原子链体系平衡电导的不同振荡行为.因此,门电压对体系平衡电导产生巨大的影响,从而体系的平衡电导表现出一种分子开关的行为,即高电导态到低电导态的转变.特别是  $(\text{AlN})_4$  原子链,通过改变选择合适门电压,体系具有很强的分子开关行为.预示未来可能设计成具有良好开关特性的分子器件.

### 3.3. 体系 $I-V$ 曲线特性

为了进一步研究两原子体系的非平衡特性,我

们以  $(\text{SiC})_4$  和  $(\text{AlN})_4$  原子链为例,计算了  $(\text{SiC})_4$  和  $(\text{AlN})_4$  体系的  $I-V$  曲线特性.如图 6 所示,结果发现  $(\text{SiC})_4$  体系电流远大于  $(\text{AlN})_4$  体系,但它们有一个共同的特征:当电压在 0 到 0.8 V 之间时,电压和电流呈线性关系,随着电压的增加,电压和电流开始偏离线性关系.当偏压大于 1.6 V 时,两体系都出现负微分电阻(negative differential resistance, NDR).众所周知,由  $I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E, V_b) dE$ , 电流主要是由透射系数和有效能量积分区间所决定.我们把处于偏压范围内且其值不为零的能量积分区间称为有效能量积分区间,在有效能量积分区间内透射系数为零时,

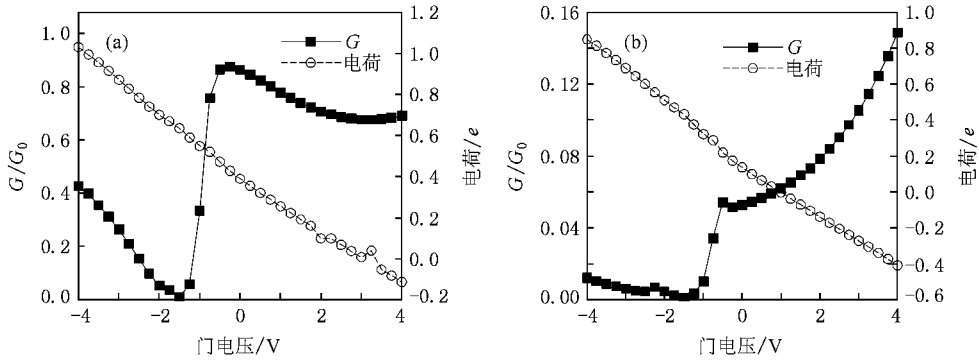


图5 门电压加入原子链体系,体系的平衡电导及电极向中心区域转移电荷数随门电压变化的关系 (a)  $(\text{SiC})_n$  原子链体系 (b)  $(\text{AlN})_n$  原子链体系

对电流没有贡献.增大电压就增加了有效能量积分

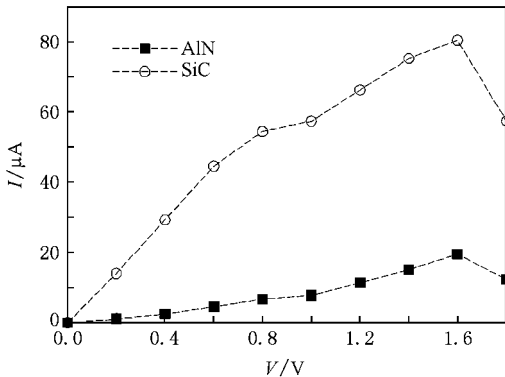


图6  $(\text{SiC})_n$  体系和  $(\text{AlN})_n$  体系的  $I-V$  曲线

区间.从图3(b)和图4(b)的透射谱能够较好地理解两原子链体系的  $I-V$  曲线特性.

## 4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法以及 TranSIESTA-C 程序包研究了一维碳硅链  $(\text{SiC})_n$  和氮铝链  $(\text{AlN})_n$  放置在  $\text{Al}(100)$  的电极之间组成的体系的电子输运性质.计算了一维碳硅链和氮铝链的平衡电导和电极向中心区域转移电荷随原子链的长度( $n$  的变化)的变化关系.还计算了门电压存在对链体系电子输运性质的影响,结果发现不同门电压范围内,两体系都具有良好的分子开关特性.

- [1] Strange M, Thygesen K S, Jacobsen K W 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125424
- [2] Tour J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [3] Wei Y D, Xu Y, Wang J, Guo H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 193406
- [4] Mehrez H, Wlasenko A, Larade B, Taylor J, Grutter P, Guo H 2001 *Phys. Rev. B* **65** 195419
- [5] Roschier L, Penttila J, Martin M, Hakonen P, Paalanen M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **75** 728
- [6] Chen X C, Xu Y, Zeng Z Y 2008 *Physica B* **403** 3185  
Xiao X B, Zhou G H, Yang M, Li Y, Xu Z F 2004 *Chin. Phys. Lett.* **13** 1531
- [7] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104R  
Zhang Z Y, Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1766 (in Chinese)  
[张志勇、王太宏 2003 物理学报 **52** 1766]
- [8] Lang N D, Avouris P H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3515  
Lang N D, Avouris P H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **284** 35
- [9] Lang N D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1357  
Lang N D 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4113
- [10] Masakuni Okamoto, Kunio Takayanagi 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7808
- [11] Smit R H M, Untiedt C, Rubio-Bollinger G, Segers R C, van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 076805
- [12] Trew R J, Yan J B, Mock P M 1991 *Proc. IEEE* **79** 598
- [13] Casady J B, Johnson R W 1996 *Solid-State Electron* **39** 1409
- [14] Cong H T, Ma H B, Sun X C 2002 *Physica. B* **323** 354
- [15] Balasubramanian C, Godbole V P, Rohatgi V K, Das A K, Bhoraskar S V 2004 *Nanotechnology* **15** 370
- [16] Su J, Cui G, Gherasimova M, Tsukamoto H, Han J, Ciuparu D, Lim S, Pfeiffer L, He Y, Nurmikko A V, Broadbridge C, Lehman A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 013105
- [17] Xue Y, Datta S, Hong S, Reifenberger R et al 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7852
- [18] Larade B, Taylor J, Zheng Q R, Mehrez H, Pomorski P, Guo H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 1954 02

- [ 19 ] Atomistix , A/S ,http://www.atomistix.com/Transiesta-CManual : TutorialandUserisGuide
- [ 20 ] Brandyge M , Sorensen M R , Jacobsen K W 1997 *Phys . Rev . B* **56** 014956
- [ 21 ] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejón P *et al* 2002 *Phys . Rev . B* **65** 165401
- [ 22 ] Taylor J , Guo H , Wang J 2001 *Phys . Rev . B* **63** 245407
- [ 23 ] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys . Rev . B* **23** 5048
- [ 24 ] Dai Z X , Zheng X H , Zeng Z 2005 *Phys . Rev . B* **72** 205408
- [ 25 ] Collier C P , Wong E W , Belohradsk M , Raymo F M , Stoddart J F , Kuekes P J , Williams R S , Heath J R 1999 *Science* **285** 391

## First-principles calculation of the transport properties of silicon-carbon ( Si-C ) and aluminium-nitrogen ( Al-N ) nanowires \*

Chen Xiao-Chun<sup>1)†</sup> Yang Jun<sup>2)</sup> Zhou Yan-Hong<sup>3)</sup> Xu Ying<sup>4)</sup>

1 *Department of Common Mathematics and Physics , Jiangxi BlueSky University , Nanchang 330098 , China )*

2 *Department of Mechanical and Electrical Engineering , Jiangxi BlueSky University , Nanchang 330029 ,China )*

3 *The School of Information Engineering , Gannan Medical University , Ganzhou 34100 ,China )*

4 *Department of Physics , Jiangxi Normal University , Nanchang 330022 , China )*

( Received 21 March 2008 ; revised manuscript received 15 May 2008 )

### Abstract

We investigate the transport properties of one dimensional silicon-carbon [ ( SiC )<sub>n</sub> ] and aluminium- nitrogen [ ( Al-N )<sub>n</sub> ] nano-wires coupled to two Al( 100 ) electrodes based on a recently developed ab-initio nonequilibrium Green function formalism. The equilibrium conductance of silicon-carbon and aluminium-nitrogen nano-wires decrease with the length of wires. The charge transfer of silicon-carbon increases monotonically with the length of wires. On the contrary , the charge transfer of aluminium-nitrogen nano-wire decreases monotonically with the increasing length of wires. The charge transfer changes almost linearly with increasing gate-voltage for both nano-wires and the variation of the equilibrium conductance is different for the wires. With the increase of the gate-voltage , both nano-wires might be good candidates for molecular switch , especially the ( AlN )<sub>n</sub> nano-wires.

**Keywords :** equilibrium conductance , molecular switch , charge transfer

**PACC :** 3120A , 7115A , 7200

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10404010 ) , the Fund of Jiangxi Provincial Educational Department ( Grant No. 111 2006 ) , the Postgraduate Innovation Foundation of Jiangxi Province ( Grant No. YC07A050 ) , and the Natural Science Foundation of Jiangxi BlueSky.

† Corresponding author. E-mail : xiaochun8244@163.com