

表面等离子极化激元对电荷输运影响的 自洽场理论研究 II * ——MIM 体系分子轨道场的计算与分析

缪江平¹⁾²⁾ 吴宗汉²⁾ 孙承休¹⁾ 孙岳明³⁾

¹⁾ (东南大学电子工程系, 南京 210096)

²⁾ (东南大学物理系, 南京 210096)

³⁾ (东南大学化工系, 南京 210096)

(2004 年 7 月 2 日收到, 2004 年 9 月 23 日收到修改稿)

采用自洽场方法计算 MIM 体系在电场作用下分子场系数、态密度和局域电子态密度的变化. 结果表明, 分子场系数分布呈现弦函数形式, 随电场增大, 能带向深能量延伸并且能级峰间分离的更明显, 以及构成电流通道的 $3d_m$ 群原子轨道交叠态的重叠量增大, 提高了电荷输运的能力. 该分析为探讨 SPP 对电荷输运影响的建立奠定了基础.

关键词: 分子轨道场系数, 电流通道, 态密度, 局域电子态密度

PACC: 7320M, 7300

1. 引 言

上篇介绍了 SPP 对电荷输运影响的理论过程和物理图像^[1], 有关物理机理的分析是与建立在电荷密度分布基础上的计算紧密相关的. 计算的基点是通过自洽场理论求解得到体系分子轨道波函数在原子轨道波函数表象下的分布, 因此选择合适的计算方法是必要的. 本篇介绍关于金属-绝缘层-金属 (MIM) 体系在原子轨道基函数下展开的分子场的计算过程和结果分析.

关于波函数的计算已有很多方法, 这是量子化学的一个主要任务, 同时物理领域也在开发适合特定条件下的计算方法^[2]. 我们选择 X_α 方法, 它采用数值基, 精度高, 计算量适中. 在 X_α 源程序上我们开发出电场算符程序和原子径向波函数的体系动量算符程序, 计算体系在电场影响下分子场的变化和体系动量矩阵, 获得相关数据. 计算结果的分析包括体系分子场系数分布、态密度和局域电子态密度, 揭示了它们随电场增大的情况下各自的变化规律.

2. 体系原子模型的建立

对于 MIM 的实际电荷输运的数值模拟研究, 结合建立模型的可计算性, 本文考虑以单层金属 Cu 原子层和单晶胞 CuO 绝缘层以及所加偏压的单金属 Cu 原子层, 作为模拟实际 MIM 电流特性的微观可计算模型, 如图 1 所示.

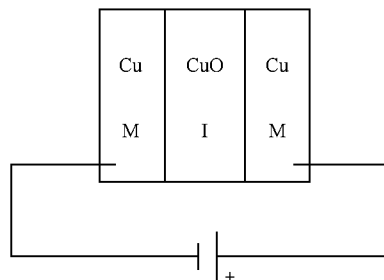


图 1 MIM 模型宏观示意图

2.1. 计算模型的原子结构示意图

CuO 是一种类似闪锌矿的单斜结构, 晶胞常

* 国家自然科学基金(批准号: 59977002)资助的课题.

数^[3]为 $a = 7.7176$ (a.u.), $b = 6.47228$ (a.u.), $c = 9.69235$ (a.u.) (a.u. 是玻尔半径, 作为原子尺度单位). b 轴处于 x 方向上, c 轴处于 y 方向上, a 轴处于 z 方向上, c 和 b 的夹角为 $\beta = 99.47^\circ$, 其中 Cu 原子形成面心斜方结构, O 原子处于对角 1/4 处. 金属 Cu 晶体中 Cu 原子是按立方最紧密堆积 (A_1) 方式排列的, 配位数是 12, 属于面心立方格子, 晶胞常数为 $a = 6.83132$ (a.u.). Cu^{2+} 半径根据配比数确定, 在 CuO 晶胞中, 配比为 4:4, 半径为 $R_{\text{Cu}} = 1.07706$ (a.u.); 在 Cu 晶胞中, 配比为 12, 半径为 $R_{\text{Cu}} = 1.37944$ (a.u.). O^{2-} 的配位数在 CuO 中为 4:4, 半径为 $R_{\text{O}} = 2.607710$ (a.u.).

根据晶胞参数可以建立描述 MIM 的微观原子簇模型, 但是建立一个适于计算的正确模型, 需要考虑以下几个问题.

2.1.1. 晶格匹配

根据 CuO 结构, 在 [100] 方向上安排 Cu 金属原子的密堆积结构, 可以使匹配效果达到最好. 按照文献提供^[4], CuO 和 Cu 在界面错位 45° . 根据 CuO 结构可知 (100) 面对角线的一半为

$$l = \frac{\sqrt{c^2 + a^2}}{2} = \frac{\sqrt{7.7176^2 + 9.69235^2}}{2} = 6.19488 \text{ (a.u.)}, \quad (1)$$

而金属 Cu 晶体边长为 6.83132 (a.u.). 式(1)说明, 在 CuO 的 (100) 晶面的对角线上安排金属 Cu 的密堆积的面心立方结构, 仍有压迫金属 Cu 原子, 使内有应力产生. 从后面的分子场系数分析可以知道, 当过于压迫 Cu 原子时, 会使该 Cu 的原子轨道较其他 Cu 原子更易处于较高能级的分子轨道. 意味着, 在导电时, 该 Cu 原子对电流的贡献要弱于其他 Cu 原子. 从能量跃迁角度来看电荷输运, 也容易得出这样的结论. 不过, 由于晶格匹配仅相差 0.6 (a.u.), 从位置调整的计算发现, 它对导电的影响较弱, 在外电场下, 这样的不匹配可以忽略.

为了保持晶格的完整性, 在不考虑位错的情况下, 根据物理和化学的可信度范围, 适当调整界面上的原子位置, 使得原子簇模型既可以尽量完整描述 MIM 体系中各原子对电子输运的作用, 又考虑到界面微扰对电流的影响. 并且, 在实际中, 由于不匹配而造成的压缩界面也还是存在的. 因此, 对有矛盾的原子的位置, 在不明显影响结果分析的情况下, 同时考虑实际存在的情况, 可以进行适当的调整.

在这原则下, CuO 按实际晶胞常数安排位置, 金

属 Cu 晶胞旋转 45° 安排完整的面心密堆积结构, 形成 MIM 结构.

2.1.2. 边界原子的处理

在形成 MIM 结构时, 由于在 CuO 晶胞和 Cu 晶胞的棱边上, Cu 晶胞的一个面心原子处于棱边中心, 该 Cu 原子和 O 原子发生交叠, 使得在这两个原子附近出现较高的势能区域, 极大地提高体系总能量, 并使 CuO 晶胞的化学配比发生改变. 因此该原子的位置是不允许存在的. 按照少和 O 原子有影响的原则, 考虑 MIM 体系是有周期性的延伸, 同时避免和其他 Cu 原子相互交叠产生化学上的影响, 考察确定, 将棱边中心 Cu 原子沿 x 方向平移 1.5 (a.u.), 其他类似原子一统效仿.

在体系原子簇模型建立过程中, 我们不采用类似分子结构优化分析的方法: 从能量的角度进行结构的优化计算, 然后得到体系中各原子的位置坐标. 因为, 首先, 体系并非分子结构, 而仅仅是一个原子簇结构; 其次, 如要进行类似的结构分析, 给出自由度很多, 那是不可计算的问题. 因此, 在这样考虑的情况下, 我们给出了一些来自于常识性的建立原则, 以指导原子簇结构的建立. 这对于很多物性分析的计算工作来说, 属于尝试性的工作, 也是首次的.

2.1.3. 计算优化问题

按照上面的安排方案, 原子簇模型有左面一层 Cu 晶胞, 中间 CuO 一层单晶胞, 和右面一层 Cu 晶胞, 总共所需原子数为 $17 + 18 + 17 = 52$ 个, 在左面和右面的 Cu 晶胞层中有 3 层 Cu 原子. 对于隧穿电性能的研究, 只关注到界面附近几层原子对电性能的影响, 而最外层 Cu 原子的影响很小, 从计算结果的分析中也可以发现, 由外层 Cu 原子提供的原子轨道对 x 方向运动速度的贡献都被抵消掉, 对它们的计算没有用, 并且最主要的是计算量的问题. 因此, 在计算中去掉最外层的 Cu 原子, 这样体系原子个数为 $8 + 18 + 8 = 34$ 个.

2.1.4. 小 结

这样就得到由 CuO 晶胞和 Cu 晶胞组成的 MIM 体系原子簇模型结构, 尽管该模型存在着一些人为的设定, 但是该模型在计算中能够反映隧穿电流随电压的变化机理, 清楚地反映各个原子的原子轨道在分子轨道中的位置 and 变化规律. 该规律和我们所知道的相符合, 因此采用这种体系模型来研究和描述本课题的内容是恰当的. MIM 结构的原子模型体系如图 2 所示.

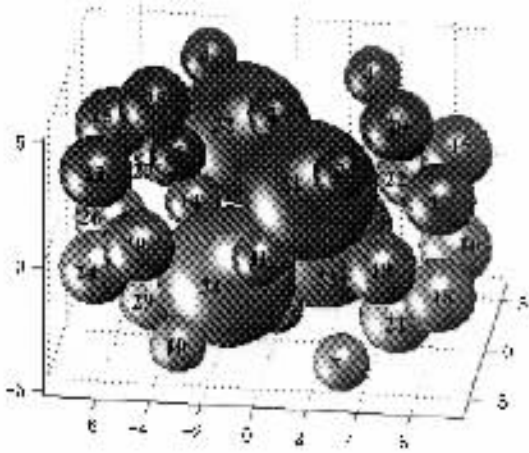


图2 原子计算体系结构以及原子编号(左边金属层 Cu,中间绝缘层 CuO,右边金属层 Cu. 14# 对面是 12#, 11# 对面是 13#)

3. 体系模型的计算

在构造体系原子簇模型后,根据离散变分方

法^[5],首先建立基于原子轨道的自洽场基函数,以便分子轨道可以使用基函数展开.其次引入外电场算符,构造 Hartree-Fock 方程,形成 Hamilton 矩阵.然后进行自洽场迭代,以得到体系分子轨道的最优解.

3.1. 体系原子轨道基函数的建立

对于以 Cu/CuO/Cu 的原子簇模型来模拟研究 MIM 体系的隧穿电流,计算的自洽场基函数的建立是以 Cu 和 O 的原子轨道按一定顺序排列形成的.在自洽场计算中,采用冻芯结构,去掉 1s²,Cu 和 O 原子分别有 7 个和 3 个径向轨道波函数构造自洽场基函数,分别为 Cu: 2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁹4s²4p⁰, O: 2s²2p⁴3s⁰.将它们和各自的球谐函数组合,形成 17 个和 5 个原子轨道,按表 1 编号顺序形成自洽场基函数.在自洽场计算过程中,对原子簇模型采用 C1 对称群.

在体系原子簇模型(图 2)中有 30 个 Cu 原子和 4 个 O 原子,根据每种原子提供的原子轨道波函数,

表 1 Cu 和 O 的原子轨道在自洽场基函数中的编号

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Cu	2s	3s	4s	2p ₀	3p ₀	4p ₀	2p ₁	3p ₁	4p ₁	2p ₋₁	3p ₋₁	4p ₋₁	3d ₀	3d ₁	3d ₋₁	3d ₂	3d ₋₂
O	2s	3s	2p ₀	2p ₁	2p ₋₁												

组成体系的自洽场基函数集合

$$\{ |u\rangle, u = 1, \dots, 17, \dots, 34, \dots, 510, 511, \dots, 515, \dots, 520, \dots, 525, \dots, 530 \}$$

体系共有 $17 \times 30 + 5 \times 4 = 530$ 个基函数,如图 3 分布示意.

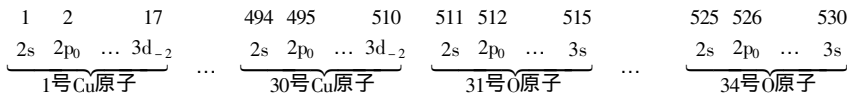


图 3 原子轨道基函数分布示意图

基函数顺序形成后,根据其所属径向波函数和实球谐函数,在三维空间剖分点上建立相应的基函数数值.本课题研究的 Cu/CuO/Cu 原子体系结构,共有剖分点 28800 个点,在每个点上有 530 个基函数的数值,这样就形成了 28800×530 的空间波函数数值阵,以供下面使用.

3.2. 外加电场势

外加电场下 MIM 体系的多电子薛定谔表达式为

$$\left(- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{n,i} \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} - V_{se} e \right) \Phi = E \Phi, \quad (2)$$

V_{se} 代表静电场的势算符,由于所加电压为正的直流偏压,假设电场在绝缘层内是以线性方式下降,这样静电场算符可写为

$$V_{se} = V_{total} \frac{x}{d}, \quad (3)$$

V_{total} 代表外场电压.将上式化入原子单位下的多电子公式,为

$$\left(- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{n,i} \frac{Z_n}{r_{ni}} - \frac{V_{total}}{27.12} \frac{x}{d} \right) \Phi = E \Phi, \quad (4)$$

可以看出,外加电场越大,得到的体系能量越低.

4. 体系自洽场计算结果分析

由离散变分得到本征值方程, 经过自洽求解得到分子场系数, 即单电子近似下的分子轨道波函数在基函数上的线性组合系数 C_{iu} , $|\psi_i\rangle = \sum_{u=1}^{530} C_{iu} |\varphi_u\rangle$. 利用该系数和基函数的空间数值阵可以说明体系的整体情况和外电场影响的变化特性.

在文献 [1] 中我们提出电流通道的概念, 这里给出进一步的解释. 电流通道包含两层含义. 第一层是通道的快慢程度. 这是由通道内杂化态的轨道动量净值决定, 即

$$\Delta P_{us} = u \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| s + s \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| u = \int_V \frac{\partial \varphi_u(r) \varphi_s(r)}{\partial x} dr, \quad (5)$$

式中 u, s 分别代表原子轨道波函数 $\varphi_u(r)$ 和 $\varphi_s(r)$, 式中第二个等号仅当取实数波函数才成立. 如果两个原子轨道形成的杂化态在空间 x 方向上具有对称性质, 则 (5) 式积分为 0, 若没有, 则表明在 x 方向上杂化态的形状分布存在突出部分, 这些突出部分为导电提供可能. 这部分关于轨道动量的计算和分析将在另文中发表. 第二层是通道内的流通量, 由杂化态的交叠量决定, 即

$$\rho_{us} = \sum_i q_i C_{iu}^* C_{is}. \quad (6)$$

交叠量没有或变小表明电流通道的流通量没有或变小. 本文主要从分子场系数和能态密度两方面对电流通道的流通量进行分析, 使我们既可以观察体系的整体情况以及在电场影响下的变化趋势, 又可以观察到构成电流通道的杂化态的具体变化, 建立整体与局部的联系.

4.1. 分子场系数的分析

这里给出一些轨道称呼的解释. 内轨, 指深能级 (或低能级) 的分子轨道; 高轨, 指靠近 Fermi 能级, 能级较高且有电荷占据的分子轨道; 外轨, 指高于 Fermi 能级, 不被电子占据的分子轨道. HOMO 就是高轨, LUMO 就是外轨.

体系总共有 530 个分子轨道, 图 4 是 0 V 电场下低于 HOMO 的高轨 (241—420) 的分子场系数的分布. 除了中间区靠下的单独峰 (属于 O 原子的内层原子轨道), 其他有明显峰值的分别是各 Cu 原子的 3d 群轨道, O 原子的原子轨道由于被许多分子轨道

所拥有而显得非常弥散, 拖着长长的“尾巴”. 图中所示大致被三个区的原子所占据, 分别是右金属层 Cu 原子、中间绝缘层的 Cu 原子和 O 原子, 以及左金属层 Cu 原子. 分子轨道能量的变化范围在 $-41 \text{ eV} - 0 \text{ eV}$, 属于同一个近 Fermi 的能带区. 可以看出, 它们在同一能带中呈现有规律的分布. 图 4 中原子排列顺序为 15, 17, 18, 16, 20, 19, 21, 22; 1, 4, 2, 3, 5; 31, 33, 12, 14, 13, 11; 34, 32, 9, 8, 7, 6, 10; 24, 25, 26, 23; 29, 30, 27, 28. 基本排序规则是按照空间各层中原子的顺序, 各原子的编号如图 2 所示.

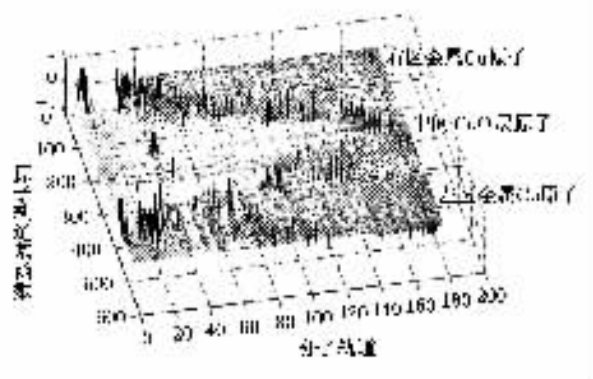


图 4 分子场系数分布的斜俯视图 (明显峰值处是 Cu 原子的 $3d_m$ 分量. 中间氧原子轨道拖着长长的尾巴)

图 5 是 $15^\# \text{ Cu}$ 原子所有原子轨道在全部被占分子轨道上的系数分布, 给出更细致的描述. 图中显示各原子轨道的标识和主要分布区, 可以看出: 1) $2s, 3s, 2p_0, 3p_0, 2p_1, 3p_1, 2p_{-1}, 3p_{-1}$ 都分布在内层分子轨道; 2) $3d_0, 3d_1, 3d_{-1}, 3d_2, 3d_{-2}$ 都属于高轨, 是该原子在外层轨道中的主要标识; 3) $4p_0, 4p_1, 4p_{-1}$ 都属于高轨, 但在高轨中的成分很小, 不能成为影响高轨的主要因素; 4) $4s$ 仍有较明显的轨道系数, 表明 $4s$ 上明显有电荷占据, 这是符合 Cu 的电荷分布的. 其他 Cu 原子的原子轨道分布规律类似 $15^\# \text{ Cu}$ 的, 只是各原子轨道所占据的分子轨道能级有所区别, 其轨道系数大致符合上述 4 条.

图 4 和图 5 是从斜俯视角观察分子轨道系数的整体形貌. 从垂直俯视角可以观察到一些更明显的规律, 显示如图 6.

1) 标识每个原子的 $3d_m$ 群原子轨道都在相邻的分子轨道中弥散, 显示如图中的“白斑”, 有些弥散的开, 有些很窄, 分别形成不同宽度的 MO (分子轨道) 带, 整体分布具有近似“弦函数”的特性.

2) 在相同区域的 MO 带根据原子核间距离, 彼此错开分布, 如 $4^\# \text{ Cu}$ 原子和 $5^\# \text{ Cu}$ 原子空间距离比

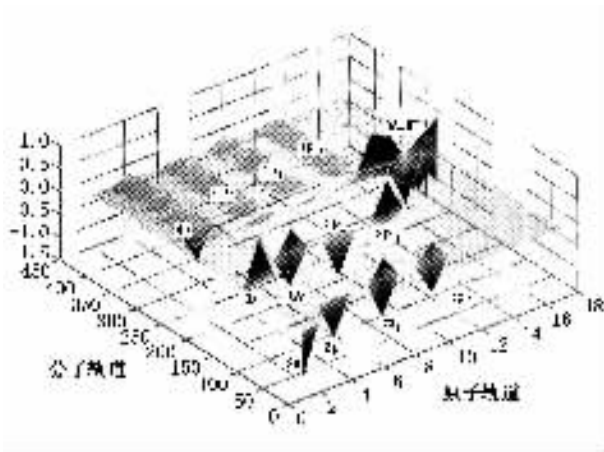


图5 第15[#] Cu原子的各原子轨道基函数在1—420分子轨道中的系数分布 图中标出了各原子轨道(3p_m以内的原子轨道都分布在内层分子轨道中,只有3d_m群原子轨道能够分布到近外轨)

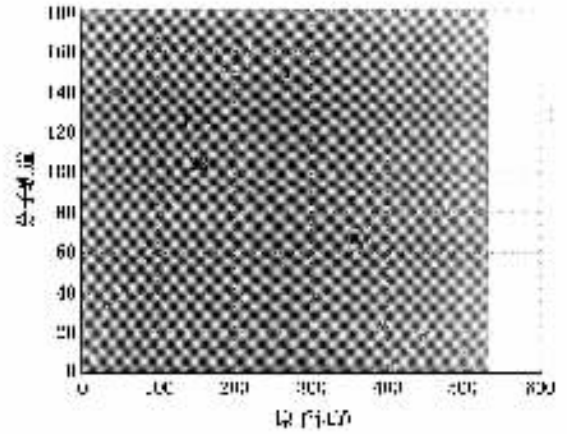


图7 6 V电压下轨道系数分布俯视图(图中给出了明显变化的原子序号)

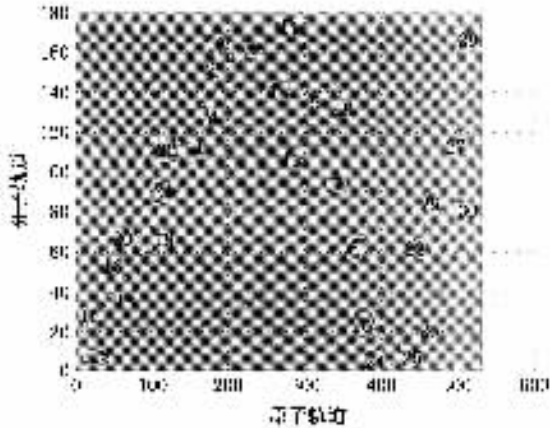


图6 0 V电压下轨道系数分布俯视图(图中给出了各原子轨道群所属的原子序号)

2[#] Cu原子和3[#] Cu原子的近,因此分据两端.而2[#], 3[#]因为距离远可以靠拢在一起.这一结果和能带论中的观点相同.能带论认为,相互影响的结果是使高能级的越高,低能级的越低.

3)由于13,14,11,12受到前后金属层中Cu原子的“狭迫”,使得其都处于高能级的轨道上;仍是按照距离分布原则,12[#]和11[#]分居两端,13[#]和14[#]在中间.由于O原子的作用,12[#] Cu原子失去3d_m群电子,其上没有电荷占据,使得12[#] Cu原子对电荷运输没有贡献.这样电荷通过14[#]到12[#] Cu原子的3d_m群达到运输的目的就不能实现.其他,由于从27[#]到1[#]到22[#]的3d_m群电子的通道是在同一能带里,电荷运输将比较顺畅.

4)同样由于处于前后“狭迫”的状态,而使得Cu

原子轨道向高、低能级轨道“弥散”的还有19,20,21, 22和27,28,29,30两群原子.

5)O原子的轨道基本上弥散于高轨中,使得在任何高轨中,都有O原子的轨道成分,这使得O原子对电荷运输的影响是较全面的,并不像一些原子对电荷运输的影响只集中在某个能级带中,而O原子的影响是跨越于几个能级带中影响电荷运输.这可以从图4中拖着长长的“尾巴”的O原子轨道的分布看出.

图7显示在6V电压下,按照相同原子排列顺序的分子轨道系数分布图,在图中已标出在电场影响下变化比较明显的原子.有以下结论.

1)电场的增大使得1[#] Cu所处能级升高,使22[#] Cu所处能级下降.这样使得原来通畅的电荷运输通道变狭窄,阻碍电荷运输.这种情况表明,周围环境作用的增强会导致电荷运输通道的破坏.宏观上周围环境作用变化的表现,如晶格畸变^[6],应力集中和各种散射机理^[7]等情况下,电阻会发生变化.

2)22[#] Cu所处能级下降,在下面能级带中,促进导电通道的形成.

根据上述描述,首先,我们发现体系分子场的系数分布呈现“弦函数”的形式,将这个结论不失一般性的推广开去,我们提出论断:任何体系分子场的高轨系数分布基本上按照类似“弦函数”的形式进行表达,不同体系间的区别在于分布的紧密程度不一样.在图示中,可以把以原子轨道表达的坐标作为实际空间的展开来对待,任何一个体系在实际空间的展开都会选择“弦函数”的形式.如果能够建立起相关“弦函数”的形式,那么将会对具体体系的声子、晶格

振动以及分子动力学的研究带来很大的帮助. 这是另外的课题.

其次, 对电荷输运通道的贡献的讨论是复杂的. 在分子场系数分布中, 有些可以直观得到电流通道, 有些不可以. 在同样电场影响情况下, 有些变化有助于电流通道, 有些又对其阻碍. 因此对电流通道的影响还是要通过电荷输运的公式来讨论, 才可以得到准确的描述, 但是对分子场系数分布的观察有助于直观认识电流输运通道建立的微观情况.

4.2. 体系能态密度分布

体系能态密度是从分子轨道的角度观察态密度的变化. 它随电场的变化导致电荷输运能力的变化, 并且对它的研究可以细致地反映电导对结构依赖的敏感性. 为了图示分析实际体系的能谱特征, 需要对体系的分立能谱作“连续化”处理. 有两种主要的展宽方式, 即高斯(Gaussian)展宽和洛仑兹(Lorentzian)展宽.

高斯型展宽为

$$D_G(E) = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{|E - E_i|}{\sigma}\right), \quad (7)$$

式中 σ 是展宽因子, 决定分立能级精细结构显现的参量. E_i 为本征能级值, N 为总分子轨道数, 这里 $N = 530$.

洛仑兹型展宽为

$$D_L(E) = \sum_{i=1}^N \frac{\sigma}{(E_i - E)^2 + \sigma^2}, \quad (8)$$

式中 σ 是展宽因子, 意义上同. 高斯型展宽能够给出真实能谱的大体结构, 对细节的处理不如洛仑兹型好, 但是对大批量能级数据的处理, 高斯展宽使人更容易对能谱整体趋势有更好的把握, 而过于关注细节的描述会使人惘然. 因此我们选择高斯型展宽方式.

图 8 是 0 V 和 6 V 电压下体系高轨能态密度(DOS)的分布情况, 展宽因子 $\sigma = 0.01$, 能量步长 0.01hartree. 实线代表 0 V, 虚线代表 6V. 可以看出, 随着电压加大, Fermi 能级附近的能级有向深能量区延伸偏移的趋势, 导致能带间隙宽度减小, 各能级峰之间分得越来越明显. 这从下面对局域电子态密度的分析中可以得到更加明显的反映. 该变化趋势可以和有限深势阱的规律相印证: 当体系受负能影响越大, 体系中能级分立就越明显, 能级分布也越趋向深能区. 有关文章也表明了相同的研究结果^[8].

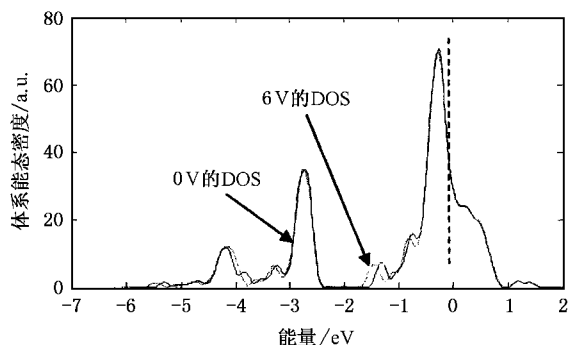


图 8 0 V 和 6 V 下, 体系高轨能谱的变化情况(虚线代表 6 V 的 DOS, 实线代表 0 V 的 DOS. 竖直的虚线代表 Fermi 能级)

4.3. 局域电子态密度的分析

采用高斯展宽方法, 引入粒子出现概率为权重, 空间一点的电子态密度可表示为

$$n(E, r) = \sum_{i=1}^N q_i |\psi_i(r)|^2 \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right), \quad (9)$$

式中 q_i 表示各个分子轨道能级上的电子占据数. (9) 式是联系着能量空间和坐标空间之间的关系式, 意味着在空间一点 r 上, 有 $q_i |\psi_i(r)|^2$ 数目、具有能量 E_i ($i = 1-530$) 的电子出现, 显示出该点所聚集粒子的能量分布. 因此可以在坐标空间中描绘具有相同能量的粒子数等高图, 显示具有相同能量的粒子出现在空间的概率分布. 用电子态密度可以解释电子的活性和分子的活性.

在原子轨道表象中, 分子轨道的展开式为

$$\psi_i(r) = \sum_u c_{iu} \varphi_u(r), \quad (10)$$

于是电子态密度在原子轨道表象中的形式为

$$n(E, r) = \sum_{i=1}^N q_i \sum_{u,s=1}^M [c_{iu}^* c_{is} \varphi_u^*(r) \varphi_s(r)] \times \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right). \quad (11)$$

将(11)式对 r 积分, 就得到体系能态密度 $n(E)$,

$$\begin{aligned} n(E) &= \int n(E, r) dr \\ &= \sum_{i=1}^N q_i \sum_{u,s=1}^M [c_{iu}^* c_{is} \langle u | s \rangle] \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right) \\ &= \sum_{u,s=1}^M \sum_{i=1}^N q_i [c_{iu}^* c_{is} \langle u | s \rangle] \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right) \\ &= \sum_{u,s=1}^M n_{us}(E). \end{aligned} \quad (12)$$

这样,局域电子态密度(local electronic density of state, LEDOS)定义为

$$n_{us}(E) = \sum_{i=1}^N q_i [c_{iu}^* c_{is} |u|s\rangle] \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right). \quad (13)$$

由于在 MIM 计算体系中, $N = 530$,而在室温 T 扰动下被电荷占据轨道的最大数目为 $\max(i_{T,E}) = 420$,处于 Fermi 能级附近.受温度影响的 q_i 的存在能够真实反映能态密度的变化,但是却失去对 Fermi 能级以上能态分布的刻画.不含 q_i ,则可以表达整个体系各种能态的分布,但是却失去反映受温度影响的电荷占据数的信息.因此,选择何种方式要根据适于分析的原则来决定.

原子轨道的 LEDOS 为

$$n_u(E) = \sum_{i=1}^n c_{iu}^2 \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right), \quad \exists u = s; \quad (14)$$

交叠态的 LEDOS 为

$$n_{us}(E) = \sum_{i=1}^N [c_{iu}^* c_{is} |u|s\rangle] \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{\sigma}\right). \quad \exists u \neq s. \quad (15)$$

局域电子态密度是在能量空间中表征原子轨道或交叠态上电子能量的分布.该分布中电子占据的能量越高,说明所处环境对其上电子的作用越大.另一方面,LEDOS 有助于分析体系随外加电场增大时,不同能量的电子占据数变化的趋势.这一点通过观察分子场系数分布图是很难明显得到的,尤其交叠态随电场变化的情况只能在交叠态的局域电子态密度图中才可以明显地观察到. $14^{\#}$ Cu 原子的原子轨道在电荷输运中有很重要的作用,分析其 LEDOS 的变化可以对它们对电导的贡献有很大了解,更细致的分析要在结合 x 方向动量研究之后才能得出.图 9 和图 10 分别是 $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_0$ 和 $3d_{-1}$ 原子轨道的纯态局域电子态密度在电场下的变化图.图 11 是这两个原子轨道间的交叠态局域电子态密度的电场影响图.

在图 9 中,随着偏压增大, $14^{\#}$ Cu 原子 $3d_0$ 原子轨道归属于各分子轨道上电子态密度的变化,表现出峰值逐渐增多,峰值分离逐渐明显.这说明电子所占据的分子轨道受周围环境的负能量作用增大.同时,能谱峰有向低能级移动的趋势,符合所加电场为正偏压,转为电子的负能量的规律.当电场越大,电子因电场而获得的负能量就越大.这种小环境的变化趋势,即局域电子态密度分布的变化趋势:能谱峰

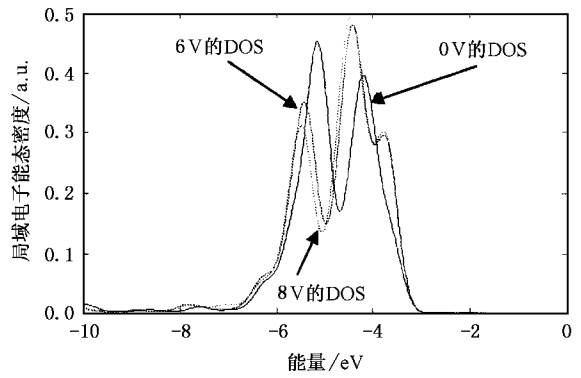


图 9 $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_0$ 局域电子态密度随电场变化的分布图

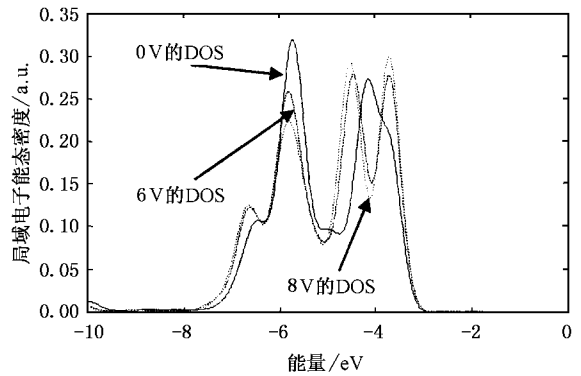


图 10 $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_{-1}$ 的电子态密度随电场变化的分布图

增多,能谱间分的越开,向深能量区迁移,反映并符合了大环境的变化趋势,即体系总的态密度分布在电场加大情况下的变化趋势是能带向深能量延伸并且能级间分离得更开.

原子轨道的局域电子态密度分布中,曲线覆盖面积是不变的,因为原子轨道在分子轨道上的分布系数的模平方值恒为 1,这是自洽求解的约束条件.

在图 10 中, $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_{-1}$ 原子轨道 LEDOS 也是随电压的增加,能量峰值逐渐增多和明显化,表明受到周围环境的负能量作用在增大,在能量空间弥散得也很开,反映了上面所得出的规律.这种情况在其他原子轨道的 LEDOS 随电场的变化中也同样存在.

图 11 为 $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_0$ 和 $3d_{-1}$ 形成的杂交态局域电子态密度分布.可以看出,能量分布随电场的增大而逐渐“紧缩”,能量峰也逐渐聚集到两个主要的峰处.虽然 $3d_0$ 和 $3d_{-1}$ 各自所处的能级越来越弥散,但它们的之间的交叠却越来越明显,重叠增强,表明如果某种结果是由于它们的交叠量越大而越明显,那么重叠量的增强就促进了该结果的增

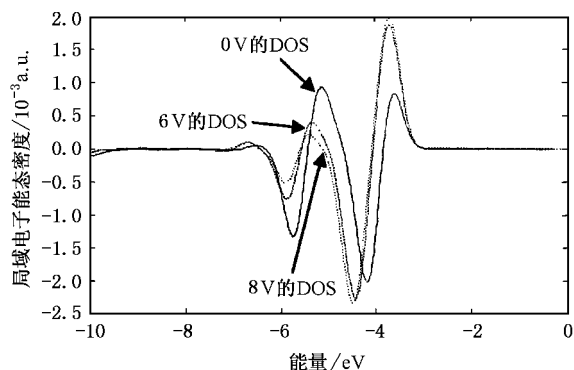


图 11 $14^{\#}$ Cu 原子的 $3d_0$ 和 $3d_{-1(z)}$ 的杂态局域电子态密度随电场变化的分布图

强.而这个由于态之间的交叠所导致增强结果的一个事例的显现就是电子运输的能力.由于这两个态之间重叠的增强,促进了电子运输能力的提高.

5. 结 论

1.通过分子场系数分布的分析,我们得到体系分子场系数分布的“弦函数”形式,并从空间角度

直观描述了体系电流通道的建立.

2.从能量角度考虑了电流通道建立的情况,详细描述了电流通道随电场影响的变化,建立对已揭示的电流通道的物理图像的进一步的理解.

3.揭示了体系能态密度和局域电子态密度随电场增大的变化规律,表明了两种分布的变化规律的一致性.在偏压加大的情况下,能谱峰增多,能谱间分得越开,向深能量区迁移.

4.对于构成交叠态的局域电子态密度的分析,表明了随着电场增大,交叠量的增多,提高了电流通道中运输电荷的量,增加了电流运输能力.

然而更进一步的对电流通道的理解必须建立在电流运输公式的基础上.本文的分析工作为今后的电流运输的讨论提供了从空间和能量两个角度进行分析和探讨的可能.

注 采用 X_n 计算程序,获得相关数据,后继计算建立在 Matlab 软件上,获得各种物理量的计算结果.其计算总程序达 3 万行,Matlab 源程序达上百个,计算的数据有 200M 多,属于海量数据.

- [1] Miao J P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2728 (in Chinese) 缪江平等 2004 物理学报 **53** 2728]
- [2] Friedberg R *et al* 2001 *J. Uni. of Sci. Tec. China* **31** 9(in Chinese)
- [3] Clegg W , Garner C D and Nicholson J R 1983 *Acta Crystallogr. , Sect. C* **39** 520
- [4] Millet P *et al* 2001 *Solid State Ionic* **141** 559
- [5] Xiao S X , Wang C Y and Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Function Theory to Chemistry and Material Physics* (Beijing : Science Press) p25 (in

Chinese) 肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用(北京:科学出版社)第 25 页]

- [6] Cheng H W *et al* 2002 *J. App. Sci.* **20** 150 (in Chinese) 陈红卫等 2002 应用科学学报 **20** 150]
- [7] Zhao H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 954 (in Chinese) 赵 辉等 2000 物理学报 **49** 954]
- [8] Kong Y C *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1180 (in Chinese) 孔月婵等 2003 物理学报 **52** 1180]

The self-consistent theoretical study of the effect of surface plasmon and polariton on electronic transport II *

——The calculation and analysis of molecular orbital field in MIM system

Miao Jiang-Ping^{1 2)} Wu Zong-Han²⁾ Sun Cheng-Xiu¹⁾ Sun Yue-Ming³⁾

¹⁾ Department of Electric Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

²⁾ Department of Physic, Southeast University, Nanjing 210096, China)

³⁾ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

(Received 2 July 2004 ; revised manuscript received 23 September 2004)

Abstract

Adopting the self-consistent method to calculate the coefficient of molecular orbital (MO) field in a metal/insulator/metal (MIM) system under the effect of a static electric field , we obtain the result that the distribution of the MO coefficient appears in the form of sine function. With increasing electric field , the energy band shifts to the deep energy area , and the energy peaks separate from each other more evidently , and the overlap of hybrid states between the $3d_m$ group atomic orbits constructing the current pass increases , which improves the power of charge transportation. This work provides the method for researching the effect of surface plasmon and polariton on charge transportation.

Keywords : coefficient of molecular orbit field , current pass , density of state , local electronic density of state

PACC : 7320M , 7300

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59977002).