

双原子链电子输运性质的理论模拟计算*

王 帆, 王家秋, 陈 朋, 柳福提
(宜宾学院 物理与电子工程学院, 四川 宜宾 644007)

摘要:【目的】探究双原子链间的距离对电子输运性质的影响。【方法】运用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的方法对由两条 Si 原子链平行并列构成的双原子链通过 S 原子与两个半无限长的 Au(100)电极相耦合构成的纳米结点的电导进行理论模拟计算。【结果】原子链之间距离增大时, 电导变化显著。当 $d=0.385\text{ nm}$ 时, 结点的平衡电导取得最大值, 且大于单原子链的平衡电导的两倍, 电流-电压曲线表现出比较好的线性特征; 当 $d>0.435\text{ nm}$ 时, 随着距离的继续增大, 双原子链的电导几乎不再变化, 大小等于单原子链电导的 2 倍。【结论】在一定距离范围内, 原子链间的距离对结点的平衡电导有重要影响。

关键词: 密度泛函理论; 非平衡格林函数; Si 原子链; 电子输运

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2017)05-0094-05

随着电子器件微型化技术的不断发展, 由分子或原子直接构建的纳米电子器件成为未来电子器件发展的重要目标。由于单电子隧穿效应、负微分电阻、分子整流、奇偶振荡等介观物理现象的先后报道^[1-5], 具有相关功能的分子整流器、单分子晶体管、共振隧穿二极管、分子开关等^[6-9]纳米电子器件都已在实验室成功研制。要使分子器件得到广泛应用, 连接这些纳米电子器件的导体也必须微型化。因此, 探究导体微型化的极限原子链的电子输运性能成了当前介观物理领域的研究热点。很多学者对一些金属、非金属原子链^[10-14]的电子输运性能进行深入研究, 发现许多不同于宏观导体的输运性质。基于 Si 元素在现代半导体技术已取得的巨大成就, 并鉴于它的原子链导体在未来纳米电子器件上具有潜在应用价值, Mozoz 等人^[15]对 Si 原子链的电子输运性质进行研究, 发现它具有类似于金属的导电性能, 并且它的电子输运性能随着原子数的变化表现出量子化特征; Liu 等人^[16-19]对由 Si 原子构成的团簇以及单原子链结点的电子输运特性进行了深入研究, 得到很有意义的结果; Pei 等人^[20]通过实验发现对 Si 纳米线进行掺杂或者减小 Si 纳米线的直径可以有效提高载流子浓度和迁移率, 从而提高它的电子输运性能。最近, Wang 等人^[21]研究了两条平行 C 原子链通过 S 原子与两个半无限长的 Au 电极相连构成的纳米结点的电子输运性质, 研究结果表明: 当两条原子链的间距较小时, 距离是影响电子输运性质的主要因素。通过查阅文献, 笔者发现关于两条平行 Si 原子链的电子输运研究还没有相关报导。基于前面单条硅原子链输运性质的研究, 本研究将以两条原子链平行构成的双原子链纳米结点为对象, 通过改变原子链之间的距离来探究双原子链输运的性质, 为深入理解 Si 纳米线导体的电子输运性质提供参考, 同时对 Si 分子器件的设计与开发也具有一定的理论价值。

1 计算模型与方法

为研究原子链的电子输运性质, 把原子链与两个电极相连, 构成“电极-中心散射区-电极”的两极系统, 模型结构如图 1 所示。左右电极为半无限长的理想 Au 金属晶体结构。为了让原子链更好的耦合在 Au 电极的平面上, 两条单原子链都通过硫原子与 Au 电极表面相互耦合。同时, 为屏蔽硅原子链对两端金属电极的电子结构产生影响, 让原子链与左边 4 层、右边 3 层的 Au 电极层原子相互耦合, 一起构成中心散射区。

结点的电子输运特性模拟计算通过量子力学计算程序 SIESTA 完成。该程序专门用于模拟计算探针系统的电子输运性质, 计算原理是基于密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的方法来计算体系的电子态密度。

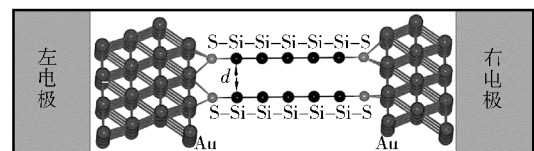


图 1 计算模型结构

Fig. 1 Structure of calculation model

* 收稿日期: 2016-05-17 修回日期: 2017-08-26 网络出版时间: 2017-05-16 11:26

资助项目: 教育部地方高校大学生创新创业训练项目 (No. 201410641012); 四川省高等学校重点实验室基金 (No. JSWL2015KF02); 宜宾学院科研基金 (No. 2015QD14)

第一作者简介: 王帆, 男, 研究方向为理论物理学, E-mail: fytz8023wf@163.com; 通信作者: 柳福提, 教授, E-mail: futiliu@163.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20170516.1126.066.html>

而通过原子链的电流可根据相应的格林函数和自能由 Landauer-Buttiker 公式^[22]计算得到,即:

$$I = \frac{e}{h} \int_{E-\mu_L}^{E-\mu_R} T(E) [f(E-\mu_L) - f(E-\mu_R)] dE. \quad (1)$$

其中: e 为电子电量; h 为普朗克常量; $f(E-\mu_{L/R})$ 分别为左、右电极电子的分布函数; μ_L, μ_R 分别是左、右电极的化学势; $[E-\mu_L, E-\mu_R]$ 为能量的积分区间; $T(E)$ 表示电子能量为 E 时的透射系数,且:

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L G_M^{R+} \Gamma_R G_M^R]. \quad (2)$$

(2) 式中, $\Gamma_{L/R}(E) = i[\Sigma_{L/R}^R(E) - \Sigma_{L/R}^R(E)^+]$, 而 $\Sigma_{L/R}^R(E)$ 为左、右电极的推迟自能, G_M^R 为中心散射区的推迟格林函数。当系统的外偏压为零时, 它的平衡电导可由自身的费米能级 E_F 处的透射系数 $T(E_F)$ 得到, 即:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F). \quad (3)$$

在密度泛函理论计算中, 交换关联泛函采用局域密度(LDA)近似方法。为平衡计算精度与速度, 构型中所有 Au 原子采用单 zeta 基组, S 原子和 Si 原子采用双 zeta 基组来展开; 中心电子采用非局域赝势的 Troullier-Martins 模型, 价电子则由局域数值基组展开。自洽计算截断能取为 75 Hartree, 在实空间积分时, 布里渊区选择的 k 网格为 $1 \times 1 \times 100$, 为了避免镜像效应, 电极采用 Au(100) 表面的 4×4 超晶胞结构作为周期性边界条件应用于基平面。

2 计算结果

同一原子链中的原子数目的多少对电导有重要影响。单根 Si 原子链电导随原子数目的增加会出现奇偶振荡现象, 这在文献[18]中已进行讨论, 故本文不再讨论。为了更好地模拟实验中原子链之间的距离对结点电导的影响, 笔者先对单条 Si 原子链的结构进行优化, 它由 5 个硅原子构成。考虑到原子链与两端电极的有效耦合, 再在原子链两端各增加 1 个 S 原子。优化后得到原子链排列成直线构型, 其中: Si-Si 平均距离由初始的 $0.215 \text{ nm}^{[19]}$ 变成了 0.209 nm , Si-S 原子之间的距离由 0.215 nm 变为了 0.201 nm 。然后把两条优化后的原子链平行排列构成双原子链结构, 与两 Au 电极表面耦合构成纳米结点。此时原子链与电极表面相互垂直, 而 S 原子与 Au 电极之间的距离也是影响结点电导的重要因素。由于本文目的在于讨论两条链之间距离的变化对电导的影响, 因此文中固定 S-Au 之间的距离为 $0.20 \text{ nm}^{[5]}$, 且不再讨论 S-Au 之间的距离对结点电导的影响, 计算模型的结构如图 1 所示。为了计算接近实际情形, 让其中一条 Si 原子链两端的 S 原子始终与 Au 电极的空位相连, 逐步改变两原子链之间的距离 d 。由于当原子链之间的距离比较小时, 原子链与电极的占据位置的影响可以忽略^[21], 故原子链之间的初始间距设置为 0.215 nm , 随后逐渐增大两条原子链的间距 d 。

计算得到不同间距下纳米结点的平衡电导, 如图 2 所示。从中可以看出, 在一定的距离范围内, 随着原子链间距的微小变化, 双原子链的平衡电导变化显著, 说明两原子链之间的间距是结点平衡电导的重要影响因素。在本文所讨论的距离范围内, 随着距离 d 的增大, 电导出现了先减小后增大的振荡变化, 平衡电导出现两个极小值和两个极大值。当 d 为 $0.255, 0.325 \text{ nm}$ 时, 电导取得极小值, 分别为 $1.036 G_0, 2.024 G_0$ ($G_0 = 2e^2 h^{-1}$, 为量子化电导单位); 当 d 为 $0.295, 0.385 \text{ nm}$ 时, 电导取得极大值, 分别为 $2.635 G_0, 3.514 G_0$ 。在此距离下, 两原子链之间的相互作用使得分子的最低未占据轨道(LUMO)、最高占据轨道(HOMO)离费米面非常近, 形成强烈的隧穿共振峰, 在费米面附近透射系数较大, 有利于电子传输, 因此电导取得极大值。当原子链之间的距离 $d = 0.435 \text{ nm}$ 时, 平衡电导为 $2.574 G_0$ 。随着距离的继续增大, 结点的平衡电导几乎不再变化, 说明此时不同原子链之间的相互作用非常微弱, 可以忽略。这就使得原子链之间的距离对平衡电导的影响很小, 与文献[21]的结论定性一致。当距离较小时原子链之

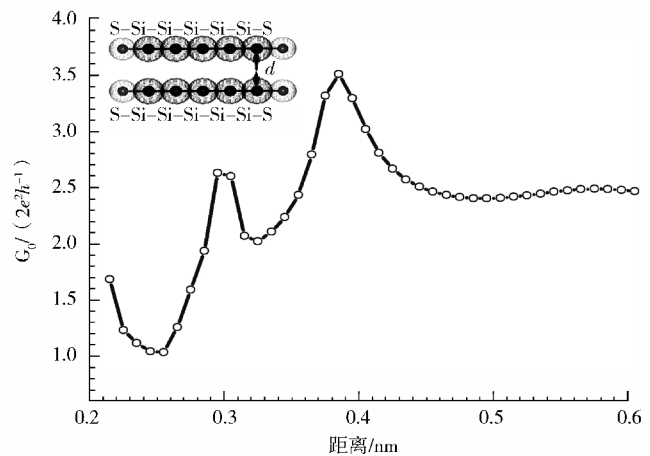


图 2 平衡电导随距离变化的关系图

Fig. 2 Equilibrium conductance of junctions at different distance

间原子的电子态存在交叠,距离不同,原子核外电子分布情形不完全一样,电子可以在原子链之间进行传输;而当距离增大到一定程度时,两原子链之间没有相互作用,电子轨道不存在交叠,此时电子直接通过各条原子链进行输运,而电导应是单条原子链结点平衡电导的两倍。计算得到单原子链结点的平衡电导为 $1.351 G_0$,所以说,当双原子链间距较大时,平衡电导($2.574 G_0$)约为单原子链结点的两倍。

分别计算了两原子链之间距离 d 为 0.255, 0.295, 0.325, 0.385 和 0.475 nm 时各结点电子在不同能量下的透射系数,结果如图 3 实线所示。从图中可以看出在平衡电导取极小值时,费米面(文中费米面 E_F 已设置为能量零点)附近的透射曲线比较平缓;而当电导取极大值时,透射曲线在费米面出现峰值。为进一步分析电子输运通道,分别计算了各间距下纳米结点硅原子的投影态密度(PDOS),结果如图 3 虚线所示。由于硅原子的价电子为 $3s^2 3p^2$,因此 d 电子轨道对电子传输没有响应。同时 s 电子轨道的局域性较强,对电子输运的贡献较小, p 电子轨道形成的 π 键是电子传输的主要通道。从图 3 还可以看出,在不同距离下结点的费米面附近都形成了隧穿共振峰,费米面左边第一个峰对应 Si 原子链的最高占据轨道(HOMO)隧穿共振峰,费米面右边第一个峰对应 Si 原子链的最低未占据轨道(LUMO)隧穿共振峰。随着原子链之间距离

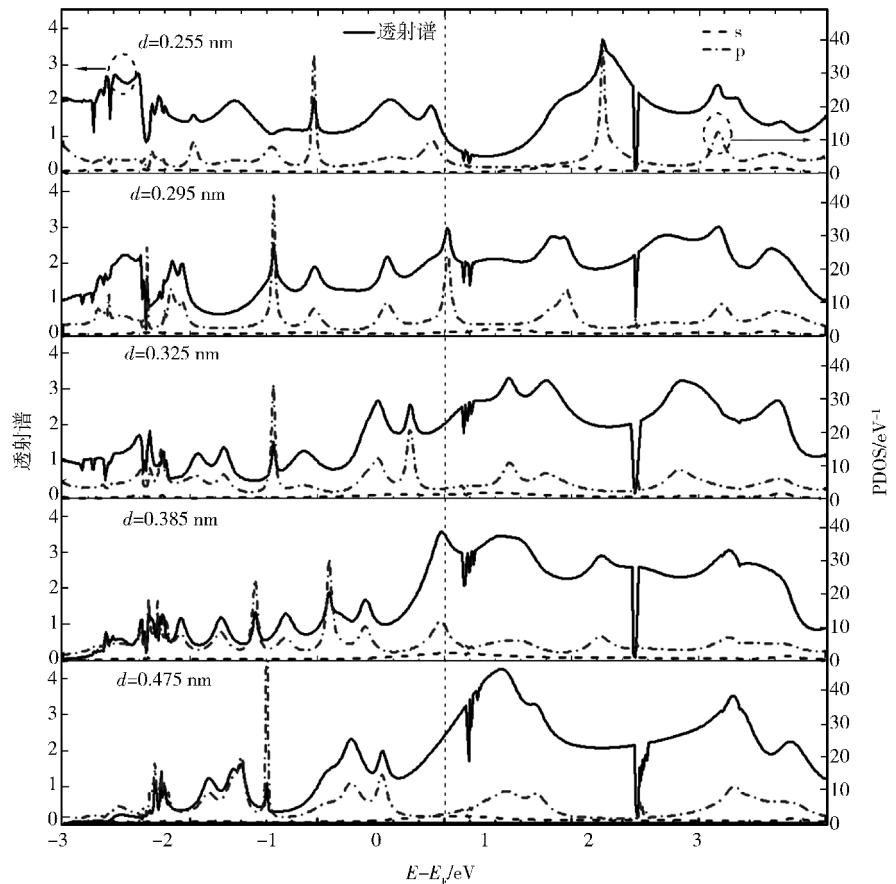


图 3 结点在不同距离下的投影态密度和透射谱

Fig. 3 Transmission coefficient and projection density of states of junctions at different distance.

d 的增加, HOMO 与 LUMO 轨道都在移动。当 d 为 0.255, 0.325 nm 时, 两条原子链之间存在相互作用, 电子云分布存在重叠, 但 LUMO 和 HOMO 距离费米面比较远, 在小偏压下对电子输运贡献较小, 因此电导对应为极小值。当 $d = 0.295$ nm 时, LUMO 紧靠费米面, 存在隧穿共振峰, 透射系数很大, 电导对应为极大值; 在 $d = 0.385$ nm 时, HOMO 紧靠费米面, 也出现了隧穿共振峰, 透射系数很大, 电导对应为极大值, 电子更容易穿过原子链进行传输。当两原子链的距离较大时, 即 $d > 0.435$ nm, 两原子链之间几乎没有相互作用, 原子链电子云不存在交叠, 继续增大距离对结点电导没有影响, 它的透射谱曲线在费米面附近没有隧穿共振峰。

在所讨论的间距变化区间内, $d = 0.385$ nm 时, 结点平衡电导最大。为了进一步考虑此时结点的电子输运特性, 计算了 $-1.2 \sim 1.2$ V 电压范围内不同电压下的电导和电流, 结果如图 4a 所示。外偏压对结点的哈密顿量会产生影响, 从而对纳米结点的电导有一定的影响。从图 4a 中能看出: 电导随着正负电压的增大, 呈现对称性的减小; 且外偏压在 0.3~0.5 V 范围内变化时, 电导变化出现奇异, 但由于变化量不大, 结点的 I - V 曲线仍呈现出良好的线性特征。笔者对不同电压下的透射谱也进行了计算, 为了讨论方便, 选取外偏压为 0, 0.4, 0.8, 1.2 V 下的透射谱, 结果如图 4b 所示。由图 4b 可知: 电压增大使得结点的透射谱曲线发生移动, 且费米面处的透射系数略有减小; 但随着偏压窗口即积分区域变大, 根据(1)式, 可以得到结点电流随之增大。因此, 结点表现出类似于金属的导电性能。

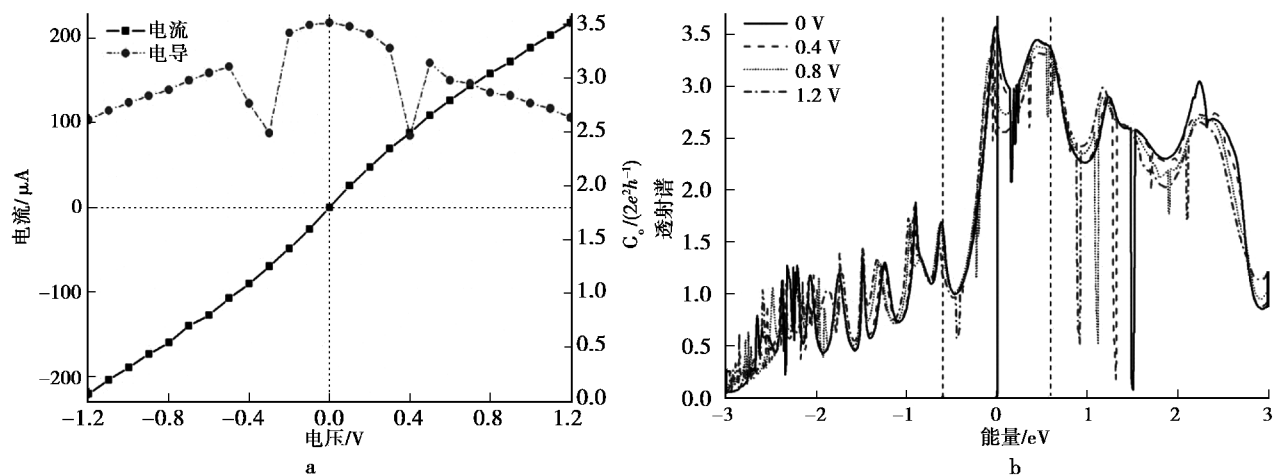


图4 $d = 0.385$ nm 时结点的电流与电导、透射谱随电压的变化关系

Fig. 4 Conductance and current, transmission spectrum of junctions as a function of voltage when the distance is 0.385 nm of junctions

3 结论

运用密度泛函理论与非平衡格林函数相结合的方法对两条平行 Si 原子链并列构成的双原子链通过 S 原子与两个 Au(100)电极耦合构成的纳米结点的电子输运性能进行模拟计算。计算得到两原子链的距离对结点电导有重要影响。随着间距 d 的不断增大,电导值呈先减小后增大、然后又减小后增大、最后又减小的变化趋势,出现两次极小值与极大值。当距离大于 0.435 nm 时,两原子链的距离变化对电导没有影响,电导值为单原子链的两倍。在所讨论的间距变化区间内,当 $d = 0.385$ nm 时,结点电导达到最大值 $3.514 G_0$,此结果大于单原子链结点电导的两倍。两条原子链的间距较小时,原子链之间存在相互作用,距离改变,结点的 HOMO 峰和 LUMO 峰发生移动,从而随着距离的增大分别出现两个极大值和极小值。计算了 $d = 0.385$ nm 时结点的电导和电流随外偏压的变化关系,它的平衡电导随外偏压的增大呈现对称性减小,但变化不大,因此它的 I - V 曲线仍然表现出较好的线性特征,具有类似金属的电子输运行为。希望此计算结果能在实验上得到验证,为 Si 纳米材料的设计开发提供重要参考。

参考文献:

- [1] TAYLOR J, GUO H, WANG J. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices[J]. Physical Review B, 2001, 63(24): 303-306.
- [2] ROSCHIER L, PENTTILA J, MARTIN M, et al. Single-electron transistor made of multiwalled carbon nanotube using scanning probe manipulation[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(5): 728-730.
- [3] COLLIER C P, WONG E W, BELOHRADSKY M, et al. Electronically configurable molecular-based logic gates[J]. Science, 1999, 285(5426): 391-394.
- [4] GITTINS D I, BETHELL D, SCHIFFRIN D J, et al. A nanometer-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups[J]. Nature, 2000, 408(6808): 67-69.
- [5] CHEN X C, XU Y, ZENG Z Y. First-principles study on the transport properties of phenyl dithiololigomers[J]. Physica B: Condensed Matter, 2008, 403(17): 2597-2601.
- [6] AGRAIT N, YEYATI A L, RUITENBEEK J M. Quantum properties of atomic-sized conductors[J]. Physics Reports, 2003, 377(2/3): 81-279.
- [7] BRANDBYGE M, MOZOS J L, ORDEJON P, et al. Density-functional method for non-equilibrium electron transport[J]. Physical Review B, 2002, 65: 165401.
- [8] SMIT R H M, UNTIEDT C, RUBIO-BOLLINGER G, et al. Observation of a parity oscillation in the conductance of atomic wires [J]. Physical Review Letters, 2003, 91: 076805.
- [9] OKAMOTO M, TAKAYANAGI K. Structure and conductance of a gold atomic chain[J]. Physical Review B, 1999, 60(11): 7808.
- [10] BAHN S R, JACOBSEN K W. Chain formation of metal atoms[J]. Physical Review Letters, 2001, 87(26): 266101.
- [11] LANG N D. Anomalous dependence of resistance on length in atomic wires[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1357.

- [12] SENER R T, TONGAY S, DURGUN E, et al. Atomic chains of group IV elements and III-V and II-VI binary compounds studied by a first-principles pseudo potential method[J]. *Physical Review B*, 2005, 72: 075419.
- [13] 陈小春, 杨君, 周艳红, 等. 碳硅链和氮铝链的电子输运特性的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(5): 3064.
CHEN X C, YANG J, ZHOU Y H, et al. First principles calculation of the transport properties of silicon-carbon and aluminum-nitrogen nanowires[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(5): 3064.
- [14] SMIT R H M, UNTIEDT C, YANSON A I, et al. Comm-onorigin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(26): 266102.
- [15] MOZOS J L, WAN C C, TARASCHI G, et al. Quantized conductance of Si atomic wires[J]. *Physical Review B*, 1997, 56(8): R4351-R4354.
- [16] 柳福提, 程艳, 羊富彬, 等. Au-Si-Au 结点电子输运性质的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(10): 107401.
LIU F T, CHENG Y, YANG F B, et al. First-principles calculations of the electronic transport in Au-Si-Au junctions[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(10): 107401.
- [17] LIU F T, CHENG Y, YANG F B, et al. Effects of contact geometry on the transport properties of a silicon atom[J]. *Chinese Physics Letters*, 2013, 30(10): 107303.
- [18] LIU F T, CHENG Y, YANG F B, et al. Quantum conductance oscillation in linear monatomic silicon chains[J]. *Physica E*, 2014, 56(2): 96-101.
- [19] 柳福提, 程艳, 羊富彬, 等. Si₄ 团簇电子输运性质的第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(14): 140504.
LIU F T, CHENG Y, YANG F B, et al. First-principles calculations of the electron transport through Si₄ cluster[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(14): 140504.
- [20] 裴立宅, 唐元洪, 张勇, 等. 硅纳米线的电学特征[J]. *电子器件*, 2005, 28(4): 949-953.
PEI L Z, TANG Y H, ZHANG Y, et al. Electrical properties of silicon nanowires[J]. *Electron Devices*, 2005, 28(4): 949-953.
- [21] 王丽华, 丁秉均. 分子间距及洞位占据对碳双原子链电子输运性质的影响[J]. *大同大学学报*, 2015, 31(2): 1674-0874.
WANG L H, DING B J. Effect of intermolecular distance and contact hollow-type on the transport properties of parallel atomic wires[J]. *Journal of Shanxi Datong University(natural science)*, 2015, 31(2): 1674-0874.
- [22] BRANDBYE M, MOZOS J L, ORDEJON P, et al. Density-functional method for non-equilibrium electron transport[J]. *Physical Review B*, 2002(65): 165401.

Theoretical Simulation on Electron Transport Properties of Double Chains

WANG Fan, WANG Jiaqiu, CHEN Peng, LIU Futi

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

Abstract: [Purposes] To investigate the effect of distance on the electron transport properties of the double chains. [Methods] Silicon chains coupling with Au (100) electrodes through a sulfur atom was simulated by using density functional theory and the non-equilibrium Green's function method. [Findings] In a small range of distance, the equilibrium conductance changes significantly as the distance increases. When $d = 0.385$ nm the equilibrium conductance of double silicon chains achieve to maximum value. It is larger than two times equilibrium conductance of single atomic chain. The $I-V$ curve of double silicon chains show a good linear characteristic. When $d > 0.435$ nm, the conductance of the diatomic chains hardly has any change. The value of conductance is two times of single chain. The results show that there is no interaction between atomic chains at this time. [Conclusions] The distance of double silicon chains has an important influence on the equilibrium conductance in a small range of distance.

Keywords: density functional theory; non-equilibrium Green function; silicon atomic chain; electron transport

(责任编辑 许 甲)