

## 上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确  
认符合上海大学硕士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:

主任:

委员:

导 师:

答辩日期:

## 原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名：\_\_\_\_\_日 期：\_\_\_\_\_

## 本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签 名：\_\_\_\_\_导师签名：\_\_\_\_\_日期：\_\_\_\_\_

上海大学理学院硕士学位论文

# STM 分子结中电流非对称性的定性 分析

姓 名：钱利江

导 师：张义邴 陈竞哲

学科专业：无线电物理

上海大学理学院

二零一七年五月

A Dissertation Submitted to Shanghai University for the  
Degree of Master in Science

# **The Qualitative Research of Asymmetric Current Phenomenon of STM Molecule Junction**

MA Candidate: Lijiang Qian

Supervisor: Yibing Zhang and Jingzhe Chen

Major: Radio Physics

**College of Science, Shanghai University**

**May, 2017**



## 摘 要

分子器件的输运特性是近期人们研究的热点之一。近年来,随着理论方法和实验手段的不断改进,对分子器件的研究有了很大的进展。许多关于分子器件输运特性的实验工作被报道,但是缺乏从理论的角度出发给出的对实验结果的深入理解。在分子器件的输运性质的测量中,采用 STM 针尖作为一端电极是一种常见的方法。实验者将分子单层生长在衬底上,通常衬底可以是金属或者硅基衬底,另一端用 STM 针尖靠近分子形成接触。从而测量通过分子器件的电流随加在 STM 针尖和衬底上的电压的关系,将此 I-V 曲线作为分子器件的输运性质的表征。STM 分子结实验中的 I-V 曲线往往呈现一定程度的非对称性,哪些因素决定着这种非对称性,如何调控它对 I-V 曲线的影响,成为本文的研究焦点。

首先我们考察了 STM 针尖结构的态密度。我们对针尖结构建模,并采用第一性原理计算获得针尖结构的态密度,分析得到针尖的特殊表面结构形成部分局域的电子态,由于这部分局域态的能量范围处于输运体系的费米能级附近,所以极有可能在非平衡的条件下对器件的电子输运造成影响。

为了确认针尖结构的局域电子态影响到 I-V 曲线,我们自编程序,基于二维有限元分析和参数建模,给出一个有局域态存在的情况下的输运体系的哈密顿量,并且结合非平衡格林函数方法,对输运体系的电子密度展开自洽场的计算并且在自洽收敛之后分析器件的隧穿电流。我们研究了分子结的不同参数包括分子结的电极耦合强度,分子能级,局域态的能级以及实空间位置等等对分子结的输运特性的影响。分析发现当局域态存在时,即使分子的本征结构是一个对称结构,如果局域态的能量刚好处于偏压窗口内部,局域态会在非平衡的条件下影响到体系巡游电子态的电子结构从而导致整体的 I-V 曲线出现非对称性。调节局域态的能量,或者调节局域态和分子结的耦合,可以起到调节 I-V 非对称性的作用。

另外我们的结果也显示了局域态的存在某些条件下也会导致分子结出现负的微分电导。这也是分子结输运研究中一个兴趣点，负的微分电导的产生机制和  $I$ - $V$  的非对称类似，也是由于非平衡态下局域态的占据导致了体系的电子结构的重整化，相应的我们也给出了调节负的微分电导的方案。

**关键词：** 纳米器件，密度泛函理论，非平衡格林函数，量子输运

# ABSTRACT

The transport characteristics of molecular devices are one of the hot spots in recent research. In recent years, with the continuous improvement of theoretical methods and experimental methods, the research of molecular devices has made great progress. Many of the experimental work on the transport characteristics of molecular devices have been reported, but lack of a theoretical understanding of the experimental results given from the theoretical point of view. In the measurement of the transport properties of molecular devices, the use of STM tip as one end electrode is a common method by which the monolayer is grown on a substrate. The substrate may be a metal or a silicon substrate. And on the other end the STM tip is in close contact with the molecules to measure the relationship between the current passing through the molecular device and the voltage applied to the STM and the substrate and characterize the I-V curve as a transport property of the molecular device. The I-V curves in STM molecular knot experiments tend to exhibit a certain degree of asymmetry. What factors determine asymmetric, how to control its impact on I-V curves, become the focus of this paper.

First, we examine the state density of the STM tip structure. We model the tip structure and use the first principle to calculate the density of the tip structure, and analyze the special surface structure of the tip to form part of the local electronic state, because this part of the local energy range in the transport system Near the Fermi level, it is highly likely that the electronic transport of the device will be affected under unbalanced conditions.

In order to confirm that the local electronic state of the tip structure affects the I-V curve, we give the Hamiltonian of the transport system in the presence



of a local state based on the two-dimensional finite element analysis and parametric modeling. And the non-equilibrium Green's function method is used to calculate the electron density of the transport system and calculate the tunneling current of the device after self-consistent convergence. We investigated the effects of different parameters of molecular knots, including the electrode coupling strength, molecular energy level, local energy level and real space position, on the transport properties of molecular junctions. It is found that if the local state of the locality exists, even if the intrinsic structure of the molecule is a symmetrical structure, if the energy of the local state is just inside the bias window, the local state will affect the electronic state of the system under unbalanced conditions. Structure resulting in the overall I-V curve asymmetry. Adjusting the local state of the energy, or adjust the local state and molecular junction coupling, can play a role in regulating I-V asymmetry.

In addition, our results also show that the existence of local states under certain conditions will also lead to molecular junctions are negative differential conductance. This is also a point of interest in the study of molecular knot transport. The mechanism of negative differential conductance is similar to that of I-V. It is also due to the fact that the dominance of the local state in the non-equilibrium state leads to the renormalization of the electronic structure of the system. We also give a solution to adjust the negative differential conductance.

**Keywords:** nano device, density functional theory, NEGF, quantum transport

# 目 录

摘 要 .....	VI
ABSTRACT .....	VIII
目 录 .....	X
第一章 绪论 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 课题研究的目的和意义 .....	3
1.3 论文的主要研究内容 .....	4
第二章 密度泛函理论 (DFT) .....	5
2.1 DFT 简介 .....	5
2.2 DFT 算法概述 .....	5
2.2.1 科恩-沈吕久方程 (Kohn-Sham equation) .....	5
2.2.2 自洽过程求解科恩-沈吕久方程 .....	7
第三章 STM 针尖局域态 .....	9
3.1 使用 ASE 构造体系结构 .....	9
3.2 使用 GPAW 进行第一性原理计算 .....	9
3.3 STM 针尖 .....	10
3.3.1 关于扫描隧道显微镜 (STM) .....	10
3.4 结构准备 .....	11
3.5 结构弛豫 .....	12
3.5.1 弛豫过程 .....	12

3.5.2	弛豫参数 .....	12
3.5.3	弛豫结果 .....	12
<b>3.6</b>	<b>计算体系各部位的局域态密度.....</b>	<b>13</b>
3.6.1	参数选择 .....	14
3.6.2	体系态密度 .....	14
3.6.3	体系不同部位的局域态密度 .....	14
<b>3.7</b>	<b>针尖局域态 .....</b>	<b>15</b>
<b>第四章</b>	<b>STM 针尖局域态存在下分子的 I-V 曲线 .....</b>	<b>17</b>
4.1	不存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线 .....	17
4.2	存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线 .....	19
<b>第五章</b>	<b>非平衡格林函数方法(NEGF)求解器件输运问题.....</b>	<b>21</b>
5.1	Schrodinger-Poisson solver .....	21
5.2	非平衡格林函数方法.....	23
5.2.1	密度矩阵 .....	23
5.2.2	格林函数 (Green's function) .....	24
5.2.3	自能 .....	26
5.2.4	求解输运问题 .....	27
<b>第六章</b>	<b>使用非平衡格林函数方法计算与局域态耦合器件的电流非对称输运特性.....</b>	<b>30</b>
6.1	计算过程 .....	30
6.1.1	构造器件平衡态哈密顿量 .....	30
6.1.2	加入局域态对器件的影响 .....	31

6.1.3	加入电极的影响 .....	31
6.1.4	体系施加电压时，哈密顿量的自洽过程.....	32
6.1.5	参数选择 .....	33
6.1.5	计算体系态密度谱 .....	35
6.1.6	计算电子透射谱 .....	36
6.1.7	计算电流 .....	37
6.2	分析不同因素对 I-V 曲线的影响.....	39
6.2.1	局域态与器件不同位置耦合 .....	39
6.2.2	左右电极非对称的耦合强度对 I-V 曲线的影响 .....	43
6.2.3	局域态 onsite 能量对 I-V 曲线的影响 .....	45
6.2.4	总结 .....	46
第七章	结论与展望.....	47
7.1	结论.....	47
	作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文 .....	54
	作者在攻读硕士学位期间所作的项目 .....	55
	致 谢.....	56

# 第一章 绪论

## 1.1 研究背景

分子结器件中的电子输运现象的研究随着 20 世纪末分子器件制备技术的发展而兴起，分子单层外延术，分子断裂结技术，STM 技术等一大批实验室技术的发展使得人们可以控制分子大小的结构，从而造出迄今为止实验室里最小的逻辑器件-分子器件。分子器件从而被誉为为器件小型化道路的终点，因为到了分子尺度，除非逻辑器件的工作原理完全改变，比如量子计算机，否则器件的性能很难再有所提高，因为基本上分子结构是自然界中稳定存在的最小结构，从而分子器件的发展也备受关注。这个尺度除了器件大小的特殊性之外，器件的物理也进入了一个完全不同的领域，纳米或者埃作为器件表征长度，这个长度远远小于一般硅基器件中的电子的德布罗意波长，后者通常为几个或者几十个纳米，这时量子力学成为这个尺度的统治法则，一切器件的物理性质也都由量子效应操控，这一点成为分子结器件输运性质理论研究的出发点。

分子器件通常由一个或者几个特殊分子构成器件的核心部分，然后通过和电极的接触从环境中获得能量完成功能操作，不同的分子由于其化学结构和电子结构的不同，会体现出不同的输运性质，从而可以成为不同功能的分子器件。迄今为止，研究者在实验室里制备完成了分子二极管，三极管，场效应管等基本电路元件和加法器，与门或门等简单逻辑电路。除此之外，还有分子马达等其他的功能器件。因为分子器件的研究，几位科学家获得了 2016 的诺贝尔化学奖。

分子器件的一个最简单的功能应用就是分子二极管<sup>[3]</sup>，即在单个分子形成的电路上可以观测到电流在正反向偏压的情况下有不同的增长趋势。大约 1993 年的时候实验室里制备出第一个分子二极管，是由一个结构左右非对称的类似于 PN 结的分子主宰着器件的 I-V 曲线。除去由于分子本征的非对称性以外，

渐渐的研究者在本征结构对称的分子结中也会出现非对称的  $I-V$  曲线，当然这必定是由于分子外部的结构非对称性导致，比如人们估计分子和左右电极的耦合强度不同会带来  $I-V$  的非对称性，但是在两边电极都是块体金表面的断裂结实验中，大量的统计数据中并没有观测到很强的  $I-V$  非对称性；而在另外一种常见的分子结实验结构 STM 分子结的实验中，经常出现非对称的  $I-V$ ，这使得我们考虑或许 STM 针尖表面的局域结构是重要原因。

在分子器件的输运性质的测量中，采用 STM 作为一端电极是一种常见的方法<sup>[1,2]</sup>，实验者将分子单层生长在衬底上，通常衬底可以是金属或者硅基衬底，另一端用 STM 慢慢靠近分子形成接触，从而测量通过分子器件的电流随加在 STM 和衬底上的电压的关系，将此  $I-V$  曲线作为分子器件的输运性质的表征。通常一个分子电导的测量要反复的将 STM 拉出再靠近，得到大量的统计数据之后再按照统计图的电导峰位判断分子的本征电导大小。这种测量分子  $I-V$  的实验方法比起断裂结法来说可控性更强，所以被广泛应用。在这种方法中，由于分子一端和 STM 针尖接触，一端和金表面块体接触，两边的耦合强度会有所差别，但正如我们前一段所述，两边电极的耦合强度的差别并不会对  $I-V$  的非对称性带来太大的影响，但是这个实验方法中的另一个因素却不容忽视：STM 针尖表面必然有局域态的存在，它是否会对  $I-V$  的非对称性起到关键性的作用呢？

从 STM 的工作原理<sup>[30]</sup>来看，通过 STM 的电流大致的和 STM 针尖接触的表面实空间态密度成正比，但是由于在观察结构表面形貌的 STM 实验中，STM 上所加的电压都比较小，结构表面基本上没有偏离平衡态。在这样的前提下，表面结构实空间的态密度没有变化，体系也不会出现非对称的  $I-V$ 。然而在以测量分子结输运性质为目的的 STM 实验中，所加的电压比较大，一般都可以达到 2-3V，这个时候分子的电子结构已经偏离了平衡态，需要运用可以处理非平衡态的方法才可以准确的描绘它的属性，也正是因为非平衡态下电子重新分布，才使得分子在正负偏压下的电子结构出现较大偏离，而相应的电流也受之影响。正是由于这样的分析，我们把非对称性的原因聚焦在局域态的影响上，

只有采用可以处理非平衡态的方法，比如我们文中所采用的非平衡格林函数的方法，才可以把这一机制模拟出来。

## 1.2 课题研究的目的是和意义

分子电子学的研究在摩尔定律即将走到终点的今天具有格外重要的意义，无论是从量子输运基础研究的角度，还是器件小型化应用的角度，采用单个分子作为功能器件，从而组装成逻辑电路是人类按照经典的计算方式制备器件的最小极限。在过去 40 年间，大量的拥有新奇特性的分子器件被实验和理论研究。不同的分子被发现拥有许多有趣的性质，比如 Kondo 效应<sup>[6]</sup>，Coulomb 阻断效应<sup>[6, 7]</sup>，负的微分电导<sup>[8]</sup>（NDR）。这些在分子体系中发现的新奇的现象使得分子电子学成为一个令人振奋的学科。使用第一性原理方法从理论上研究了分子电子学的研究历史可以追溯到 1974 年，Aviram 和 Ratner 第一次提出可以将分子作为电子器件的一部分<sup>[5]</sup>。经过 20 年的努力后，在 1997 年，Reed 和他的同事第一次在实验上测量了单分子结的电导特性。这种技术被称为断裂结<sup>[2]</sup>。之后，扫描隧道显微镜（STM）被用来测量单分子结的电导<sup>[11]</sup>。由于 STM 技术的普及和 STM 分子结的更强的可操控性，这种方法在近几年研究单分子结电导的实验中被广泛的应用。另外拥有电压电流非对称性的微观器件，在工业上有重要价值，比如现阶段在柔性显示领域大红大紫的 OLED，或者太阳能电池等元件，都属于这一类别。

在出现大量的实验工作之后，介观器件的电子输运在理论研究上也是突飞猛进，结合在科学界和工业界了巨大成功的密度泛函理论，2001 年左右第一批采用第一性原理计算分子结输运性质的研究工作面世，其中所采用的非平衡格林函数方法，在经过二十来年的发展之后日渐成熟完善，已被各大计算量子输运的软件平台普遍采用。但是第一性原理计算虽然可以得到较为精确的结果，但是物理内涵并不是很明显，我们将这套方法配合具有物理对应的模型参数，

从而给出具有普遍意义的分子结实验的电流非对称性的定性分析，可以解释实验现象，找到外部调控的途径，为将来的器件设计提供明确的方案。

### 1.3 论文的主要研究内容

本论文是以作者攻读硕士学位期间承担课题的工作为基础，在第一章中阐述了课题研究的来源、目的、意义。第二章介绍了密度泛函理论（DFT）的基本原理。第三章构建 STM 针尖原子模型，应用 DFT 研究针尖表面局域态的性质。第四章介绍了处理非平衡条件下电子输运问题的非平衡态格林函数方法。第五章使用非平衡态格林函数方法，通过自己编写的自洽场程序得到偏压下体系的电子结构，并且定性分析了存在局域态情况下局域态对 IV 不对称现象的影响。



## 第二章 密度泛函理论 (DFT)

### 2.1 DFT 简介

一般情况下,为解决微观世界的问题,人们都是首先根据体系结构,建立哈密顿量,然后通过求解薛定谔方程得到体系的物理性质及其演化方式。这种方法对于粒子数比较少,或者粒子之间没有相互作用的情况十分有效。然而,真实的物理体系总是由巨量粒子组成。当体系粒子数增多并且粒子之间存在相互作用时,哈密顿量的形式会变得比较复杂,求解薛定谔方程变得十分困难。在这种情况下,人们不得不对体系作近似,以简化求解的难度。密度泛函理论(DFT)就是简化多体问题的方法之一。

### 2.2 DFT 算法概述

#### 2.2.1 科恩-沈吕久方程 (Kohn - Sham equation)

在通常的多体问题电子结构的计算中,原子核可以看作静止不动的(波恩-奥本海默近似),这样电子可看作在原子核产生的静电势  $V$  中运动。电子的定态可由满足多体薛定谔方程的波函数  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  描述:

$$\begin{aligned}
 H\Psi &= [T + V + U]\Psi \\
 &= \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi \\
 &= E\Psi
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

其中  $N$  为电子数目,  $U$  为电子间的相互作用势。算符  $T$  和  $U$  称为普适算符,它们在所有系统中都相同,而算符  $V$  则依赖于系统,为非普适的。可以看出,单电子问题和比较复杂的多电子问题的区别在于交换作用项  $U$ 。目前有很多成熟的方法来解决多体薛定谔方程,例如:物理学里使用的图形微扰理论和量

子化学里使用的基于斯莱特行列式中波函数系统展开的组态相互作用(CI)方法。然而, 这些方法的问题在于较大的计算量, 很难用于大规模复杂系统的计算。

相比之下, 密度函理论将含  $U$  的多体问题转化为不含  $U$  的单体问题上, 成为解决此类问题的一个有效方法。在密度泛函理论中, 最关键的变量为电子密度  $n(\vec{r})$ , 它由下式给出

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.2)$$

霍恩伯格和沃尔特·科恩在1964年提出<sup>[42,43]</sup>, 上面的关系可以反过来, 即给出基态电子密度  $n_0(\vec{r})$ , 原则上可以计算出对应的基态波函数  $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 。也就是说,  $\Psi_0$  是  $n_0$  的唯一泛函, 即

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0] \quad (2.3)$$

对应地, 所有其它基态可观测量  $O$  均为  $n_0$  的泛函

$$\langle O \rangle[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | O | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (2.4)$$

进而可以得出, 基态能量也是  $n_0$  的泛函

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (2.5)$$

其中外势场的贡献  $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$  可以用密度表示成

$$V[n(r)] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.6)$$

泛函  $T[n(r)]$  和  $U[n]$  称为普适泛函, 而  $V[n]$  显然不是普适的, 它取决于所考虑的系统。对于确定的系统, 即  $V$  已知, 需要将泛函

$$E[n(r)] = T[n(r)] + U[n(r)] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (2.7)$$

对于  $n(\vec{r})$  求极小值。这里假定能够得出  $T[n(r)]$  和  $U[n(r)]$  的表达式。对能量泛函求极值可以得到基态能量  $n_0$ , 进而求得所有基态可观测量。

上面方程中的泛函可以写成一个无相互作用的体系的密度泛函

$$E_s[n(r)] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n(r)] \rangle \quad (2.8)$$

其中  $T_s$  为无相互作用的动能,  $V_s$  为粒子运动感受到的外势场。显然,  $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$ , 若  $V_s$  取为

$$V_s = V + U + (T - T_s). \quad (2.9)$$

用不定算子的拉格朗日方法对能量泛函  $E[n(r)]$  求变分极值, 可以证明基态波函数满足科恩-沈吕久方程:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

### 2.2.2 自洽过程求解科恩-沈吕久方程

通过求解上节得到的辅助无相互作用体系的科恩-沈吕久方程

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

可以得到一系列的电子轨域  $\psi_i$ , 并由此求得原来的多体体系的电子密度  $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

等效的单电子势  $V_s$  可以表示成

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[n_s(\vec{r})] \quad (2.13)$$

其中第二项为描述电子间库仑斥力的哈特里项, 最后一项  $V_{xc}$  叫做交换关联势, 包含所有多粒子的相互作用。由于哈特里项和交换关联项  $V_{xc}$  都依赖于  $n(\vec{r})$ ,  $n(\vec{r})$  又依赖于  $\psi_i$ , 而  $\psi_i$  又依赖于  $V_s$ , 科恩-沈吕九方程的求解需要用自洽方法。通常首先假设一个初始的  $n(\vec{r})$ , 然后计算对应的  $V_s$  并求解科恩-沈吕九方程中的  $\psi_i$ 。进而可以计算出新的密度分布, 并开始新一轮计算。此过程不断重复, 直到计算结果收敛。

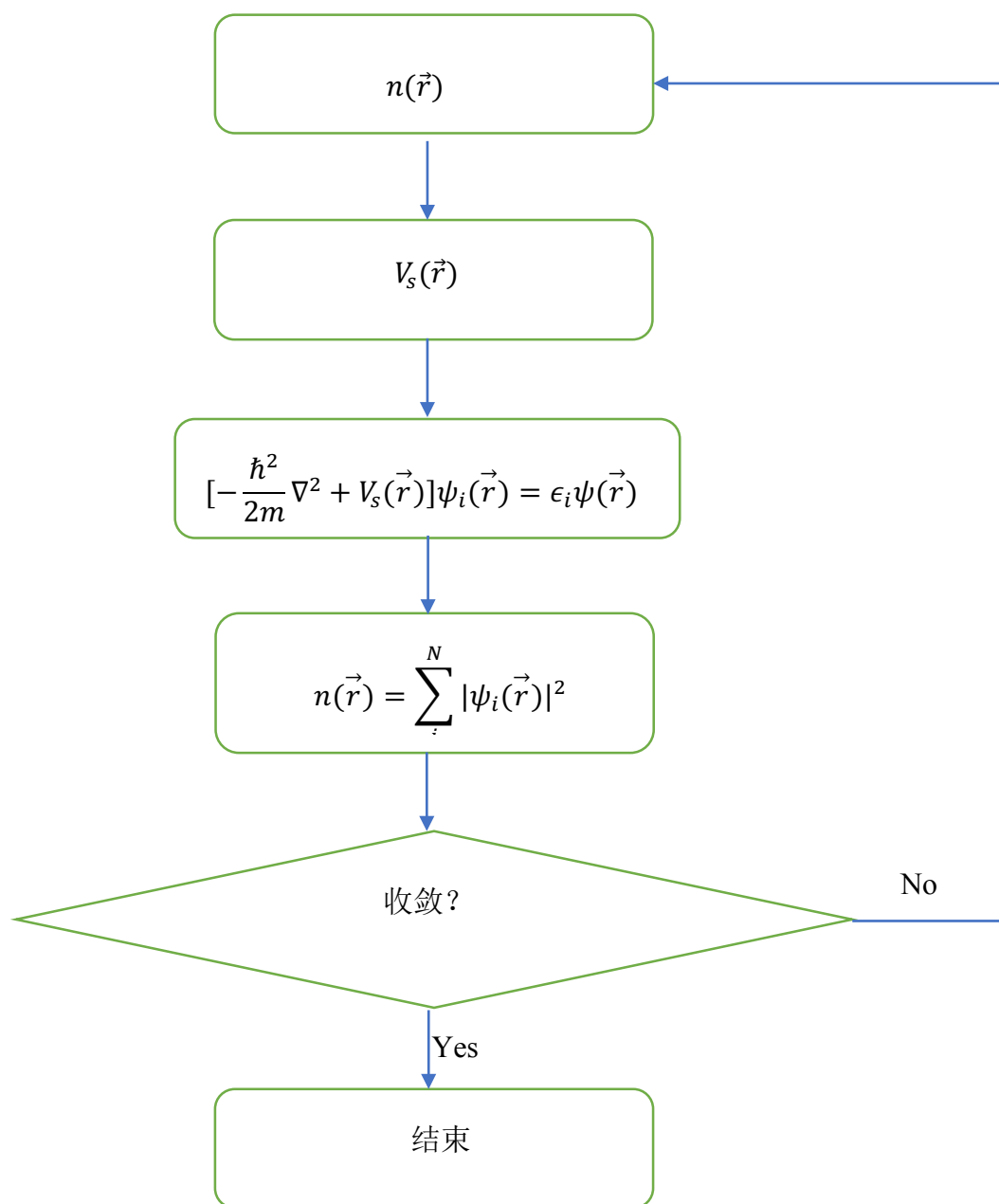


图 2.1 密度泛函理论自洽过程流程图

## 第三章 STM 针尖局域态

在这一章里我们采用第一性原理计算研究了 STM 针尖的电子态，为之后估计针尖局域态对于输运性质的影响做好准备。首先我们采用 ASE<sup>[12]</sup>软件包来搭建 STM 针尖结构的原子模型，准备好结构之后，使用 GPAW<sup>[13]</sup>作为第一性原理计算工具接入 ASE，然后通过结构弛豫得到针尖稳定状态的结构。

然后我们采用密度泛函方法和原子轨道线性组合基组，计算了 STM 针尖各部位的分波态密度。根据各部位态密度的差别，得到针尖附近的可能存在的局域态能量范围，然后给出可能存在局域态附近能量所对应的波函数，根据波函数在空间中的分布情况寻找到了局域在针尖范围的态，从而证明了针尖局域态的存在。

### 3.1 使用 ASE 构造体系结构

ASE 全称 Atomic Simulation Environment，是一个用 Python 语言写的模块，其目的是方便用户建立原子体系结构，以便进行第一性原理计算。通过使用 ASE 的模块函数，我们构建了一个金电极 fcc[111]表面的针尖结构。

### 3.2 使用 GPAW 进行第一性原理计算

GPAW 是一个第一性原理计算模块，由 C++ 和 Python 写就。它对内层电子的处理采用了比普通模守恒赝势更加精确的投影缀加波方法 PAW (projector-augmented wave)，它采用了实空间格点或者原子轨道线性组合基组。GPAW 就是 Gridded-PAW 的缩写。在构建好体系原子结构之后，我们采用 GPAW 进行密度泛函的计算，从而给出针尖的电子结构。这里我们采用的是原子轨道线性组合的基组 DZP(double zeta polarized basis)。

### 3.3 STM 针尖

#### 3.3.1 关于扫描隧道显微镜(STM)

扫描隧道显微镜<sup>[10]</sup> (STM)是一种利用隧道效应探测物质表面结构的仪器。

当一个导电的 STM 针尖与物体表面靠的非常近时，如果在两者之间加上一定的偏压。电子就会有一定的概率穿过中间的真空层。穿过真空层的隧穿电流大小与针尖位置，所加电压以及样品表面的局域态密度 (LDOS) 有关。

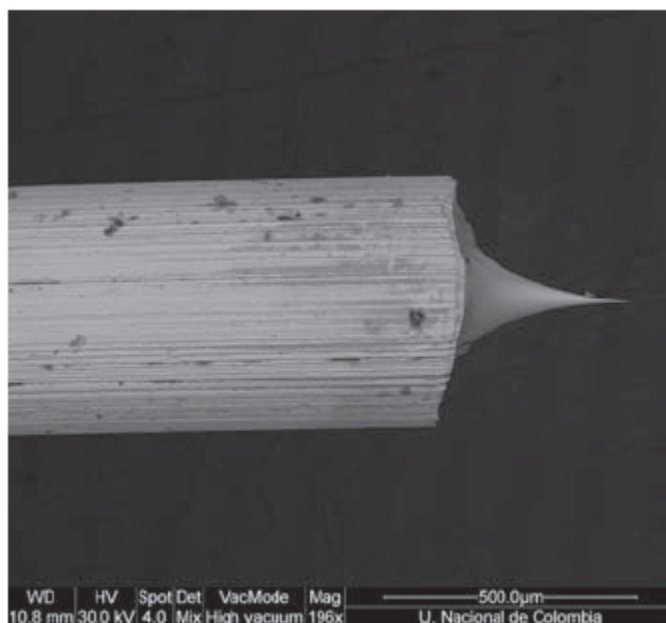


图 3.1 STM 针尖<sup>[44]</sup>

针尖随着物体表面的高低上下移动以维持稳定的电流，依此来观测物体表面的形貌。

STM 的应用领域不仅仅局限于观察物体形貌，同时在分子器件的输运性质的测量中，也常采用 STM 作为电极。实验者将分子单层生长在衬底上，通常衬底可以是金属或者硅基衬底，另一端用 STM 慢慢靠近分子形成接触，从而测量通过分子器件的电流随加在 STM 和衬底上的电压的关系，此 I-V 曲线用来表征分子器件的输运性质。

### 3.4 结构准备

实验中针尖的原子尺度结构千差万别，除了和材料有关，还和针尖的制备过程，环境，以及一些偶然性的因素有关，一般而言，金属电极的针尖尺寸大概在几个纳米到几十纳米之间，其表面也不一定是很规则的结构。但是由于第一性原理计算处理不了那么大的体系，而且定性的从物理上讲，针尖的大小和表面形貌不会对表面态的能级位置有太大的影响，所以我们可以用一个结构上最简单的原子四面体堆垛来表示针尖。其结构如图 3.2 所示，我们在金电极 111 表面搭对垒一个金原子四面体，其初始的键长以金原子晶格常数为依据。

针尖由两部分构成，其中针尖主体为 FCC[111] 面的金电极晶体结构，x-y 平面方向使用为周期性边界条件。为了在针尖体表面放置针尖，体系 z 方向设置了 15 埃的真空层。尖端部分堆垛放置了 4 个金原子。这是因为密度泛函计算的体系必须具有平移对称性，这里超胞尺寸的设置可以使针尖不受其周期性平移镜像的相互作用，使得体系可以准确的表达金表面单个针尖的情形。

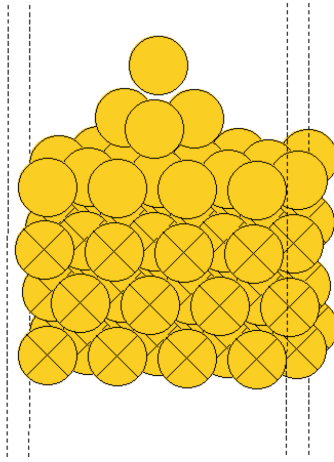


图 3.2 STM 针尖结构

## 3.5 结构弛豫

### 3.5.1 弛豫过程

1. 由 ASE 内置的 fcc111 函数得到金面心立方的块材。
2. 通过切割的方式得到针尖的初始结构。
3. 由于针尖对体系的影响主要在于表面，对块体内部影响不大。因此，为了减少计算量，可以将体系内部的原子位置固定。
4. 确定好原子初始状态和需要固定的原子之后，使用拟牛顿法<sup>[45]</sup>

进行结构弛豫

拟牛顿法是一种寻找函数局部极小或者极大值的方法。它根据每一步原子受力的情形确定下一步调整好的原子结构，从而渐进的逼近结构稳态，将拟牛顿法和密度泛函理论相配合，是一种比较常用的寻找体系最稳定状态（能量最低）的方法。

### 3.5.2 弛豫参数

使用了 PBE<sup>[14]</sup>泛函来计算体系的能量。使用拟牛顿法作为寻找能量最小值的方法。收敛标准定为分子最大受力  $f_{\max} = 0.01\text{eV}/\text{\AA}$ ，即当所有原子的受力小于  $0.01\text{eV}/\text{\AA}$  时，停止结果搜索，当前结构即为稳定结构。

### 3.5.3 弛豫结果

经过结构弛豫，体系各个原子的位置改变如图 3.3 所示。可以发现针尖原子间距相较于块体内部小一些，表面的金原子趋向于凝聚成更紧密的团簇。

图 3.4 给出了体系的总的能量随着优化过程进行的变化，由于结构比较简单，整体的收敛速度还是很快的。



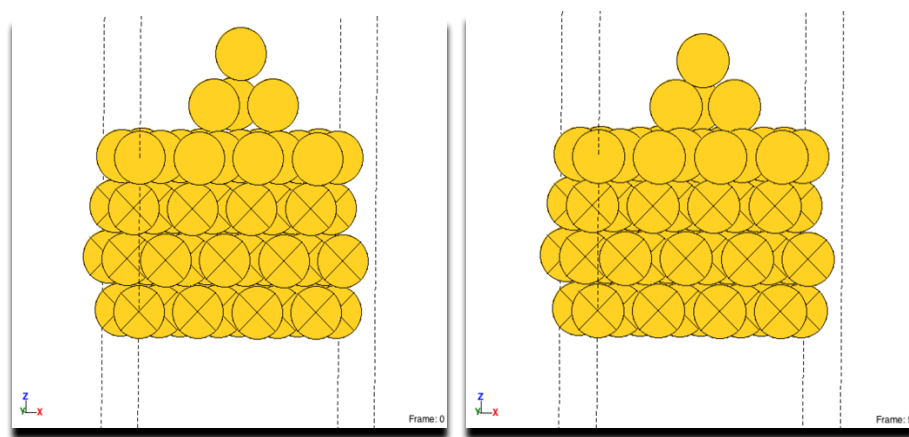


图 3.3 STM 针尖弛豫前后对比结果

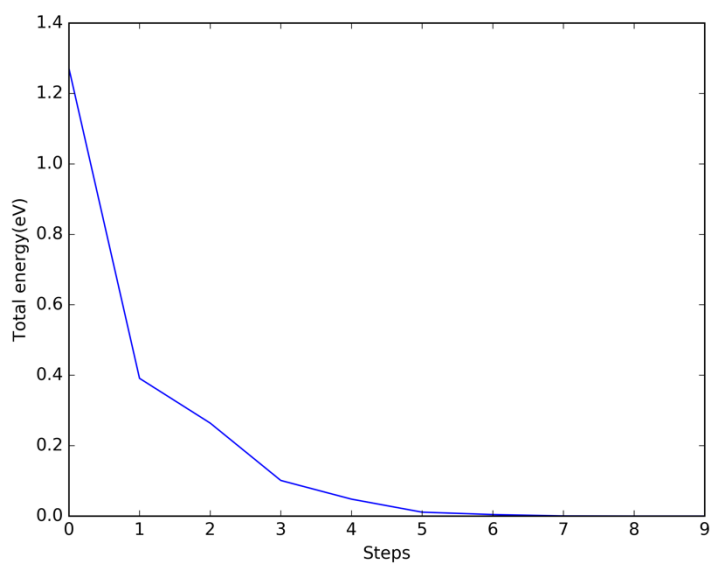


图 3.4 STM 针尖弛豫过程体系总能变化

### 3.6 计算体系各部位的局域态密度

经过结构弛豫之后，我们得到了针尖的稳定结构，接下来是对这个结构做第一性原理计算，来计算其电子结构，即电子的布洛赫态以及其对应的本征能量和本征波函数。

### 3.6.1 参数选择

真实电子的波函数使用了原子轨道线性组合(LCAO)来作为波函数的展开空间。我们采用了 DZP(double zeta polarized)<sup>[46]</sup> 基组来描述电子的波函数, 在 x-y 方向上分别取了 4 个均匀分布的 k 点。

### 3.6.2 体系态密度

在 LCAO 模式下计算了体系总的态密度, 结果如图 3.5 所示。这里包含了所有金原子的贡献, 包括块体内部和表面的。我们可以大致的判断出-15 到 -7eV 处的高峰对应着金原子的 d 电子态, 由于金原子的外层电子排布, d 电子态共有 10 个电子, 而能量稍高的一点的 s 电子是一个电子, 再往上是空态。

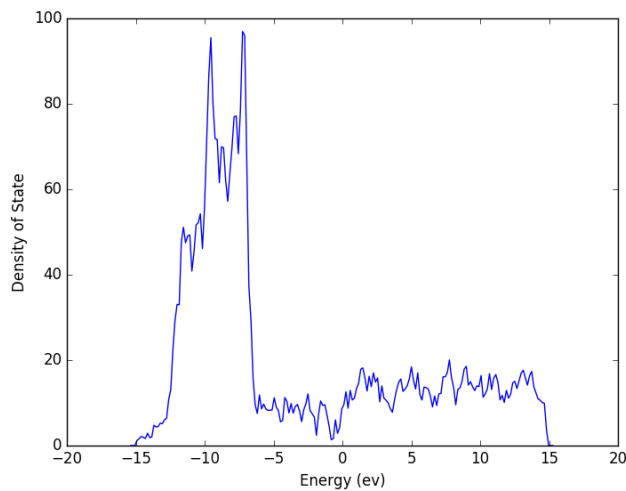


图 3.5 针尖体系态密度

### 3.6.3 体系不同部位的局域态密度

因为体系里总共有几十个金原子, 针尖表面的金原子个数只有 4 个, 在整体的态密度里体现不出来。为了确定体系是否存在局域态, 我们需要比较体系不同部位的分波态密度。将体系中的原子分为 4 组。

#### 1. 针尖顶端的原子

2. 针尖所在的表面
3. 针尖体
4. 非针尖顶端的所在的表面

在上面四种情况中我们每种情况选取一个金原子，给出其分波态密度，得到如图 3.6 的结果，可以发现在能量为  $-6.49\text{ eV}$  处，处于针尖的原子分波态密度比起其它位置高很多。由此可以推测针尖在此能量下可能有对应的针尖局域态的存在。

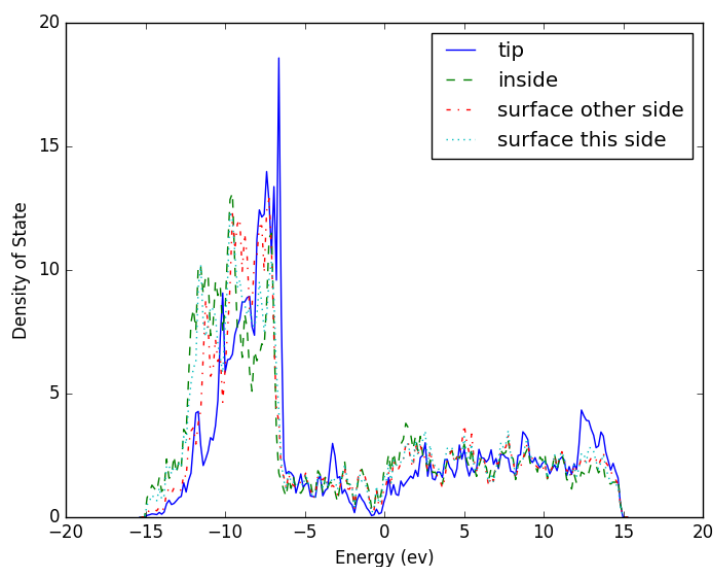


图 3.6 不同部位原子的态密度

### 3.7 针尖局域态

根据针尖局域态可能存在的能量位置，我们对比体系的所有本征能量，挑选出对应的实空间的波函数，使用软件 VMD 画出了该能级处的电子密度分布（图 3.7）。

其中红色部分为金原子，浅灰色为电荷密度的等值面。从图 3.7 可以看出，该态的电子密度较大的区域主要集中在 STM 针尖处。由此可以说明确实有针尖局域态的存在。

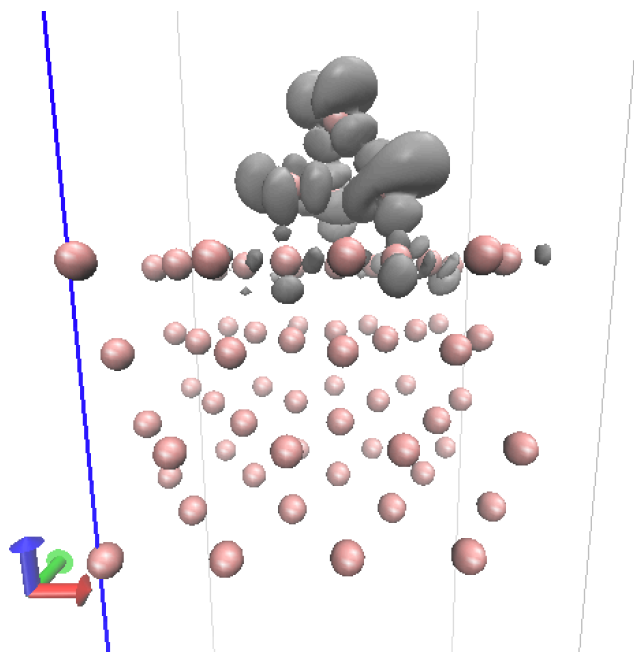


图 3.7 电子密度的为  $0.075 m^{-3}$  的等值面，红色圆点为 Au 原子，灰色为电子密度等能面。

## 第四章 STM 针尖局域态存在下分子的 I-V 曲线

对于分子器件的 I-V 特性, 已有许多理论与实验的研究<sup>[48-53]</sup>。为了比较局域态存在与否对体系 I-V 特性的影响, 我们首先考虑一个没有针尖局域态的体系, 并使用 GPAW 计算了四苯基分子在不同电极状态下的 I-V 曲线(计算电流的非平衡格林函数方法将在后面的第 5 章介绍)。

### 4.1 不存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线

首先, 我们研究了处于对称电极之间的四苯基分子的 I-V 特性。通过 ASE 构造的体系结构如图 4.1 所示, 金电极采用 111 表面, 在垂直于输运方向的平面上有  $4 \times 3$  个金原子, 并采用周期性边界条件, 分别均匀设置了 4 个 k 点。在输运方向上为了满足输运计算的原则层收敛的条件, 我们选了 4 层金原子, 左右电极完全对称。分子和电极的耦合通过一个硫原子的过渡完成。

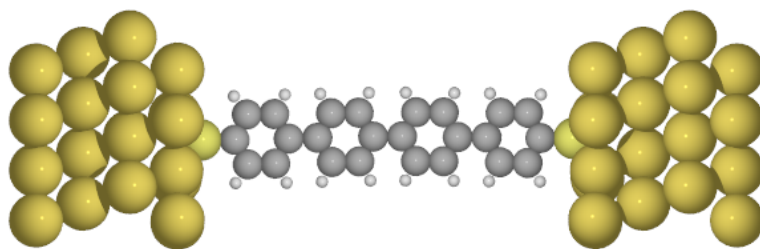


图 4.1 处于对称电极间的四苯基分子

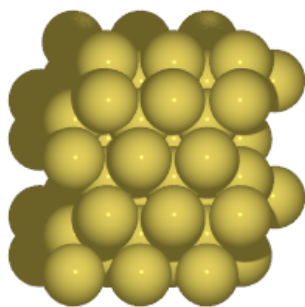


图 4.2 z 轴方向形态

这样的一个输运分子结不存在针尖的局域态，于是我们使用 GPAW 计算其 I-V 特性（如图 3.5 所示）。我们选用了 PBE 泛函。为了提高计算精度，我们采用了  $\text{dzp}+\text{szp}$  基底，对于四苯基分子，我们采用了 DZP(double zeta polarized)基组描述电子的波函数，对于金电极，使用了 SZP(single zeta polarized)基组。当所加的电压范围在正负 2V 之间时，计算结果如图 4.3 所示。

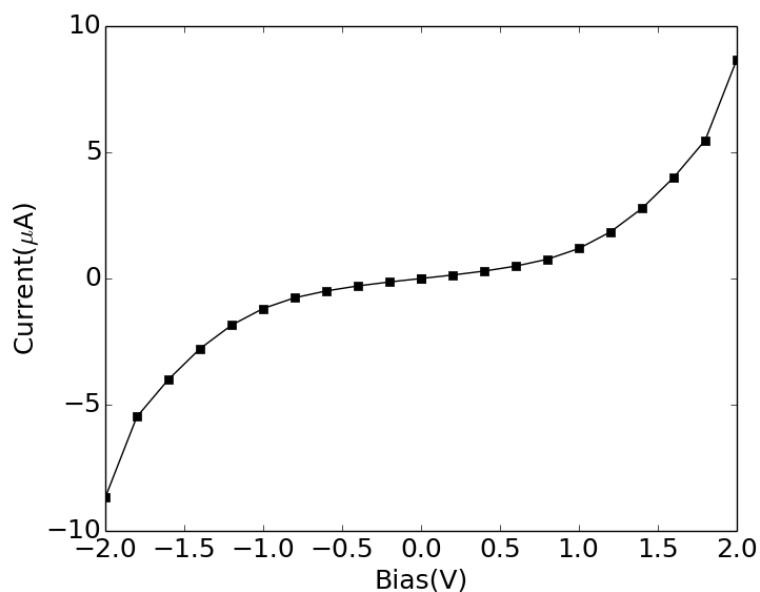


图 4.3 不存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线

显而易见，该体系具有完全对称的 I-V 曲线，这是由于其完全对称的原子结构决定的。

## 4.2 存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线

为了研究存在针尖局域态时四苯基分子的 I-V 曲线，我们将上一节介绍的体系中的右电极替换为拥有针尖的电极，其结构如图 4.4 所示：

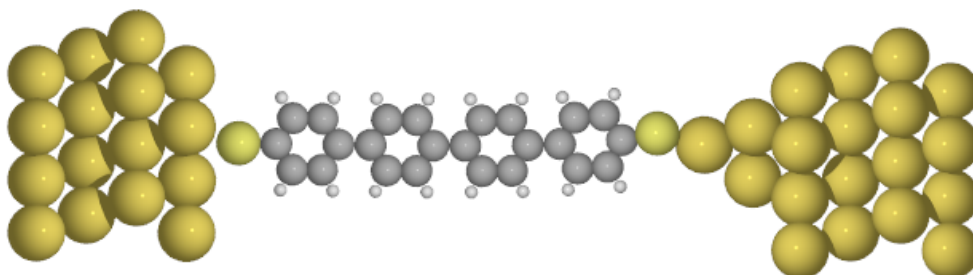


图 4.4 处于对称电极间的四苯基分子

体系结构准备完成之后，我们使用与上一节相同的参数计算了体系的 I-V 曲线。

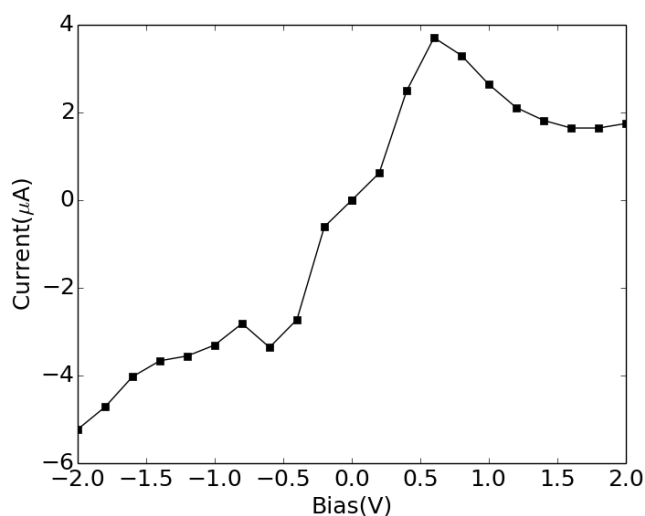


图 4.5 存在局域态情况下四苯基分子的 I-V 曲线

对比两种情况可以发现电极的形状对分子结的运输性质有很大的影响。当采用对称的平面电极时，电流曲线比较平滑，意味着分子结由于电极的存在给分子能级带来比较大的耦合展宽，当加压加到 2V 时，电流有比较大的抬升，说明这个时候能量开始接近分子能级。当一端电极有针尖结构时，电流曲线比

较不规则，首先正向的电流在 0.5V 后开始降落，出现负的微分电导，反向偏压的数据也没有前一个例子那么平缓，而且体系的  $I$ - $V$  呈现出不对称性，初步判断这是由于局域态在非平衡条件下的效应导致的。那么，为什么加入一个针尖会导致器件的输运特性有这么大的变化呢，到底是因为耦合强度的变化还是因为针尖局域态的存在呢？第一性原理的计算可以给出比较准确的结果，但是要将这些因素分离出来详细的研究，却不太容易。接下来两章我们使用参数模型对这个问题展开了研究。



## 第五章 非平衡格林函数方法(NEGF)求解器件输运问题

普通的密度泛函理论需要体系处于能量基态，基态也必定是一个平衡态，而且要求体系具有平移对称性，这两点对于电子输运的体系来说不能满足。首先因为两边电极可以允许有偏压的存在，器件中的电子输运是一种非平衡过程，那么必须要采用非平衡的统计才可以，其次，输运的器件在输运方向上具有的是开放边条件，而且会有电势降落，不具备平移对称性。所以我们需要寻求一种新的构建非平衡电子结构的方法，非平衡格林函数便是其中一个选项。

### 5.1 Schrodinger-Poisson solver

为了研究一个量子器件的输运性质，第一步是确定器件孤立时的哈密顿量。举个例子：如果我们一个器件的输运性质只取决于一个抛物线形导带，那么我们就可以用有效质量哈密顿量来描述这个器件了  $H \equiv -(\hbar^2/2m)\nabla^2$ 。当一个器件与电极接触时，就会有电子进入和退出这个器件，而且电子会形成一个势场  $U(r)$ ，这个势场可以通过自洽的方式得到，自洽过程被称为 Schrodinger-Poisson solver<sup>[29]</sup>（图 5.1）。

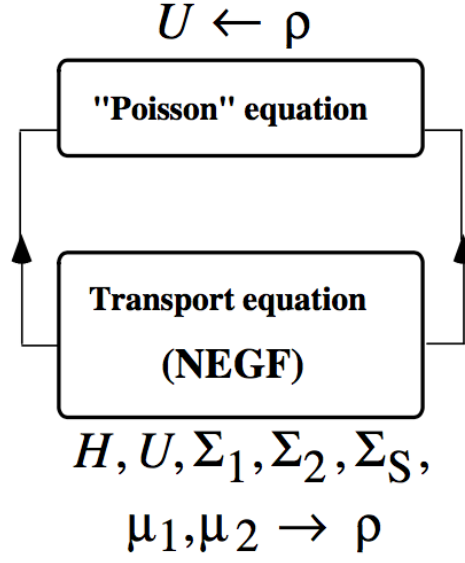


图 5.1 平衡态电子系统的自洽过程 (Schrodinger-Poisson solver)

自洽过程就是将以下几个步骤不断循环：

1. 首先，假设系统的初始电子密度  $n(r)$ ，由此可以根据 Poisson equation 求解出系统的势场

$$\nabla (\epsilon \nabla U) = q^2 [N_D - n] \quad (5.1)$$

2. 得到系统的势场之后，我们就可以通过求解 Schrodinger equation 来得到系统的各个本征能量态。

$$[H + U]\Psi_a(r) = \epsilon_a \Psi_a(r) \quad (5.2)$$

3. 根据平衡态统计力学，我们知道电子对各个态的占据概率服从费米分布，由此，可以得到系统的电子密度

$$n(r) = \sum_a |\Psi(r)|^2 f_0(\epsilon_a - \mu) \quad (5.3)$$

$\mu$  表示体系的费米能级。费米分布为：

$$f_0(E - \mu) = (1 + \exp[(E - \mu)/k_B T])^{-1} \quad (5.4)$$

4. 将我们新求得的电子密度再代入第一步，不断重复这个循环，我们就可以得到更精确的系统状态。

以上这种方法在对 MOS 管建模时十分常用。如果希望得到更精确的计算，可以在 Poisson 势场  $U(r)$  的基础上加入交换关联势场（exchange-correlation potential  $U_{xc}(r)$ ）。交换关联势场描述了在一个导电介质中围绕在电子周围的空穴(hole)。

## 5.2 非平衡格林函数方法

### 5.2.1 密度矩阵

由于我们要研究的问题是器件连接到两个不同费米能级（图 5.2）的电极时的物理性质。

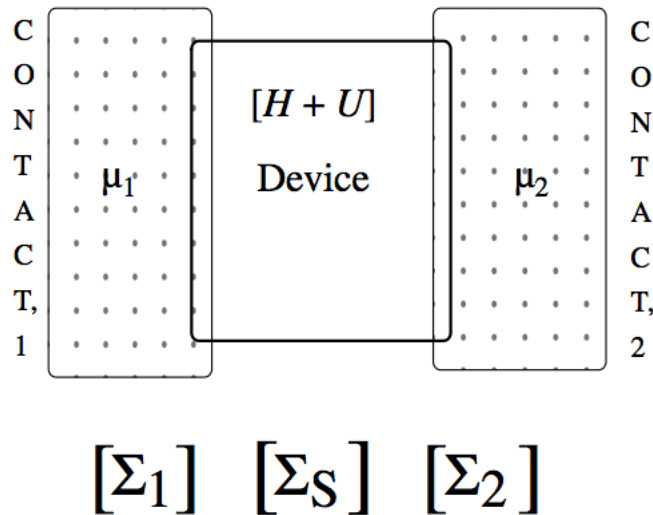


图 5.2 与不同费米能级电极相连的器

我们无法使用公式 5.3，因为我们左右电极的费米能级不相同。可以想象，电子占据器件某个能级的概率  $f_a$  应该介于 source 的费米分布函数  $f_0(\epsilon\alpha - \mu_1)$  和 drain 的费米分布函数之间  $f_0(\epsilon\alpha - \mu_1)$ 。

$$n(r) = \sum_a \Psi_\alpha(r) \Psi_\alpha^*(r) f_\alpha \quad (5.5)$$

但是事实上，电子可以以一种关联的方式占据各个态

$$n(r) = \sum_{\alpha,\beta} \Psi_\alpha(r) \Psi_\beta^*(r) \rho_{\alpha\beta} \quad (5.6)$$

其中  $\rho$  代表体系的密度矩阵（density matrix）。非平衡统计力学中的中心问题就是确定体系的密度矩阵。一旦求得密度矩阵，所有我们关心的物理属性都可以由之得到（比如电荷分布，电流，能量流等等）

密度矩阵描述了一个处于混合态（mixed state）的系统。

$$\rho = \sum_j P_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \quad (5.7)$$

可以通过密度矩阵得到任意态的算符的期望值。

$$\langle O \rangle = \sum_j \langle \psi_i | \rho O | \psi_i \rangle \quad (5.8)$$

密度矩阵可以表示成哈密顿矩阵的函数

$$\begin{aligned} [\rho_k] &= f_0([H_L + (\epsilon_k - \mu)]) \\ [\rho] &= \sum_k \rho_k = F_0([H_L - \mu I]) \end{aligned} \quad (5.9)$$

### 5.2.2 格林函数（Green's function）

可以把（5.9）写成

$$\begin{aligned} [\rho_k] &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_0(E + \epsilon_k - \mu) \delta([E I - H_L]) \\ [\rho] &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE F_0(E - \mu) \delta([E I - H_L]) \end{aligned} \quad (5.10)$$

根据  $\delta$  函数的标准展开式，我们又可以写成如下形式

$$\begin{aligned} [\rho_k] &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_0(E + \epsilon_k - \mu) [A(E)] \\ [\rho] &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_0(E - \mu) [A(E)] \end{aligned} \quad (5.11)$$

其中  $A$  成为谱函数

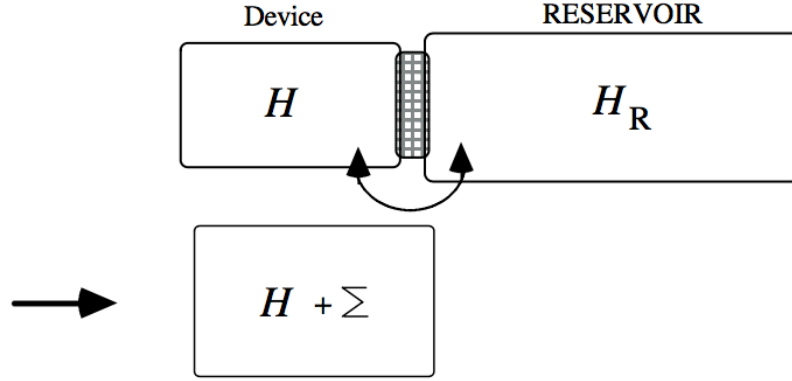
$$[A(E)] = i([G(E) - [G(E)]^+])$$

$G$  为格林函数

$$[G(E)] = [(E + i0^+)I - H_L]^{-1}$$

我们可以从 (5.11) 式种看到，谱函数  $A/2\pi$  可以被解释为体系的态密度。根据态密度以及费米分布函数，电子对体系进行填充，于是我们就可以得到电子密度了。事实上， $A/2\pi$  在实空间表象下的对角元素表示了空间中不同点处的局域态密度（可以用扫描探针显微镜测量）。

由此，我们得到了密度矩阵用的格林函数表示形式。那么为什么需要把它表示称关于能量坐标（ $E$ ）的积分形式呢？这样做的好处在于，这种形式比较便于我们处理开放系统。如果我们的目的在于处理封闭系统，这种方式是没有必要的。但对于开放系统来说，格林函数方法允许我们把注意力放在器件上，把外部的电极和环境用自能函数（self-energy function）表示（ $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ ）。通过接下来的介绍你可以发现，虽然电极自身尺寸比较大，但是表示它的自能函数是和器件哈密顿量拥有相同尺寸的矩阵。

图 5.3 器件和电极的相互作用可以用自能矩阵  $\Sigma$  来描述

### 5.2.3 自能

自能这个概念来自于多体物理，用来描述电子与电子，电子与声子之间的相互作用。在这里，我们要用这个概念来描述的是一个半无限大的电极与器件的相互作用。

首先，整个系统（器件+电极）的哈密顿量可以写为（图 5.3）：

$$\begin{bmatrix} H & \tau \\ \tau^+ & H_R \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

其中， $H_R$  的尺寸远远大于  $H$ ，总的格林函数可以写为

$$\begin{bmatrix} G & G_{DR} \\ G_{RD} & G_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E + i0^+)I - H_R & -\tau \\ -\tau^+ & (E + i0^+)I - H_R \end{bmatrix}^{-1} \quad (5.13)$$

由于我们只关心器件内部的细节，因此我们关心的只是  $G$ ，可以得到<sup>[13]</sup>

$$G = [(E + i0^+)I - H - \Sigma]^{-1} \approx [EI - H - \Sigma]^{-1} \quad (5.14)$$

其中

$$\Sigma = \tau g_R \tau^+; \quad g_R = [(E + i0^+)I - H_R] \quad (5.15)$$

由(5.14)式可以发现,器件与电极之间的耦合可以通过对哈密顿量  $H$  (图5.3) 增加一个自能矩阵来表示。自能矩阵这个概念十分重要,因为在求解系统时,它允许我们可以忽略尺寸很大的电极,只关注器件的子空间。需要注意的是,  $\Sigma$  不一定是一个无穷小的量。它的大小取决于器件与电极之间的耦合。

广义地来讲,我们可以通过上式来求解任何系统的自能。但看起来仍存在着困难,因为为了求  $g_R$  我们需要求  $H_R$  的逆矩阵。而  $H_R$  一般来讲十分巨大。

$$\Sigma(m, n) = \Sigma_{\mu, \nu} \tau(m, n) g_R(\mu, \nu) \tau^+(\mu, n) \quad (5.16)$$

其中,  $m, n$  器件中的点,  $\mu, \nu$  指代电极中的点。但是呢,由于耦合矩阵(表示电极与系统的耦合)中大多数是 0 因为只有器件和电极表面的点之间有相互耦合。因此,对于  $g_R(\mu, \nu)$  我们只需要关心表面处的点  $(\mu, \nu)$ 。当电极的模型建立好之后,可以方便得计算出来。

举个例子,对于一维问题来,可以得到左电极对于器件作用的自能矩阵为:

$$\Sigma_1(E) = \begin{bmatrix} -t \exp(ik_1 a) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

电极的作用可以通过在格林函数中加入自能矩阵的方式描述。

可以看出,用自能方法和自洽方法计算得到的吻合的非常好。但是从计算量上来看,自能方法相比于循环边界条件来讲显然大得多。因为我们需要对能量做一个积分。

那么,为什么要引入自能函数呢。答案是为了处理开放系统。通过使用周期性边界条件或者绝缘边界条件计算得到的是一个孤立的能谱。而开放系统拥有的应该是连续的能谱。自能的存在会导致能级的展宽。

#### 5.2.4 求解输运问题

前面我们说过,只要得到了体系的密度矩阵,我们就可以得到体系的任意物理性质。所以这里要解决的问题就是当器件与两个不同费米能级  $\mu_1, \mu_2$  的电

极耦合时。通常的解决方式是非平衡态统计力学，非平衡态统计力学相对于平衡态统计力学来讲要复杂许多。然而，如果我们忽略电子在器件中的散射效应（coherent transport），问题可以变得相对来讲简单一些。这个 电极-器件-电极 的结构的本征态可以分为两个部分，一部分代表从左边入射到右边的波，另一部分表示从右边入射到左边的波。当有偏压加到系统上时，左行态和右行态分别与左电极右电极保持平衡。

这个假设可以对问题带来巨大的简化，同时也是在介观物理学中关于输运的理论的核心假设[11-13]。它允许我们用平衡态统计力学的方法来解决非平衡态的问题。

在平衡态时，我们根据费米分布函数来填充谱函数。在有偏压的情况下，我们可以把谱函数分成两部分，其中的一个（ $A_1$ ）通过左电极的费米分布来填充，另一个通过右电极的费米分布函数来填充。密度矩阵可以写成如下形式：

$$\rho_k = \int \frac{dE}{2\pi} [f_0(E + \epsilon_k - \mu_1)A_1 + f_0(E + \mu_k - \mu_2)A_2] \quad (5.18)$$

因此：

$$\rho = \Sigma_k \rho_k = \int \frac{dE}{2\pi} [F_0(E - \mu_1)A_1 + F_0(E - \mu_2)A_2] \quad (5.19)$$

格林函数方法是我们可以把总的谱函数分为左谱函数和右谱函数，可以证明

$$A_1 = G\Gamma_1 G^+, A_2 = G\Gamma_2 G^+ \quad (5.20)$$

其中：

$$G = [EI - H_L - \Sigma_1 - \Sigma_2]^{-1}$$

$$\Gamma_{1,2} = i[\Sigma_{1,2} - \Sigma_{1,2}^+]$$

可以证明总的谱函数是左右谱函数的和。



一旦我们从 (5.19) 式求得了密度矩阵，我们就可以计算体系的电流了：

$$I = -q \operatorname{Trace}(\rho J_{op}) \quad (5.21)$$

## 第六章 使用非平衡格林函数方法计算与局域态耦合器件的电流非对称输运特性

本文想要研究的是存在局域态与器件相耦合时器件的  $I$ - $V$  特性。本章第一节介绍了如何构建一个描述与局域态耦合并且两端与电极接触的器件的哈密顿量。第二节介绍了使用非平衡格林函数方法计算体系  $I$ - $V$  特性的算法。第三节研究了器件与局域态以不同方式相耦合时的不同表现。

### 2.3 计算过程

#### 2.3.1 构造器件平衡态哈密顿量

我们的模型是一个一维器件，其性质使用一个紧束缚模哈密顿量来描述：

$$H_0 = \begin{bmatrix} h_0 & t_0 & 0 & 0 & 0 \\ t_0 & h_0 & t_0 & 0 & 0 \\ 0 & t_0 & h_0 & t_0 & 0 \\ 0 & 0 & t_0 & h_0 & t_0 \\ 0 & 0 & 0 & t_0 & h_0 \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

$H_0$  是器件哈密顿量在实空间中的形式，其对角元的数目表示我们对实空间的取样数量，简单起见我们只取了一个  $5 \times 5$  的哈密顿矩阵。其中  $h_0$  表示器件中一点的在位能量， $t_0$  表示器件中邻近点之间的耦合。这里的哈密顿量包括了动能和势能的贡献，三对角的形式意味着只存在近邻相互作用。我们的交叠矩阵  $S$  是按照二维三角有限元的方式取的，是对角元为 0.5，非对角元为 0.25 的三对角矩阵。需要说明的是我们这个参数模型的数值单位是按原子单位制设置的，除了能量的量纲为了和电压福特的单位相匹配取的是 eV。

### 2.3.2 加入局域态对器件的影响

局域态是一种实空间定域范围较小，同时由于实空间限域，在能谱上也表示为窄峰的一种电子态。粗略的可以看作存在于空间中的某一点，而这一点会和器件有一定的耦合，一般而言耦合强度小于器件内部的耦合矩阵元，当耦合强度为零时，意味着完全局域，和器件其它部分没有任何相互作用。以这里给的紧束缚哈密顿量为例，如果器件的第二个格点与局域态发生耦合，那么系统哈密顿量可以表示为如下形式：

$$H_0 = \begin{bmatrix} h_0 & t_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_0 & h_0 & t_0 & 0 & 0 & t_1 \\ 0 & t_0 & h_0 & t_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_0 & h_0 & t_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_0 & h_0 & 0 \\ 0 & t_1 & 0 & 0 & 0 & h_1 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

其中  $h_1$  表示局域态的在位能量， $t_1$  表示局域态与器件第二个格点的耦合强度。

一般而言  $t_1$  要小于  $t_0$ 。

### 2.3.3 加入电极的影响

经过第四章的推导，我们得出一个结论：半无限长的电极对器件的可以通过在器件哈密顿量中加入自能矩阵的方式得到。并且，对于一维问题，电极对应的自能矩阵只有在定点位置非 0（式 5.17）。由此，我们可以得到模型哈密顿量在加入自能矩阵之后的形式为：

$$H = H_0 + \Sigma_1 + \Sigma_2 = \begin{bmatrix} h_0 + \sigma_1 & t_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ t_0 & h_0 & t_0 & 0 & 0 & t_1 \\ 0 & t_0 & h_0 & t_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_0 & h_0 & t_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_0 & h_0 + \sigma_2 & 0 \\ 0 & t_1 & 0 & 0 & 0 & h_1 \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

其中  $\Sigma_1$ ， $\Sigma_2$  分别代表左右电极所对应的自能矩阵。 $\sigma_1$ ， $\sigma_2$  为复数。其中，需要注意的是  $\sigma_2$  所处的位置。由于与电极相接触的是器件而不是局域态，因此，

$\sigma_2$ 应该加在器件矩阵的顶角位置。电极的自能原则上是能量的函数，但是这里我们把电极自能处理成一个纯虚的常数，这是采用了宽带宽近似，即对于所有的能级，其来源于电极的能量展宽近似为常数，这个近似对于金属的电极被证明是好用的。电极的自能的模量大小代表着电极和器件的耦合强度的大小，而且可以大致的按照测不准关系估算出电子在电极界面处的寿命，从而给出电子从电极跃迁到器件的速率。

#### 2.3.4 体系施加电压时，哈密顿量的自洽过程

正如 5.2.4 节中所说，我们可以由体系格林函数先求出体系密度矩阵，然后由密度矩阵求出体系的电流。在这里，我们求体系在特定电压下的电流的方式是使用 Fisher Lee 公式<sup>[39]</sup>。首先通过格林函数求出体系的透射矩阵

(transmission matrix)，然后从传输矩阵得到体系的电流。电荷的自洽过程如图 6.1 所示。

我们从图中第三步开始自洽过程，首先假设一个初始的实空间哈密顿量，有 onsite 部分（对角元）与 coupling 部分（非对角元素），该哈密顿量表示器件处于平衡态时的状态。

由这个哈密顿量，我们可以得到体系的格林函数以及初始的电荷密度矩阵。根据密度矩阵和泊松方程，我们可以得到体系新的势能  $U$ ，然后把  $U$  带入哈密顿量。不断进行这一循环，直至体系达到稳定状态。

为了判断体系是否达到稳定状态，常用的方式是在相邻的两步自洽循环之间检查体系的电荷密度的变化是否小于一定的阈值。在我们的程序里，使用的方式是检查体系哈密顿量的势能项的变化是否小于一定的阈值，二者是等价的。

我们的收敛判据为两次迭代之间，实空间任意点势能的差小于  $10^{-4} \text{eV}$ 。

### 2.3.5 参数选择

我们按照大致的第一性原理计算的参数经验，设置初始哈密顿量 onsite 能量  $h_0=0.5$ ；coupling  $t_0=-0.1$ 。而施加在器件上的电压范围为  $-1\text{v}$  到  $1\text{v}$ 。下面的测试中，局域态都是和第二个点相耦合，费米能级的位置都是 0.

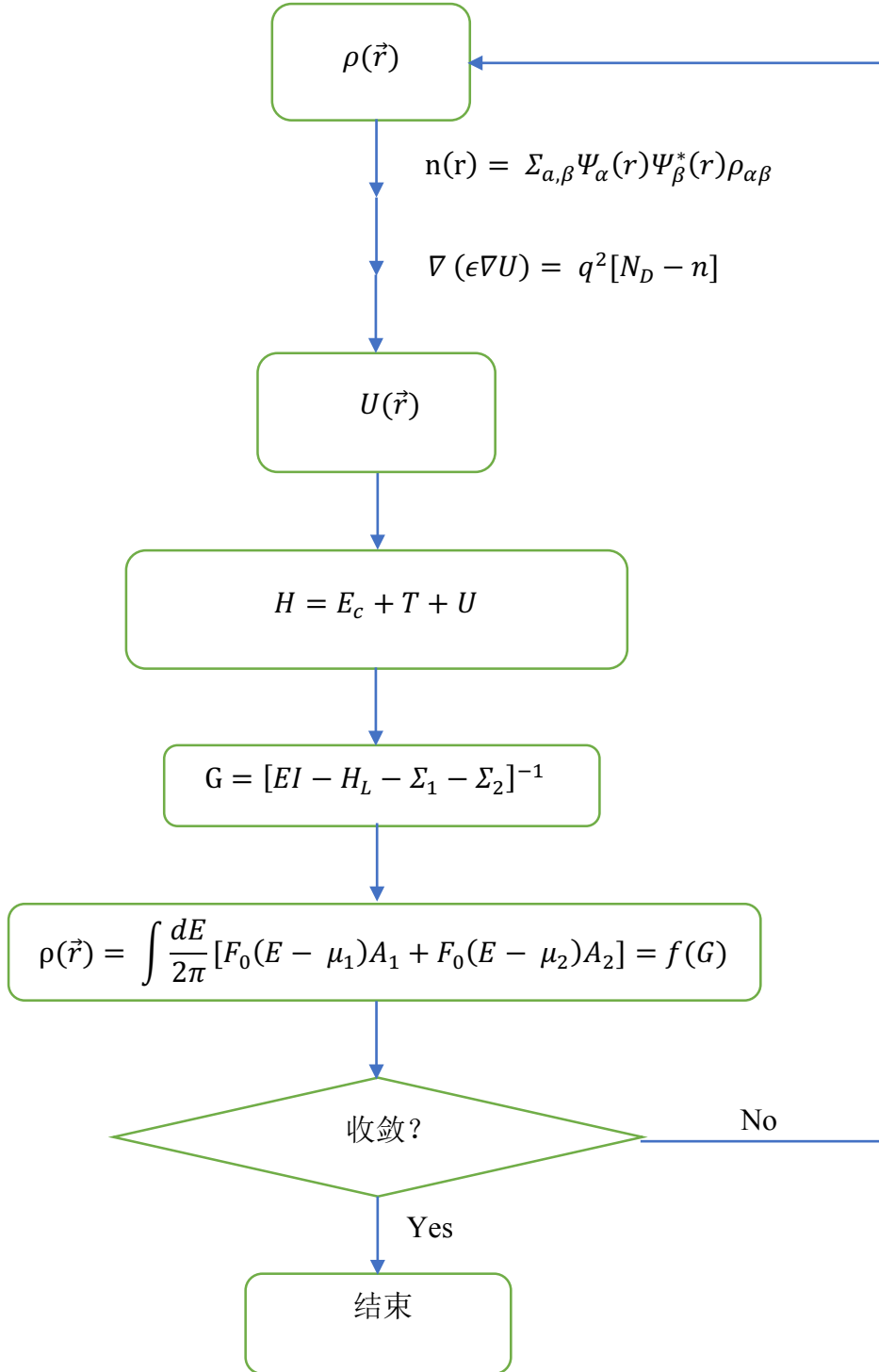


图 6.1 非平衡格林函数自洽过程

### 2.3.6 计算体系态密度谱

经过电荷自洽，我们可以得到体系在特定电压下的哈密顿量和格林函数，同时，我们可以计算出体系 DOS，其中  $S$  为交叠矩阵。

$$DOS = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}(\text{Im}(GS)) \quad (6.4)$$

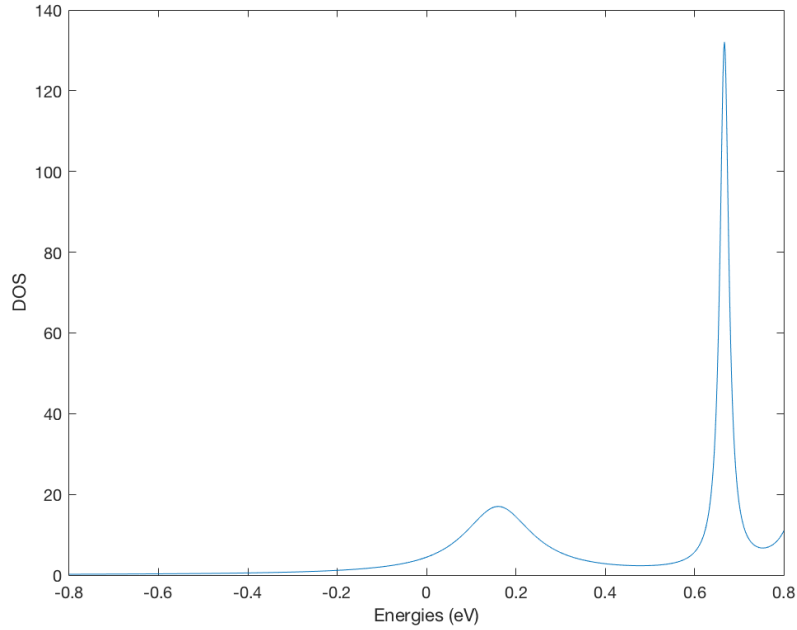


图 6.2 偏压为 1V 时体系态密度谱

由于我们的模型体系只有 5 个点，加上局域态一共是 6 个自由度，所以孤立体系的能量本征值有 6 个，在态密度谱上体现为 6 个峰，严格来说，孤立体系的态密度峰都应该 Dirac 函数。但是这里的态密度是连接上电极之后的结果，可以看到分子原先孤立的能级，由于与电极的耦合产生了展宽，但是展宽对于有的峰宽一点，有的峰窄一点，意味着不同能级受电极的影响不同。我们的费米能级统一为 0，在上面的这个例子里，费米能级之上的 0.2eV 位置附近的峰有比较大的展宽，0.7eV 附近展宽较小。

### 2.3.7 计算电子透射谱

由 Fisher Lee 公式<sup>[39]</sup>我们可以得到体系的透射系数谱

$$\begin{aligned}\Gamma_{l,r} &= i(\Sigma_{l,r} - \Sigma_{l,r}^\dagger) \\ T &= \text{Re}(\text{Tr}(\Gamma_l G \Gamma_r G^\dagger))\end{aligned}\quad (6.5)$$

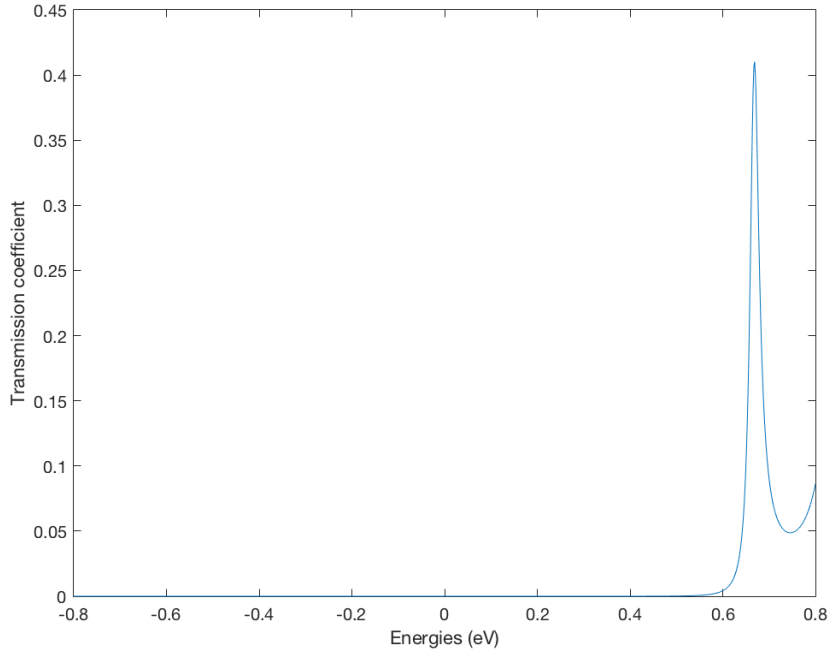


图 6.3 偏压为 1V 时体系透射谱

通过这个例子可以发现，透射系数与态密度的分布有一定的关系，图 6.3 中 0.7eV 附近透射系数的峰，和图 6.2 态密度的第二个峰的峰位一致。所以大致的透射系数和态密度的关系可以归纳为，透射系数的峰对应着态密度的峰，但是态密度的峰不一定就是透射系数的峰，他们之间是充分非必要条件的关系。从数学上讲，态密度和透射系数都和格林函数直接相关，格林函数的奇异点可能会成为他们的峰位。但是透射系数还和电极耦合的因素相关，这会使一些奇异点收到抑制。



### 2.3.8 计算电流

有了体系的透射系数谱，我们就可以根据电子占据某个态的概率得到体系的总电流：

$$I = \int f T dE \quad (6.6)$$

其中  $f$  为 Fermi factor，表示电子是否占据某个传输态的概率。

$$f = \frac{1}{1+e^{(E-V_L)/kt}} - \frac{1}{1+e^{(E-V_R)/kt}} \quad (6.7)$$

这个费米因子的第一项对应着从左电极出射的电子的分布，也就对应着从左到右的电流，第二项对应着从右电极出射的电子的分布，也就对应着从右到左的电流，这两部分的电流贡献由于方向相反，故中间是一个负号的关系。

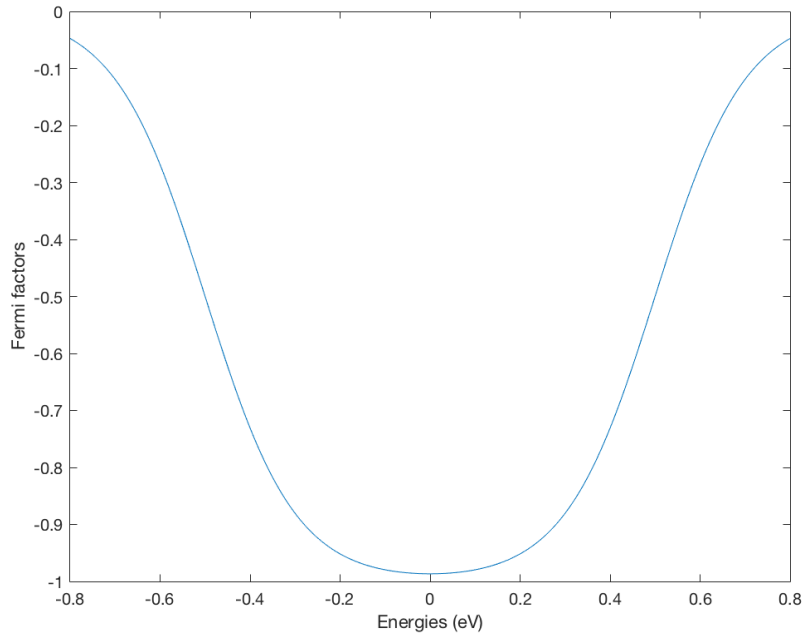


图 6.4 偏压为 1V 时体系态占据概率谱

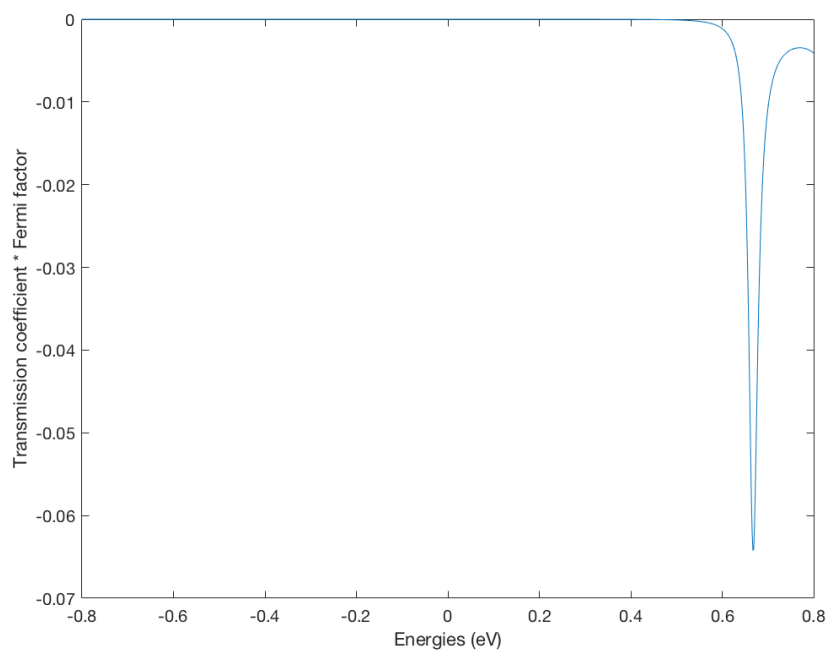


图 6.5 透射谱与的占据概率谱的乘积

对图 6.5 所示的函数积分，就可以得到当前电压下的电流大小。

这个例子里，随着电压变化，Fermi factor 的变化如图所示：

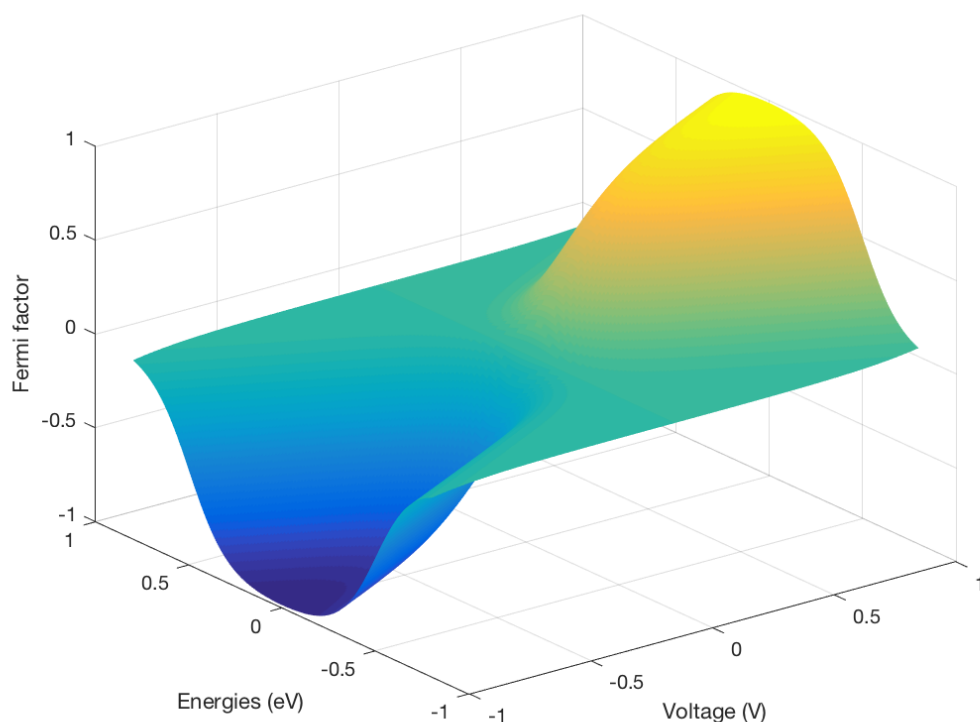


图 6.6 Fermi factor 分布随电压的变化

这个费米因子的分布是一个普适的结果，即无论对于什么样的体系，费米因子随能量和偏压的分布都是这个。我们看到偏压越大，费米因子所对应的喇叭口也就越大，这就是通常所谓的偏压窗口，只有在偏压窗口之内的电子的行波态才会对电流有贡献。正负偏压下的反号仅仅是电流方向相反的意思，这里是严格对称的。

## 2.4 分析不同因素对 I-V 曲线的影响

### 2.4.1 局域态与器件不同位置耦合

我们计算了局域态与器件不同位置相耦合时，器件 I-V 曲线。显而易见，当局域态与器件中心原子相耦合时，器件不存在 I-V 不对称性（如图 6.7）。如同我们前面第一性原理计算部分所展示的四联苯分子的结果。而当局域态与

器件的耦合发生在非对称位置时，I-V 曲线可能会出现不对称现象。注意这里我们所说的只是可能，因为 I-V 曲线都有固定的一个电压区间，局域态的不对称性对电流的影响可能会在展示 I-V 曲线的电压区间之外，在一些实验或者理论工作中已经看到了这一点。

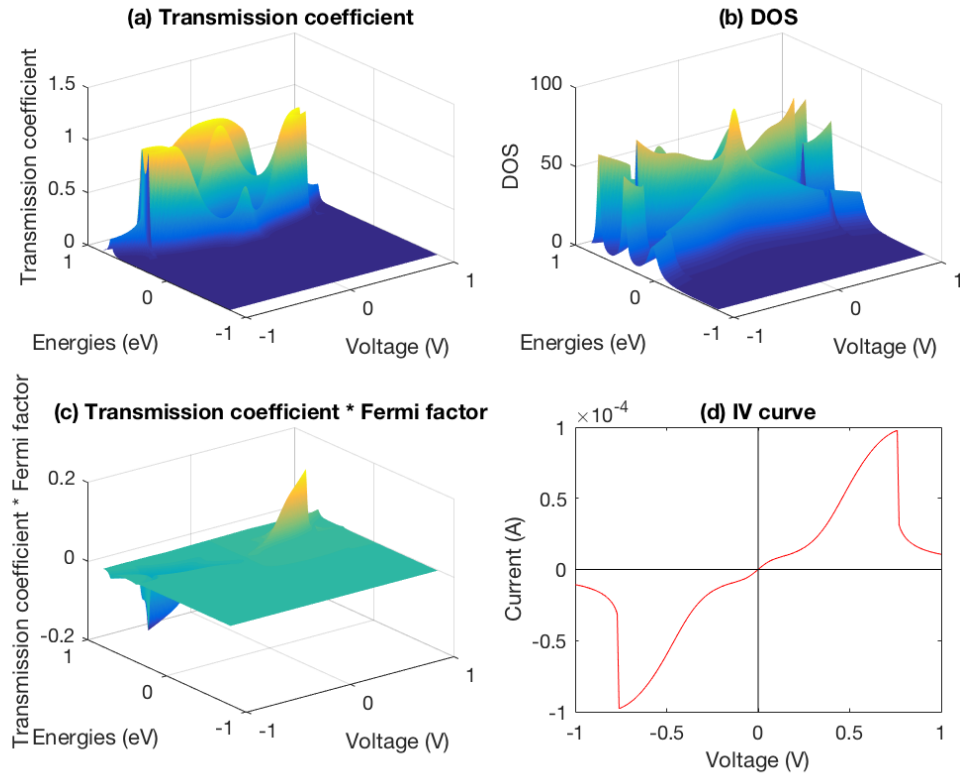


图 6.7 当局域态与器件中心位置相耦合时 (a) 透射系数谱电压的关系；(b) 态密度谱与电压的关系；(c) 透射谱与的占据概率谱的乘积与电压的关系；(d)局域态与器件中心位置相耦合时的 I-V 曲线

图 6.7 展示的是一个局域态和器件的中心位置相耦合的结果。在这个例子中，我们可以看到透射系数和态密度随能量变化的曲线在不同偏压下有完全不同的结果。这个和小偏压下的近平衡近似有所不同，一般的描绘结构表面形貌的 STM 实验由于采用的都是小偏压，所以体系所处的状态近似为平衡态，在小偏压下透射系数和态密度的峰没有太大形状和大小的变化，由于电流是透射系数

在偏压窗口的积分，如果透射系数峰形不变，电流只会随着偏压窗口的增大而增大。而我们这里由于非平衡统计带来的电子结构的重整化，透射系数和态密度的曲线在偏压范围内有非常大的变化，不能用近平衡态来近似，所以出现了在较大的电压的时候，透射系数的峰完全被抑制，电流反而下降，出现了负的微分电导的结果，如第四个小图所示。这种现象在实验中经常见到，这也部分的验证了我们这里的参数模型的合理性。出现负的微分电导，不仅要考虑非平衡态的统计，而且有需要因为在非平衡统计下迥然不同的电荷分布所带来的对哈密顿量的重整化，这就要求有局域态的存在而且局域态要处于偏压窗口之内，这样才会因为局域态的占据与否带来静电势的强烈变化从而影响哈密顿量。从这个意义上，电流的非对称性也是由于这个原因形成的。

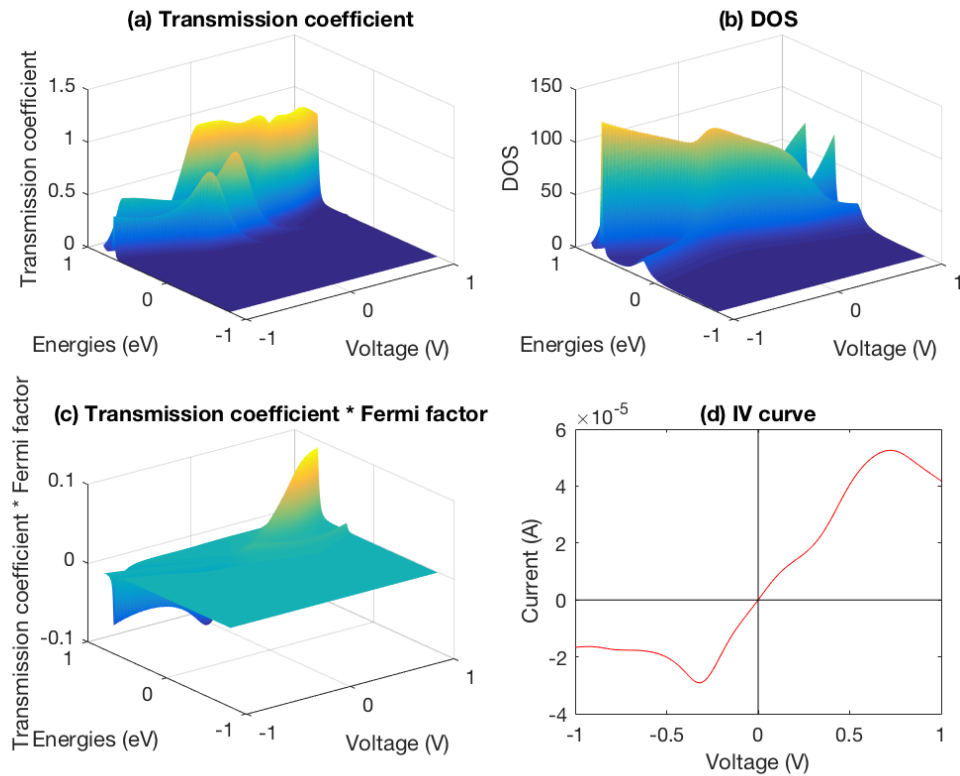


图 6.8 当局域态与器件第二个格点相耦合时 (a) 透射系数谱电压的关系；(b) 态密度谱与电压的关系；(c) 透射谱与的占据概率谱的乘积与电压的关系；(d)局域态与器件中心位置相耦合时的 I-V 曲线

图 6.8 展示的是当局域态和第二个格点耦合的结果。这时在正反偏压两种情况下，局域态有不同的占据情况，从而导致的哈密顿量的差别，这个差别体现在态密度和透射系数的曲线随偏压变化的图里。费米因子是一致的，这样最后的电流是透射系数和费米因子的乘积，也呈现非对称性。在我们这个例子里，正负电压的整流比大约是 2，在其他的一些参数配置中，这个整流比可以调节到很大，调节整流比不是我们研究的主要目的，所以这里不加赘述。

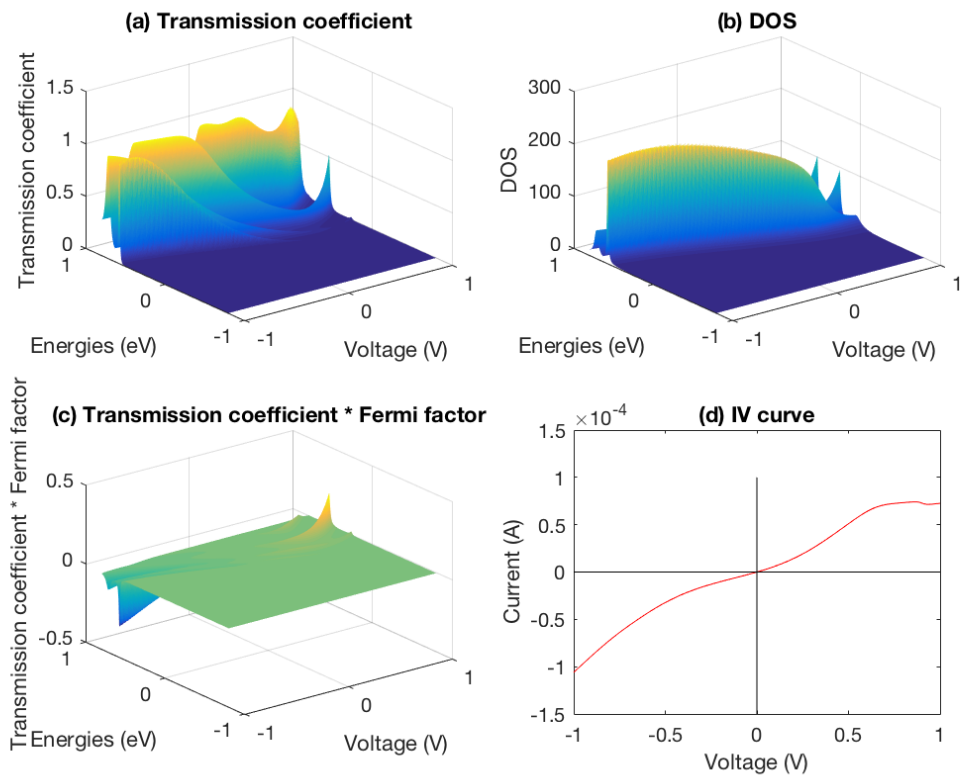


图 6.9 当局域态与器件端点相耦合时 (a) 透射系数谱电压的关系；(b) 态密度谱与电压的关系；(c) 透射谱与的占据概率谱的乘积与电压的关系；(d)局域态与器件中心位置相耦合时的 I-V 曲线

图 6.9 展示的是当局域态和器件端点耦合的结果。这时正反电压的整流比略小，而且同时负的微分电导消失，这是由于电极耦合的因素抑制了局域态的影响，但这个影响还存在。而且从图 6.7-6.9 中我们都可以发现小偏压下电流的

非对称性比较小，当偏压增大的时候这个效应才会体现出来，这和我们前面的分析是一致的。

#### 2.4.2 左右电极非对称的耦合强度对 I-V 曲线的影响

我们同时也研究了当局域态与器件中心部位相耦合时，左右电极不同的耦合强度对 I-V 的影响。在实验上，Xiao-Xiao Fu 等人研究了左右电极使用不同材料时的 I-V 特性<sup>[9]</sup>，也发现了 I-V 的不对称性现象。

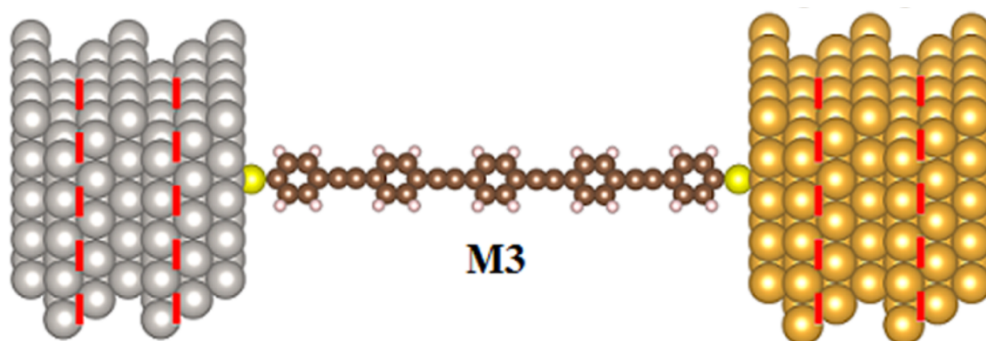


图 6.10 分子两端电极材料的不同（左电极为 Pt，右电极为 Au）可以用自能的不同来描述

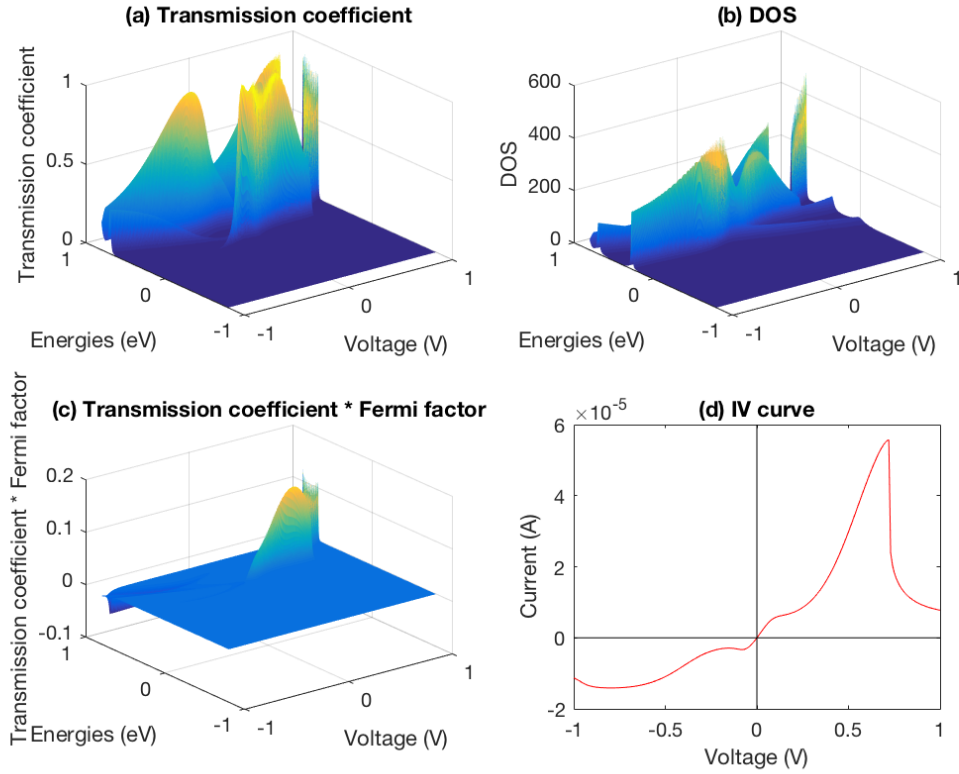


图 6.11 当局域态与器件中点相耦合，左电极自能为 0.01i, 右电极自能为 0.1i (a) 透射系数谱电压的关系; (b) 态密度谱与电压的关系; (c) 透射谱与的占据概率谱的乘积与电压的关系; (d)局域态与器件中心位置相耦合时的 I-V 曲线

可以发现，改变左右电极与器件的耦合强度，对与器件的 I-V 特性影响比较大。但是这也是由于局域态存在的情况下给出的结果，当体系存在局域态的时候，假设一个极端的情况即体系只和左电极耦合，那么由于体系断路，不存在电流，器件处于和左电极费米能级对齐的一个平衡态，反之假设器件只和右电极耦合，它只和右电极处于同一个平衡态。这两种平衡态的分布由于费米能级的不同，带了不同的占据，由于局域态的存在，其占据与否带来哈密顿量的强烈变化，所以会导致电流的非对称性。所以电极耦合的非对称带来的电流的非对称性往往和局域态是联系在一起的。



### 2.4.3 局域态 onsite 能量对 I-V 曲线的影响

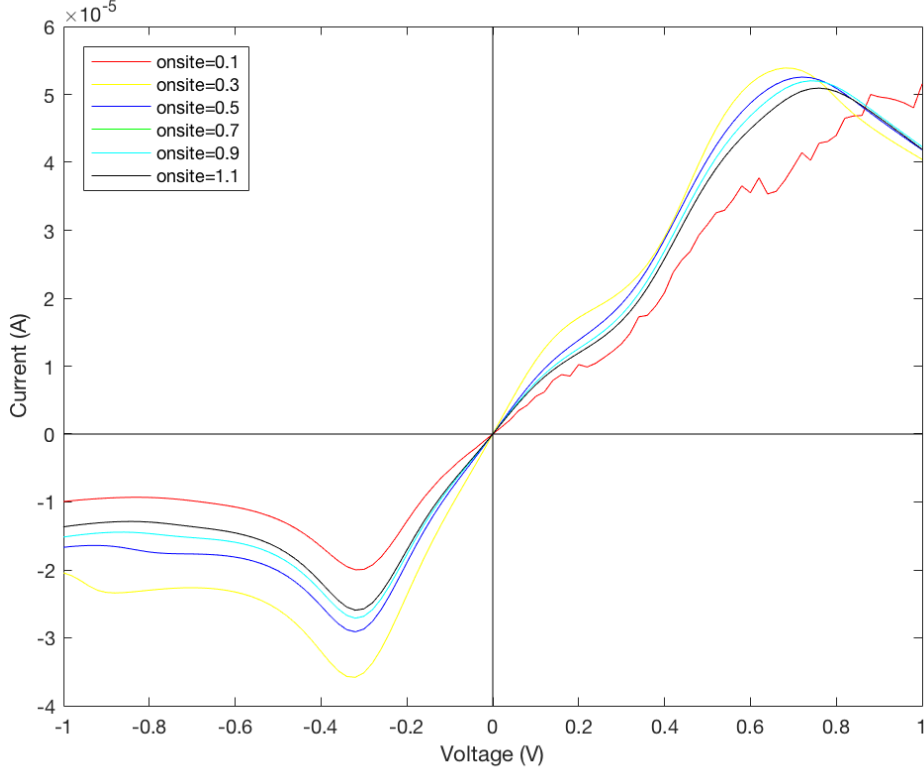


图 6.11 局域态与器件第二个点相耦合，局域态不同 onsite 能量下的 I-V 曲线

除此之外我们还考察了局域态的 onsite 能量对电流的非对称性的影响，当局域态与器件第二个点相耦合时，改变局域态的 onsite 能量（0.1 到 1.1）。可以发现，在这个参数范围之内，局域态的 onsite 能量对体系的 I-V 曲线影响比较小，同时我们也发现局域态的 coupling 对体系的 I-V 影响也比较小。值得一提的是，这里的 onsite 和 coupling 是一个非正交基下的一个矩阵元，和局域态的能量本征值和微扰耦合还有所不同，这里的 onsite 和 coupling 不能代表物理上局域态的能量以及和体系的耦合。在这个分析前提下，这两个参数对于电流的非对称性在这个范围内不是敏感参数。

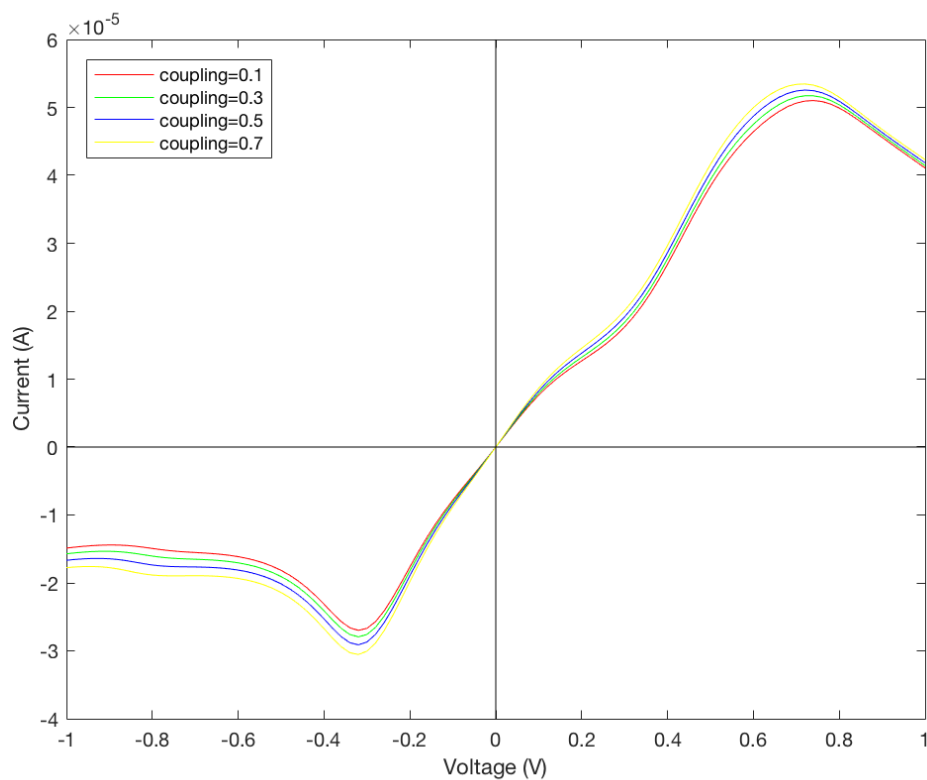


图 6.11 局域态与器件第二个点相耦合，局域态不同 coupling 下的 I-V 曲线

#### 2.4.4 总结

局域态与器件的耦合部位，电极与器件的非对称性耦合这两点对器件的输运特性影响较大。而模型里的 onsite 和 coupling 能量参数对系统的输运特性影响不大。

## 第七章 结论与展望

### 7.1 结论

本文介绍了使用密度泛函理论的基本方法，并且利用密度泛函理论计算了 STM 针尖各部位的态密度。然后根据各部位态密度的差别，得到了针尖附近的可能存在的局域态能量范围。

根据计算局域态所在能量所对应的波函数，在空间中分布情况寻找到了局域在针尖范围的态，从而证明了针尖局域态的存在。

其次，本文介绍了使用非平衡格林函数，它允许我们用平衡态统计力学的方法来解决非平衡态的问题。极大得降低了输运问题的计算量

使用非平衡格林函数方法研究了器件在不同状态下的输运特性。研究了局域态的能量，局域态与器件耦合强度，电极与器件耦合强度对输运特性的影响。

我们研究了分子结的不同参数包括分子结的电极耦合强度，分子能级，局域态的能级以及实空间位置等等对分子结的输运特性的影响。分析发现当局域态存在时，即使分子的本征结构是一个对称结构，如果局域态的能量刚好处于偏压窗口内部，局域态会在非平衡的条件下影响到体系巡游电子态的电子结构从而导致整体的 I-V 曲线出现非对称性。调节局域态的能量，或者调节局域态和分子结的耦合，可以起到调节 I-V 非对称性的作用。

另外，我们的结果也显示了局域态的存在也会导致分子结出现负的微分电导。这也是分子结输运研究中一个兴趣点，负的微分电导的产生机制和 I-V 的非对称类似，也是由于非平衡态下局域态的占据导致了体系的电子结构的重整化，相应的我们也给出了调节负的微分电导的方案。

## 参考文献

- [1] Gaudioso J, Lauhon L J, Ho W. Vibrationally mediated negative differential resistance in a single molecule[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 85(9):1918.
- [2] Xu B, Dubi Y. Negative differential conductance in molecular junctions: an overview of experiment and theory.[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2015, 27(26).
- [3] Haase M A, Cheng H, Depuydt J M, et al. Blue-green laser diode:, US5291507[P]. 1994.
- [4] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors.[J]. *Nature*, 2002, 417(6890):722-5.
- [5] Büttiker M. Role of quantum coherence in series resistors[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1986, 33(5):3020.
- [6] Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. Conductance of a Molecular Junction[J]. *Science*, 1997, 278(5336):252-254.
- [7] Datta S. *Electronic transport in mesoscopic systems*[M]. 世界图书出版公司, 1997.
- [8] Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors.[J]. *Nature*, 2002, 417(6890):722-5.
- [9] Esaki, L, Tsu, R. Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors[J]. *Ibm Journal of Research & Development*, 1970, 14(1):61-65.
- [10] Fu X X, Zhang R Q, Zhang G P, et al. Rectifying properties of oligo(phenylene ethynylene) heterometallic molecular junctions: molecular length and side group effects[J]. *Sci Rep*, 2014, 4:6357.

- [11]Imry Y, Tinkham M. Introduction to Mesoscopic Physics[J]. Physics Today, 2008, 51(1):60-60.
- [12]Goodnick S M. Transport in Nanostructures[J]. 2008, 65(19):476-517.
- [13]Datta S. Electronic Transport in Mesoscopic Systems[J]. Physics Today, 1995, 49(5):70-70.
- [14]Larsen, Jens Mortensen, Jakob Blomqvist, The Atomic Simulation Environment — A Python library for working with atoms[j]. Iopscience 2017
- [15]Rostgaard C. The Projector Augmented-wave Method[J]. Physics, 2009, 62(17):11556-11570.
- [16]Fu X, Warot-Fonrose B, Arras R, et al. Generalized gradient approximation made simple[J]. Applied Physics Letters, 2015, 125(6):89-96.
- [17]Gasyna Z L, Morales G M, Sanchez A, et al. Asymmetric current–voltage characteristics of molecular junctions containing bipolar molecules[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 417(4–6):401-405.
- [18]Morales G M, Jiang P, Yuan S, et al. Inversion of the rectifying effect in diblock molecular diodes by protonation.[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(30):10456-7.
- [19]Emberly E, Kirczenow G. Theoretical Study of Electrical Conduction Through a Molecule Connected to Metallic Nanocontacts[J]. Physics, 1998, 58(16):10911--10920.
- [20] M. J. McLennan, Y. Lee, and S. Datta, Phys. Rev. B43, 13846 (1991).
- [21]M. Buttiker, Phys. Rev. B33, 3020 (1986).

- [22]Zhao J, Yu C, Wang N, et al. Molecular Rectification Based on Asymmetrical Molecule–Electrode Contact[J]. *J.phys.chem.c*, 2016, 114(9):4135-4141.
- [23]张广平, 胡贵超, 李宗良, et al. The effects of contact configurations on the rectification of dipyrimidinyl-diphenyl diblock molecular junctions[J]. *Chinese Physics B*, 2011, 20(12):389-394.
- [24]Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. Conductance of a Molecular Junction[J]. *Science*, 1997, 278(5336):252-254.
- [25]D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, 1997).
- [26]R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [27]Emberly E G, Kirczenow G. Antiresonances in Molecular Wires[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 1999, 11(36):6911-6926(16).
- [28]Cui X D, Primak A, Zarate X, et al. Reproducible measurement of single-molecule conductivity.[J]. *Science*, 2001, 294(5542):571.
- [29]Tan, I.-H, Snider, G.L, Chang, L.D, et al. A self-consistent solution of Schrödinger–Poisson equations using a nonuniform mesh[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(8):4071-4076.
- [30]Tersoff J, Lang N D. 1. Theory of Scanning Tunneling Microscopy[J]. *Methods in Experimental Physics*, 1997, 27(2):1-29.
- [31]Reed M A, Zhou C, Deshpande M R, et al. The Electrical Measurement of Molecular Junctions[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2010, 852(1):133-144.

- [32]Reichert J, Ochs R, Beckmann D, et al. Driving current through single organic molecules.[J]. Physical Review Letters, 2001, 88(17):176804.
- [33]Xu B, Tao N J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions[J]. Science, 2003, 301(5637):1221-3.
- [34]Wada Y. Prospects for single molecule information processing devices[J]. Proceedings of the IEEE, 2001, 1(1):28-38.
- [35]Nitzan A, Ratner M A. Electron Transport in Molecular Wire Junctions[J]. Science, 2003, 300(5624):1384-9.
- [36]ScienceOpen. Electrical Conductance of Molecular Wires[J]. Nanotechnology, 1999, 10(3):285-289.
- [37]Hall L E, Reimers J R, Hush N S, et al. Formalism, analytical model, and a priori Green's-function-based calculations of the current-voltage characteristics of molecular wires[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(3):1510-1521.
- [38]Hall L E, Reimers J R, Hush N S, et al. Formalism, analytical model, and a priori Green's-function-based calculations of the current-voltage characteristics of molecular wires[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(3):1510-1521.
- [39]Fu X X, Zhang R Q, Zhang G P, et al. Rectifying properties of oligo(phenylene ethynylene) heterometallic molecular junctions: molecular length and side group effects[J]. Sci Rep, 2013, 4:6357.
- [40]Fisher D S, Lee P A. Relation between conductivity and transmission matrix[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1981, 23(12):6851-6854.
- [41]Darancet P, Olevano V, Mayou D. Quantum transport through resistive nanocontacts: Effective one-dimensional theory and conductance formulas for non-ballistic leads[J]. Physics, 2009, 81(15):2149-2149.

- [42] W. Kohn, L. J. Sham; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. Phys. Rev. 140, A1133
- [43] Anantharaman A, Cancès E. Existence of minimizers for Kohn–Sham models in quantum chemistry[J]. Annales De L'institut Henri Poincaré, 2009, 26(6):2425-2455.
- [44] Bernal, Ávila R, Alba. Reproducible Fabrication of Scanning Tunneling Microscope Tips[J]. Rev Ing, 2008(27):43-48.
- [45] Shanno D F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization[J]. Mathematics of Computation, 1970, 24(111):647-656.
- [46] Olsen J, Jo/Rgensen P, Koch H, et al. Full configuration–interaction and state of the art correlation calculations on water in a valence double-zeta basis with polarization functions[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(20):8007-8015.
- [47] Fu X X, Zhang R Q, Zhang G P, et al. Rectifying properties of oligo(phenylene ethynylene) heterometallic molecular junctions: molecular length and side group effects[J]. Sci Rep, 2014, 4:6357.
- [48] Wang K, Zhou J, Hamill J M, et al. Measurement and understanding of single-molecule break junction rectification caused by asymmetric contacts[J]. Journal of Chemical Physics, 2014, 141(5):054712.
- [49] Hao H, Shi X Q, Zeng Z. Theoretical demonstration of symmetric I-V curves in asymmetric molecular junction of monothiolate alkane[M]. Elsevier Science Publishers B. V. 2009.
- [50] Sun L, Diazfernandez Y A, Gschneidner T A, et al. Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices.[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(21):7378-411.



- [51] Reed M A, Zhou C, Deshpande M R, et al. The Electrical Measurement of Molecular Junctions[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2010, 852(1):133-144.
- [52] Xu B, Dubi Y. Negative differential conductance in molecular junctions: an overview of experiment and theory.[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2015, 27(26).
- [53] Huang C, Yang J. Nano-Molecular Junctions on STM Tips[J]. *Nano-Micro Letters*, 2011, 3(1):1-5.

## 作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

## 作者在攻读硕士学位期间所作的项目

## 致 谢

时光匆匆，转眼三年。这篇论文得以顺利完成，首先需要感谢的是陈竞哲老师。本论文是在陈老师的直接指导下完成的，无论是在论文的选题，构思方面，还是在论文的撰写过程中，陈老师给予了我无私的帮助和耐心的指导，倾注了大量的心血。在与陈老师学习，合作的过程中，不管是科研还是为人处事方面，都获益良多。不论在科研过程中遇到任何问题，即使是显而易见有时甚至是一些很基础，愚蠢的问题，陈老师都会予以耐心解答。哪怕在身体不适的情况下仍然坚持指导我们。

感谢我的导师张义邴副教授。感谢张老师在科研上的悉心指点以及在学习上的照顾。在三年的研究生涯中，由于个人兴趣的原因，不止一次得改变了论文的选题方向，在科研过程中也曾出现过十分消极的情绪。张老师的指导和鼓励帮助我度过了那些时刻。十分感谢张老师的包容和耐心。在此，谨向陈老师和张老师致以深深的敬意和由衷的感谢。

感谢鲁闯师兄，耐心的传授了许多科研上的经验和技巧。

感谢三年来在科研和生活上对我提供莫大支持的有四谱，高劲松，童谢刚同学。感谢我的父母，感谢钱丽丽和杨烨蔚，你们的鼓励和督促是我前进的动力。