

國立交通大學

電子工程學系電子研究所碩士班

碩士論文

碳六十分子於銅金屬表面經表面重構之量子傳輸特性

Quantum Transport Properties of C_{60} Molecules on a

Cu(111) Surface with Surface Reconstruction

研究生：謝耀賢

指導教授：林炯源 教授

中華民國一〇〇年十一月

碳六十分子於銅金屬表面經表面重構之量子傳輸特性

**Quantum Transport Properties of C₆₀ Molecules on a
Cu(111) Surface with Surface Reconstruction**

研究生：謝耀賢

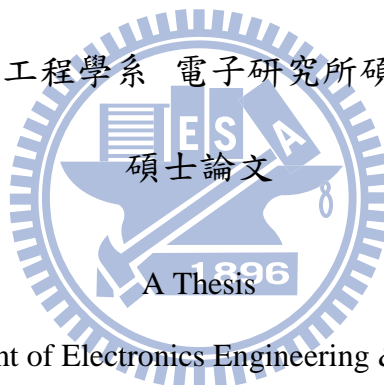
Student: Yao-Hsien, Hsieh

指導教授：林炯源 博士

Advisor: Chiung-Yuan, Lin

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班



Submitted to Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Electronics Engineering

November 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇〇年十一月

碳六十分子於銅金屬表面經表面重構之量子傳輸特性

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

研究生：謝耀賢

指導教授：林炯源

摘要

本篇論文主要分為兩個部分，第一個部分我們探討單分子層吸附在金屬表面上時，其介面重構(reconstruct)與無重構(unreconstruct)對分子/金屬介面之導電行為造成的影響。當一個單層的分層(如 C_{60})吸附在金屬(如 Cu)表面時，由於分子軌域與表面原子間存在交互作用，使得電子結構發生變化，所以在分子/金屬介面上，其電荷轉移現象非常複雜，而細微的介面結構足以影響分子電子元件的傳輸性質，進而造成龐大的宏觀現象。本篇論文主要是研究當單層 C_{60} 分子吸附於 Cu(111)金屬表面上時，其介面重構與無重構對於分子/金屬介面電導性所造成的影響。而在理論架構的部份，我們以密度泛函理論(Density Function Theory)結合非平衡格林函數(Non-Equilibrium Green's Function)的 NANODCAL 模擬軟體為主，透過第一原理運算方法計算分子金屬介面的傳輸性質。計算結果顯示，當 $C_{60}/Cu(111)$ 介面有重構時，其傳輸性相較於無重構介面將會大幅提升。而第二個部分我們計算磁性雜質於尖端電極之間的 Wannier 函數，我們磁性雜質選擇 Co 原子，電極選擇 Cu(111)。這樣的系統被預期具有 Kondo 效應，此論文中所計算的 Wannier 函數，將可被用於日後此 Kondo 系統的量子傳輸計算。

Quantum Transport Properties of C_{60} Molecules on a Cu(111)

Surface with Surface Reconstruction

Department of Electronics Engineering Institute of Electronics Engineering

National Chiao Tung University

Student: Yao-Hsien, Hsieh

Advisor: Chiung-Yuan, Lin

Abstract

This thesis contains two parts. In the first part, we explore how the conducting behavior depends on the molecule-metal interface, where the interfacial metal surface can undergo reconstruction in the presence of the molecules. The interaction between the molecular orbitals and surface atoms alters the electronic structures, and consequently the charge transfer of the molecule-metal interface is very complex. The details of the microscopic interface structures can affect the transport properties of molecular-electronics devices, which may cause an enormous macroscopic consequence. This thesis is focused on the effect of surface-reconstruction on the conducting behavior of the molecule-electrode contact, where the molecules and the electrodes studied here are C_{60} and Cu(111), respectively. We perform the first-principles quantum transport calculations by the computer code NANODCAL, which combines density function theory (DFT) and the Keldysh non-equilibrium Green's function (NEGF). Our calculations show that the conductance is enhanced significantly when the molecule-metal interface undergoes a reconstruction. In the second part, we calculate the Wannier functions of a magnetic impurity in between two atomic-scale electrodes, where the impurity and electrodes are chosen to be Co

and Cu(111). Such an impurity-electron complex is expected to exhibit a Kondo effect. The calculated Wannier functions are key quantities of future quantum transport calculations of such Kondo systems.



誌謝

兩年多的碩士生涯終於告一段落，也為我的學生生涯劃下了最後一道句點。在這看似很短的研究所時光裡，卻充滿了許多令人深刻的回憶，有開心的、難過的、歡樂的、挫折的，心中五味雜陳的感覺，頓時不知道該如何形容，但能夠確定的是，在這畢業的當下，將會是我人生中，最值得驕傲且最動容的那一刻，感謝所有幫助過我的人。

首先要感謝我的指導教授林炯源老師，這兩年多來對我的細心指導與督促，讓我學習到良好的研究態度及方法，在一片迷霧中找到對的方向，關鍵時刻下提點了我，感謝老師。另外還要感謝我的口試委員白偉武教授與陳煜璋教授，在口試期間內對本論文的指導及改進，以及在研究上提供了相當寶貴的意見，讓我的論文能夠更加的充實與完備。再來還要感謝中研院蘇彥勳博士，常常撥空指導我 NANODCAL 的計算。

感謝英瓚常陪我討論到快天亮，然後一起變成熊貓；感謝吉偉抽空幫忙我重新安裝軟體；感謝一起討論 wannier 以及下雨天不帶雨衣然後被我送回家的小陳；感謝常常睡我家然後一睡就佔了三分之二個床位的阿仁；感謝常常約攤夜唱拼酒量的趙雲、以及一起去台北狂歡的小小；感謝常和我討論夢想的偉立、以及修課的好夥伴兼好球友阿介；感謝 512 實驗室裡的同學、學弟與助理；感謝老廉常給我許多論文意見；感謝常一起繞校園看正妹的阿能；感謝好樓友力豪的超黑電磁爐；感謝威智幫我修印論文題目、以及傳授 MD 技巧的庭煦，感謝所有交大幫助過我的人。

另外還要感謝很多人，感謝在我心情不好時陪我聊天以及把常我養肥的 lala、無時無刻都是開心果的正妹小喬；感謝每次都打電話來挖八卦的八卦王阿澤、中秋節啥都沒說就衝來我家的小單、變身為真男人的阿龍，以及每次一起出遊就必開團的小翰翰、益瑞、麵包雄、乃乃祥，還有許多以前的朋友們...，真的很感謝大家對我的關心與幫忙，也祝福你們在未來的路途上會非常順利！

最後，我要感謝我的父母，以及一路上支持我的姐姐，陪我渡過每個重要的時刻，你們的鼓勵是我往前推動最重要的動力，謝謝你們。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
中英對照表.....	vi
圖目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究目的與動機.....	3
1.3 文獻回顧.....	3
1.4 本文架構.....	6
第二章 計算理論模型.....	7
2.1 多電子系統與 Hartree-Fock 近似.....	7
2.2 密度泛函理論 (density functional theory).....	8
2.2.1 Thomas-Fermi 模型.....	9
2.2.2 Hohenberg-Kohn 理論.....	10
2.2.3 Kohn-Sham 方程.....	13
2.2.4 局部密度函數近似法 (LDA).....	16
2.3 非平衡格林函數理論.....	19
2.3.1 薛丁格方程與格林函數.....	20
2.3.2 格林函數算符.....	23
2.3.3 雙電極量子傳輸系統格林函數.....	24
2.3.4 電極與散射區之邊界條件.....	27
2.3.5 非平衡態格林函數定義與條件.....	28
2.3.6 密度矩陣計算.....	29
2.3.7 Landauer-formula 與穿隧機率.....	32

2.4 近藤效應 (Kondo effect).....	36
第三章 計算細節與結構模型.....	40
3.1 計算模擬軟體.....	40
3.2 結構模型.....	41
3.2.1 掃描穿隧傳導(Cu-W-C ₆₀ -Cu).....	41
3.2.2 Kondo 傳導(Cu-Co-Cu) (N-Co-N).....	45
第四章 計算結果與分析.....	46
4.1 局部狀態密度(partial density of states) (PDOS)分析.....	47
4.2 微分電導(differential conductance)分析.....	50
4.3 穿隧函數(transmission function)分析.....	55
4.4 磁性系統 Wannier function 函數.....	61
第五章 總結與未來展望.....	66
附錄 I :NANODCAL 基本操作細節.....	67
附錄 II :NANODCAL 安裝細節.....	71
附錄 III :QUANTUM ESPRESSO 基本操作.....	72
附錄 IV :WANNIER90 基本操作.....	73
參考文獻.....	76



中英對照表

兩劃

x 射線吸附質譜儀 X-ray-absorption spectroscopy

四劃

中心散射區域 central scattering region

五劃

石墨烯 grapheme

平衡狀態 equilibrium

六劃

自能 self-energy

自洽 self-consistent

交換能 exchange energy

近藤效應 Kondo effect

交換相關能 exchange-correlation potential

光電子能譜 photoemission spectroscopy (PES)

非平衡格林函數理論 Keldysh non-equilibrium Green's functions (NEGF)

七劃

局部狀態密度 partial density of states (PDOS)

局域密度近似法 local density approximation (LDA)

角積分光電子能譜 angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES)

八劃

非簡併 nondegenerate

帕伊松方程式 Poisson equation



非平衡態 non-equilibrium

奈米坑 vacancy holes

奈米碳管 carbon nanotube

九劃

重構 reconstructed

穿隧效應 quantum tunnelling

十劃

矩陣型態 block matrix

十一劃

探針 tip

密度泛函理論 density function theory (DFT)

掃描隧道顯微鏡 scanning tunneling microscope (STM)

十二劃

富勒烯 fullerenes

單層薄膜 monolayer

無重構 unreconstructed

超導性 superconductivity

普世性泛函 universal functional

量子蒙地卡洛 quantum Monte Carlo

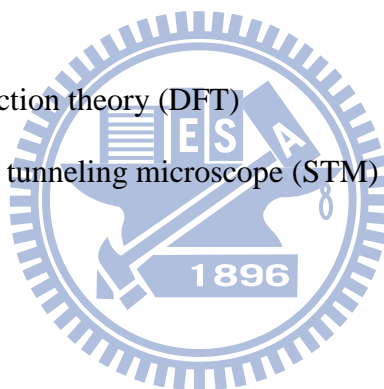
最大局域性瓦尼爾函數 maximally-localised Wannier functions (MLWF)

最低非佔據分子軌域 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

最高被佔據分子軌域 highest occupied molecular orbital (HOMO)

十三劃

電極 electrode



電極區域 lead

電導光譜 conductance spectra

電子轉移 charge transfer

電子相關能 electron correlation

電化學勢 electrochemical potential

微分電導 differential conductance

傳輸函數 transmission function

傳導模數 number of propagating modes

十四劃

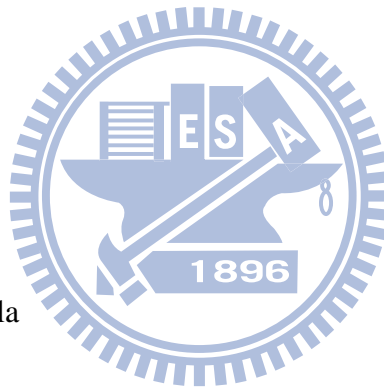
漢米頓 hamiltonians

十五劃

緩衝層 buffer layer

十九劃

藍道公式 Landauer formula



圖目錄

圖 1-1 碳之同素異形體(奈米碳管, 石墨烯, 碳六十).....	2
圖 2-1 非平衡態 NEGF 系統架構示意圖.....	20
圖 2-2 密度矩陣積分路線.....	31
圖 2-3 非平衡態 NEGF 系統電子能量隨著傳輸方向 z 的分佈圖.....	32
圖 2-4 NEGF 自洽流程圖.....	35
圖 2-5 於 Au 金屬中摻雜 Fe 磁性原子的電阻對溫度圖, 其中符號代表實驗量測值, 而實線為 Kondo 理論預測值.....	39
圖 3-1 掃描穿隧傳導非重構(Cu-W-C ₆₀ -Cu)結構分析圖.....	41
圖 3-2 supercell 3x3 展開圖(由 C ₆₀ 與 W tip 的中間位置向下俯瞰).....	42
圖 3-3 重構(Cu-W-C ₆₀ -Cu) C ₆₀ 吸附放大圖.....	42
圖 3-4 掃描穿隧傳導非重構(Cu-W-C ₆₀ -Cu)整體分析圖.....	43
圖 3-5 掃描穿隧傳導非重構(Cu-W-C ₆₀ -Cu) supercell 展開圖.....	44
圖 3-6 掃描穿隧傳導重構(Cu-W-C ₆₀ -Cu) supercell 展開圖.....	44
圖 3-7 Kondo 傳導(Cu-Co-Cu)結構圖.....	45
圖 3-8 Kondo 傳導(N-Co-N)結構圖.....	45
圖 4-1 非重構介面結構微分電導實驗量測值 experimental differential conductance (Guillaume Schull <i>Phys. Rev. Lett.</i> 103, 206803 (2009)).....	46
圖 4-2 C ₆₀ 之 PDOS; 0V; $Z=2.77 \text{ \AA}$, NANODCAL 計算所得到的結果.....	47
圖 4-3 C ₆₀ 之 PDOS; 0V (H. T. Jeng <i>Phys. Rev. Lett.</i> 104, 036103 (2010)).....	47
圖 4-4 提升 k 點數量時, 非重構 C ₆₀ 之 PDOS, 其中 W tip 與 C ₆₀ 的距離為 2.77 \AA ; 接觸點為 2.1 \AA	48
圖 4-5 提升 k 點數量時, 重構 C ₆₀ 之 PDOS, 其中 W tip 與 C ₆₀ 的距離為 2.77 \AA ; 接觸點為 2.1 \AA	49
圖 4-6 重構與非重構介面微分電導實驗量測值 experimental differential	

Conductance (W. W. Pai <i>Phys. Rev. Lett.</i> 104, 036103 (2010))	51
圖 4-7 重構與無重構之微分電導 dI/dV 對偏壓關係圖; $Z=2.77 \text{ \AA}$	51
圖 4-8 重構與無重構之微分電導 dI/dV 對 tip-molecule 距離 (Z) 關係圖; $V=0$	53
圖 4-9 重構與無重構之微分電導 dI/dV (以量子化電導 G_0 為單位(取 log)) 對 tip-molecule 距離 (Z) 關係圖	54
圖 4-10 微分電導 dI/dV (以量子化電導 G_0 為單位(取 log)) tip-molecule 距離 (Z) 關係圖, PRL 103,206803 (2009).	54
圖 4-11 穿隧函數(transmission spectrum) $T(E)$ (左排)與局域狀態密度圖(partial density of states PDOS); 無重構介面; 偏壓 0V,0.7V,2V	55
圖 4-12 穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度 PDOS 圖; 重構介面; 偏壓為 0V,1.5V	56
圖 4-13 圖 4-13 穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度 PDOS 圖; 無重構介面; 偏壓為 0V,0.7V; $Z = 2.3 \text{ \AA}$	58
圖 4-14 穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度 PDOS 圖; 無重構介面; 偏壓為 0V,0.7V; $Z=2.1 \text{ \AA}$	58
圖 4-15 穿隧函數 $T(E)$; 重構介面; 偏壓為 0V; $Z = 2.77 \text{ \AA}, 2.3 \text{ \AA}, 2.1 \text{ \AA}$	60
圖 4-16 $l=2$ 與不同 m_r 所對應之 Angular functions $\text{Re}[Y_{lm_r}(\theta, \varphi)]$	61
圖 4-17 Kondo 傳導系統(Cu-Co-Cu) 3d Wannier function 展開圖 ($d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$; Isovalue = 0.5)	62
圖 4-18 Kondo 傳導系統(Cu-Co-Cu) 3d Wannier function 展開圖 ($d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$; Isovalue = 0.5)	63
附錄圖 1: NANODCAL 結構建立細節分析圖	69
附錄圖 2: 不同 l 與不同 m_r 時所相對應之 Angular functions $\text{Re}[Y_{lm_r}(\theta, \varphi)]$	75

第一章 緒論

1.1 前言

隨著奈米製程技術不斷的進步，現今電子元件的尺寸也變的越來越小，從 0.18 微米到現在的 28 奈米僅花了不到十年的時間，而這意味著，在未來的五到十年內，半導體元件甚至可達到原子級(atomic-scale)的尺度。我們可以想像，當一塊電晶體僅由數十甚至幾顆原子所構成，那是極為驚人的技術，更何況還要以為的意識操控原子並整齊地排列成圖；不僅於此，當尺寸縮小到一個極限的時候，電子的量子效應就會變得非常明顯，如小尺寸磁效應、穿隧效應(quantum tunnelling)等等。而正因為此，結構的微觀效應就顯得非常重要。

這裡的微觀效應，是指由我們肉眼所看不見的原子、電子、分子或離子，與電磁場彼此交互作用而產生出的物理現象，比如生活中常見的熱、電、磁等，皆是從微觀效應中所表現出來的一種形態。而若想要掌握這些重要的物理現象，可以藉由電子在空間中的分佈得到較進一步的了解，而關於這個部分，在第二章中會有更詳盡的探討。

而在了解了微觀效應的重要性之後，我們追溯到半導體的起源，1947 年，自人類發明了史上第一個電晶體後，以矽晶圓(silicon)為基底材料的電晶體已廣泛的被世人延續使用了近三十年的時間，而以目前科技進步的速度來看，元件尺寸持續微縮，矽基元件的尺寸已將逼近其物理極限，而一旦超越了此極限，元件將不保有原來的物理特性，這意味著，摩爾定律將會失效，故現許多科學家不斷的積極尋找新的材料，其中以碳(carbon)最為看好。

碳是一種非金屬元素，週期表中位於矽的上方，是各種有機化合物的基礎成分。目前已有實驗顯示，碳不管在散熱性、頻率範圍甚至在超導電性等方面，皆超越了矽的性能。三維架構的碳(俗稱鑽石)，其散熱性能是矽的 10 倍。二維架構的碳，又稱為石墨烯(grapheme)，其電子遷移率也高達矽的 10 以上。而一維架構的碳，又稱奈米碳管(carbon nanotube)，其在電子遷移的速度上也比矽高

出許多。而最特別的是，另一種碳的同素異形體“C₆₀”，又稱為富勒烯 (Fullerenes)，自 1985 年被英國化學家 Walter Kroto 所發現，它是由六十個碳原子所構成，外觀像一個中空的足球，表面包括二十個六圓環及十二個五圓環，目前已有實驗證實，將 C₆₀ 與鹼金屬原子插層排列，將可在 38K 的溫度下達到超導態 [1]，而這也是超越矽的重要性能之一。

有鑑於傳統無機半導體尺寸微縮的困難，科學家們預測，在西元 2020 年左右將會達到無機半導體積體電路發展的極限，而若要往下再進一步發展，勢必要尋找新的方向，而據目前各期刊的研究表示，分子電子的有機半導體極可能成為可以持續延續摩爾定律的重要研究方向，目前已有各期刊發表出其相關的研究，我們可以預見，下個世代，將會是有機分子半導體的世代。

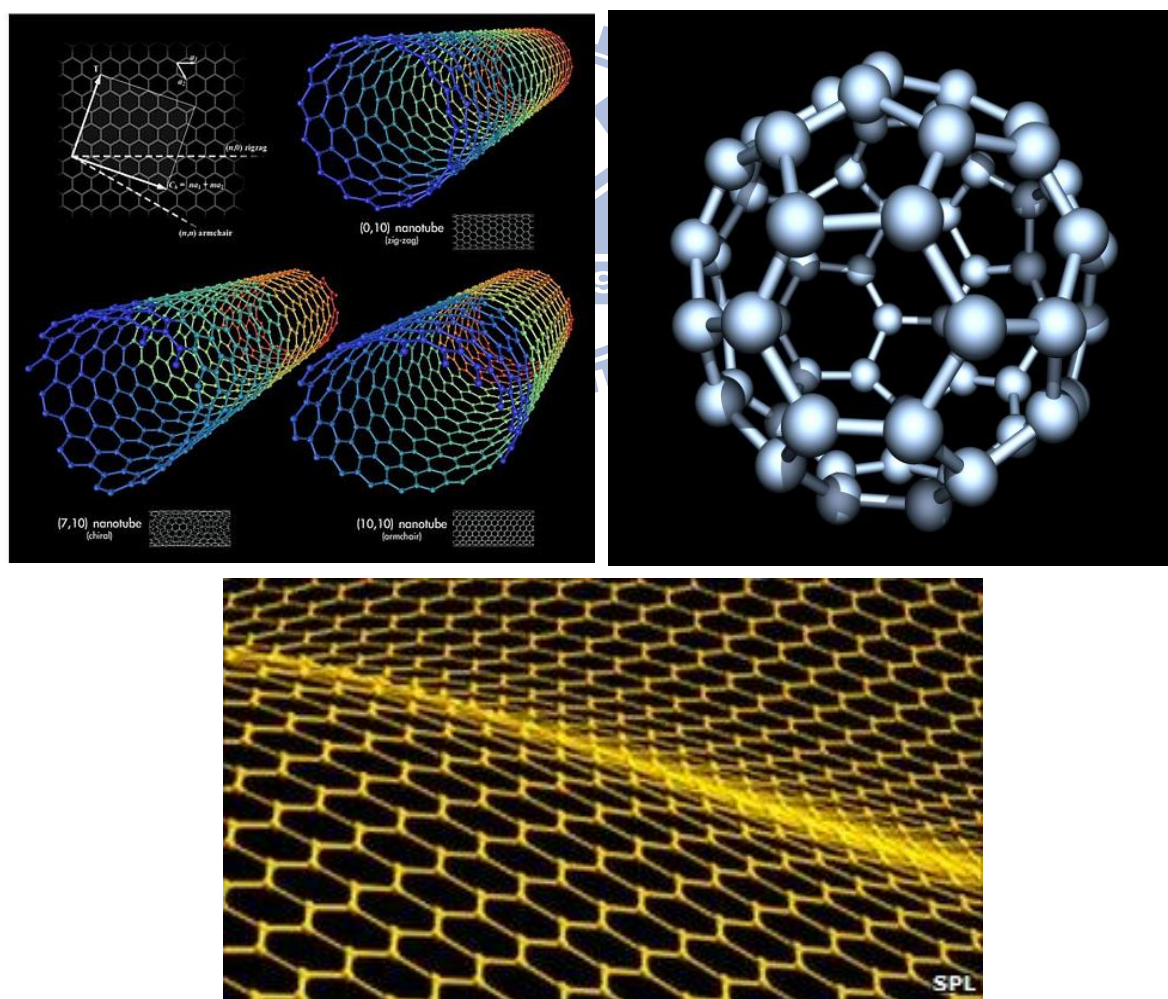


圖 1-1 碳之同素異形體(奈米碳管, 石墨烯, 碳六十)

1.2 研究目的與動機

在前文中提到分子電子有機半導體的重要性，然而，如何製作出有著最佳化性質的有機半導體元件？這或許得從微觀的角度去觀察，比如說當不同分子與金屬相連結時，其結構的導電性質？以及當分子存在於金屬表面時，其分子金屬的介面條件對於整個元件本身所造成的影響又為何？這些皆是重要的考慮因素之一。而我們的研究，正是想要探討當分子存在於金屬表面時，在重構(reconstruct)與無重構(unreconstruct)的介面條件下，對整個結構的電性、以及電子狀態分布的影響是如何？我們選擇單層分子 C_{60} 在 Cu(111)表面為我們的主要研究對象，原因是因為目前對於 C_{60} 分子薄膜製程技術以及其基本性質都已有相當程度的掌握，但對於其電性方面的實驗結果，學者界卻有各說紛云的現象，有研究指出，當一個 C_{60} 分子在銅金屬上有介面重構時，會比介面無重構時多了 3 個電子轉移 [7]，這是項重要的發現，但也有學者量測到與 [7] 相似的微分電導曲線，但卻不確定是否為有無重構 [8]，而最不幸的是，目前也無任何傳輸理論數據可與重構相驗證。因此，我們最主要研究目標為：驗證 C_{60} 分子薄膜在銅金屬表面上介面重構與無重構時的電子傳輸現象到底為何？我們將模擬出我們以密度泛函理論為基礎，結合非平衡格林函數理論加以計算，深入地探討分子/金屬介面的電子轉移現象以及其穿隧機率，為我們最主要的研究目標。

1.3 文獻回顧

自 1985 年，人類發現富勒烯後，大量相關的研究開始一一展開，1991 年，Haddon 等人首次發現若將富勒烯參雜鹼金屬時，金屬行為的特性會變得非常明顯 [2]，甚至會出現超導(superconductivity)的狀態 [3]，特別是參雜鉀、鉍等金屬(形成 K_3C_{60} 或 $Cs_3C_{60}As$)時，超導的現象特別明顯，不過，要形成此超導狀態結構卻不容易，比如說要在低溫和高壓的環境下成長，才會達到此超導狀態。

自C₆₀超導特性的現象被發現後，許多研究學者開始對C₆₀分子在金屬表面的傳導現象很有興趣。1993年，Tomihiro Hashizume研究團隊首次發現了當C₆₀分子吸附在Cu(111)金屬表面時，會存在類似銅表面挖洞填滿的現象，同時也預測在這樣的系統中，電子將會有大量的轉移現象 [4]，但由於當時的測量計算儀器科技不夠先進，以致要量測此分子/金屬介面系統的電子轉移量非常地困難，所以當時確切的實驗結果也無從證實。1997年，Ku-Ding Tsuei研究團隊持續進行了C₆₀ / Cu(111)介面的研究，他們以光電子能譜(photoemission spectroscopy)(PES)以及鄰邊緣X射線吸附質譜儀(near-edge X-ray-absorption spectroscopy)進行分析實驗，最後發現，在絕對溫度300K下，Cu塊材會有將近1.5~2個電子轉移至每個C₆₀分子上 [5]。而此項研究的發現，讓學者界更加地好奇C₆₀/Cu(111)界面的現象。但就在2004年，Hai-Ping Cheng研究團隊卻發現，使用第一原理計算C₆₀ / Cu(111)介面所得到的結果與實驗結果卻不相符，他們認為在銅塊材表面上，應該是接近0.8個電子轉移至C₆₀分子，而此項結果使得C₆₀ / Cu介面的現象更加的撲朔迷離 [6]。2009年，Guillaume Schull研究團隊指出，在C₆₀ / Cu(111)結構下，所量測出來的電導光譜(conductance spectra)暗示了電子轉移現象非常強烈，但在實驗中卻不確定C₆₀ / Cu(111)介面是否有無重構[8]。直到2010年，台灣大學白偉武博士研究團隊共同發表關於C₆₀ / Cu(111)介面的相關研究，他們以掃描碳針顯微術與能譜術、光電子能譜結合低能量電子繞射譜，證實了C₆₀在Cu(111)基底上會形成規律的奈米坑，而關於電子轉移的部分，則是藉由角積分與角分辨光電子能譜 (angle resolved photoemission spectroscopy) (ARPES) 分別得到電荷總轉移量和能帶結構，再以掃描碳針能譜術的超高空間解析度得到結果 [7]，而他們得到了最重要的結論，即是“電荷轉移與表面重構有絕對的關係”，在表面有重構時，每個C₆₀分子將會得到3個電子，而在表面無重構時，電荷轉移量卻小於1個電子，這是項驚人的發現，但2010年的那篇文獻內容只探討了狀態密度分析，卻沒有進一步地做傳輸的計算。而為了驗證直觀上重構介面會比非重構介面的電子傳輸還要來的強，以及更釐清實驗中的不確定性(有重構

或無重構)所得到的結果，我們模擬出 $C_{60}/Cu(111)$ 的系統，相信可以對電子傳輸的分析有著更清楚釐清的解釋，而這也是本篇論文研究主要的探討重心。

而另外也有關於其他 C_{60} /金屬界面相關的研究，像是 1998 年，P. Moriartye 研究團隊開始研究 C_{60} 分子在矽表面 $Si(111)$ 和 $Si(100)$ 面上的電子轉移(charge transfer)現象，但預測結果卻不如 $C_{60}/Cu(111)$ 介面來的好 [9]。2004 年，Xinghua Lu 研究團隊著手研究 C_{60} 分子吸附在金表面 $Au(111)$ 及銀表面 $Ag(100)$ 時的電子轉移情況，結果發現 C_{60} 分子在 $Au(111)$ 金屬表面時，幾乎無電子轉移現象；而當 C_{60} 分子在 $Au(100)$ 金屬表面上時，大約只有 0.2 個電子從 Au 表面轉移至 C_{60} 分子上 [10]。

近幾年來，有關於分子/金屬界面的探討，實驗技術已逐漸趨向成熟，加上電腦的處理能力大幅地精進，若實驗部分與理論模擬同時並行，將會使得研究的盲點更加的清楚釐清。而在此，我們將以第一原理模擬計算 $C_{60} / Cu(111)$ 界面結構的傳導現象，相信能對此領域的分析有著更進一步的釐清。



1.4 本文架構

本文共分為五個章節，前兩個章節將以描述研究背景以及介紹計算理論為主軸，而後三個章節將進入本文的研究重心，將會詳細介紹物理模型架構及計算細節，以及探討模擬結果與實驗值相互比較與驗證，最後延伸探討未來可發展方向及可以改進之處。本文也將會詳細敘述以密度泛函理論為基礎的第一原理模擬軟體 VASP、NANODCAL、QUANTUM ESPRESSO、WANNIER90 的詳細操作模擬過程與步驟。

第一章 緒論

簡單敘述奈米製程科技的歷史背景與當前現況，並闡述本論文的研究動機與目的，以及探討與此研究相關的文獻結果。

第二章 計算模型理論介紹

以處理多電子系統波函數出發，完整闡述密度泛函理論的整個發展過程，而更進一步介紹如何以格林函數處理非平衡態多電子系統問題。

第三章 計算細節與結構模型

介紹以密度泛函理論為基礎的第一原理模擬軟體 VASP、NANODCAL、QUANTUM ESPRESSO、WANNIER90 的基本功能與用途，以及詳細介紹本研究主題的物理模型架構與細節。

第四章 計算結果與分析

討論模擬計算結果以及與實驗值相互比較，進而分析模擬的數據。

第五章 總結

研討本模擬計算之結論以及未來可以發展的方向。

第二章 計算理論模型

2.1 多電子系統與 Hartree-Fock 近似

量子力學告訴我們只要知道一個系統的波函數，便可知道該系統的總能量及其他物理量。而單一電子的波函數可由薛丁格波動方程(Schrodinger equation)求得。但實際上，往往我們想要求得的實際系統皆是多電子系統，而想要求得在此系統下總波函數的解析解卻是非常不容易的一件事，因此，多電子系統著實比單一電子系統來的複雜許多。

從微觀的角度來看，一塊材料所表現出來的性質，與存在於其內大量的原子核及游離於原子核之間的電子相關。然而，所謂的第一原理，指的是不需任何的實驗數據及參數，完全由最基本的物理定律出發，求得在系統下的薛丁格方程波函數，進而計算其他物理量，也就是說，可由“從頭開始(ab initio)”計算，不需任何實驗數據，最後可得到材料的性質。

而若想要求得多電子系統下的每個電子的精確波函數，是件相當困難的事情，解析解幾乎不可能求得，故只能以近似解來求得。因此，許多近似法開始相繼出現，包括 Born-Oppenheimer 近似、Hartree 近似以及 Hartree-Fock 近似等等，而在眾多近似法中，其中以 Hartree-Fock 近似最顯著名。1930 年，Hartree 的學生 B.A.Fock 與 J.C.Slater 分別提出了考慮泡立不相容原理的自洽場迭代法與單行列式型多電子體系波函數 [11]，也就是現今的 Hartree-Fock 方程。

Hartree-Fock 方程的主要宗旨為：由於電子是費米子，為了遵循泡立不相容原理，所以 N 個多電子系統的總波函數被要求為反對稱單電子自旋軌道的乘積，故可以 Slater 行列式表示為：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1) & \phi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2-1)$$

而這就是以 Slater 行列式表示而成的多電子總波函數，其中 $\phi_i(i)$ 亦稱為 Hartree-Fock 自旋軌道函數。

有了多電子系統總波函數，接著再利用自洽場近似方法，則可得到令人滿意的解。但此法乍看之下非常精準有效，實際運行起來卻極為困難，其原因是因為一個電子波函數有 3 個維度，若有 N 個電子，此系統維度則變為 $3N$ ，若 $N=3000$ ，則須解的系統波函數總維度則變為 9000，若要解出其解，這相當於要對角化一個 9000 乘 9000 的矩陣，計算量之大，可能無法想像，就算是用上現今最高等的超級電腦，也可能要跑上千萬年。1929 年，著名物理學家狄拉克(Dirac)曾說過：「處理大部分物理學和化學問題的基本定理已經完全知道，困難在於這些定律的應用所引出的數學方程太過複雜以致無法解決。」

而正因如此，物理學家們發展出新的理論，即“密度泛函理論”，此理論大幅地簡化了先前的計算，把原本需要 $3N$ 維描述的系統波函數，現在只需要知道 3 維的電子密度函數即可。



2.2 密度泛函理論 (Density Functional Theory)

密度泛函理論是一套有效率、精確以及大幅減少數學計算量的一套新穎理論。傳統波函數所遇到的瓶頸，也就是在上一節所提到的龐大數學計算量，在此套理論的應用之下，可被大幅度的簡化。1964 年，Hohenberg 與 Kohn 證明出：「一個多電子體系的物理性質，可由電子的密度函數分佈所完全決定。」[12] 也就是說，我們不需要知道用來描述整個空間的系統波函數，只需要知道僅存有 3 個變量的電子密度分佈函數即可。而在隔年的 1965 年，Kohn 與 Lu Sham 又證明出：「一個多電子體系的電子密度分佈函數，可以透過一個簡單的單粒子波動方程 Kohn-Sham equation，經由其自洽循環所獲得。」[13] 這告訴我們，我們只須解單一粒子波動方程即可知道其空間電子密度分佈函數，而有了電子密度分

佈函數，即可知道所有在多電子體系下的材料物理性質。這項新發現，對當時來說，可說是物理界的新創舉，而 Walter-Kohn 也因發展密度泛函理論而得到了諾貝爾獎。由此看來，密度泛函著實在當時是一套非常重要的新理論。

然而，儘管當時已發現了此套新穎理論，但對當時來說，電腦的處理速度仍然不夠快，還是無法負擔過大的計算量。但經過多年後，電腦的處理能力已大幅地提升，加上許多數值方法的發展下，使得密度泛函理論得以廣大的被應用在物理及材料科學與眾多領域之中。

2.2.1 Thomas-Fermi 模型

以空間電子密度分布來取代傳統波函數的概念其實在早期就有被科學家發現。1927 年，Thomas 與 Fermi 曾分別提出以電子密度來表示能量的理論 [14][15]，他們將一個原子的動能、原子-電子以及電子-電子間存在的交互作用，皆以電子密度函數來表示：

$$E^{TF} [n(\mathbf{r})] = A_k \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (2-2)$$

上式中的第一項表示動能，第二項為古典的靜電能，用來表示電子-原子交互作用， $v(\mathbf{r})$ 為庫倫位勢，而第三項為電子-電子的庫倫排斥能。

然而，雖然此能量方程式可以空間電子密度來表示，但其結果卻是不準確的，其中最大的誤差來自於動能的表示方式，其次是沒有考慮交換能(exchange energy)，以及忽略了電子相關能(electron correlation)。以上種種的誤差導致了計算結果出現不合理的現象，更嚴重的是用在化學方面，甚至會出現分子不會形成鍵結的計算結果。

而在隔年的 1928 年，雖然 Dirac 把 Thomas-Fermi 理論多加上了交換能項，但計算出來的結果對於大多數的應用來說，仍然是不夠準確的。直到 1960 年

代，空間電子密度分佈的概念給了 Kohn 新的啟發，1964 年，Hohenberg 與 Kohn 聯合發表了極為著名的 Hohenberg-Kohn 定理。

2.2.2 Hohenberg-Kohn 理論

Hohenberg-Kohn 定理對於多體系統下概念的釐清有著極大的貢獻，而其觀念主要分為兩個部分：

1. 在多體系統下，若只考慮基態，則系統的基態總能與空間電子雲密度為唯一對應。而對一個非簡併(nondegenerate)的基態波函數，在當空間電子密度決定時，其所對應之外加勢能場也唯一被決定。
2. 總能的電荷密度泛函， $E[n(\mathbf{r})]$ ，滿足變分學原理，亦即若將不是基態的電荷密度 $n(\mathbf{r})$ 代入，則會導致 $E[n(\mathbf{r})] > E_{G.S.}[n_{G.S.}(\mathbf{r})]$ 。

而在證明這個定理之前，我們首先定義在一個多電子系統中的空間電荷密度分佈為：

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \Psi \rangle \\ &= N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (2-3)$$

接著，外部勢場 V_{ext} 的期望值可以寫成 $\langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle$ ，

$$\begin{aligned} \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i) V_{ext}(\mathbf{r}_p) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{r}_p \\ &= \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2-4)$$

由上式可知，外部位勢之期望值，取決於空間電子密度的分佈。

接著，我們可以開始證明 Hohenberg-Kohn 定理：

現考慮有一 N 個電子的系統，而在此系統下的 hamiltonians， H ，可以寫成：

$$H = T + V_{ext} + U \quad (2-5)$$

上式中的第一項 T 為動能，第二項 V_{ext} 為外部位勢，以及第三項 U 為電子-電子之間的庫倫交互作用位能。然而，由於這裡的動能項 T 與電子-電子交互作用項 U 為固定的，所以在 N 電子系統下， T 與 U 會保持不變。也就是說，只有外部位勢 V_{ext} 會影響整個 hamiltonians。

而基於此原理，我們考慮現有兩個不同的外部位勢 V_{ext} 與 V_{ext}' （這裡指的不同是指至少相差超過一個常數以上），分別決定了各自不同的 hamiltonians， H 與 H' ，而也個別對應到基態下不同的波函數 ψ 與 ψ' ，按照薛丁格方程可寫成：

$$\begin{aligned} (T + V_{ext} + U)\psi_0 &= \varepsilon_0 \psi_0 \\ (T + V_{ext}' + U)\psi_0' &= \varepsilon_0' \psi_0' \end{aligned} \quad (2-6)$$

這裡的 ε 及 ε_0 代表基態下的本徵能量。我們接著假設上兩式的 ψ_0 與 ψ_0' 為相等的波函數 ψ_0 ，則將上二式相減可得：

$$(V_{ext} - V_{ext}')\psi_0 = (\varepsilon_0 - \varepsilon_0')\psi_0 \quad (2-7)$$

而我們知道 ε_0 與 ε_0' 皆只是為不同的實數，這代表著， $\varepsilon_0 - \varepsilon_0'$ 最多就是一個常數，也就是說， $V_{ext} - V_{ext}'$ 最多只能相差一個常數，很明顯的，這項結果與我們的初始假設矛盾，故可得知假設錯誤，兩式中的 ψ_0 與 ψ_0' 不可能為相同的波函數，亦即：

$$\text{若 } V_{ext} \neq V_{ext}', \text{ 則 } \psi_0 \neq \psi_0' \quad (2-8)$$

而推得此項結論後，我們往下進一步地推導，考慮若 $V_{ext} \neq V_{ext}'$ ，基態電子密度函數 $n_0(\mathbf{r})$ 是否也會不等於 $n_0'(\mathbf{r})$ ？

我們考慮上個議題中存在兩個不同的外部位勢 V_{ext} 與 V_{ext}' ，也分別對應兩個不同的 hamiltonians， H 與 H' ，但假設對應至相同的基態電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ ，而根據 Rayleigh-Ritz 定理，我們可知：

$$\varepsilon_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle < \langle \psi_0' | H | \psi_0' \rangle \quad (2-9)$$

而上式也可寫成

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &< \langle \psi_0' | H + H' - H' | \psi_0' \rangle \\ &< \langle \psi_0' | H - H' | \psi_0' \rangle + \langle \psi_0' | H' | \psi_0' \rangle \\ &< \langle \psi_0' | H - H' | \psi_0' \rangle + \varepsilon_0' \end{aligned} \quad (2-10)$$

上式中，由於 H 與 H' 只有外部位勢 V_{ext} 項的差異，且 V_{ext} 的期望值可由電子密度表示，所以，上式可寫成：

$$\varepsilon_0 < \int [V_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}'(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varepsilon_0' \quad (2-11)$$

同理， ε_0' 也可寫為：

$$\varepsilon_0' < \int [V_{ext}'(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] n_0'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varepsilon_0 \quad (2-12)$$

但由於我們假設 $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ ，所以將(2-11)與(2-12)二式相加，我們可得：

$$\varepsilon_0 + \varepsilon_0' < \varepsilon_0' + \varepsilon_0 \quad (2-13)$$

這是個相當矛盾的結果，而從這我們也可得知，初始的假設錯誤，也就是說，若有兩個不同的外部位勢 V_{ext} 與 V_{ext}' ，不可能同等對應一個相同的基態電子密度函數 $n_0(\mathbf{r})$ ，亦即：外部位勢 V_{ext} 與基態電子密度函數 $n_0(\mathbf{r})$ 為唯一對應。

另外，關於系統總能的密度泛函關係，將會滿足變分學原理，我們也可以開始證明：

假設選取一個非基態的電子密度函數 $n(\mathbf{r})$ ，對應到非基態的波函數 ψ' ，用

此來決定總能的密度泛函 $E[n(\mathbf{r})]$ ，而根據量子力學，我們可以寫成：

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (2-14)$$

而根據 Rayleigh-Ritz 定理，我們可得：

$$E_{G.S.}[n_0(\mathbf{r})] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad , \text{for } \psi' \neq \psi_0$$

因此

$$E_{G.S.}[n_0(\mathbf{r})] < E[n(\mathbf{r})] \quad \text{for } n(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r}) \quad (2-15)$$

得證。

而基於前面所推導的理論，我們可以把多體系統下的總能寫成：

$$\begin{aligned} \varepsilon(n) &= \langle \psi | T + V_{ext} + U | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2-16)$$

上式中的 $F_{HK}[n]$ 為普世性泛函(universal functional)，而在多體系統下，此函數為固定的函數，故可應用在任一系統中。

2.2.3 Kohn-Sham 方程

由上個小節我們知道，Hohenberg-Kohn 理論帶給我們的理念，也就是：「一個多電子體系的物理性質，可由電子的密度函數分佈所完全決定。」但可惜的是，Hohenberg-Kohn 定理只證明了此密度泛函的關係，但卻沒有告訴我們要如何才能求得在多體系統下的電子密度函數，因此，如何精準的計算出多體系統下電子密度的分佈，這可能是一個非常重要的關鍵。1965 年，Kohn 和 Sham 聯合發表了非常著名的 Kohn-Sham 方程式，而運用其進行自洽(self-consistent)迭代方程，可有效的求得多體系統下空間電子密度的分佈。

我們知道，假設有一個多電子系統，但不考慮電子和電子之間的交互作用（稱為 non-interacting system），若要解出其基態波函數，比考慮電子和電子交互作用的系統(interacting system)來的容易許多。而 Kohn-Sham 方程的主要作法，即是把一個交互相關的系統“抽象的看似”成一個非交互相關的系統，再利用“虛擬”的非交互相關系統求解，而所得的基態電子密度的解，即為真實交互相關系統的解。

我們可知在一個非交互相關的多體系統下，其 hamiltonian， H_s 為：

$$H_s = T + V_s \quad (2-17)$$

而根據 Hohenberg-Kohn 定理，其系統的能量泛函可以寫成：

$$\varepsilon_s[n] = T_s[n] + \int V_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2-18)$$

以此類推，對一個真實的交互相關多體系統而言，其能量的函數可寫為：

$$\begin{aligned} \varepsilon[n] &= T[n] + V[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n] + \left\{ T[n] - T_s[n] + V[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right\} \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \varepsilon_{xc}[n] \end{aligned} \quad (2-19)$$

上式中，我們同時加和減了一個非交互相關系統動能 $T_s[n]$ 與靜電能項，與同時新定義了一個“交換相關能量”：

$$\varepsilon_{xc} = T[n] - T_s[n] + V[n] - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2-20)$$

而我們知道，能量函數在電子密度為基態時代入，會有最小值出現。換句話說，若要找到系統下基態的電子密度，把能量的微分等於零即可找出。而對於一個非交互相關的系統而言，其方法為：

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_s(\mathbf{r}) = 0 \quad (2-21)$$

按照此法，對一個交互相關的系統而言，會有

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})] = 0 \quad (2-22)$$

其中

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2-23)$$

定義為“交換相關位勢” (exchange-correlation potential)。

接著，我們比較(2-21)與(2-22)二式，會得到 $V_s(\mathbf{r})$ 必須滿足

$$V_s(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2-24)$$

我們令 V_s 為有效位能 V_{eff} ，即可得到 Kohn-Sham 方程式：

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2-25)$$

其中 $V_{eff} = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$ ，即為將交互相關系統的部分能量“看似”

成非交互相關系統的“外部位勢”所表示的方式。

有了 Kohn-Sham 方程式後，我們可以開始進行自洽迭代。而我們的做法是先給

定一個初始猜測的電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ ，將其代入有效位能可求得 V_{eff} ，再將有效位能

代入 Kohn-Sham 方程式，可得到一組波函數解 $\phi_0(\mathbf{r})$ ，而再由基態電子密度的定

義：

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2-26)$$

我們可得到一組新的電子密度函數 $n_1(\mathbf{r})$ ，接著再利用這組新的電子密度繼續重

複相同的迭代過程，直到最後得到的電子密度與上一步所得到的電子密度幾乎沒有發生變化，我們稱為達到收斂。

我們會發現，Kohn-Sham 方程的主要精神，即“抽象看似”的做法，對於真實的多體系統，的確簡化了交互相關系統解的複雜度。因為在非交互相關的系統下，其基態波函數的解只是 N 個軌域的 Slater 行列式，其數學計算量比交互相關的系統還要簡單許多，因此此方法確實是個有效且迅速的做法。

雖然 Kohn-Sham 方程的確是個很有效的做法，但有一項重要的位能我們卻還沒有提及要如何求得，也就是交換相關能 v_{xc} 。在真實的多體系統中，這是一項未知的能量，但假如要完整運用 Kohn-Sham 方程，其前提必須建立在已經知道交換相關能 v_{xc} ，迭代流程才能順利運行。然而，不幸的是，此交換相關能我們卻很難真實的去得知其正確的值，只能以近似法來求得。因此，我們將在下個章節介紹交換相關位能的近似法 LDA (local density approximation)。

2.2.4 局域密度近似法 (LDA)

局域密度近似法(LDA)是一個成功的用來近似多體系統下交換相關位能的方法。經過了 Hohenberg-Kohn 定理與 Kohn-Sham 方程的整合，要求得多體系統下的解，還必須知道交換相關能，才能完整。而局域密度近似的主要作法，是假設真實多體系統下的空間電子密度變化的非常緩慢，以致於可以將空間中的電子，看似成均勻的電子氣，原本是位置的函數的空間電子密度，在此套近似法下可視為均勻。也就是說，系統下空間電子密度與位置並無太大的關係。而基於此原理，我們可以將系統的交換相關函數寫為

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n] = \int v_{xc}[n] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-27)$$

其中 $v_{xc}[n]$ 為均勻電子氣系統下每個電子的交換相關位能。

然而，在空間下的電子密度有著以下的關係

$$r_s = \left(\frac{4}{3} \pi n a_0^3 \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2-28)$$

其中 r_s 為電子-電子之間距，而 a_0 為波爾半徑。

在一般的狀況下，系統的交換相關位能可寫成交換能與相關能的加總，亦即

$$v_{xc} = v_x + v_c \quad (2-29)$$

然而，若不考慮系統自旋密度的影響，交換能可寫為

$$v_x^\xi(n, \xi) = v_x^0(n) + [v_x^1(n) - v_x^0(n)] f(\xi) \quad (2-30)$$

其中

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)} \quad (2-31)$$

而在此 $\xi(r)$ 函數可表示為

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (2-32)$$

(2-32)式中，在極化量 $\xi = 0$ 或 1 時，交換能可直接被解出來

$$v_x(n, \xi) = \begin{cases} -0.458 \frac{e^2}{r_s a_0}, & \text{for } \xi = 0 \\ -0.577 \frac{e^2}{r_s a_0}, & \text{for } \xi = 1 \end{cases} \quad (2-33)$$

而相關能的部分，由於很難存在一個正確的表示式，故類比交換能的寫法，可表示為

$$v_c^\xi(n, \xi) = v_c^0(n) + [v_c^1(n) - v_c^0(n)] f(\xi) \quad (2-34)$$

令人訝異的是，此寫法卻發現了意外準確的結果。1980年，Ceperley 與 Alder 兩位學者運用了量子蒙地卡洛(quantum Monte Carlo)方法完成了準確的均勻電子氣模擬計算。而接著 Perdew 和 Zunger 使用了之前的結果與 Pade approximation 方法，最後得到了相關能的表示式：

$$v_c(n, \xi) = \begin{cases} \frac{-0.1423e^2/a_0}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, & \text{for } \xi=0 \\ \frac{-0.0843e^2/a_0}{1 + 1.3981\sqrt{r_s} + 0.2611r_s}, & \text{for } \xi=1 \end{cases} \quad (r_s \geq 1) \quad (2-35)$$

而

$$v_c(n, \xi) = \begin{cases} -0.048 - 0.0166r_s + 0.0311 \ln(r_s) + 0.002r_s \ln(r_s), & \text{for } \xi=0 \\ -0.0269 - 0.0048r_s + 0.01555 \ln(r_s) + 0.0007r_s \ln(r_s), & \text{for } \xi=1 \end{cases} \quad (r_s \leq 1) \quad (2-36)$$

上式中，單位均為 e^2/a_0 。

而經過比較分析，運用 Perdew-Zunger 參數化方法所求得的相關能，與經過複雜的數值運算所求得的相關能，誤差最多不超過 3.5%，這是項令人意外的結果。

然而，局域密度近似法之所以會如此地成功，有兩個很重要的關鍵，第一，是交換能與相關能的表示方式非常恰當，且與數值的運算結果非常相近。第二，是交換能與相關能的誤差“恰巧”的在某種程度上互相抵消，以致誤差量又縮得更小。局域密度近似法雖然在交換相關位能的計算上，提供了很多很有用的結果，但在某些系統下卻不適用，比如說重元素費米系統，因為在此系統下，電子與電子之間的作用力極強，而為了考慮此因素，就不能再將系統視為均勻的電子氣，LDA 在此便不適用。

2.3 非平衡格林函數理論(non-equilibrium Green's functions)

在以往，DFT 所能處理的多電子系統問題，例如密閉式獨立分子系統或是三維週期性延伸晶胞的系統，皆能有一套完好的理論模型可以處理，但是對於開放式的量子傳輸系統，比如說系統中同時存在著電極與分子的系統，卻往往沒有一套良好的處理方式可以詮釋。這裡開放式系統的意思，指的是在系統中的電極，會往旁邊延伸成無限長的狀態，所以會形成開放式的系統結構。而若是密閉式系統，其系統結構是只考慮一個有限區間範圍的系統，這與真實的情況會有差異。而當傳輸系統之電極延伸到無限長的時候，其邊界位勢條件也就無法以只單考慮密閉式或週期性系統的 DFT 所滿足。因此，學者們發展出一套新的理論模型，也就是非平衡格林函數理論(Keldysh non-equilibrium Green's functions)，簡稱 NEGF，專門用來處理開放式量子傳輸系統的問題。

NEGF 理論模型與 DFT 理論最大的差異，其實是在於空間電子密度的求法，以往 DFT 皆是找出一組基態的空間電子密度，以讓系統總能達到最小值，再由此電子密度去求其他物理量。但在 NEGF，其總能不像 DFT 理論一樣有著變分法的原則，而是直接解出 hamiltonian，接著再利用 Green's function 來求出空間電子密度。雖然是這樣，但 NEGF 與 DFT 在某些地方其實還頗為相似，像是 hamiltonian，其一樣包含動能、外部位勢及交換相關位能等能量算符，因此 NEGF 又有世人稱其為 NEGF-DFT。非平衡格林函數理論主要處理的問題，除了像上述一樣的開放式傳輸系統外，還處理非平衡態的問題，而所謂的非平衡態，指的是當系統有外加偏壓的時候，電子會處於一個不穩定的狀態，而系統的電流與電導也因此變得非常敏感。若將偏壓拿掉，系統則會回歸穩定的狀態，與 DFT 系統的穩定狀態一樣。

在大致的結構上，我們可以將整個量子傳輸系統(雙電極)分為三個區域，第一個部分，即中心散射區域(central scattering region)，此區域必須包含中心分子與幾層的電極原子，而第二與第三部分，即是系統兩邊的電極(electrode)，此

兩電極往 z 方向無限延伸(如圖 2-1 所示)，因此一邊的電極呈現一個半無限的狀態。將電極兩邊加上偏壓，電子通過左電極穿越中心散射區域，接著再跳至右電極，完成整個傳輸的過程，因此，此量子傳輸系統是一個散射的問題，必須考慮其電子穿隧機率才能算出其電流或電導。

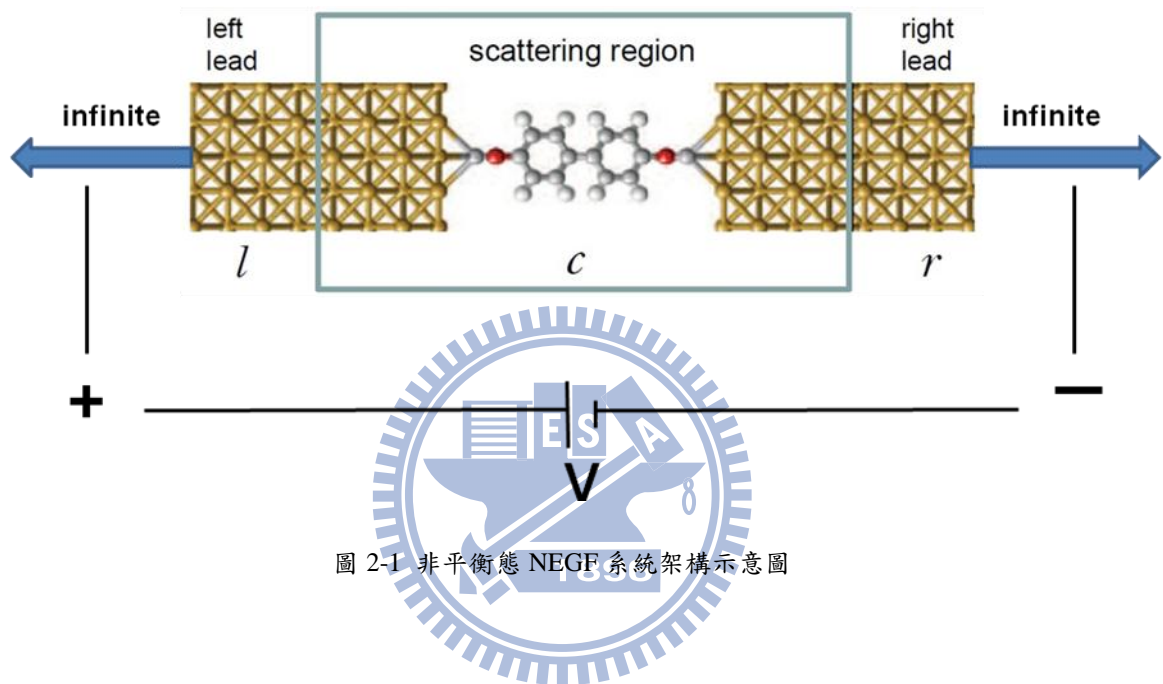


圖 2-1 非平衡態 NEGF 系統架構示意圖

2.3.1 薛丁格方程與格林函數

在談論 NEGF 之前，我們先了解格林函數與薛丁格方程的關聯與實用性，首先，我們知道，單一粒子的不隨時變(time-independent)薛丁格方程式可以表示為：

$$[E - H_0(\mathbf{r})]\psi_E^0(\mathbf{r}) = 0 \quad (2-37)$$

其中

$$H_0(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) \quad (2-38)$$

為漢米頓算符，

而此方程式為有邊界條件下的非齊次方程，若以格林函數來表示此方程式則可以表示為：

$$\left[E - H_0(\mathbf{r}) \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2-39)$$

若考慮多了微擾項的系統解，其薛丁格方程可表示為

$$\left[E - H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \right] \psi_E(\mathbf{r}) = 0 \quad (2-40)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 為微擾位能，

然而，我們知道

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) \psi_E(\mathbf{r}) &= \int V(\mathbf{r}') \psi_E(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \int V(\mathbf{r}') \psi_E(\mathbf{r}') \left\{ \left[E - H_0(\mathbf{r}) \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \right\} d\mathbf{r}' \\ &= \left[E - H_0(\mathbf{r}) \right] \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}') \psi_E(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2-41)$$

但由(2-40)式，我們知道

$$V(\mathbf{r}) \psi_E(\mathbf{r}) = \left[E - H_0(\mathbf{r}) \right] \psi_E(\mathbf{r}) \quad (2-42)$$

所以比較(2-41)與(2-42)式我們可以得知

$$\psi_E(\mathbf{r}) = \psi_E^0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}') \psi_E(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2-43)$$

此式為不隨時變薛丁格方程的通解。

而若考慮時間項，則時變(time-dependent)薛丁格方程式可以表示成

$$\left[i\partial_t - H_0(\mathbf{r}) \right] \psi^0(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2-44)$$

同樣的，其可以格林函數表示為

$$\left[i\partial_t - H_0(\mathbf{r}) \right] G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2-45)$$

$$\left[i\partial_t - H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2-46)$$

加上考慮微擾項，則式(2-44)可以寫為

$$\left[i\partial_t - H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2-47)$$

而與上述同樣的方法，我們可解得

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= \psi^0(\mathbf{r}, t) + \int G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad \text{或} \\ \psi(\mathbf{r}, t) &= \psi^0(\mathbf{r}, t) + \int G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V(\mathbf{r}') \psi^0(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'\end{aligned}\quad (2-48)$$

其中 $\psi^0(\mathbf{r}, t)$ 、 $V(\mathbf{r}')$ 與 $\psi^0(\mathbf{r}', t')$ 皆已知，

若以量子力學算符表示，我們可以把格林函數的解寫為

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \begin{cases} -i \langle \mathbf{r} | e^{-iH(t-t')} | \mathbf{r}' \rangle = G^R, & \text{for } t > t' \\ i \langle \mathbf{r} | e^{-iH(t-t')} | \mathbf{r}' \rangle = G^A, & \text{for } t < t' \end{cases}\quad (2-49)$$

其中

$$G = G^R + G^A \quad (2-50)$$

上式中，我們定義 G^R 為 retarded Green's function，用來描述粒子在位置 \mathbf{r}' 時跳躍至位置 \mathbf{r} 時的格林函數，其中在位置 \mathbf{r}' 時其時間為 t' ，而在位置為 \mathbf{r} 時其時間為 t ，而 $t > t'$ ，也就是說， G^R 在時間 $t < t'$ 時，其值為零。而定義 G^A 為 advanced Green's function，用來描述粒子在時間 t' 之前的波函數，而在位置為 \mathbf{r} 時其時間為 t ， $t < t'$ ，也就是說， G^A 在時間 $t > t'$ 時，其值為零。

故格林函數的通解可寫為

$$G = \alpha G^R + \beta G^A \quad (2-51)$$

比較(2-48)式

我們可以將波函數的解 ψ 表示為

$$\begin{aligned}\psi &= \psi^0 + G_0 V \psi \\ &= \psi^0 + G_0 V (\psi^0 + G_0 V \psi) \\ &= \psi^0 + G_0 V \psi^0 + G_0 V G_0 V \psi^0 + G_0 V G_0 V G_0 V \psi^0 \cdots\end{aligned}\quad (2-52)$$

用時空積分與多重時空積分疊代出波函數的解。

2.3.2 格林函數算符

若用格林函數來描述系統的密度分佈，在一般的情況下，我們描述會隨時變(time-varying)的系統傳輸現象，所以理論上來說，系統的格林函數應該要用兩個不同的時間函數去描述，也就是 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ ，但由於我們真正有興趣的是穩態的系統傳輸，故系統的格林函數只與時間差 $(t - t')$ 相關，經由傅立葉轉換，我們可以將格林函數寫為

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \int \frac{1}{\hbar} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) e^{-iE\tau/\hbar} d\tau \quad (2-53)$$

其中

$$\tau = t - t'$$

而系統下隨時變的電子密度矩陣 ρ 可以表示為

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = [G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')]_{t=t'} \quad (2-54)$$

經由(2-53)式我們可以得知

$$[G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')]_{t=t'} = \frac{1}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) dE \quad (2-55)$$

上式告訴了我們可以用一個位置和能量相關的格林函數去描述一個空間時間相關的傳輸系統，而這也便利了我們之後的運算。

在上個小節，我們提到不隨時變薛丁格方程可以表示為

$$[E - H_0(\mathbf{r})]G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2-56)$$

或

$$\langle \mathbf{r} | (E - H_0) G_0(E) | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2-57)$$

並且我們知道

$$\langle \mathbf{r} | 1 | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2-58)$$

故可推得

$$[E - H_0]G_0(E) = \hat{I} \quad (2-60)$$

或者是

$$G_0(E) = [E - H_0]^{-1} \quad (2-61)$$

但由於此矩陣之行列式 $\det(E - H_0)$ 有可能為零，固有不存在 G_0 之可能性，

故我們運用數學極限值技巧讓 $G_0(E)$ 改寫為

$$G_0(E) = [E - H_0 \pm i\eta]^{-1}, \quad \eta \rightarrow 0 \quad (2-62)$$

此技巧可使得 $G_0(E)$ 永遠存在，

而綜合上個小節，我們可以將 G_0^R, G_0^A 表示為

$$\begin{cases} G_0^R(E) = [E - H_0 + i\eta]^{-1} \\ G_0^A(E) = [E - H_0 - i\eta]^{-1} \end{cases} \quad (2-63)$$

其中

$$G^R(E)^\dagger = G^A(E) \quad (2-64)$$

互成共軛函數。

2.3.3 雙電極量子傳輸系統格林函數

前個小節中提到格林函數的一些性質與運算，而若要解出一個真實雙電極量子傳輸系統的格林函數，我們可以假設中心區域與左右電極部分各存在著不同的格林函數，中心區域為電子散射區之格林函數，而左右電極部分均存在對應之交互作用格林函數，電極皆往 z 方向無限延伸。然而，我們真正有興趣的地方是在中心散射區域的空間電子密度，若可以解出此物理量，便可以更深入地探討其他傳輸的物理量。首先，我們可以將系統的 hamiltonian， H 分為五個部分：

$$H = H_{CC} + H_{LL} + H_{RR} + H_{RC} + H_{LC} \quad (2-65)$$

上式中， H_{CC} 為中心散射區域之 hamiltonian， H_{LL} 為左半電極區的 hamiltonian， H_{RR} 為右半電極區的 hamiltonian，而 H_{RC} 與 H_{LC} 分別為左半電極與中心散射區之交互 hamiltonian 及右半電極與中心散射區之交互 hamiltonian。

而根據(2-62)式，我們可以得知矩陣關係式：

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}_{LL}^E & \mathbf{H}_{LC}^E & 0 \\ \mathbf{H}_{CL}^E & \mathbf{H}_{CC}^E & \mathbf{H}_{CR}^E \\ 0 & \mathbf{H}_{RC}^E & \mathbf{H}_{RR}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{G}_{LL} & \mathbf{G}_{LC} & \mathbf{G}_{LR} \\ \mathbf{G}_{CL} & \mathbf{G}_{CC} & \mathbf{G}_{CR} \\ \mathbf{G}_{RL} & \mathbf{G}_{RC} & \mathbf{G}_{RR} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{LL} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I}_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I}_{RR} \end{bmatrix} \quad (2-66)$$

其內部元素皆為矩陣型態(block matrix)，而上式中，總 hamiltonian 可表示為

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}_{LL}^E & \mathbf{H}_{LC}^E & 0 \\ \mathbf{H}_{CL}^E & \mathbf{H}_{CC}^E & \mathbf{H}_{CR}^E \\ 0 & \mathbf{H}_{RC}^E & \mathbf{H}_{RR}^E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{L,\infty}^E & h_{L,L+1}^E & 0 & 0 & 0 \\ h_{L,L-1}^E & h_{L,L}^E & h_{L,C}^E & 0 & 0 \\ 0 & h_{C,L}^E & h_{C,C}^E & h_{C,R}^E & 0 \\ 0 & 0 & h_{R,C}^E & h_{R,R}^E & h_{R,R+1}^E \\ 0 & 0 & 0 & h_{R,R-1}^E & h_{R,\infty}^E \end{bmatrix} \quad (2-67)$$

其中

$$\mathbf{H}_{LL}^E = \mathbf{h}_{L,\infty}^E = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & h_{L,L-1}^E & h_{L,L}^E & h_{L,L+1}^E \\ 0 & 0 & h_{L,L-1}^E & h_{L,L}^E \end{bmatrix} \quad (2-68)$$

$$\mathbf{H}_{RR}^E = \mathbf{h}_{R,\infty}^E = \begin{bmatrix} h_{R,R}^E & h_{R,R+1}^E & 0 & 0 \\ h_{R,R-1}^E & h_{R,R}^E & h_{R,R+1}^E & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2-69)$$

$$\mathbf{H}_{CC}^E = \begin{bmatrix} h_{L,L}^E & h_{L,C}^E & 0 \\ h_{C,L}^E & h_{C,C}^E & h_{C,R}^E \\ 0 & h_{R,C}^E & h_{R,R}^E \end{bmatrix} \quad (2-70)$$

而我們定義

$$\begin{aligned} h_{L,L+1}^E &= h_{L,C}^E, & h_{L,L-1}^E &= h_{C,L}^E \\ h_{R,R-1}^E &= h_{R,C}^E, & h_{R,R+1}^E &= h_{C,R}^E \end{aligned} \quad (2-71)$$

$$h_{i,j}^E = E + i\eta - h_{ij} \quad , \quad \eta \rightarrow 0$$

然而，中心散射區域之格林函數 G_{CC} 可表示為

$$\mathbf{G}_{CC} = \begin{bmatrix} g_{LL} & g_{LC} & g_{LR} \\ g_{CL} & g_{CC} & g_{CR} \\ g_{RL} & g_{RC} & g_{RR} \end{bmatrix} \quad (2-72)$$

經由矩陣運算，我們可以求得

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{CC} &= \begin{bmatrix} h_{L,L}^E - \sum_{L,L}^L & h_{L,C}^E & 0 \\ h_{C,L}^E & h_{C,C}^E & h_{C,R}^E \\ 0 & h_{R,C}^E & h_{R,R}^E - \sum_{R,R}^R \end{bmatrix}^{-1} \\ &= \left[\mathbf{H}_{CC}^E - \sum_{CC}^L - \sum_{CC}^R \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2-73)$$

其中

$$\sum_{CC}^L = \mathbf{H}_{CL}^E \mathbf{H}_{LL}^{-1} \mathbf{H}_{LC}^E \quad (2-74)$$

$$\sum_{CC}^R = \mathbf{H}_{CR}^E \mathbf{H}_{RR}^{-1} \mathbf{H}_{RC}^E \quad (2-75)$$

稱為自能(self-energy)。

此能量來自於各個電極對中心散射區 hamiltonian 的貢獻，每個電極皆貢獻一個自能給中心區域，故其總自能可以寫為

$$\Sigma = \Sigma_L + \Sigma_R \quad (2-76)$$

由上述的討論我們可以知道，中心區域的格林函數可以寫為

$$G^{R,A} = \left[E + i\eta - H - \Sigma^{R,A} \right]^{-1} \quad (2-77)$$

其中上標 R,A 各代表 retarded 及 advanced 的物理意義，並且

$$G^A = (G^R)^\dagger \quad (2-78)$$

成互補關係。

2.3.4 電極與散射區之邊界條件

電極在量子傳輸系統中，扮演著許多重要的角色，它提供了電極與中心散射區電子波連接的橋梁，也定義了兩邊界上靜電位勢的條件，而最重要的是，它對中心區域因交互作用而產生的自能會直接影響在散射區的 hamiltonian 上。在前文中提到若要解出 Kohn-Sham 方程，前提是必須知道有效位勢 $V^{eff}[\rho(\mathbf{r})]$ 為何，以往 DFT 的作法為直接模擬一塊有限區間，再算出有效位勢，但在開放式傳輸系統下，其就不能像 DFT 一樣模擬成密閉式的晶胞或超級晶胞，因為還必須考慮電極是無限延長的狀態，因此，我們假設整個系統的有效位勢為：

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_l^{eff}(\mathbf{r}) = V_{l,bulk}^{eff}(\mathbf{r}), & z \leq z_l \\ V_c^{eff}(\mathbf{r}), & z_l < z < z_r \\ V_r^{eff}(\mathbf{r}) = V_{r,bulk}^{eff}(\mathbf{r}), & z \geq z_r \end{cases} \quad (2-79)$$

其中 $z = z_l$ 及 $z = z_r$ 分別為 z 座標在左電極與右電極和中心散射區之接面處之值。從上式可以看出，中心散射區域的範圍必須涵蓋的夠大，直到可以讓電極區域的有效位勢近似為 bulk 系統，而值得注意的是，在此左電極與右電極不一定要相同，也就是說左電極可以是銅，而右電極可以是鋁，因此，他們可以有各自的 bulk 系統有效位勢 $V_{l/r,bulk}^{eff}(\mathbf{r})$ 。然而，若考慮在兩邊電極上加上偏壓 V_l 與 V_r ，此偏壓會造成中心散射區有偏壓差 $\Delta V = V_l - V_r$ ，因此，我們可以利用帕伊松方程式(Poisson equation)解出實空間的 Hartree potential， $V_c^H(\mathbf{r})$ ，而邊界條件為：

$$V_c^H(\mathbf{r})\Big|_{z_l} = V_{l,bulk}^H(\mathbf{r})\Big|_{z_l} \quad (2-80)$$

$$V_c^H(\mathbf{r})\Big|_{z_r} = V_{r,bulk}^H(\mathbf{r})\Big|_{z_r} \quad (2-81)$$

上式中 $V_{l,bulk}^H(\mathbf{r})$ 及 $V_{r,bulk}^H(\mathbf{r})$ 皆為 bulk 系統下的 Hartree potential，

我們知道，若 Hartree potential 在邊界 $z_{l/r}$ 上相等的话，中心散射區的電子密度 $\rho_c(\mathbf{r})$ 與電極區電子密度 $\rho_{l/r,bulk}(\mathbf{r})$ 在邊界 $z_{l/r}$ 上也會相等，所以有效位勢

$V_{l,bulk}^{eff}(\mathbf{r})$ 與 $V_c^{eff}(\mathbf{r})$ 在邊界上的值也會相同，綜合(2-80)與(2-81)式，我們可以將無限大開放式系統的問題簡化處理成有限散射區間系統，依此法，我們只須解出在散射區間內的有效位勢即可解出 Kohn-Sham 方程所對應之 hamiltonian。

2.3.5 非平衡態格林函數定義與條件

系統為平衡態時，空間電子密度可由前文推導之格林函數求得解，但若解出系統處在非平衡態時的解，格林函數則需要摻入分佈函數的概念，非平衡態格林函數，依定義可以寫為：

$$G^< = G^R \Sigma^< \begin{bmatrix} f^{k_l^n} \\ f^{k_r^n} \end{bmatrix} G^A \quad (2-82)$$

$$= G^R i \left(f^{k_l^n} \Gamma_l + f^{k_r^n} \Gamma_r \right) G^A$$

其又可稱作 lesser Green's function

而上式中

$$\Sigma^< = i \left(f^{k_l^n} \Gamma_l + f^{k_r^n} \Gamma_r \right) \quad (2-83)$$

$$\Gamma_\alpha = i \left[\Sigma_\alpha^R - \Sigma_\alpha^A \right] \quad (2-84)$$

$f^{k_l^n}$ 與 $f^{k_r^n}$ 分別為左電極與右電極的費米分佈函數。

若系統處於平衡狀態(equilibrium)，兩側電極區的電化學勢(electrochemical potential)是相等的，亦即

$$f^{k_l^n}(E; \mu_l + \Delta V_l) = f^{k_r^n}(E; \mu_r + \Delta V_r) = f^{c^n}(E; \mu_c) = f^{eq}(E; \mu^*) \quad (2-85)$$

其中

$$\mu^* = \mu_l + \Delta V_l = \mu_c = \mu_r + \Delta V_r \quad (2-86)$$

而若系統處於非平衡態(non-equilibrium)，亦即

$$\mu_l + \Delta V \neq \mu_r + \Delta V_r \quad (2-87)$$

我們的作法是可以將電極區的分佈函數近似為

$$f^{k_l^n}(E; \mu_l + \Delta V_l) = f^{eq}(E; \mu_l + \Delta V_l) \quad (2-88)$$

$$f^{k_r^n}(E; \mu_r + \Delta V_r) = f^{eq}(E; \mu_r + \Delta V_r) \quad (2-89)$$

如此假設的作法，是不考慮中心散射區域對於兩側電極之分佈函數所造成的影響，而此作法在量子傳輸領域是一項普遍性的方法。然而，我們接著假設中心散射區域的分佈函數為

$$f^{c^n} = f^{eq}(E; \mu_c) \quad (2-90)$$

$$\mu_c = \mu_l + \Delta V_l \quad \text{or} \quad \mu_c = \mu_r + \Delta V_r \quad (2-91)$$

而中心區之電化學勢的兩種選擇基本上是相等的。

分佈函數 $f^{k_l^n}$, f^{c^n} , $f^{k_r^n}$ 的概念在開放式量子傳輸系統以及非平衡狀態下是項很有用且普遍性的方法，其對應至Kohn-Sham方程式之自洽解也是正確的解。

2.3.6 密度矩陣計算

在非平衡開放式系統下，其電子密度的計算不像以往DFT使用基態最低能量來求得，而是利用格林函數的概念來代表電子能量狀態分佈(DOS)，其中也摻入了分佈函數的概念，依定義其電子密度矩陣可寫為：

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE G^<(E) \quad (2-92)$$

其中lesser Green's function

$$G^< = G^R \Sigma^< \left[f^{k_l^n}, f^{k_r^n} \right] G^A \quad (2-93)$$

依能量範圍我們可以把電子密度矩陣分為兩個能量區間積分，假設左右電極的電化學勢各為 μ_l 與 μ_r ，則(2-92)式可寫為

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\mu_{\min}} dEG^<(E) + \frac{1}{2\pi i} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dEG^<(E) \quad (2-94)$$

其中

$$\mu_{\min} \equiv \min(\mu_l + \Delta V_l, \mu_r + \Delta V_r) \quad , \quad (2-95)$$

$$\mu_{\max} \equiv \max(\mu_l + \Delta V_l, \mu_r + \Delta V_r)$$

上式中第一項，可以觀察到其積分能量皆處在小於 μ_{\min} 的狀態，因此，若在絕對溫度 T 很小的時候，其費米分佈函數可近似為

$$f = \frac{1}{e^{(E-\mu/kT)} + 1} \approx 1 \quad (2-96)$$

我們可以將 lesser Green's function $G^<$ 寫為

$$\begin{aligned} G^< &= G^R \Sigma^< \left[f^{k_l^n}, f^{k_r^n} \right] G^A \\ &= G^R \left(i f^{k_l^n} \Gamma_l + i f^{k_r^n} \Gamma_r \right) G^A \\ &= i G^R \Gamma G^A \end{aligned} \quad (2-97)$$

而在 NEGF 理論裡， G^R 和 G^A 存在著相依關係，我們定義 spectral function 為

$$\begin{aligned} A &= i(G^R - G^A) = G^R \Gamma G^A \\ &= -2 \text{Im} G^R \end{aligned} \quad (2-98)$$

而將上式代入式(2-97)，可以重新將電子密度矩陣寫為

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left[\int_{-\infty}^{\mu_{\min}} dEG^R(E) \right] + \frac{1}{2\pi i} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dEG^<(E) \\ &= \hat{\rho}_{eq} + \hat{\rho}_{neq} \end{aligned} \quad (2-99)$$

分為平衡狀態與非平衡狀態兩個部份。

上式中第一項積分，由於 $G^R(E)$ 在上半複數能量平面為解析，因此只要運用路線積分(contour)方法即可解出，通常較好計算。但第二項積分中的 $G^<(E)$ ，由於只在實能量軸上為解析，因此不能使用路線積分，只能在實能量軸直接積分計算，可寫為

$$\widehat{\rho}_{neq} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} dEG^R \Sigma < [f^{k_i^n}, f^{k_r^n}] G^A \quad (2-100)$$

但要得到此積分結果較為困難。但幸運的是，通常 μ_{\min} 與 μ_{\max} 的差距並不會太大，積分的範圍較小，因此也可計算的出來。下圖為積分路線圖：

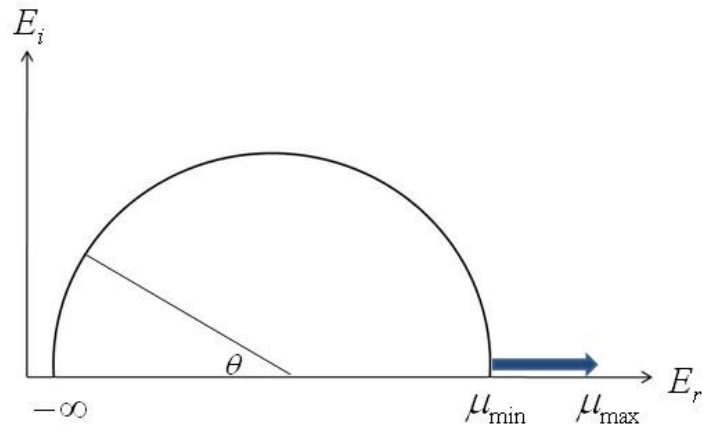


圖 2-2 密度矩陣積分路線圖

此圖中， E_r 及 E_i 分別代表實能量軸與虛能量軸，而藍色鍵號部份為實能量軸從 μ_{\min} 積分至 μ_{\max} 。

2.3.7 Landauer-formula與穿隧機率

解出我們所要的空間電子密度後，我們可以進行更進一步的物理傳輸性質分析，然而，在傳輸系統中，我們有興趣的物理量是電導、電流以及電子穿隧機率。縱觀整個系統，電流的產生是由於供應的電場使得電子由一端電極穿隧至另一端，其與分佈函數有著密切的關係，我們可以將整個系統分為三個部分，並且縱向地觀察它的能量以及位置相關圖：

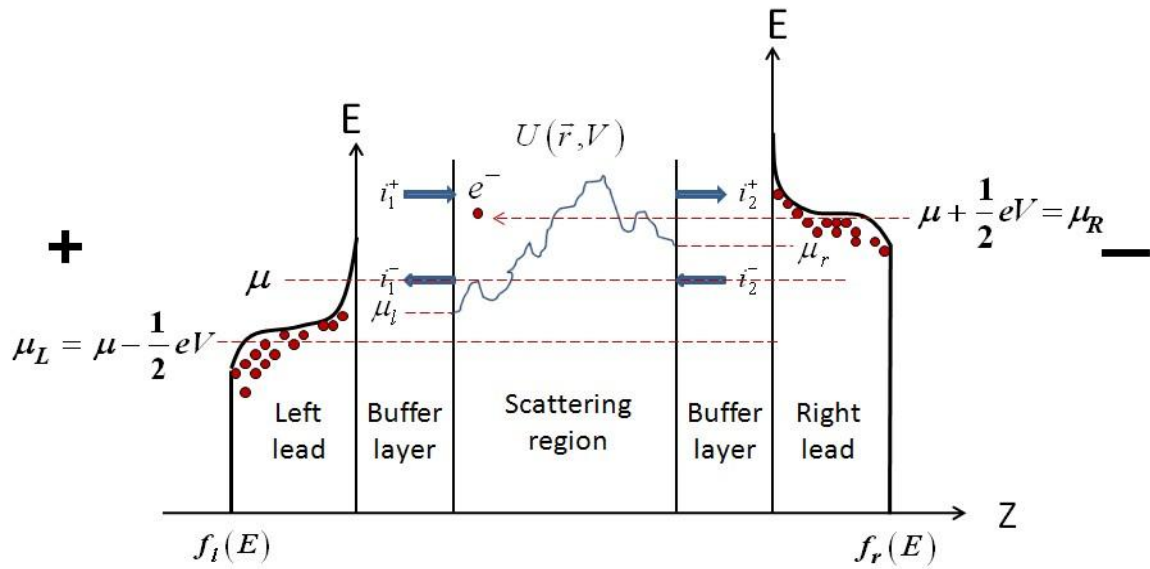


圖 2-3 非平衡態 NEGF 系統電子能量隨著傳輸方向 z 的分佈圖，其中 μ 為系統處於平衡態時(無偏壓)的 fermi level，而 μ_L 以及 μ_R 為當系統處於非平衡態時(存在偏壓)左電極與右電極區的電化學勢(electrochemical potential)

根據(圖2-3)，我們假設 i_1^+ 代表每單位能量由左緩衝層(buffer layer)進入中心散射區域之電流束，而 i_1^- 代表從散射區反射回來的電流束， i_2^+ 代表由中心散射區域穿隧出右緩衝層之電流束，以及 i_2^- 代表由右緩衝層進入中心散射區域之電流束，我們可以將 i_1^+ 與 i_2^- 電流束表示為：

$$i_1^+(E) = \frac{2e}{h} M f_l(E) \quad (2-101)$$

$$i_2^-(E) = \frac{2e}{h} M f_r(E) \quad (2-102)$$

上式中， M 代表左緩衝層之傳導模數(number of propagating modes)， M' 代表右緩衝層之傳導模數，而 i_1^- 與 i_2^+ 之電流束分別可以表示為

$$i_1^-(E) = (1 - \bar{T}) i_1^+(E) + \bar{T}' i_2^-(E) \quad (2-103)$$

$$i_2^+(E) = \bar{T} i_1^+(E) + (1 - \bar{T}') i_2^-(E) \quad (2-104)$$

經由上述幾式，我們可以得知總電流束可以表示為

$$\begin{aligned} i(E) &= i_1^+ - i_1^- = i_2^+ - i_2^- \\ &= \bar{T} i_1^+ - \bar{T}' i_2^- \end{aligned} \quad (2-105)$$

$$= \frac{2e}{h} [M(E) \bar{T}(E) f_l(E) - M'(E) \bar{T}'(E) f_r(E)]$$

其中定義傳輸函數(transmission function)為

$$T(E) = M(E) \bar{T}(E) \quad (2-106)$$

根據上式，我們可以重寫 $i(E)$ 為

$$i(E) = \frac{2e}{h} [T(E) f_l(E) - T'(E) f_r(E)] \quad (2-107)$$

所以可以求得系統的總電流為

$$\begin{aligned} I &= \int i(E) dE \\ &= \int \frac{2e}{h} [T(E) f_l(E) - T'(E) f_r(E)] dE \end{aligned} \quad (2-108)$$

若我們假設 $T(E) = T'(E)$ ，則總電流 I 可寫為

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_l(E) - f_r(E)] dE \quad (2-109)$$

從上式我們可以知道，若 $f_l(E) = f_r(E)$ ，即 $\mu_1 = \mu_2$ ，則總電流 $I = 0$ ，

而若系統處在非平衡狀態，即 $\mu_1 \neq \mu_2$ ，假設 $\mu_1 = \mu + \frac{1}{2} eV$ ， $\mu_2 = \mu - \frac{1}{2} eV$ ，在

$\mu_1 - \mu_2 \ll \mu$ 的條件下， $f_l(E) - f_r(E)$ 可用泰勒級數展開：

$$\delta[f_l(E, \mu_1) - f_r(E, \mu_2)] = -\delta\mu \frac{\partial f(E, \mu)}{\partial E} \quad (2-110)$$

因此，可重寫(2-109)式為

$$\delta I = \frac{2e^2}{h} \left[\int -\frac{\partial f(E, \mu)}{\partial E} T(E) dE \right] \frac{\delta\mu}{e} \quad (2-111)$$

$$G = \frac{\delta I}{\delta\mu/e} = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{\partial f(E, \mu)}{\partial E} T(E) dE \quad (2-112)$$

若在低溫的情況下，

$$f(E) \approx \theta(E_f - E) \quad (2-113)$$

$$-\frac{\partial f}{\partial E} \approx \delta(E_f - E)$$

所以可以得知

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \delta(E_f - E) dE = \frac{2e^2}{h} T(E_f) \quad (2-114)$$

此推導即為廣被量子機制所運用的藍道公式(Landauer formula)。

上式中，我們可以把穿隧機率 $T(E)$ 寫為

$$T(E) = \text{Tr} [G^R(E) \Gamma_l(E) G^A(E) \Gamma_r(E)] \quad (2-115)$$

其中

$$\Gamma_\alpha(E) \equiv i [\sum_\alpha^R(E) - \sum_\alpha^A(E)] \quad (2-116)$$

$\sum_\alpha^R(E)$ 以及 $\sum_\alpha^A(E)$ 分別為retarded self-energy和advanced self-energy。

而此結論告訴了我們：在量子級的傳輸系統下，其電導會呈現量子化的現象，與其電子穿隧機率有關。而一般我們所探討的電導皆是在宏觀尺度下的物理量，所以在金屬材料當中，一般皆為定值。

自洽流程圖

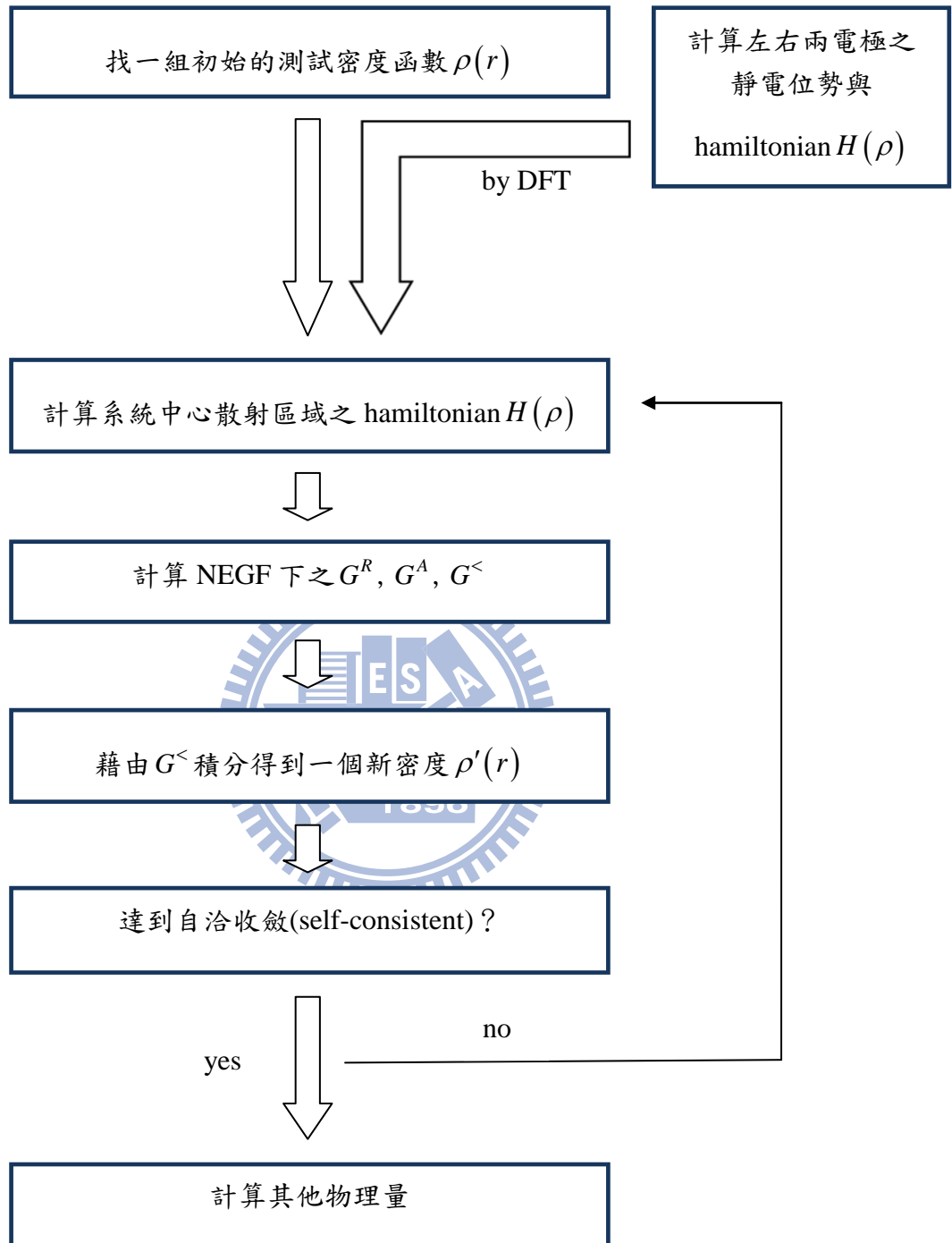


圖 2-4 NEGF 自洽流程圖

2.4 近藤效應 (Kondo effect)

近藤效應是一個奇特的傳導電子散射機制，一般發生在金屬內參雜磁性原子，由於此類磁性原子與傳導電子間相互作用的影響，導致電阻在低溫時成對數成長。近藤效應一般用來描述多體系統電子散射過程，這種電子強力交互影響的行為在磁性系統中相當重要，同時也是凝態物理(condensed matter physics)內的一個關鍵概念。

一般來說，純金屬內的晶格振動(lattice vibrations)是造成電阻的主要來源之一，而當傳導電子與這些振動的原子核發生散射作用時，此時會導致電阻的上升。若將周圍環境溫度提升，金屬內晶格振動的現象則會越來越強，傳導電子的散射率也跟著極速上升，導致電阻會隨著溫度的上升而迅速增加。在一般純金屬內這是常見的情況，但當在純金屬內摻入磁性原子的情況下，若周圍環境溫度持續下降，儘管金屬內的晶格振動已幾乎消失殆盡，但其散射率不降反升，導致電阻的上升。在1934年，已有前人觀測到此現象，並且在實驗中真實量測到金屬電阻的最小值，但由於當時理論模型架構的不完整，對於這個問題始終存在著疑惑。而在1964年，Kondo解釋了這個問題 [16]，他說明了在低溫時電子散射率之所以會提升，是由於金屬內部的磁性原子所產生的自旋態(spin state)與散射電子相互交換所造成的結果。此結果展現出電阻會隨著溫度的下降而產生對數的上升，也解開了長期令人不解的困惑。

而下面將由電子散射機率為初始，一步步推導Kondo公式：

首先先假設在金屬內有一顆磁性原子，而金屬因為此磁性原子導致電阻增加。為了要計算由波數為 \mathbf{k} 至波數為 \mathbf{k}' 的電子散射率，我們可以先定義一個轉換矩陣元素，表示為：

$$V_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = \int \Psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) dv \quad (2-117)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 為電子位能，此轉換矩陣代表著金屬內的傳導電子與磁性雜質自旋的交

互作用。以及我們表示電子散射率為 $W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$ ，其正比於轉換矩陣的絕對值平方，並且只有在波數為 \mathbf{k} 與 \mathbf{k}' 有相同能量時才有值。我們接著定義 $\gamma_{\mathbf{k}}$ 為電子在 \mathbf{k} state 轉變至其他state的機率：

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \quad (2-118)$$

$\gamma_{\mathbf{k}}$ 將直接與電阻相關。

若考慮自旋，我們可以假設其內傳導電子的波數(wave number)為 \mathbf{k} ，以及自旋向下 \downarrow ，碰撞到此雜質的自旋態(自旋向上 \uparrow)，接著電子被散射到波數為 \mathbf{k}' 以及自旋向下 \downarrow ，而雜質的自旋態還是向上自旋 \uparrow ，我們可以將Kondo coupling J 寫為：

$$J(\mathbf{k} \downarrow, \uparrow \rightarrow \mathbf{k}' \downarrow, \uparrow) \quad (2-119)$$

此種散射型態最初已有被討論過，為最初始的散射型態。而Kondo認為此種散射型態考慮的還不夠周詳，他認為在散射過程中，不單單只有考慮此項，應該有更高次的項產生，因此他假設了電子在散射過程中電子會發生自旋反轉，產生一個波數為 \mathbf{k}'' 且自旋向上 \uparrow 的過程，此時雜質自旋反轉為自旋向下 \downarrow ，接著此電子再以波數為 \mathbf{k}' 自旋向下 \downarrow 的狀態離開此磁性雜質，此時雜質之自旋又回到自旋向上 \uparrow 。我們將在中途過程中產生的 \mathbf{k}'' 狀態的電子加總起來，而根據量子機制，可以寫為：

$$\sum_{\mathbf{k}''} \frac{J(\mathbf{k} \downarrow, \uparrow \rightarrow \mathbf{k}'' \uparrow \downarrow) \cdot J(\mathbf{k}'' \uparrow \downarrow \rightarrow \mathbf{k}' \downarrow \uparrow)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} (1 - f_{\mathbf{k}''}) \quad (2-120)$$

其中 ε_k 為波數為 k 的電子能量，而

$$f_{\mathbf{k}''} = \begin{cases} 1, & \text{for state } \mathbf{k}'' \text{ is occupied} \\ 0, & \text{for state } \mathbf{k}'' \text{ is unoccupied} \end{cases} \quad (2-121)$$

式中 $1 - f_{\mathbf{k}''}$ 的項是為了排除佔據的 \mathbf{k}'' state

為了進一步計算上式，我們假設 J 為常數，並且將 \sum 轉變成以狀態密度函數

(density of state) $\rho(\varepsilon_{\mathbf{k}''})$ 做積分，並且也將 ρ 設為常數，因此(2-120)式可以寫為：

$$J^2 \rho \int_0^D \frac{1 - f_{\mathbf{k}''}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} d\varepsilon_{\mathbf{k}''} = J^2 \rho \int_{\varepsilon_F}^D \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} d\varepsilon_{\mathbf{k}''} \quad (2-122)$$

在上式中我們假設電子能量介在0和D之間，而在 ε_F 以下為佔據(occupied)的狀態，因此，我們可以將上式積分得到：

$$J^2 \rho \int_{\varepsilon_F}^D \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} d\varepsilon_{\mathbf{k}''} = J^2 \rho \ln \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - D} \right) \quad (2-123)$$

然而，加上最低次項 J 後，再經過絕對值平方的整理，可得到最後的電子散射率：

$$W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} \propto J^2 + 2J^3 \rho \ln \left| \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - D} \right| + O(J^4) \quad (2-124)$$

上式中第一項 J^2 為先前計算電阻的初始項，而第二項為新的高次項，其值的大小約是第一項的1/10，並且與電子能量的大小極相關。

接著計算電阻，我們只需考慮在費米能量 ε_F 上下範圍為 $k_B T$ 的電子能量，亦即：

$$|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F| \approx k_B T \quad (2-125)$$

可以得到電阻為：

$$R(T) = R_0 \left[1 + 2J \rho \ln \left(\frac{k_B T}{D - \varepsilon_F} \right) \right] \quad (2-126)$$

上式中， R_0 代表只考慮初始項所得到的電阻，而第二項為考慮高次項所得的電阻，其中此情況是在 $D - \varepsilon_F \gg k_B T$ 的假設下，若 $J > 0$ ，則傳導電子與雜質磁矩之自旋方向為同向，呈現順磁性(ferromagnetic)，反之，若 $J < 0$ ，傳導電子與雜質之自旋方向為反向，呈現反磁性(antiferromagnetic)。在 $J < 0$ 的情況下，電阻會隨著溫度 T 的降低而呈現對數的增加，此為Kondo effect，理論預測與實驗量測的結果幾乎完全吻合(圖2-5)。

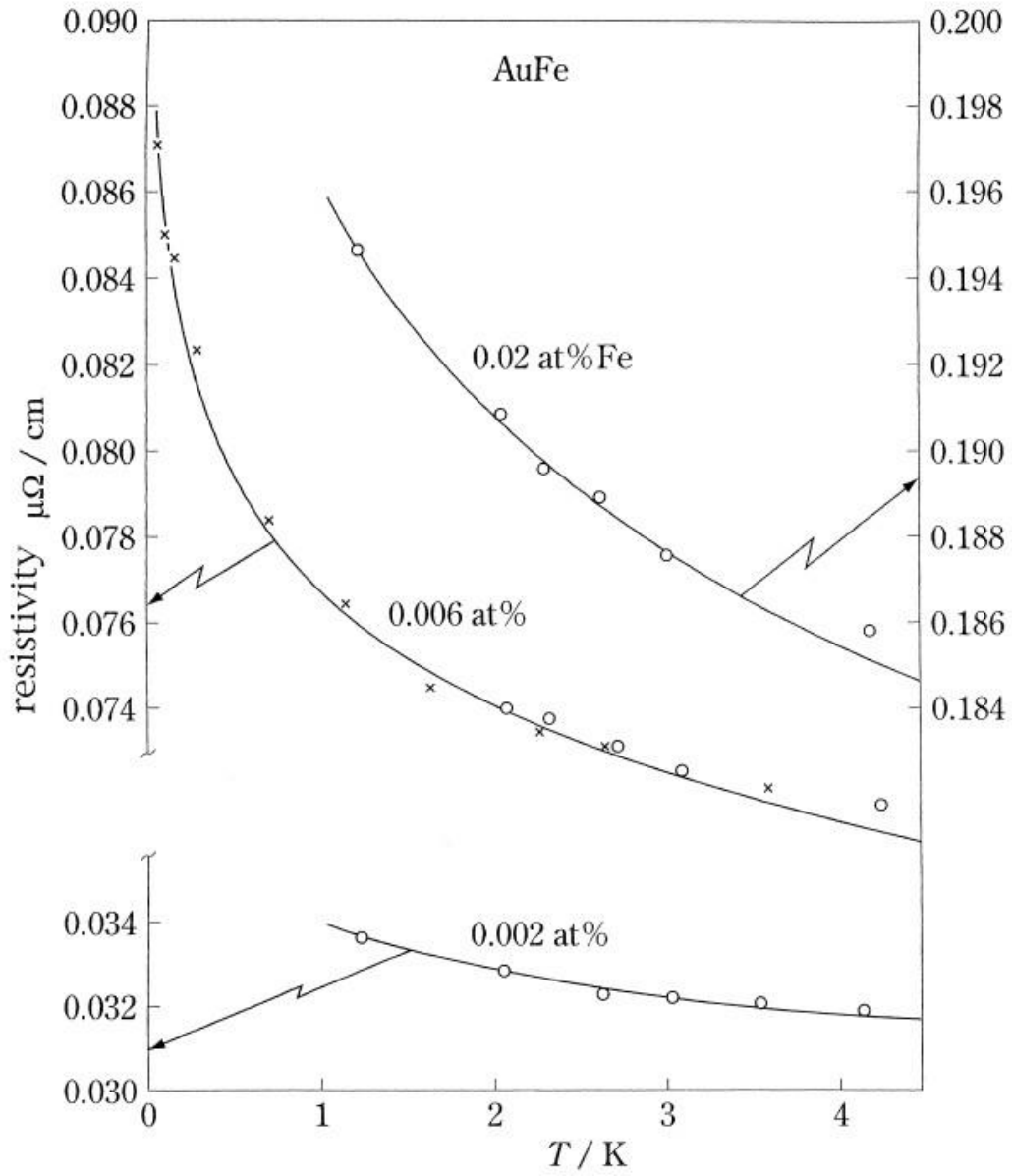


圖2-5 於Au金屬中摻雜Fe磁性原子的電阻對溫度圖，其中符號代表實驗量測值，而實線為

Kondo理論預測值(Kondo *Prog. Theor. Phys.* Vol. 32 No. 1 (1964))

第三章 計算細節與結構模型

3.1 計算模擬軟體

在計算模擬方面，我們總共使用了四套模擬軟體，分別為NANODCAL, VASP, WANNIER90以及QUANTUM ESPRESSO，分別進行不同功能與不同系統類型的模擬計算。 NANODCAL是一套專門用於計算量子傳輸系統的一套模擬軟體，為加拿大麥吉爾大學Hong Guo教授於2009年所研發[17][18][19]。 NANODCAL的理論基礎建立在密度泛函理論(DFT)配合Keldysh nonequilibrium Green's function formalism (NEGF)，其功能不僅能計算出真實傳輸系統的物理特性，並且也能模擬出密閉式系統。其能建構出的傳輸界面有很多種類，例如分子-電子結構、金屬界面、奈米尺度半導體界面或奈米碳管等等，皆能進行準確的模擬計算。 第二套軟體VASP，為廣泛運用在材料物理的一套模擬軟體，此軟體對於計算原子位置在系統最低能量點的位移(relax)有著很好結果，在我們的研究中，為了考量當tip很靠近C₆₀時會擾動分子的現象，所以我們選擇了VASP來relax我們的系統，接著再運用此結構來進行其他物理計算。 而VASP亦可利用分子動力學(molecular dynamics)來模擬出原子處於不同環境溫度下的動態位移情況。 第三套軟體WANNIER90，這是一套近期才發展出來的軟體，此軟體可計算出最大局域性Wannier函數(maximally-localised Wannier functions) (MLWF)，一般DFT模擬計算是利用平面波展開對系統做描述，但平面波對於空間中晶格的描述仍會有模糊的地帶，而Wannier函數它卻可涵蓋整個晶格空間，對於系統的描述有著非常明確且完整的定義。而最後一套軟體QUANTUM ESPRESSO，為一般DFT類型的軟體，在我們的研究中，主要是利用其與WANNIER90作連結的內建功能，QUANTUM ESPRESSO能計算出以平面波函數為展開基底的DFT結果(PWscf)，接著我們再以WANNIER90將PWscf的DFT結果轉換成以原子軌域為基底的Wannier函數。 簡單的說，QUANTUM ESPRESSO可做為求得Wannier函數的連接橋梁，而QUANTUM ESPRESSO亦可用於一般DFT的計算。

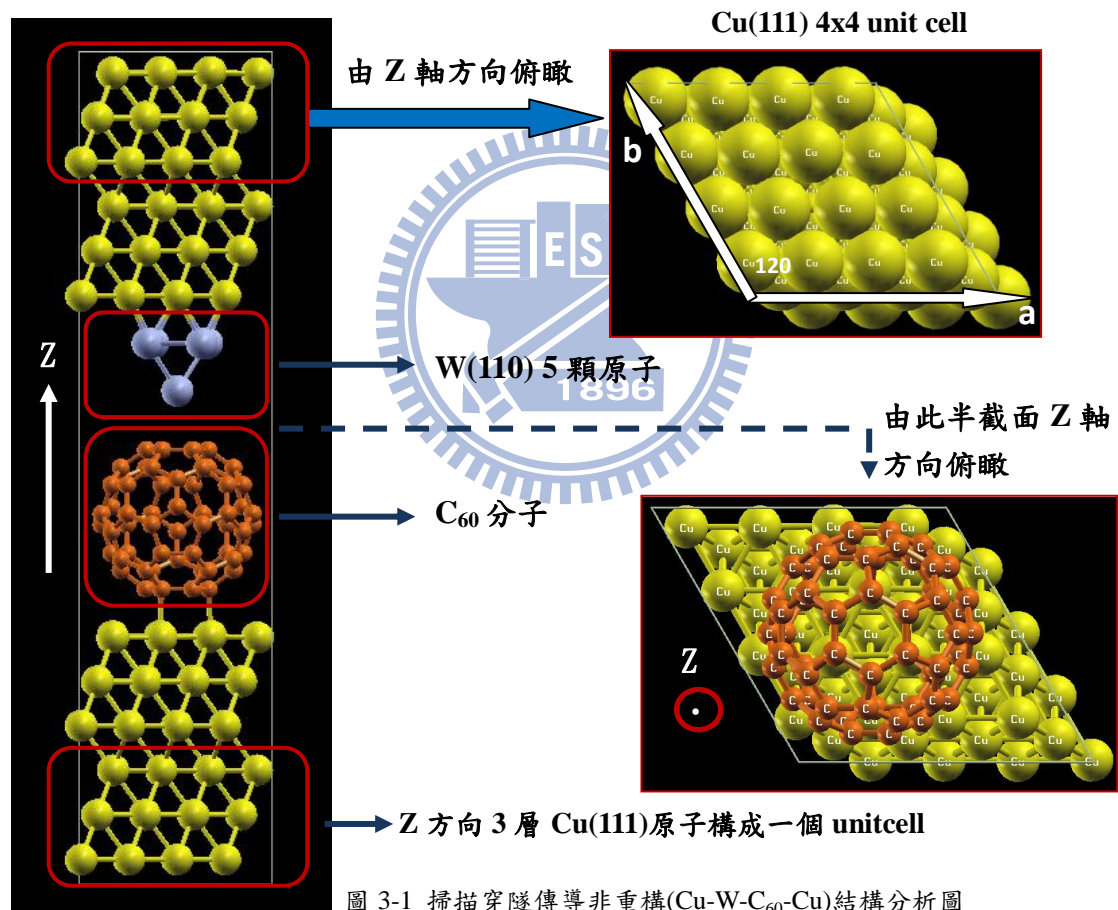
3.2 結構模型

在結構模型上我們主要分為兩大主題，第一個主題為量子傳導系統，而第二個主題為磁性極化系統，在下文中將會有詳盡的說明。

3.2.1 掃描穿隧傳導(Cu-W-C₆₀-Cu)

第一個主題其系統結構是由銅金屬當作系統的兩側電極，兩電極中間夾著1顆C₆₀分子，而在上方銅電極的部份底下建造出尖銳的鎢金屬，將其模擬成STM的探針(tip)，而此結構又分為重構(reconstruct)與非重構(unreconstruct)兩種結構。

(一)非重構



此非重構的結構是由上下各三層銅金屬當作系統電極，而中心C₆₀、W金屬5顆以及兩側各三層銅金屬為中心散射區域，銅金屬單位晶胞為沿著(1 1 1)面的方向，大小為4 x 4，可恰好包覆C₆₀區塊投影面積，而電極部分則是沿著+Z軸方向無限延伸。最下方W原子與C₆₀距離≈2.77Å。

(二)重構

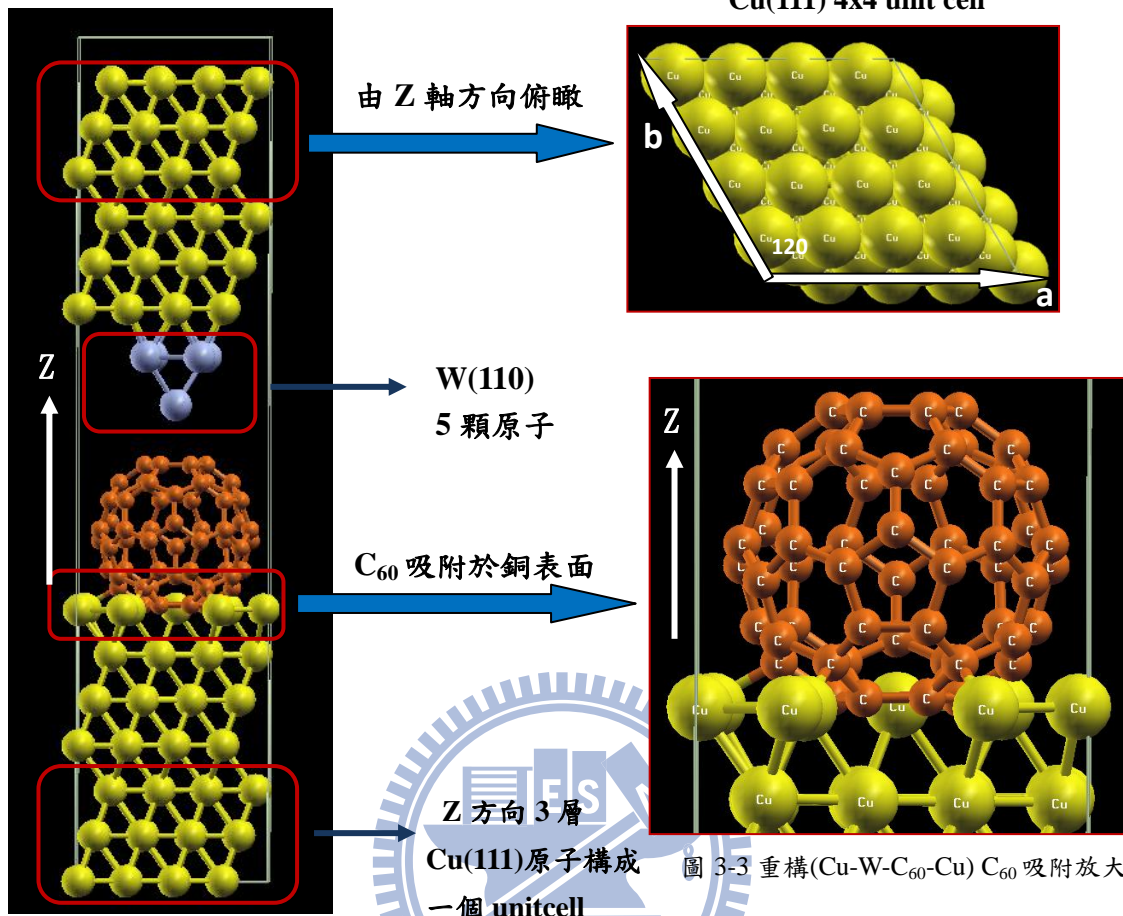
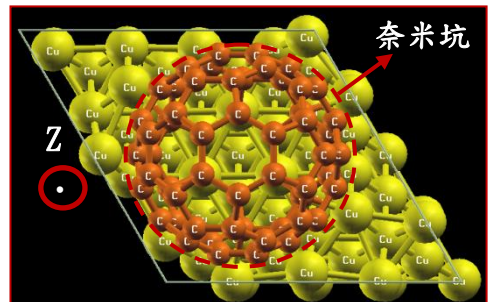
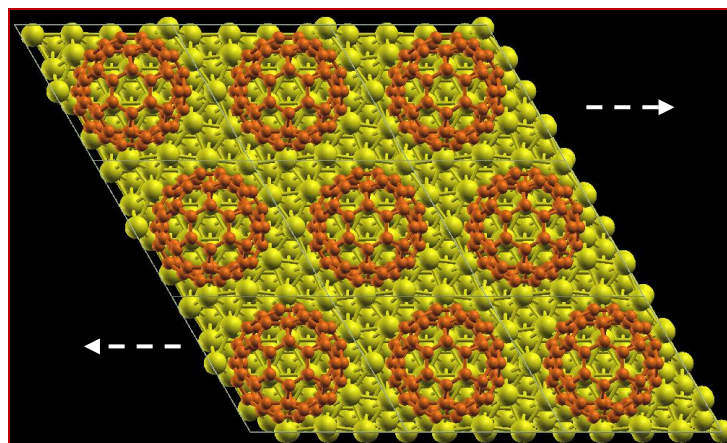


圖 3-3 重構(Cu-W-C₆₀-Cu) C₆₀ 吸附放大圖

此重構的結構與非重構的結構大體上相同，唯一不同之處為C₆₀與Cu金屬表面的接面處，C₆₀分子會往Cu表面上挖出一個奈米坑 (vacancy holes)，呈現一個類似吸附的現象，而電極的部分也是沿著+Z軸方向無限延伸。最下方W原子與C₆₀距離≈2.77Å。



左圖為 unit cell 往 X 和 Y 方向週期性延伸示意圖，由 C₆₀ 上方 Z 方向向下看，可以看見每一個 C₆₀ 皆在銅金屬表面上占據一個奈米坑。

圖 3-2 supercell 3x3 展開圖(由 C₆₀ 與 W tip 的中間位置向下俯瞰)

傳輸結構整體分析圖(以非重構為例):

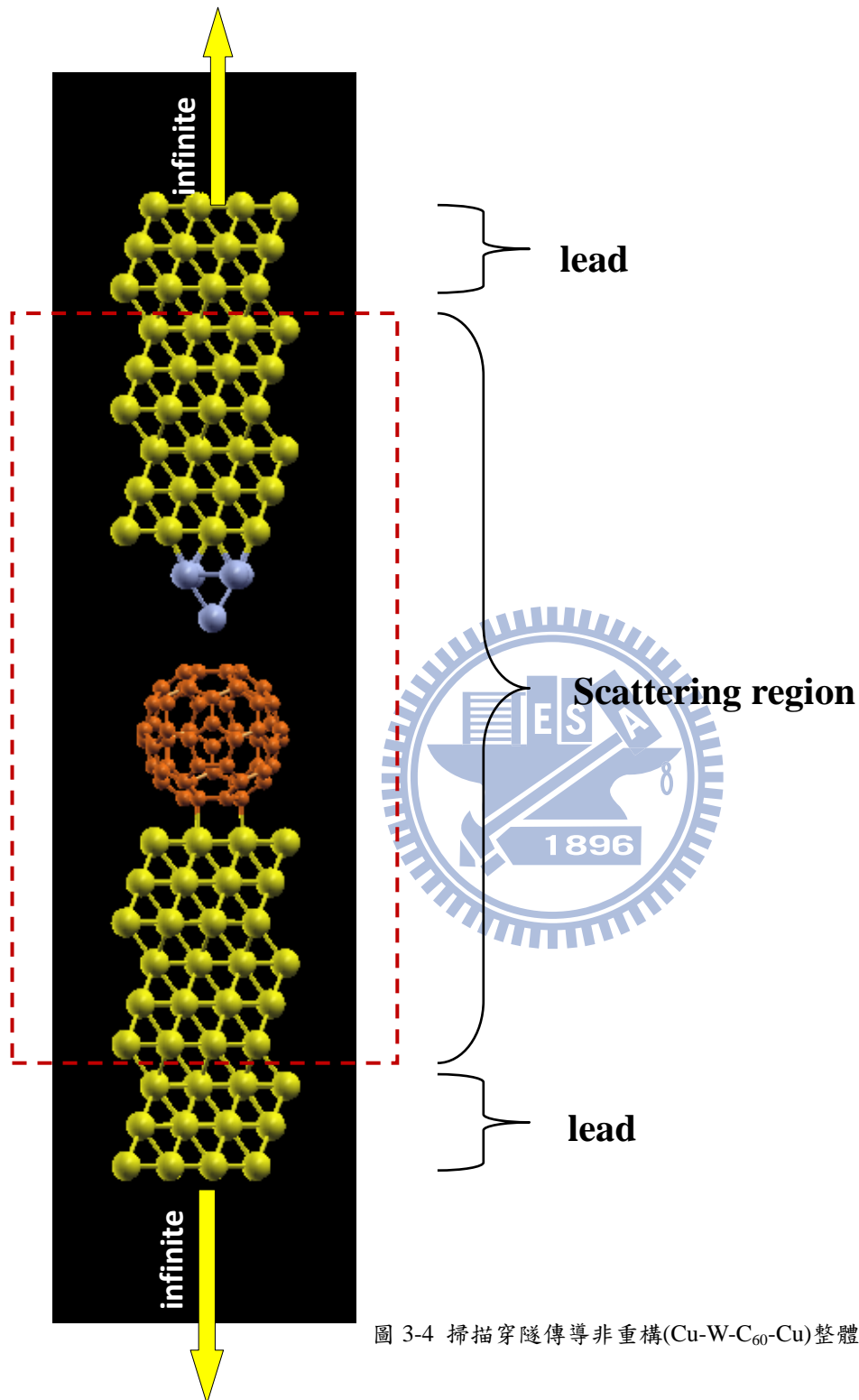


圖 3-4 掃描穿隧傳導非重構(Cu-W-C₆₀-Cu)整體分析圖

整體結構共分為三個區域，中心散射區域(scattering region)包含C₆₀與5顆W原子以及兩側各六層銅金屬，而其餘兩個區域皆為電極區域(lead)，由三層銅金屬組成，單位晶胞為方向為(1 1 1)面的方向。兩電極各往+-Z軸無限延伸。

非重構結構supercell ↓

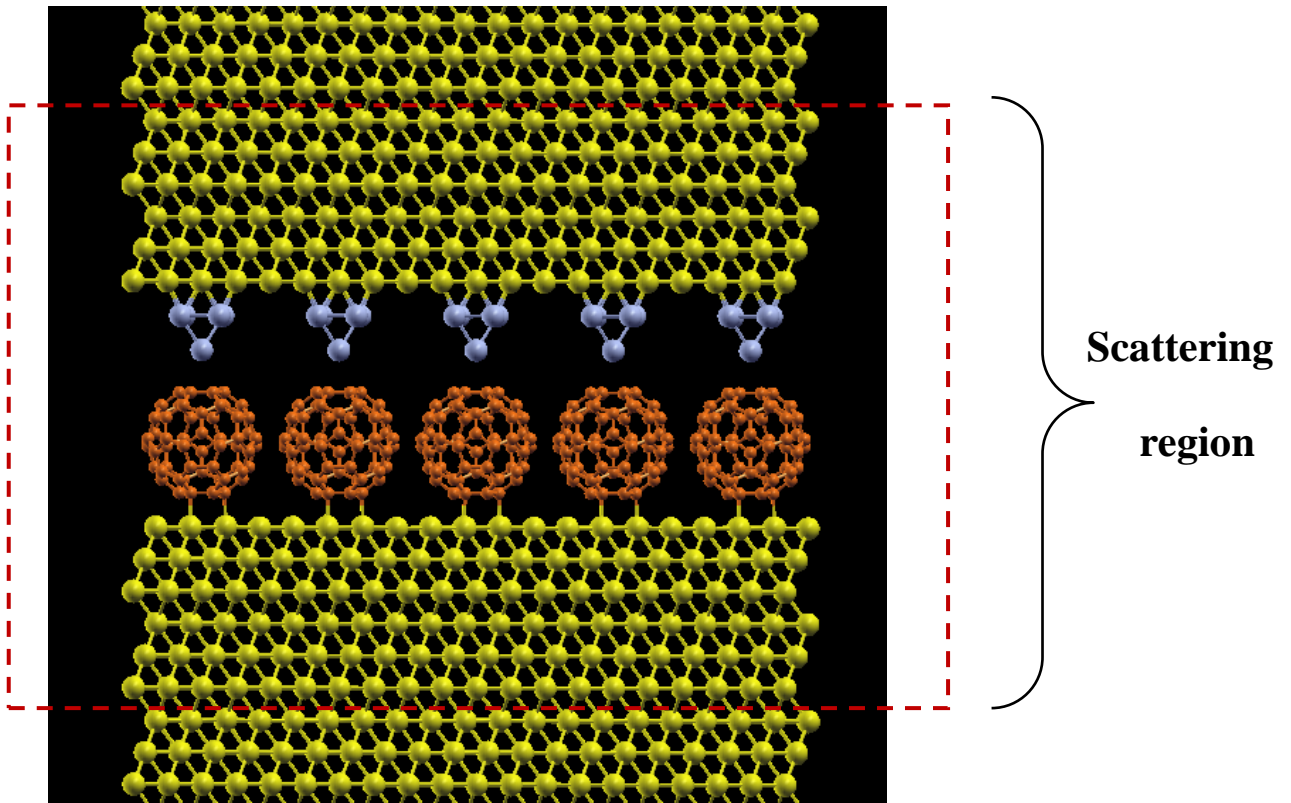


圖 3-5 掃描穿隧傳導非重構(Cu-W-C₆₀-Cu) supercell 展開圖

重構結構supercell ↓

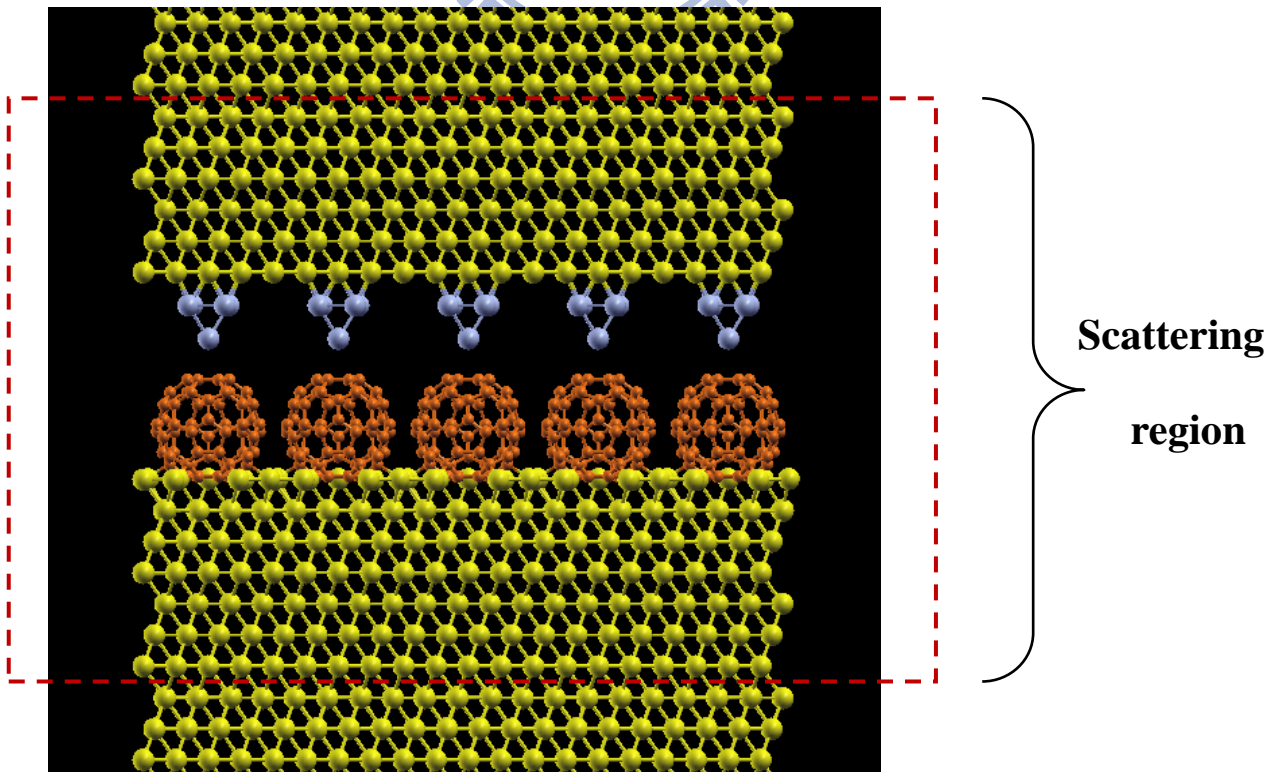
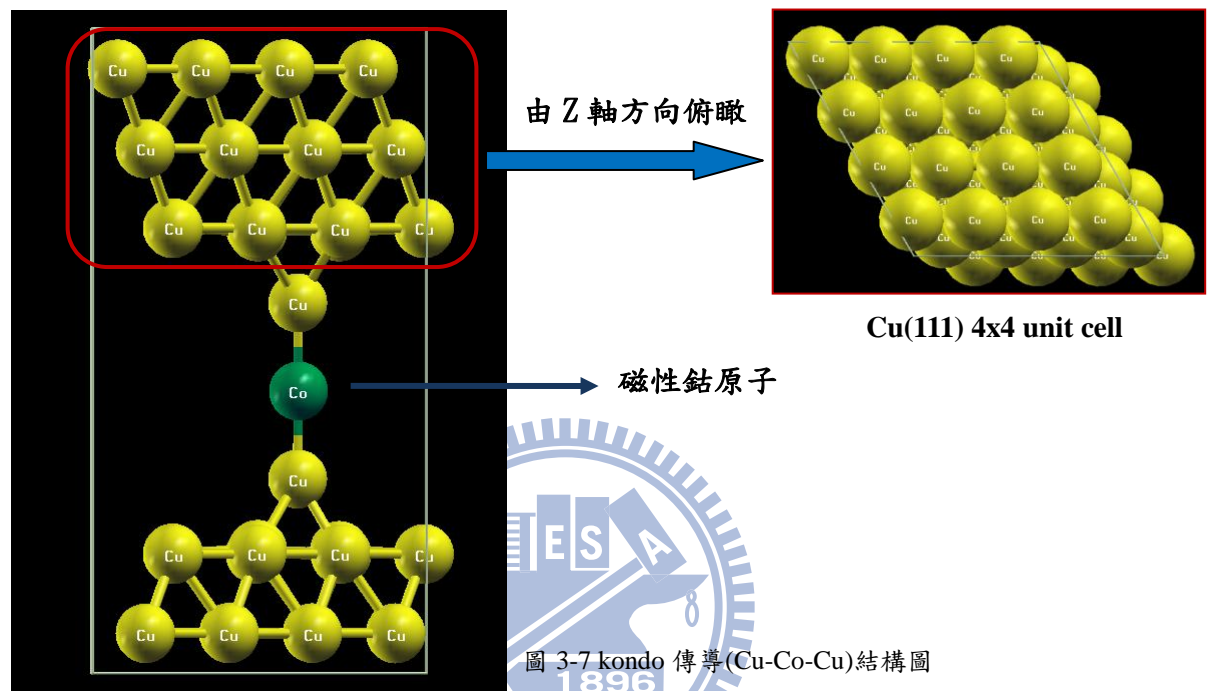


圖 3-6 掃描穿隧傳導重構(Cu-W-C₆₀-Cu) supercell 展開圖

3.2.2 Kondo傳導(Cu-Co-Cu) (N-Co-N)

第二個主題為磁性系統，此系統分為兩個小主題，為(Cu-Co-Cu)與(N-Co-N)，其主要結構與第一個主題結構有些許的相似。第一個小主題(Cu-Co-Cu)為上下一樣是銅金屬，而兩電極中間夾帶三顆原子，分別為銅、鈷、銅。以下圖表示：



此結構為先用VASP relax過後所得到的結構，上下端一樣為銅金屬(1 1 1)面方向的晶胞，鈷與上下銅原子間距約為 2.25\AA 。而第二個小主題的結構為(N-Co-N)：

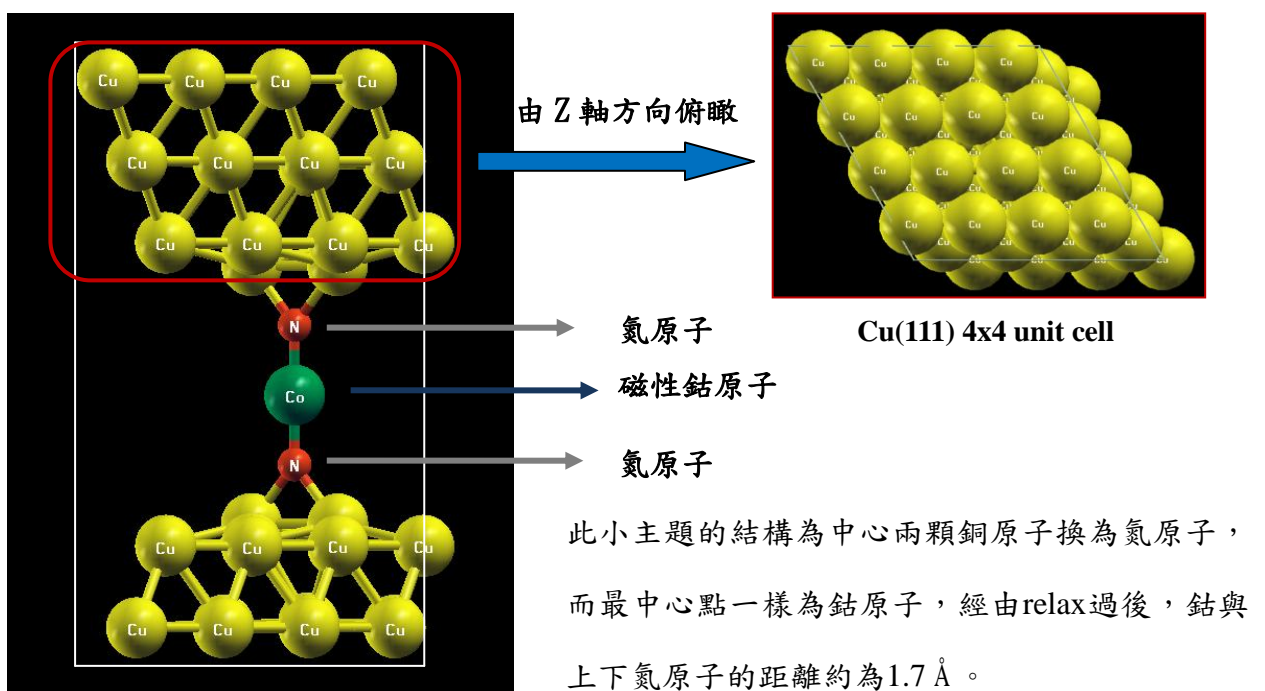


圖 3-8 kondo 傳導(N-Co-N)結構圖

第四章 計算結果與分析

在這個章節，我們將把計算所得的結果展示出來，而第一個部份我們將先展示量子傳導主題模型的結果，首先，在緒論當中有提及，當周遭環境溫度由絕對零度上升至300~400度時， $C_{60}/Cu(111)$ 界面重構即發生。也就是說， C_{60} 分子將挖出Cu表面的Cu原子形成規律的奈米坑進而重構，而探討重構與非重構兩種界面的電子轉移量是件很有趣的事情。下面這張實驗曲線(圖4-1)是由Guillaume Schull團隊所測量出來的非重構界面微分電導曲線，而由此圖可明顯的觀察出，微分電導的最低非佔據分子軌域lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) peak大約出現在0伏特左右，也就是費米能量附近，而這暗示著電子轉移量大，但在當時實驗過程中卻並不知道 $C_{60}/Cu(111)$ 界面是否有無重構。而稍後將會有2010年文獻中實驗量測到的微分電導曲線。

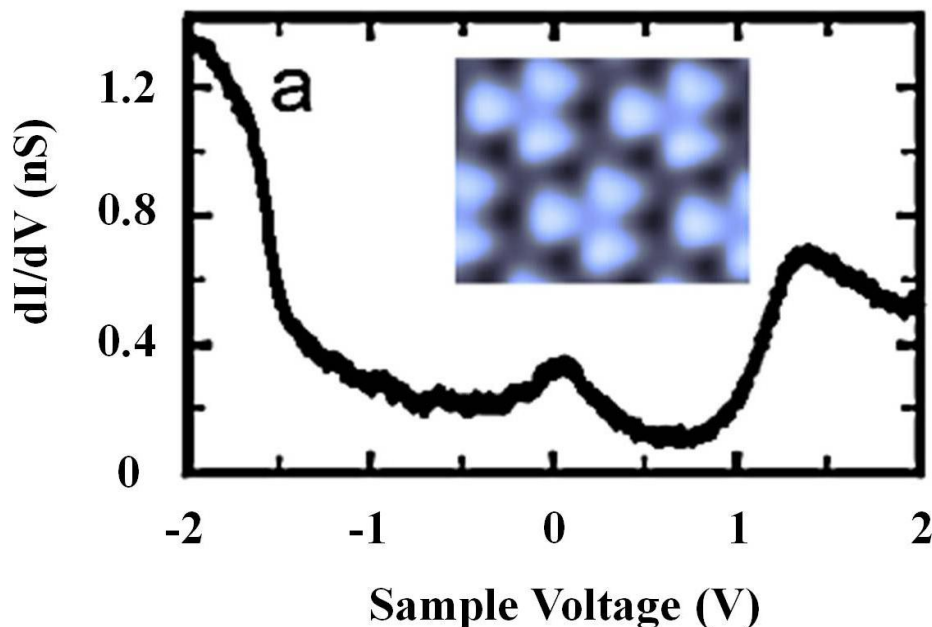


圖4-1 非重構界面結構微分電導實驗量測值experimental differential conductance

(Guillaume Schull *Phys. Rev. Lett.* 103, 206803 (2009))

4.1 局部狀態密度(PDOS)分析

而為了驗證有無重構其結論的正確性，我們做了以下循序漸進的驗證步驟：

第一：局部狀態密度 partial density of states (PDOS) 分析

在傳輸計算裡，狀態密度的分析有助於了解整個結構的電子能量狀態分佈，在我們的模型中， C_{60} 是中心散射區域的主要構成因子，然而，對於傳輸結果也幾乎佔了決定性的要素，所以，我們計算了 C_{60} 的60顆原子加總起來的局部狀態密度分佈(PDOS)，與文獻中所做的PDOS計算兩者相互做比較：

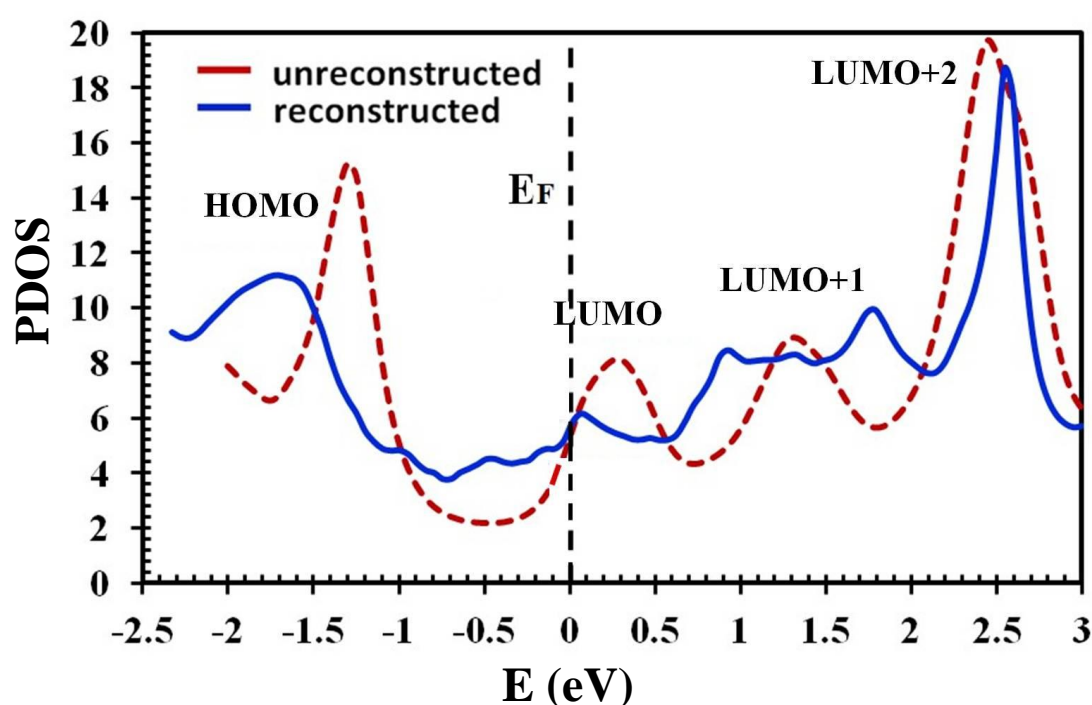


圖 4-2 C_{60} 之 PDOS; 0V; $Z=2.77 \text{ \AA}$, NANODCAL 計算所得到的結果

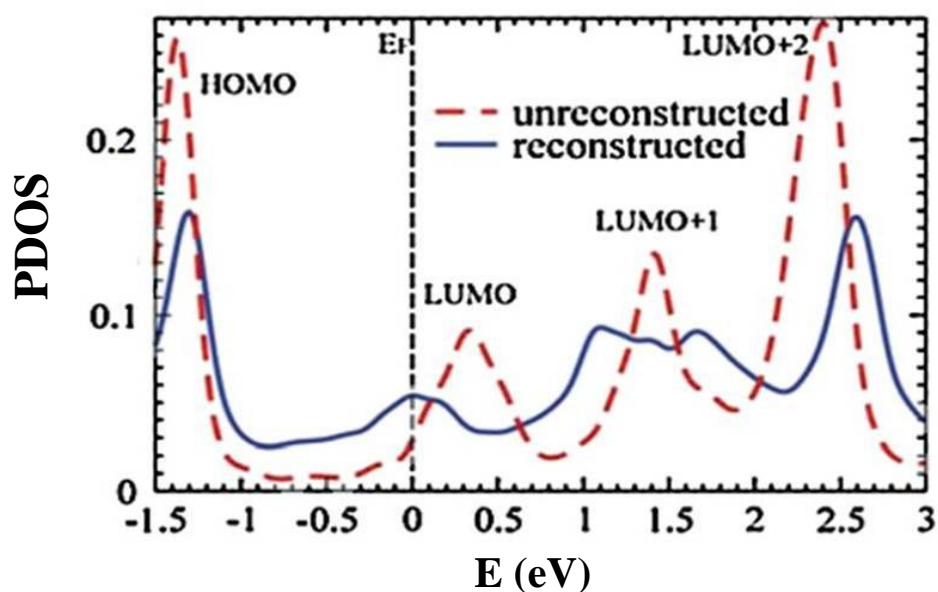


圖 4-3 C_{60} 之 PDOS; 0V (H. T. Jeng *Phys. Rev. Lett.* 104, 036103 (2010))

經由(圖4-2)及(圖4-3)之 C_{60} PDOS比較後，可發現，在我們的計算中，所得到的結果大致上與文獻中所計算出來的曲線相同，非重構的LUMO peak位置大約在0.3ev左右，與白偉武教授團隊計算的LUMO peak幾乎非常相近(相差不到0.05ev)，而重構的LUMO peak位置大約在0.05ev左右(紅色鍵號所指)，與其比較也相差甚少。這項結果告訴了我們介面結構對 C_{60} 局部狀態密度的影響力，以及獨立驗證了其PDOS曲線的正確性，而這也間接地告訴了我們若用此電子結構去計算系統傳輸性質將會得到非常好的解。除此之外，還可發現若將k點數量提升至[2 2 1]、[3 3 1]及[4 4 1]後(圖4-4)(圖4-5)，所得到的PDOS分佈曲線大致上相同，特別是在LUMO以及HOMO的peak位置上，幾乎有完整的一致性，也就是說，大致上我們只需使用到k點數量為[2 2 1]，就可得到不錯的收斂效果。

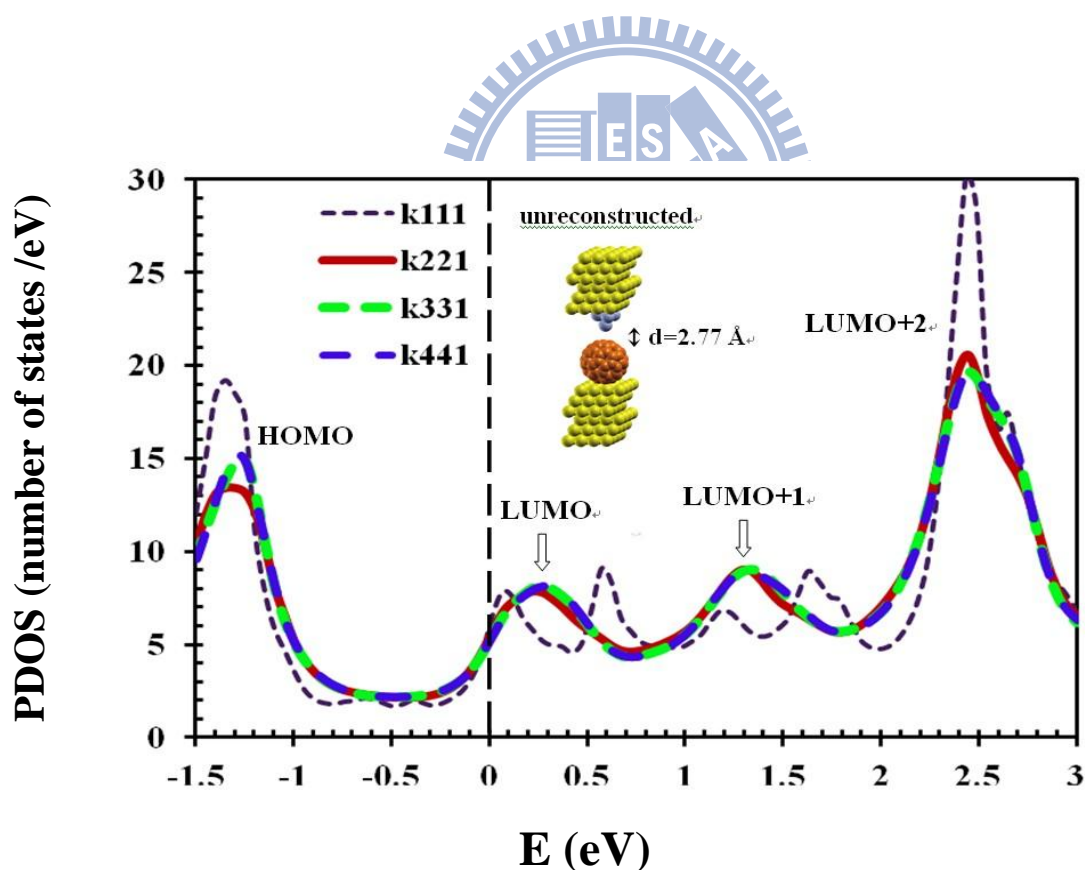


圖4-4 提升k點數量時，非重構 C_{60} 之PDOS，其中W tip與 C_{60} 的距離為2.77 Å；接觸點為2.1 Å

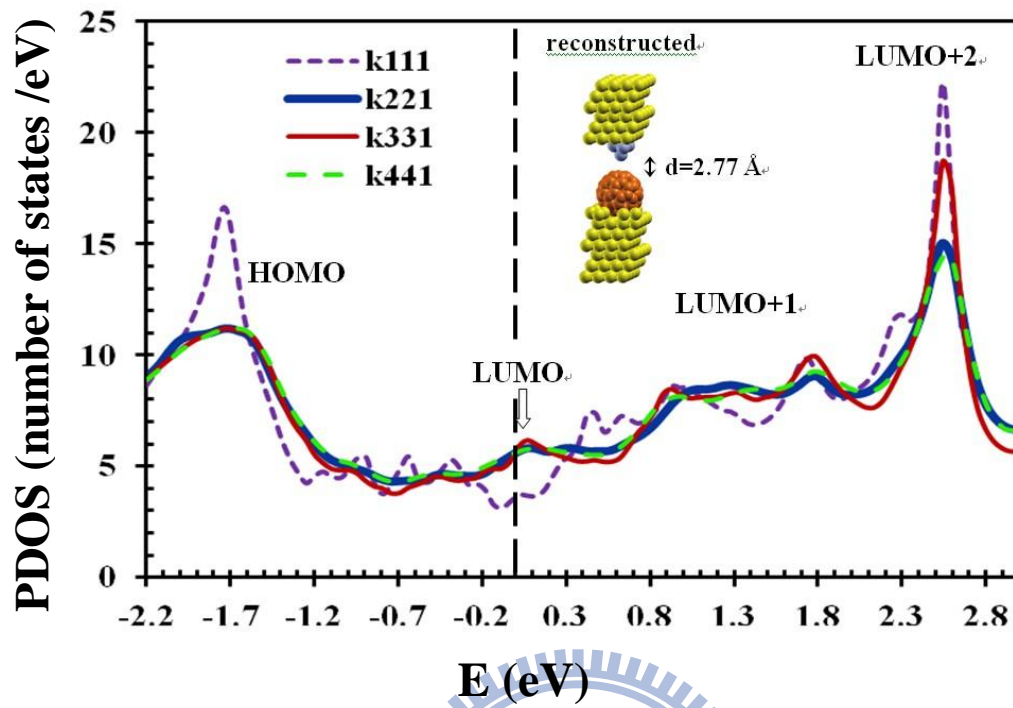
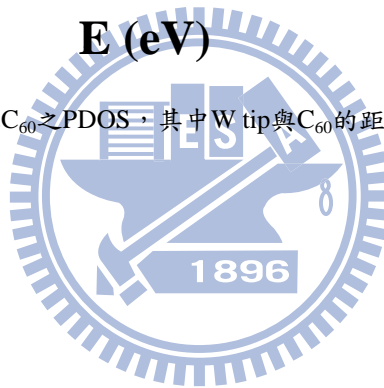


圖4-5 提升k點數量時，重構 C_{60} 之PDOS，其中W tip與 C_{60} 的距離為 2.77 \AA ；接觸點為 2.1 \AA



4.2 微分電導(differential conductance)分析

在前文中有提及若要了解分子/金屬介面電子轉移現象的強弱，可由微分電導對偏壓的關係圖觀察出來，而在此章小節我們將展現出用傳輸模擬軟體 NANODACL 計算出來的微分電導以及穿隧機率函數。 Landauer-formula 公式中：

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_l(E) - f_r(E)] dE \quad (4-1)$$

而在有限偏壓 V_l 、 V_r 下， I 可以寫為

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) \left[f_l \left(E - E_f + \frac{1}{2} eV_l \right) - f_r \left(E - E_f - \frac{1}{2} eV_r \right) \right] dE \quad (4-2)$$

而

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} = \frac{2e}{h} \int \{ & \partial_v T(E) \left[f_l \left(E - E_f + \frac{1}{2} eV_l \right) - f_r \left(E - E_f - \frac{1}{2} eV_r \right) \right] \\ & + T(E) \left[\partial_v f_l \left(E - E_f + \frac{1}{2} eV_l \right) - \partial_v f_r \left(E - E_f - \frac{1}{2} eV_r \right) \right] \} dE \end{aligned} \quad (4-3)$$

若估計 $T(E)$ 對 V 的微分值很非常小，幾乎可忽略時，在低溫

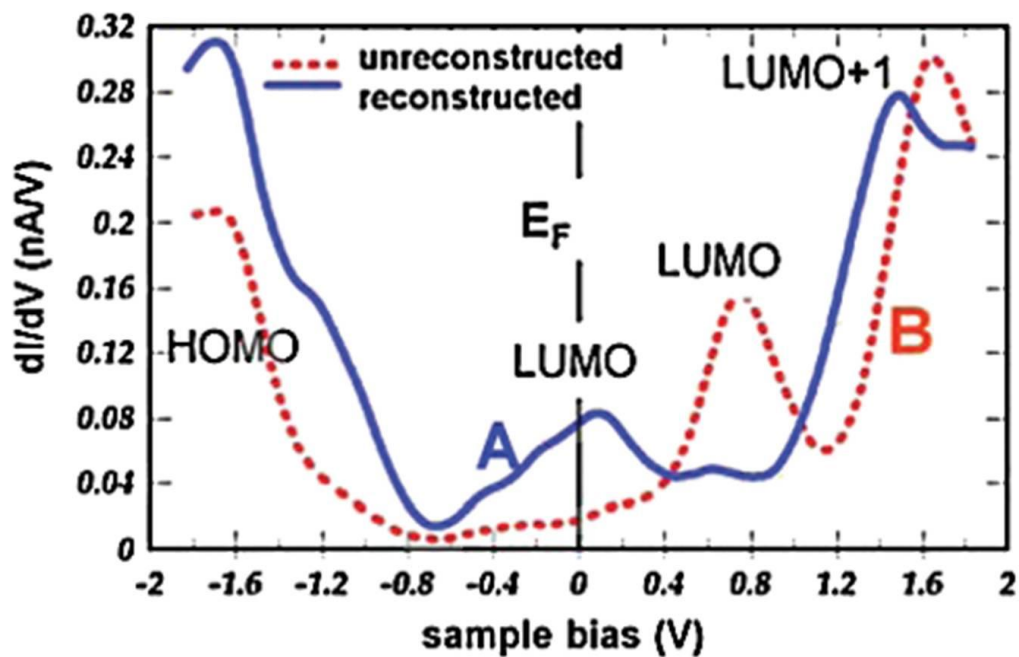
$$\begin{aligned} f(E) & \approx \theta \left(E_f - \frac{1}{2} eV_l - E \right) \\ \partial_v f_l & \approx \frac{1}{2} e \delta \left(E_f - \frac{1}{2} eV_l - E \right) \end{aligned} \quad (4-4)$$

由此可估計

$$\frac{dI}{dV} \approx \frac{2e^2}{h} \left[T \left(E_f - \frac{1}{2} eV \right) + T \left(E_f + \frac{1}{2} eV \right) \right] / 2 \quad (4-5)$$

上式中，the $E_f - eV/2$ and $E_f + eV/2$ are corresponding to the chemical potentials of the left and the right leads，而 $\frac{2e^2}{h}$ 為 G_0 ，其值約為 $7.748 \times 10^{-5} \text{ A/V}$ 。

藉由以上推導分析可估計微分電導的值，而以下我們將展現出供應偏壓範圍為 $-2V \sim 2V$ 時，所計算出來的微分電導曲線：



圖

4-6 重構與非重構介面微分電導實驗量測值experimental differential conductance

(W. W. Pai *Phys. Rev. Lett.* 104, 036103 (2010))

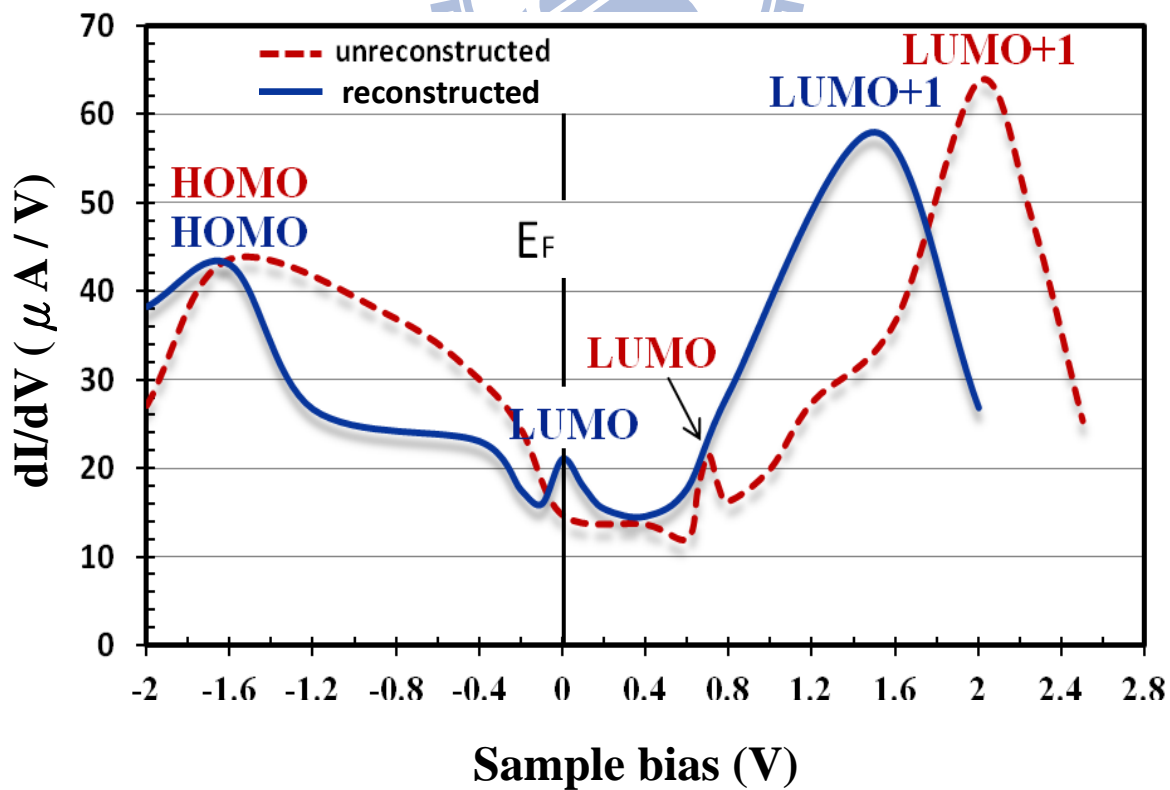


圖4-7 NANODCAL計算的重構與無重構之微分電導 dI/dV 對偏壓關係圖; $Z=2.77 \text{ \AA}$

上面這張圖(圖4-6)是2010年文獻中實驗所量測到的微分電導曲線[7]，可以觀察到，在不同電壓時，以零點作為費米能量 E_F (fermi energy)，無重構界面結構的微分電導曲線(紅色)在大約在接近0.75伏特時會有一個最低非佔據分子軌域(LUMO)的高點(peak)，這暗示著此結構的電子轉移量很小(幾乎微乎其微)。而反觀重構界面結構的微分電導曲線(藍色)，可以觀察到最低非佔據分子軌域的高點(LUMO peak)卻出現在只比費米能量高出一些的位置(約 ≈ 0.1 伏特)，而且幾乎是以費米能量為基準線呈現對稱分佈的狀態，這暗示著重構界面的電子轉移量應該遠大於非重構界面。而下面這張圖(圖4-7)為NANODCAL計算非重構和重構的微分電導對偏壓的關係圖，而由此圖可看出，重構的LUMO peak位置在大約在0V左右，並且形狀以費米能量為軸幾近呈現對稱分佈，將此圖與(圖4-1)做比較可發現，重構曲線的LUMO peak位置與文獻中實驗所量測到的微分電導曲線相當符合，暗示電子轉移量相當大，而此圖中非重構的LUMO peak位置大約在0.7V左右，與實驗值LUMO peak出現的位置0.75V亦非常相近，這結果驗證了電子轉移現象在重構的時候將會比在非重構的時候大的許多，與實驗值有著相當程度的一致性。而(圖4-7)的計算為tip原子與C₆₀相距2.77 Å。除此之外，我們還計算了將tip原子慢慢靠近C₆₀的時候，微分電導在0V時的變化，目的是為了觀察tip與分子的距離變化是否會影響LUMO peak的強弱，或著更影響著LUMO所在的位置。下圖將展現出當距離拉近時，微分電導的變化:

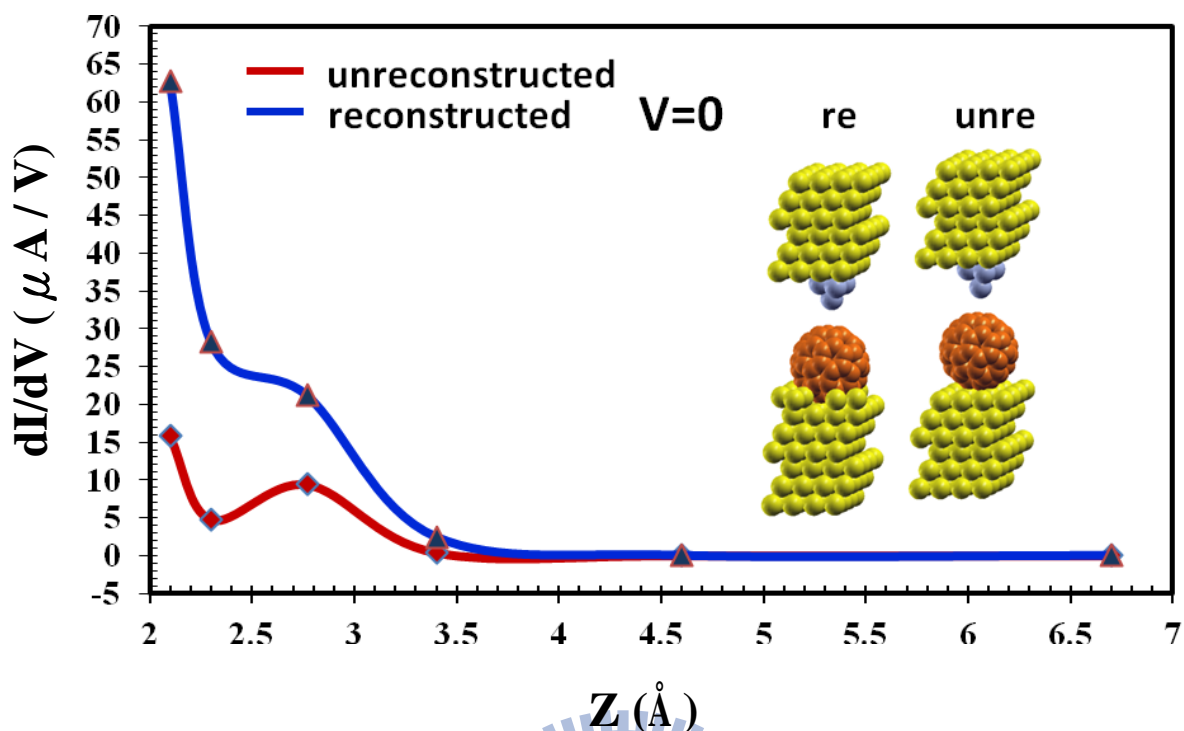


圖 4-8 NANODCAL 計算的重構與無重構之微分電導 dI/dV 對 tip-molecule 距離(Z)關係圖; $V=0$

由(圖4-8)可發現，當STM tip越靠近 C_{60} 分子時，重構的微分電導會有大幅度地上升，而約在接近“接觸點”時(大約 2.1 \AA)，會有約 $63 \mu A/V$ 的最大值出現，而這暗示著，LUMO peak可能會隨著距離的減小而增強，而且peak的位置很可能就在費米能量上。反觀非重構的曲線，當距離靠近時，似乎對微分電導的影響並不大，而且其值遠低於重構時的微分電導，這暗示著在 $0V$ 時，LUMO peak出現在費米能量上的機率比重構介面來的小的多，相對的，電子轉移量就來的小。這結果再次驗證了實驗值與模擬值的一致性，並且提出了距離會造成LOMO peak增強的觀點。若將微分電導的單位轉換成量子化電導 G_0 以及對數函數，可清楚地觀察在大距離下電導的細微變化，(圖4-9)和(圖4-10)分別為我們的計算結果以及Richard Berndt的文獻所量測到的實驗值，可以觀察到，在大約在 8 \AA 以內，與實驗值有著相符的結果。

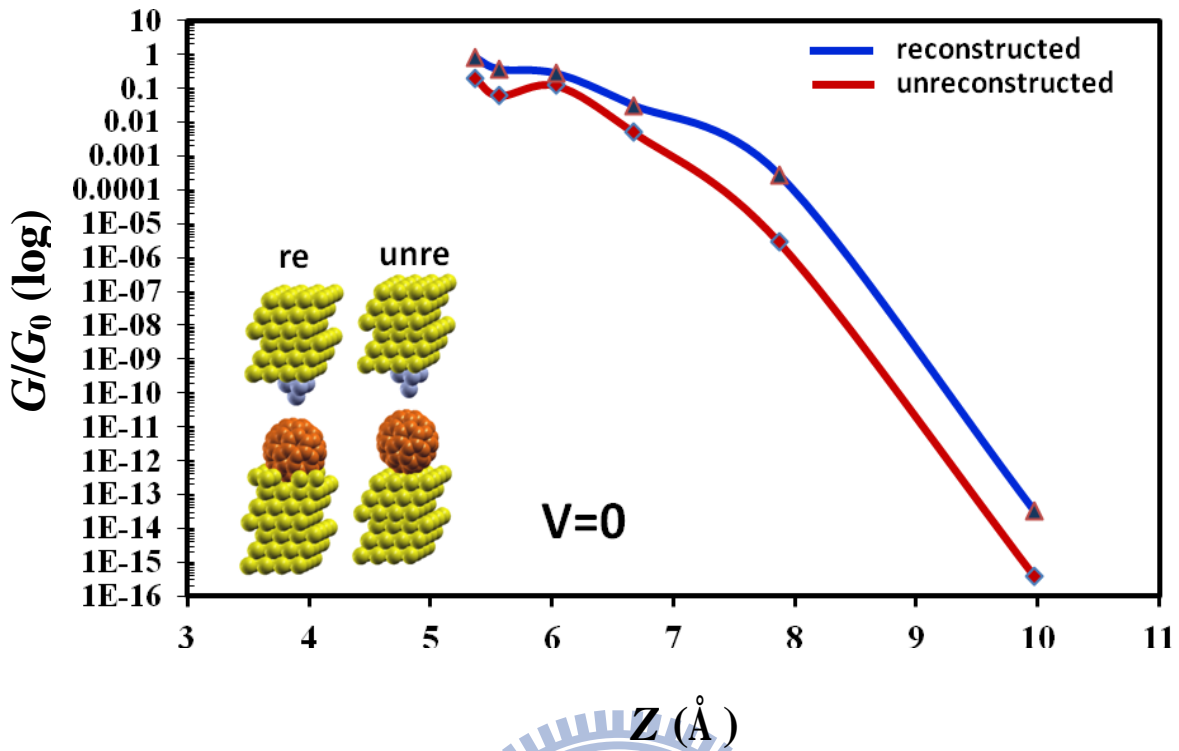


圖4-9 NANODCAL計算的重構與無重構之微分電導 dI/dV (以量子化電導 G_0 為單位(取log))對tip-molecule距離(Z)關係圖(其中 Z 代表 C_{60} 分子中心至tip最下端那顆原子之距離)

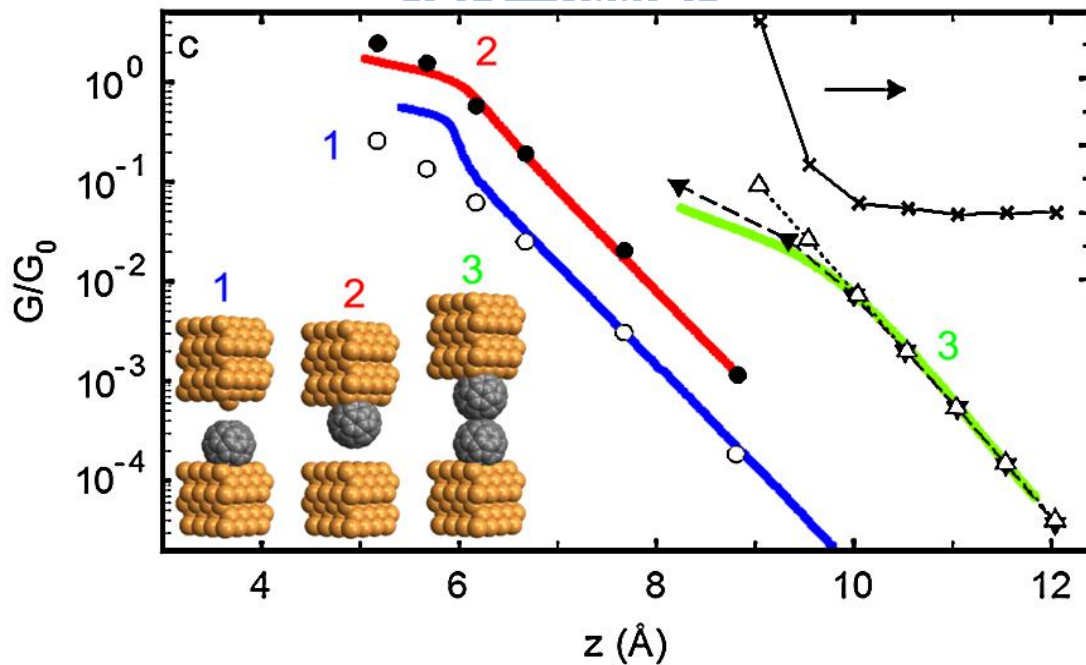


圖4-10 微分電導 dI/dV (以量子化電導 G_0 為單位(取log)) tip-molecule距離(Z)關係

圖(實線為實驗量測值，虛線為計算模擬值) PRL 103,206803 (2009)

4.3 穿隧函數(transmission function)分析

經由上述分析，大略可以了解電子轉移的趨勢，但若以細部觀察，我們可以藉由傳輸函數以及局部狀態密度的分佈，更進一步地分析其傳輸特性：下面將展示在不同電壓下的transmission spectrum 與 partial density of states (PDOS)：

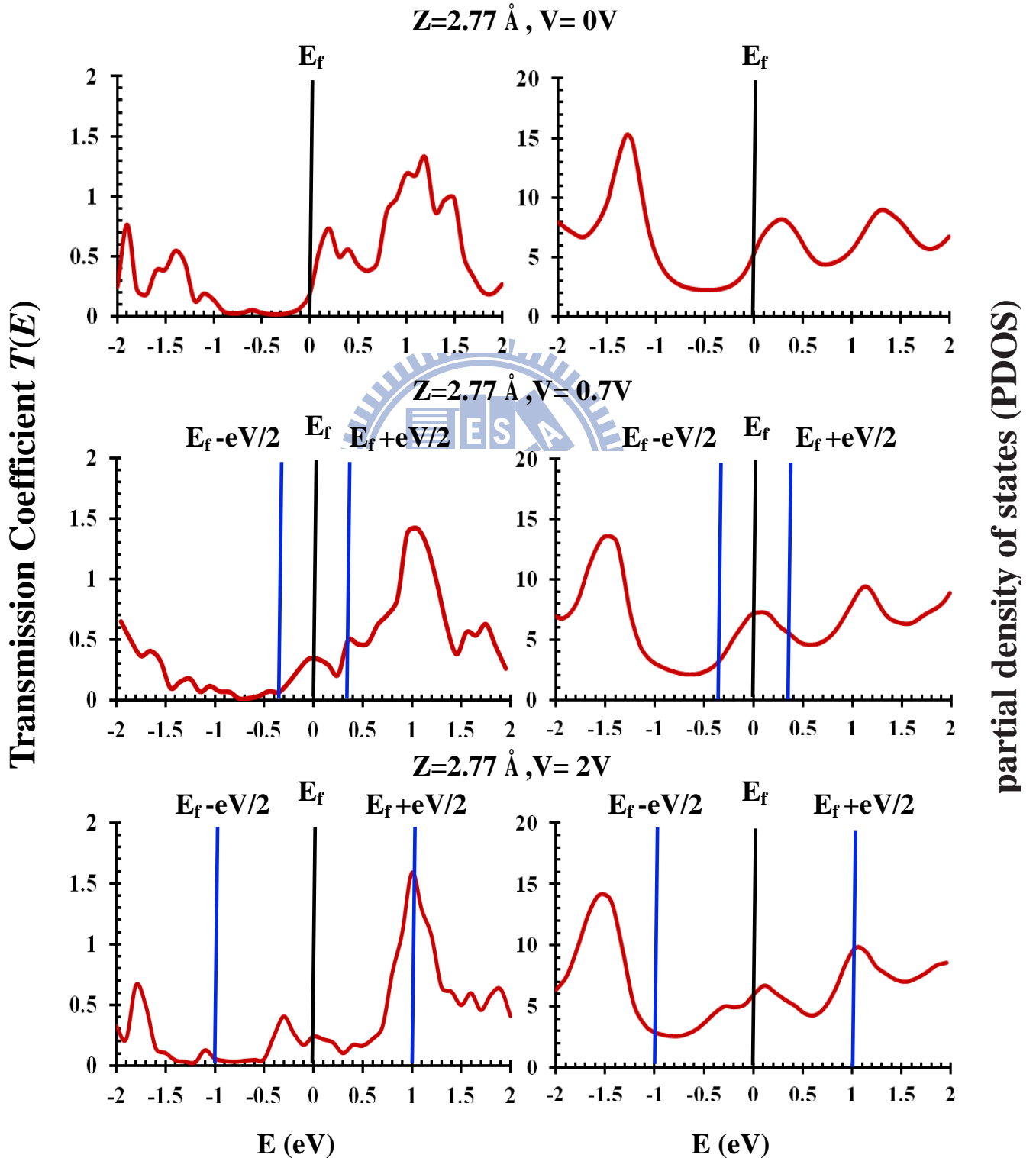


圖 4-11 穿隧函數(transmission spectrum) $T(E)$ (左排)與局部狀態密度圖(partial density of states

PDOS);無重構介面; 偏壓為 0V,0.7V,2V

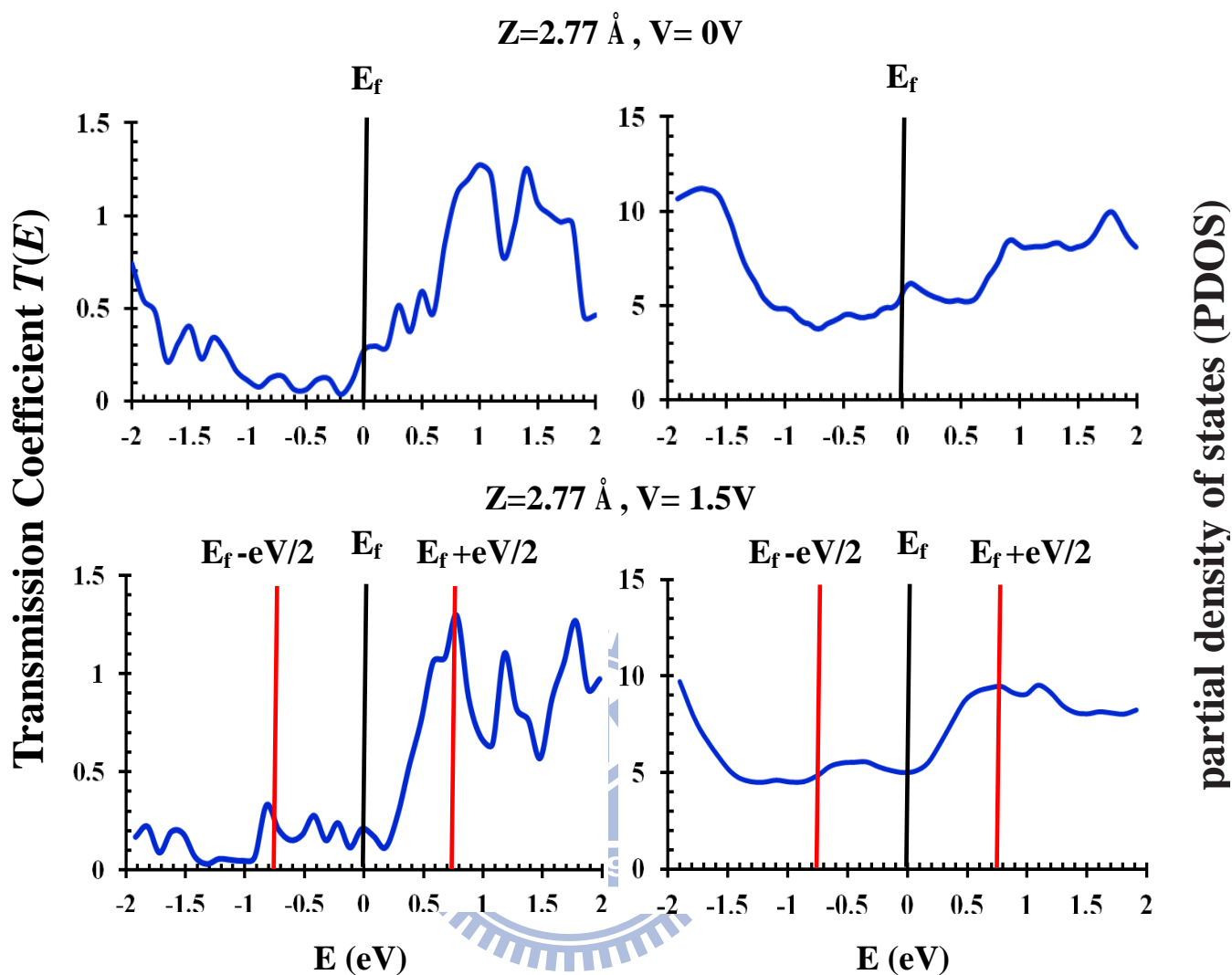
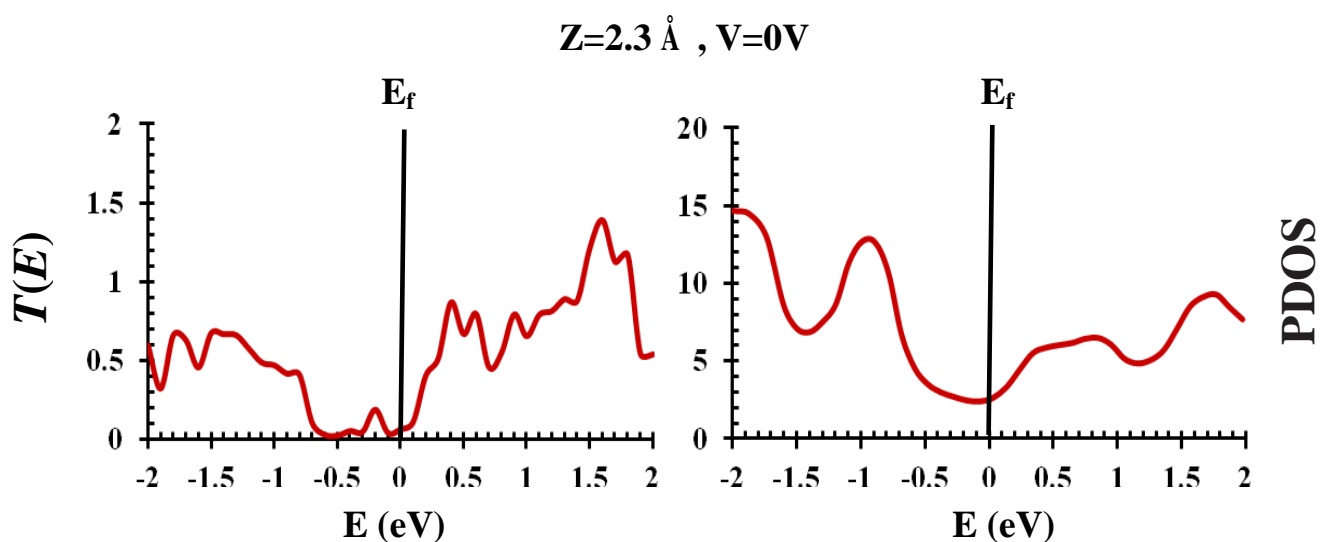


圖4-12 穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度PDOS圖; 重構介面; 偏壓為0V,1.5V

Transmission spectrum 與 PDOS 在能態分佈的關係上有著一定的關聯性，我們可藉由觀察兩者間隨電壓的改變來分析傳輸性質，(圖 4-11)為非重構介面在不同偏壓下時的分佈曲線，由此圖可發現，在偏壓為 0V 時，費米能階以上的第一個 transmission peak 的上升(at $E=(0.2\text{eV})$)來自於 PDOS LUMO state 的貢獻，而在費米能階以下的第一個 transmission peak 的上升(at $E=(-1.4\text{eV})$)來自於 PDOS HOMO state 的貢獻，而當偏壓由 0V 提升為 0.7V 時，PDOS 的 LUMO state 的能量位置會有朝著 fermi level 位移的現象發生，同樣的情況也在 transmission spectrum 可觀察到，而當 LUMO state 停在 fermi level 上時，electrochemical

potential 所在能量位置($E_f + eV/2$)所對應到的 transmission peak，造成了第一個 differential conductance 的 peak(圖 4-7)。而當偏壓由 0.7V 提升至 2V 時，PDOS 的 LUMO state 幾乎不動，但 LOMO + 1 與 HOMO state 稍稍往左偏移了一些，造成了 transmission 的增加，而在 electrochemical potential 的能量位置，transmission peak 上升到最大值，同時也造成了第二個 differential conductance peak 的產生(圖 4-7)。對於 reconstructed 的結構(圖 4-12)，可發現，PDOS 的 LUMO state 幾乎停在 fermi level 上，而且呈現近對稱的分佈，在 fermi level 上的 transmission 振幅大小可決定 0 偏壓時 differential conductance 的值，而 transmission 的第一個 peak 剛好就在 fermi level 上，因此產生了第一個 differential conductance peak(圖 4-7)。若將偏壓提升為 1.5V 時，PDOS 的 LUMO、LUMO + 1、HOMO state 會有往左偏移的現象產生，而在能量為 electrochemical potential 位置上所對應到的 transmission peak，正是造成第二個 differential conductance peak 的原因(圖 4-7)。

在前文中有提及距離對於 differential conductance 所造成的影響，而下面我們將分析在不同 tip-molecule 距離與電壓下，PDOS HOMO LUMO 分子軌域與 transmission spectrum 對能量的變化：



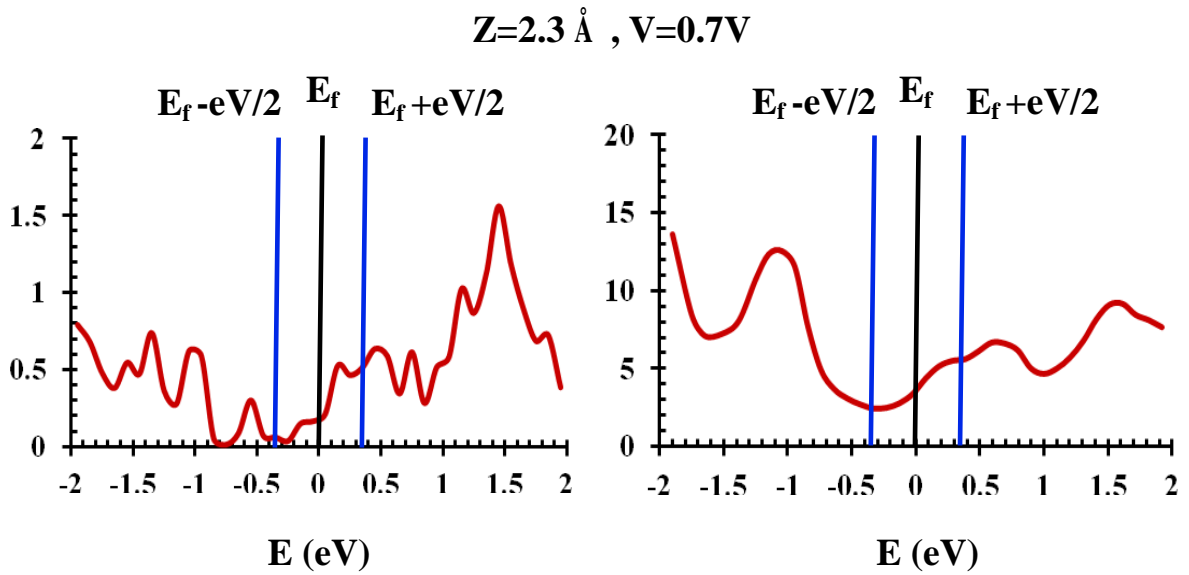


圖4-13穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度PDOS圖; 無重構介面; 偏壓為0V,0.7V; $Z = 2.3 \text{ \AA}$

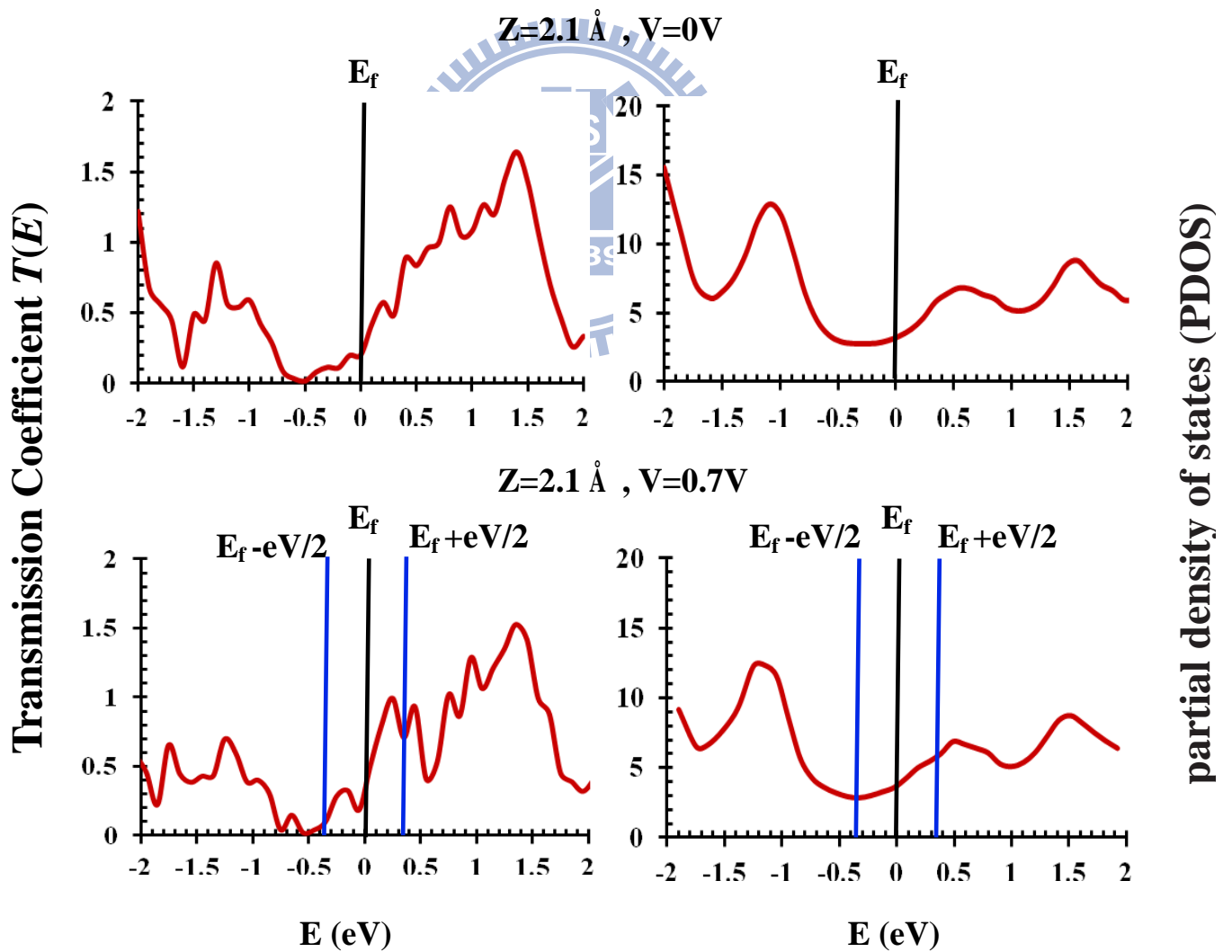


圖4-14穿隧函數 $T(E)$ (左排)與局域狀態密度PDOS圖; 無重構介面; 偏壓為0V,0.7V; $Z = 2.1 \text{ \AA}$

由(圖4-13)可發現，在偏壓為0V時，PDOS 的LUMO、LUMO+1、HOMO state 皆出現在比距離為2.77 Å 下(圖4-11)還要再往右的一些能量位置 (LUMO state約在0.75eV，LUMO+1約在1.75eV，HOMO state約在-0.95eV左右)，shift能量的大小約為0.4eV左右，而這也使得transmission spectrum也整個往右shift一些位置，transmission spectrum內HOMO-LUMO gap剛好停在fermi level上，而這也是造成differential conductance在0V偏壓時，極小值出現的原因(圖4-8)。當偏壓提升為0.7V時，PDOS的LUMO約往左shift 0.15eV，LUMO+1 state往左shift約0.3eV 以及HOMO state也往左shift約0.1eV。而值得注意的是，此時PDOS的LUMO state還並未通過fermi level以及electrochemical potential的能量點位置也還未達到LUMO state的peak，這暗示著differential conductance在此偏壓時可能還未達到最大值，亦即暗示：differential conductance的LUMO peak有可能會往右shift一些距離，電子轉移力反而下降。而當tip-molecule的距離縮減至2.1Å 時(圖4-14)，PDOS的LUMO state約在0.6eV能量點的位置，而LUMO+1約在1.55eV能量位置以及HOMO state約在-1.1eV能量位置上(圖4-14 PDOS 0V)，與tip-molecule距離為2.3Å 時相較之下，三個state皆往左偏移一些位置。當偏壓提升為0.7V時，PDOS的LUMO state也是未通過fermi level以及未達到electrochemical potential的能量點位置。這項結果暗示了我們，differential conductance的LUMO peak (unreconstructed) 位置在tip-molecule距離為2.1Å 以及2.3Å 時，將比在距離為2.77Å 時來得遠(以fermi level為準線)，暗示電子轉移量減小。

我們也做了重構介面的計算，以下將展現當tip-molecule距離縮減時(2.1Å、2.3Å)，transmission spectrum $T(E)$ 的變化：

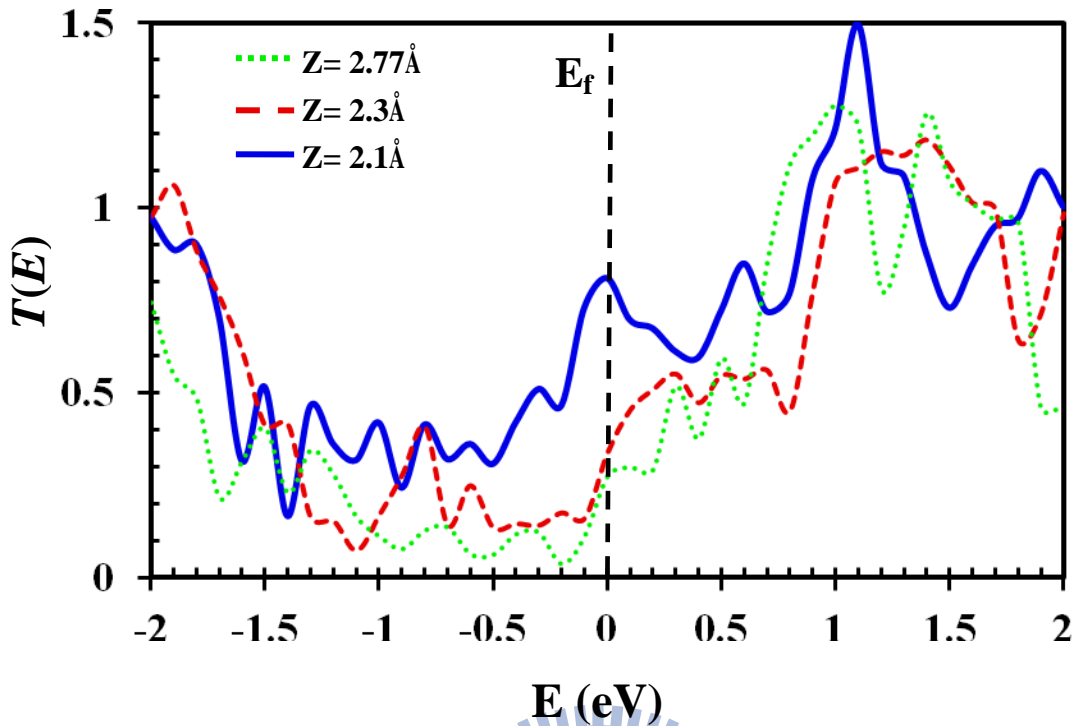


圖4-15 穿隧函數 $T(E)$; 重構介面; 偏壓為0V; $Z = 2.77\text{\AA}$, 2.3\AA , 2.1\AA

重構介面的transmission對能量圖與非重構介面差異頗大，由(圖4-15)可觀察出，在tip-molecule距離為 2.3\AA 時，fermi level附近電子穿隧的機率頗大，與非重構介面偏壓為0V時(圖4-13)差異頗大。而當距離再縮短至 2.1\AA 時，transmission HOMO-LUMO gap幾乎觀察不到，暗示著電子極易被激發。而在fermi level能量點上(0eV)，transmission出現了peak最大值，因此產生了高電導的性質(圖4-7)，而此值的大小幾乎是tip-molecule距離為 2.77\AA 時的3倍左右。這結果暗示了在0偏壓時，differential conductance在fermi level上將會有更強的LUMO state出現。

4.4 磁性系統 Wannier function 函數

在第一原理中，周期性材料的電子結構通常是用Bloch states $\psi_{n\mathbf{k}}$ 去描述，其中 n 和 \mathbf{k} 分別是band index以及crystal momentum，以Bloch states去展開和描述系統是非常常見的作法。最大局域性Wannier函數 maximally-localised Wannier functions (MLWF)是一套最近新興的展開函數，為劍橋大學的Marzari 與紐澤西州立羅格斯大學的Vanderbilt所發展的一套函數方法 [20]，其與Bloch states不同的地方是它不是用crystal momentum \mathbf{k} 做為展開參數，反而是利用晶格的位置 (lattice site) R 作為展開參數，可以將Bloch states用更精確的Wannier function $w_{nR}(\mathbf{r})$ 做展開，而 $w_{nR}(\mathbf{r})$ 可以表示成：

$$w_{nR}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left[\sum_{m=1}^N U_{mn}^{(k)} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k} \quad (4-6)$$

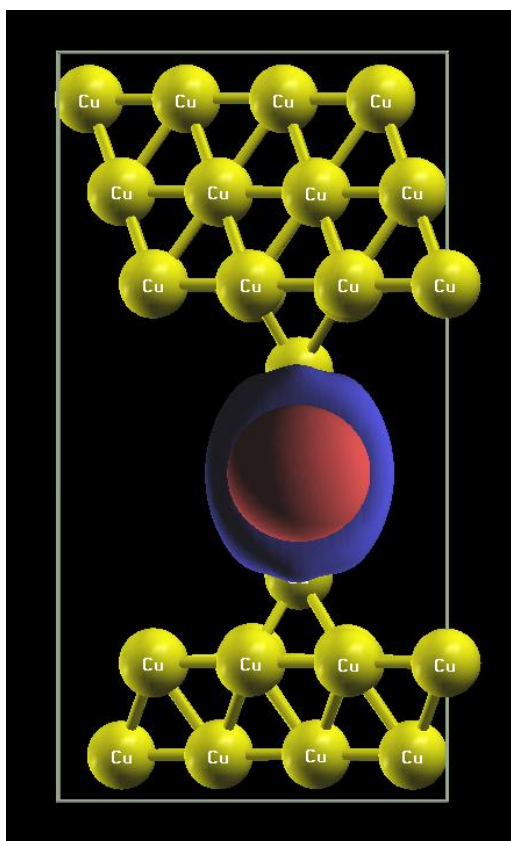
其中 V 為單位晶胞的體積， N 為佔據Bloch orbitals的數量，而 $U_{mn}^{(k)}$ 為在不同 \mathbf{k} 點時的轉換矩陣，將整個Brillouin zone (BZ)區域積分起來，即得到Wannier function 而若利用此函數去描述一個摻雜磁性原子的磁性系統，將會得到只利用Bloch states波函數展開還來得更具有完整性的描述。以下將展示出利用Wannier function描述的Kondo系統(Cu-Co-Cu)中Co原子3d軌域的展開圖：

l	m_r	Name	$\text{Re}[Y_{lm_r}(\theta, \varphi)]$	軌域參數對照表
2	1	d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	
2	2	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$	
2	3	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$	
2	4	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$	
2	5	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$	

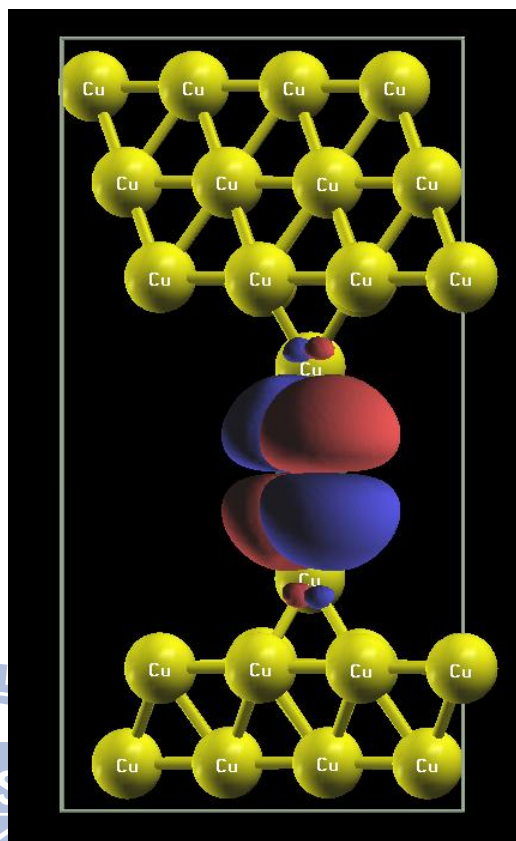
圖 4-16 $l=2$ 與不同 m_r 所對應之 Angular functions $\text{Re}[Y_{lm_r}(\theta, \varphi)]$

(Cu-Co-Cu) system:

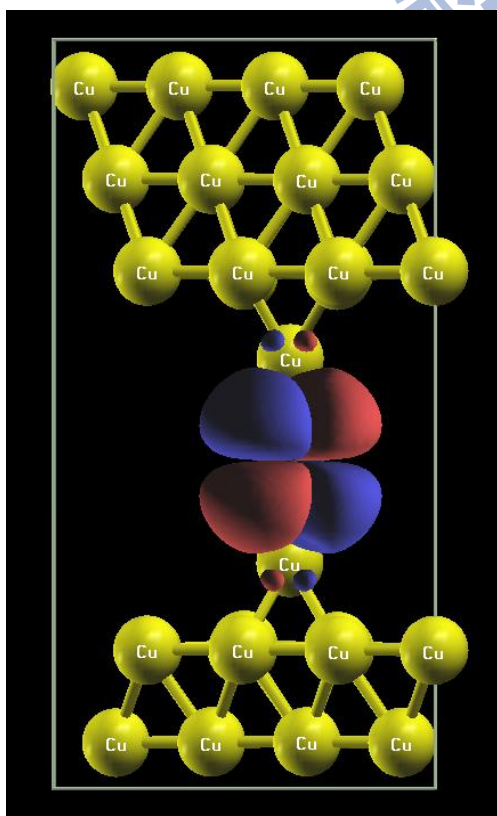
d_{z^2}



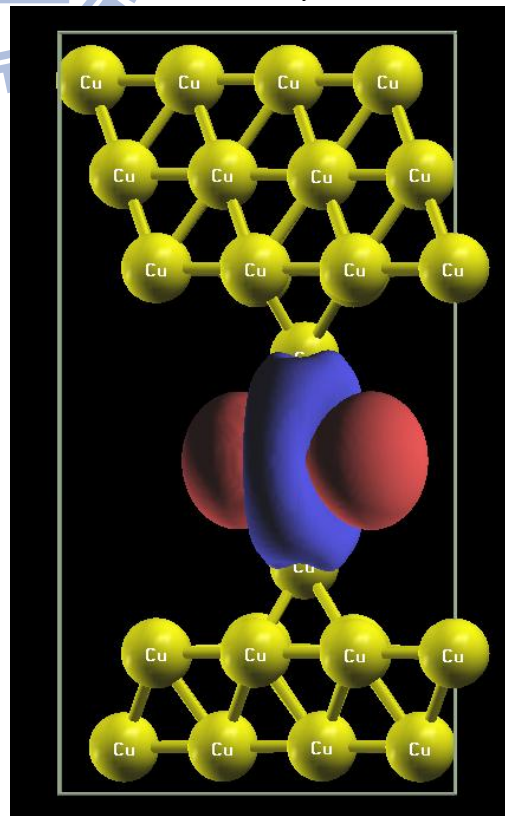
d_{xz}



d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}

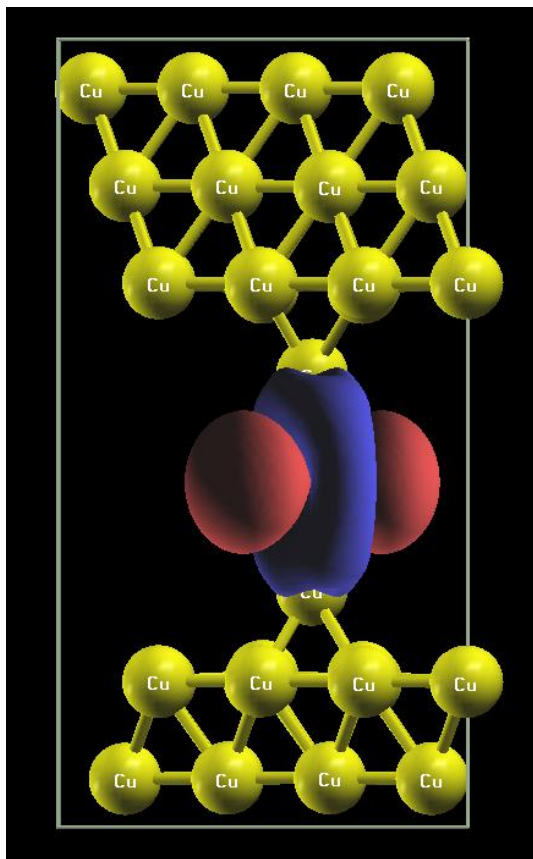
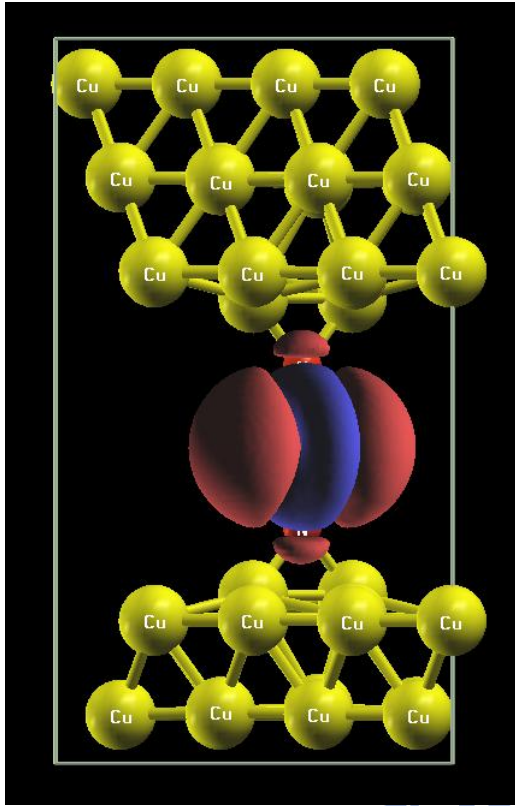


圖 4-17 Kondo 傳導系統(Cu-Co-Cu) 3d Wannier function 展開圖($d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$; $Isovalue = 0.5$)

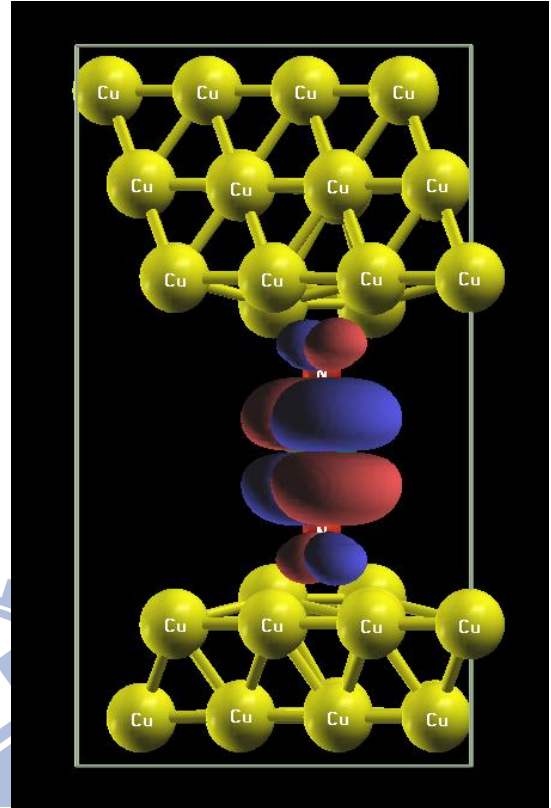
上頁

(N-Co-N) system:

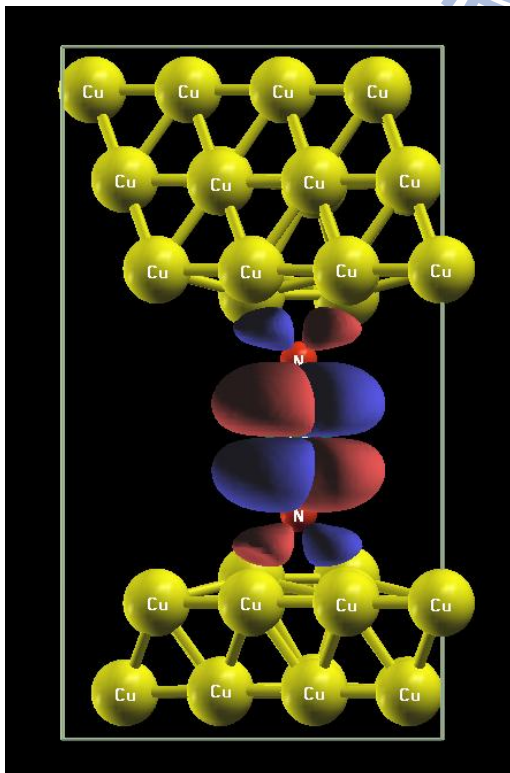
d_{z^2}



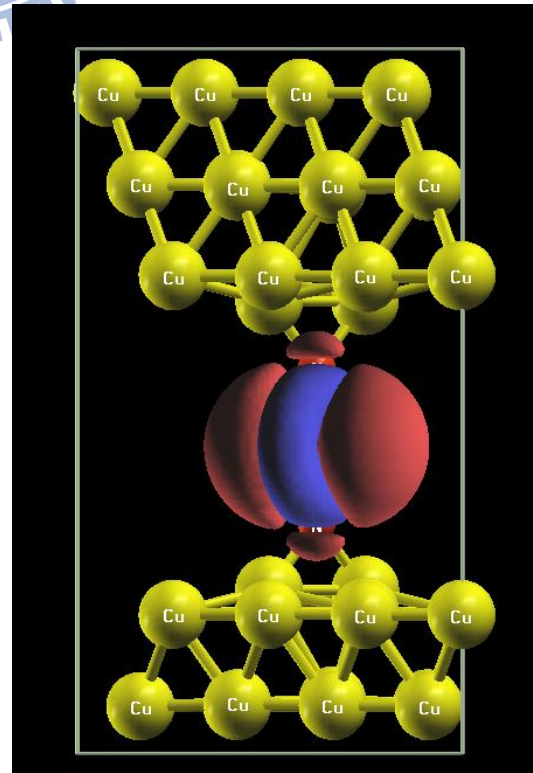
d_{xz}



d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



d_{xy}

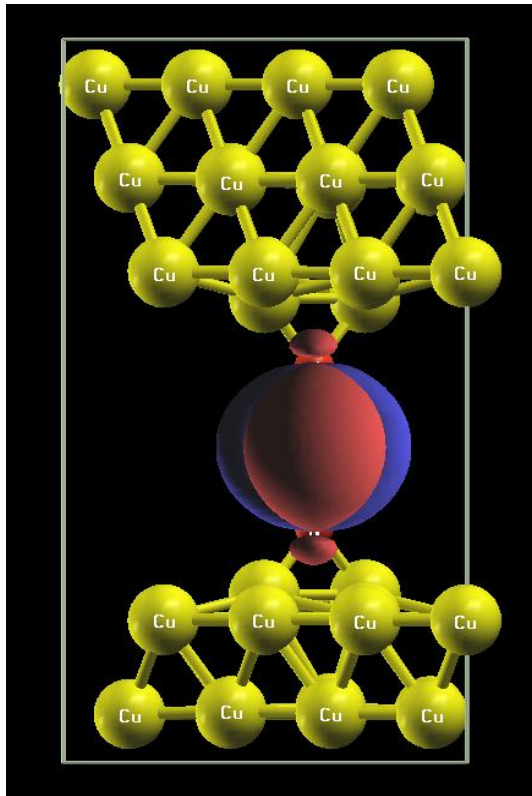


圖 4-18 Kondo 傳導系統(Cu-Co-Cu) 3d Wannier function 展開圖 ($d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$; Isovalue = 0.5)

上頁

第五章 總結與未來展望

我們總結之前討論的結果，經過了C₆₀/Cu(111) 分子/金屬介面的傳輸性質分析後，我們深信並且更加地確定在重構介面下的電荷轉移力是遠大於非重構介面的，這結果與白偉武教授所量測到的結果一致。而我們同時也預測當在tip-molecule的距離漸漸縮減時，重構介面微分電導的LUMO peak會增強，而非重構介面的LUMO peak卻會稍微遠離，暗示著兩者的電荷轉移力差距又變大了，這是一件很有趣的現象，同時也代表著在奈米尺度下所產生出來的量子效應的確不可忽略。而Wannier函數對於Kondo hamiltonian以及Kondo coupling的描述有著比用平面波展開描述的系統來的更有完整性以及正確性，準確的Wannier函數可用來做日後的Kondo模型計算。

本篇論文所探討的分子/金屬介面傳輸現象，在現在，或許沒辦法直接與現世代半導體元件做連結，但是在未來，卻是非常具有潛力開發成為下一個新世代的奈米級新元件，又如 有機場效電晶體organic field effect transistors (OFETS) [21]、分子自組裝分子薄膜self-assembled monolayer(SAM) [22]以及單分子電晶體single-molecule transistors (SMTs) [23]等等..，皆存在開發的潛在性，而這些新元件亦是近期學術界熱門研究對象，相信在不久的未來，在此塊領域上會有非凡的突破。我們期待科技一步步地成長，也寄望人類的將來可以更加美好。

附錄 I :NANODCAL基本操作細節

NANODCAL的計算基本操作流程大致上分為3個步驟:

1. lead之DFT計算
2. scattering region之NEGF計算
3. post分析計算

經過這三個步驟可以完成一次NEGF-DFT計算。若lead材料固定不變時，第一步驟只需計算一次。

NANODCAL的基本input file大致上分為bulk system與two probe system兩種類型，其中bulk system為純DFT計算，而two probe system為量子傳輸(quantum transport)計算。在計算lead時須使用bulk system(DFT)計算的input file，而計算scattering region時須使用two probe system的input file。

Input file細節

在這邊先介紹bulk system的input file: scf.input

```
calculation.name = scf
system.name = TwoProbe.CarbonChain
system.spinType = NoSpin
system.centralCellVectors = [20.000,20.000,20.000]
system.atomCoordinateFormat = cartesian
system.atomBlock = 4
AtomType X Y Z
C 10.0 10.0 2.0
C 10.0 10.0 6.0
C 10.0 10.0 14.0
C 10.0 10.0 18.0
end

system.orbitalType = DZP
calculation.xcFunctional.Type = LDA_PZ81
system.neutralAtomDataDirectory = /opt/src/nanodcal-org/database

calculation.control.parallel = true
calculation.SCF.mixer.parameter4cMixerBroyden.isForParallelCalculation = ture

calculation.k_spacegrids.number = [2 2 1]
calculation.occupationFunction.temperature = 0
calculation.control.precision = normal
```

*計算的類型(scf, transmission or dos ...,etc)

*job 名稱

*是否考慮 spin polarizations 計算

*unit cell 的大小, 值為三軸之長度, 若只有一個矩陣三分量則三分量相互垂直, 若需定義不垂直之 unit cell, 則須定義三個矩陣

*座標形態(絕對 or 相對)

*軌域型態, 通常選擇 DZP

*type of exchange-correlation (LDA, GGA..etc)

*parallel 運算時須設定

*database 所在位置

*k 點數量

*環境溫度

*計算精準度

```

calculation.SCF.startingMode = H
calculation.SCF.mixingMode = H
calculation.SCF.maximumSteps = 200

```

*續算時之初始讀取物理量, 通常為 Hamiltonian
 *Mixing 之物理量
 *SCF 計算之最大 loop, 若超出此值還沒收斂也會自動停止

```

calculation.SCF.monitoredVariableName = {'hMatrix', 'rhoMatrix', 'bandEnergy',
'gridCharge', 'orbitalCharge', 'totalEnergy'}
calculation.SCF.mixer.class = cMixerBroyden

```

*SCF loop 監看之物理量, 可從 log.txt 檔內
 看到目前收斂情況 *Mixer 種類

```

calculation.SCF.convergenceCriteria = {1e-4, 1e-3, [ ], [ ], [ ]}

```

↓
 *收斂條件, 對應至監看物理量, 若為空格則以精準度決定

```

calculation.SCF.mixer.parameter.beta = 0.01
calculation.SCF.mixer.parameter4cMixerBroyden.beta = 0.01

```

*Mixing beta, 依據 case
 大小做決定, 通常越大
 case 與電壓時此值設越小
 越好(約 0.01~0.001), 兩者
 設成一樣(重要參數!!!)

```

calculation.control.lengthUnit = Bohr
calculation.control.energyUnit = ev
calculation.control.txtResultsOutputLevel = 6

```

*長度單位
 *能量單位
 ↓
 *output 檔案之齊全性, 1~6 可選,
 設 6 為全顯示, 設 1 為最少顯示

以上scf.input檔為bulk system之input file，適用在計算lead或其他密閉式系統，而若要計算two probe system，則需在bulk system之input file內多加上以下參數：

```

system.numberOfLeads = 2
system.typeOfLead1 = Left
system.voltageOfLead1 = 0.0
system.objectOfLead1 = /home/lead/Left_lead/cNA_LCAO_object.mat
system.typeOfLead2 = Right
system.voltageOfLead2 = 0.0
system.objectOfLead2 = /home/lead/Right_lead/cNA_LCAO_object.mat

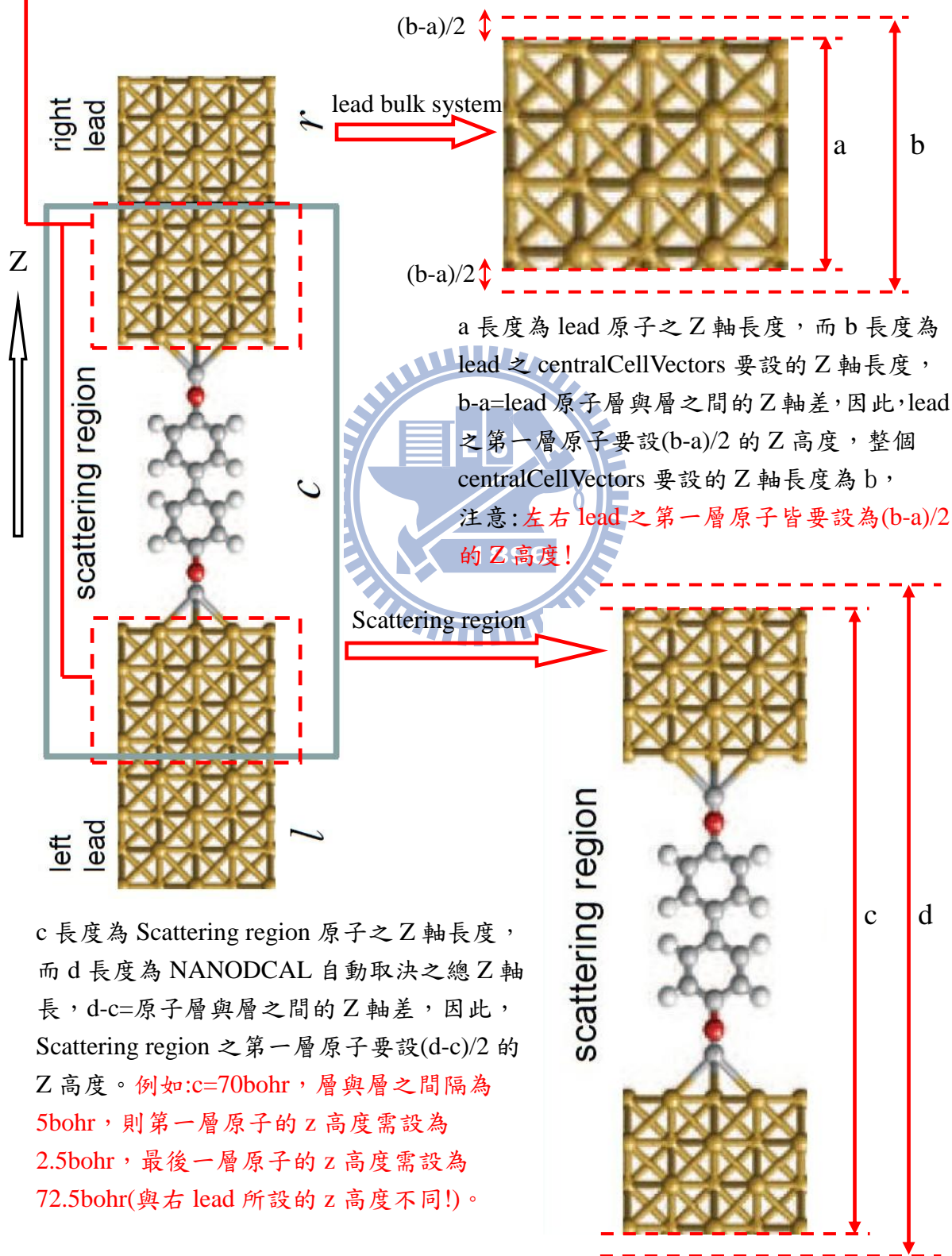
```

*lead 個數
 *lead 位置(通常為 Left)
 *左 lead 供應電壓
 *lead 位置(通常為 Right)
 *右 lead 供應電壓
 *左 lead 計算完之主要 output
 *右 lead 計算完之主要 output

細節注意：上述之two probe system input 參數中不需設定bulk system的system.centralCellVectors，因為NANODCAL會依據lead之cell大小自動取決system.centralCellVectors的值，所以不需設定。檔案“cNA_LCAO_object.mat”為NANODCAL計算完之主要output檔，此檔非常重要，若需續算或著讀取皆須此檔才能運行。若完成以上設定，lead之bulk system也已完成計算，則可開始計算two probe system。以上所說明之lead與scattering region需分開為兩個目錄，不可在同一目錄底下運算，否則output檔會被覆蓋掉。右lead之供應電壓常設為0V，以方便日後分析。

建立結構細節

若要計算two probe system，有個細節很重要，將會決定此job能不能運算：在input file內設定原子位置的參數，**位於Z方向之最邊端區間的原子**，其原子個數與xy位置要與lead所安排的一樣，而z位置則是一端相同，一端不同。



附錄 II : NANODCAL 安裝細節

NANODCAL 此套軟體是在 Matlab 環境底下運算，所以要安裝 NANODCAL 必須先安裝 Matlab 且必須有 Matlab compiler。而安裝步驟如下：

1. 安裝 Matlab(2010a linux 版本)至機台。
2. 將解壓縮完成之 nanodcal 資料夾放在 /matlab2010a/bin 的目錄內，資料夾名稱命名為“nanodcal”。
3. 進入 /matlab2010a/bin 目錄並輸入“. matlab”進入 matlab 視窗，接著進入 /matlab2010a/bin/nanodcal，輸入“nanodcal -install”開始安裝，完成後會產生“licenseNumber.txt”，接著將此檔的內容輸入至 <http://www.nanoacademic.ca/> 網站內的取得 license 路徑，過兩三天可去下載 license.dat，並將 license.dat 放入 /matlab2010a/bin/nanodcal/license 內。以上步驟可完成單機版 nanodcal 安裝！
4. 若要安裝平行版本，則需先至 <http://www.mcs.anl.gov/research/projects/mpich2> 網站下載“mpich2-1.0.8.tar.gz”接著再至 <http://www.python.org/> 網站下載“python-2.5.4.tar.gz”。
5. 解壓縮“python-2.5.4.tar.gz”，假如是安裝在 /Home/python254/python 的話，進入 python 目錄，接著輸入“./configure -prefix=\$HOME/python CC=gcc”，其中 \$HOME 依安裝目錄不同而不同，此例中 \$HOME=/Home/python254，完成後輸入“make”，跑完後再輸入“make install”。接著輸入指定路徑指令“export PATH=\$HOME/python/bin:\$PATH”，其中 \$HOME 需依安裝目錄而定。python 安裝完成！
6. 解壓縮“mpich2-1.0.8.tar.gz”，假如是安裝在 /Home/mpich2-108/mpich2 的話，進入 mpich2 目錄，接著輸入“./configure prefix=\$HOME/mpich2 CC=gcc CFLAGS=-fPIC”其中 \$HOME 依安裝路徑決定，此例為 \$HOME=/Home/mpich2-108，完成後輸入“make”，執行完後再輸入“make install”，接著指定路徑

“export PATH=\$HOME/mpich2/bin:\$PATH”，\$HOME與之前路徑一樣，進入\$HOME，輸入“touch .mpd.conf”，再輸入“chmod 600 .mpd.conf”，編輯.mpd.conf內容: secretword=任意字串，例如: secretword=cylin，mpich2即安裝完成！（注意:此.mpd.conf需在每台不同node皆編譯，其內容一樣）

7. 安裝Matlab compiler: 進入/matlab2010a/bin目錄，輸入“. matlab”進入matlab視窗，接著輸入“mex -setup”，選擇使用gcc編譯，Matlab compiler即安裝完成！

8. vi檔案“ip.dat”，其內容為local area network (LAN) address of the front-end node where nanodcal is installed(前端電腦的ip位置)(若不曉得ip位置可用“/sbin/ifconfig”指令查詢)，編輯完成後，接著將此“ip.dat”檔放入/matlab2010a/bin/nanodcal/license目錄內，即完成ip設定！

9. 進入/matlab2010a/bin/nanodcal目錄內，確認classes與license兩目錄都在，輸入“mcc -m nanodcal -a classes -a license”開始將nanodcal編譯成可平行運算之執行檔(約需幾分鐘)，編譯完成後會產生“nanodcal”執行檔，編譯完成！

10. 在前端電腦設定環境變數:內容如下

```
export MATLABROOT=$HOME/MatlabR2010A
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/runtime/glnxa64:$LD_LIBRARY_PATH
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/bin/glnxa64:$LD_LIBRARY_PATH
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/sys/os/glnxa64:$LD_LIBRARY_PATH
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/sys/java/jre/glnxa64/jre/lib/amd64/native_threads:$LD_LIBRARY_PATH
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/sys/java/jre/glnxa64/jre/lib/amd64/server:$LD_LIBRARY_PATH
export LD_LIBRARY_PATH=$MATLABROOT/sys/java/jre/glnxa64/jre/lib/amd64:$LD_LIBRARY_PATH
export XAPPLRESDIR=$MATLABROOT/X11/app-defaults
```

11. 執行NANODCAL:輸入“mpirun -np 64 ./nanodcal -parallel project.input”即可開始計算，其中64為processors數量，project.input為nanodcal inputfile。

注意: mpi執行指令會依據電腦系統的不同而有所不同!

附錄 III: QUANTUM ESPRESSO 基本操作

QUANTUM ESPRESSO 是建立 Wannier function 的橋梁，故在此說明其操作

過程，以下為主要的 jobname.scf inputfile:

```

&control
  calculation='scf'
  restart_mode='restart',
  prefix='Cu_Co'
  pseudo_dir = '/package/chem/espreso/pseudo',
  outdir='./'
  tstress = .true.
  tprnfor = .true.
/
&system
  ibrav = 0,
  celldm(1) = 19.29789,
  nat = 83,
  ntyp = 2,
  ecutwfc = 30,
  ecutrho = 200,
  occupations = smearing,
  smearing = cold,
  degauss = 0.02,
  starting_magnetization = 1
/
&electrons
  conv_thr = 1.0d-7
  mixing_beta = 0.1
/
ATOMIC_SPECIES
  Cu 63.54 Cu.pz-d-rrkjus.UPF
  Co 58.93 Co.pz-nd-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
  Cu 0.499473878 0.50554763 0.192178394
  Cu 0.752366094 0.512987566 0.185087084
K_POINTS (automatic)
  4 4 4 0 0 0
CELL_PARAMETERS
  0.9647792526221258 0.0019025534174192 0.0000000000000000
  -0.4807411925388429 0.8366385634632168 0.0000000000000000
  0.0000000000000000 0.0000000000000000 1.6120016117546540

```

*計算的類型(scf, nscf or bands ..,etc)

*重新計算參數設定

*輸出檔案的命名(ex: Cu_Co.wfc)

*pseudopotential 目錄位置

*輸出檔案放置的目錄

*是否需計算 stress

*是否顯示 forces

*設定原子結構類型(若設 0 則原子位置依 ATOMIC_POSITIONS 自由擺放)

*晶格向量長度(單位為 bohr)。若 ibrav=0 則只需設定 celldm(1)

*原子總個數

*原子種類數(ex:若原子有 Cu, Co 則為 2)

*波函數之 kinetic energy cutoff (單位為 Ry)

*電子密度與位能之 kinetic energy cutoff (單位為 Ry)

*電子佔據方式

*電子佔據方式

* brillouin-zone 積分的高斯展開值

*polarized calculation(1 為 up, -1 為 down, 0 為 non)

*能量收斂條件

*mixing factor for self-consistency

*原子種類 原子質量(amu) 原子 pseudopotential 種類

*原子位置(crystal 代表原子做標是以整個晶體做為單位 1, 而晶格向量乘上 原子 xyz 分量即代表原子絕對位置)

*晶格向量 abc，單位為 celldm(1)(bohr)

附錄IV: WANNIER90基本操作

要計算出Wannier function，需要另外pw2wannier90.x以及wannier90.x執行檔，pw2wannier90.x為轉檔程式，可以將QUANTUM PRESSO算出來的以PWscf展開的結果轉換成WANNIER90可以讀取的形式，接著再利用wannier90.x來計算出Wannier function。整套計算流程可以分為五個步驟:

1. job.scf計算(QUANTUM ESPRESSO 執行檔:pw.x)
2. job.nscf計算(QUANTUM ESPRESSO執行檔:pw.x)
3. job.win產生檔(執行檔:wannier90.x -pp)
4. job.pw2wan計算(執行檔:pw2wannier90.x)
5. job.win計算(執行檔:wannier90.x)

第一個步驟為QUANTUM ESPRESSO的SCF計算，在上個附錄有介紹過，依據不同case改變參數的值後再計算SCF。而第二個步驟為QUANTUM ESPRESSO的NSCF計算，其inputfile的內容形式大致上與SCF的inputfile相同，但可改變k點需求，以及在`&system`中，要多加上`nosym=.true`，計算Wannier function才不會出錯。第三個步驟為過程步驟，目的是為了產生job.nnp檔。接著第四個步驟為pw2wan計算，在此先要編輯一個檔案名稱為job.pw2wan的檔案，其內容為:

&inputpp

```
outdir = './'           } *輸出檔案所在的目錄
prefix = 'Cu_Co'        } *讀取之前所算的 scf 以及 nscf 的檔案名稱(要與 scf 的 jobname 一樣)
seedname = 'Cu_Co'     } *wannier 計算的名稱(要與 jobname.win 的 jobname 一樣)

write_mmn = .true.     } *產生 Mmn 檔
write_amn = .true.     } *產生 Amn 檔

write_unk = .true.     } *使 Wannier function 可畫出週期性波函數
spin_component = 'none' } *自旋成分(up, down, none)
```


而最後一個步驟為Wannier執行步驟，所需檔案名稱為jobname.win，其內容為：

```

num_wann = 5
num_bands = 547
dis_num_iter = 700
} *Wannier function 的數量(通常依據 projection 而定)
} *number of Kohn-Sham states(可從 SCF output 中找到)
} *收斂的迭代次數

write_xyz = true
wannier_plot = true
wannier_plot_format = xcrysdn
} *決定是否畫出原子位置以及 Wannier function 展開中心
} *是否畫出 Wannier function
} *畫出的Wannier function形式(可讓xcrysdn讀取)

wannier_plot_list = 1 2 3 4 5
wannier_plot_supercell = 2
} *一次畫出的 Wannier function 數量
} *畫出的 Wannier function 以幾乘幾的 supercell 展開

begin unit_cell_cart
Ang
9.852329297      0.019428883      0.000000000
-4.909330837     8.543756106      0.000000000
0.000000000     0.000000000     16.46176642
end_unit_cell_cart
} *晶格向量，第一行可設單位

Begin Projections
f=0.622392238,0.382793659,0.437849026:l=2
End Projections
} *軌域投影，f=x,y,z 代表對相對做標為 xyz 的
} 那一點做投影，若為 c=x,y,z 則為對絕對為標
} 為 xyz 的那一點做投影。l:角動量狀態，可為
} 0,1,2,3..此將決定 Wannier function 的數量!
} (亦可設定 mr!)

begin atoms_frac
Cu      0.499473878      0.50554763      0.192178394
Cu      0.752366094      0.512987566      0.185087084
Cu      0.998427849      0.508716899      0.18519496
} *原子座標，frac 為相對做
} 標，依據晶格向量做乘積

mp_grid      : 1 1 1
gamma_only   = true
} *k-point 的維度
} *是否只需 gamma 點

begin kpoints
0.0000 0.0000 0.0000
end kpoints
} *k-point 座標

```

以上為job.win的內容。

而若要成功產生Wannier function，需按照以下步驟執行所需指令：

首先，先在同個目錄下準備4個input檔，

“jobname.scf”，“jobname.nscf”，“jobname.pw2wan”，“jobname.win”，接著執行

1. pw.x < jobname.scf > jobname.scf.out
2. pw.x < jobname.nscf > jobname.nscf.out

3. wannier90.x -pp jobname
4. pw2wannier90.x < jobname.pw2wan > jobname.pw2wan.out
5. wannier90.x jobname

執行完5個步驟後，會產生“jobname_00001.xsf”，“jobname_00002.xsf”...，將這些檔案用xcrysden以xsf形式開啟，就可看見不同軌域的Wannier function。以下為不同*l*與*m_r*所對定應之Angular functions(real state):

<i>l</i>	<i>m_r</i>	Name	$\text{Re}[Y_{l m_r}(\theta, \varphi)]$
0	1	s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	1	pz	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	2	px	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
1	3	py	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
2	1	dz2	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	2	dxz	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
2	3	dyz	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
2	4	dx2-y2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
2	5	dxy	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$
3	1	fz3	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3	2	fxz2	$\frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos \varphi$
3	3	fyz2	$\frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \sin \varphi$
3	4	fz(x2-y2)	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\varphi$
3	5	fxyz	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\varphi$
3	6	fx(x2-3y2)	$\frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^3 \theta (\cos^2 \varphi - 3 \sin^2 \varphi) \cos \varphi$
3	7	fy(3x2-y2)	$\frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^3 \theta (3 \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \sin \varphi$
-1	1	sp-1	$\frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}px$
-1	2	sp-2	$\frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}px$
-2	1	sp2-1	$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}px + \frac{1}{\sqrt{2}}py$
-2	2	sp2-2	$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}px - \frac{1}{\sqrt{2}}py$
-2	3	sp2-3	$\frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}px$
-3	1	sp3-1	$\frac{1}{2}(s + px + py + pz)$
-3	2	sp3-2	$\frac{1}{2}(s + px - py - pz)$
-3	3	sp3-3	$\frac{1}{2}(s - px + py - pz)$
-3	4	sp3-4	$\frac{1}{2}(s - px - py + pz)$
-4	1	sp3d-1	$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}px + \frac{1}{\sqrt{2}}py$
-4	2	sp3d-2	$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}px - \frac{1}{\sqrt{2}}py$
-4	3	sp3d-3	$\frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}px$
-4	4	sp3d-4	$\frac{1}{\sqrt{2}}pz + \frac{1}{\sqrt{2}}dz2$
-4	5	sp3d-5	$-\frac{1}{\sqrt{2}}pz + \frac{1}{\sqrt{2}}dz2$
-5	1	sp3d2-1	$\frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}px - \frac{1}{\sqrt{12}}dz2 + \frac{1}{2}dx2-y2$
-5	2	sp3d2-2	$\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}px - \frac{1}{\sqrt{12}}dz2 + \frac{1}{2}dx2-y2$
-5	3	sp3d2-3	$\frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}py - \frac{1}{\sqrt{12}}dz2 - \frac{1}{2}dx2-y2$
-5	4	sp3d2-4	$\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}py - \frac{1}{\sqrt{12}}dz2 - \frac{1}{2}dx2-y2$
-5	5	sp3d2-5	$\frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}pz + \frac{1}{\sqrt{3}}dz2$
-5	6	sp3d2-6	$\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}pz + \frac{1}{\sqrt{3}}dz2$

附錄圖 2: 不同 *l* 與不同 *m_r* 時所相對應之 Angular functions $\text{Re}[Y_{l m_r}(\theta, \varphi)]$

參考文獻

- [1] Alexey Y. Ganin, Yasuhiro Takabayashi, Yaroslav Z. Khimyak, Serena Margadonna, Anna Tamai, *et al.*, “Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system” *Nature Materials* **7**, 367 - 371 (2008).
- [2] R. C. HADDON, A. F. HEBARD, M. J. ROSSEINSKY, D. W. MURPHY, S. J. DUCLOS *et al.*, “Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping” *Nature* **350**, 320 - 322 (1991).
- [3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan “Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀” *Nature* **350**, 600 - 601 (1991).
- [4] Tomihiro Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito *et al.*, “Intramolecular Structures of C₆₀ Molecules Adsorbed on the Cu(111)-(1 x 1) Surface” *Phys. Rev. Lett.* VOLUME 71, NUMBER 18 (1993).
- [5] Ku-Ding Tsuei, Jih-Young Yuh, Chyuan-Tsyr Tzeng, Ren-Yu Chu, *et al.*, “Photoemission and photoabsorption study of C₆₀ adsorption on Cu(111) surfaces” *Phys. Rev. B* VOLUME 56, NUMBER 23 (1997).
- [6] Lin-Lin Wang, Hai-Ping Cheng “Rotation, translation, charge transfer, and electronic structure of C₆₀ on Cu(111) surface” *Phys. Rev. B* **69**, 045404 (2004).
- [7] Woei Wu Pai, H. T. Jeng, C.-M. Cheng, C.-H. Lin, Xudong Xiao, Aidi Zhao, Xieqiu Zhang, Geng Xu, X. Q. Shi, M. A. Van Hove, C.-S. Hsue, and K.-D. Tsuei “Optimal Electron Doping of a C₆₀ Monolayer on Cu(111) via Interface Reconstruction” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 036103 (2010).

- [8] Guillaume Schull, Thomas Frederiksen, Mads Brandbyge, and Richard Berndt
“Passing Current through Touching Molecules” *Phys. Rev. Lett.* 103, 206803
(2009).
- [9] P. Moriarty, M. D. Upward, A. W. Dunn, Y.-R. Ma, and P. H. Beton
“C₆₀-terminated Si surfaces: Charge transfer, bonding, and chemical passivation”
Phys. Rev. B VOLUME 57, NUMBER 1 (1998).
- [10] Xinghua Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, Steven G. Louie, and M. F. Crommie
“Charge transfer and screening in individual C₆₀ molecules on metal substrates:
A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study” *Phys. Rev. B* 70,
115418 (2004).
- [11] J.C. Slater “A simplification of the Hartree-Fock method” *Phys. Rev.* 81,
385-390 (1951).
- [12] Hohenberg, P., Kohn, W. “Inhomogeneous Electron Gas” *Phys. Rev.* 136 B, 864.
(1964).
- [13] Kohn, W.; Sham, L. J. (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange
and Correlation Effects". *Physical Review* **140** A1133. (1965).
- [14] Thomas, L. H. “The calculation of atomic fields”. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**
(5) 542–548 (1927).
- [15] Fermi, Enrico “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà
dell'Atomo”. *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602–607. (1927)

- [16] Jun Kondo “Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys” *Prog. Theor. Phys.* Vol. 32 No. 1 (1964).
- [17] Jeremy Taylor, Hong Guo, and Jian Wang “Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices” *Phys. Rev. B* VOLUME 63, 245407 (2001).
- [18] Jeremy Taylor, Hong Guo, and Jian Wang “Ab initio modeling of open systems: Charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a C₆₀ device” *Phys. Rev. B* VOLUME 63, 121104 (2001).
- [19] Derek Waldron, Lei Liu and Hong Guo “Ab initio simulation of magnetic tunnel junctions” *Nanotechnology* 18 424026 (2007).
- [20] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari, “wannier90: A Tool for Obtaining Maximally-Localized Wannier Functions”, *Comput. Phys. Commun.*, 178, 685 (2008).
- [21] Toshinori Matsushima, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi “Estimation of electron traps in carbon-60 field-effect transistors by a thermally stimulated current technique” *Appl. Phys. Lett.* 91, 103505 (2007).
- [22] Yaw-Chia Yang, Chi-Yun Chen, Yuh-Lang Lee “Highly Ordered C₆₀ Monolayer Self-Assembled by Using an Iodine Template on an Au(111) Surface in Solution” *American Chemical Society* (2008).
- [23] Clemens B. Winkelmann, Nicolas Roch, Wolfgang Wernsdorfer, Vincent Bouchiat and Franck Balestro “Superconductivity in a single-C₆₀ transistor” *Nature Physics* 5, 876 - 879 (2009).