【电子与信息科学 / Electronics and Information Science】

硅-1, 6-己二硫醇-硅分子器件的输运性质

杨竣皓¹, Daniel S. KOSOV², Jeffrey R. REIMERS^{1, 3}

1) 上海大学理学院, 量子与分子结构国际中心, 上海 200444; 2) 詹姆斯·库克大学科学与工程学院, 汤斯维尔 QLD 4811, 澳大利亚; 3) 悉尼科技大学数学与物理科学学院, 悉尼 2007, 澳大利亚

摘要: 为揭示硅-硫分子结的微观结构与电学输运性质的依赖关系, 基于密度泛函理论结合非平衡格林函数方法, 研究硅-1, 6-己二硫醇-硅分子器件的结构及电子输运性质, 分析该器件的零偏压电导以及电子透射谱. 采用 Gaussian 16 软件包优化硅-1, 6-己二硫醇-硅的原子团簇结构, 从中选取 8 组稳定的原子团簇结构构建了分子结模型, 再用 VASP 软件对分子结进行结构优化, 计算了分子结的零偏压电导及电子透射谱. 结果表明, 硅-硫分子结与基于金属电极所构建的金-硫分子结存在显著不同, 硅-硫分子结的微观结构对其电学输运性质有至关重要的影响. 硅-硫分子结的微观结构对零偏压电导及透射谱等电输运性质有重要影响. 研究结果可为理解基于硅-1, 6-己二硫醇-硅分子器件的自组装单分子膜的结构和性质提供参考.

关键词: 量子调控; 分子器件; 自组装单分子膜; 量子输运; 硅电极; 零偏压电导; 电子透射谱
中图分类号: O469 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/SP.J.1249.2021.06636

Electron transport properties of molecular devices based on silicon-1, 6-hexanedithiol-silicon

YANG Junhao¹, Daniel S. KOSOV², and Jeffrey R. REIMERS^{1, 3}

1) College of Science, International Centre for Quantum and Molecular Structures and School of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China

2) College of Science and Engineering, James Cook University, Townsville QLD 4811, Australia

3) School of Mathematical and Physical Sciences, University of Technology Sydney, Sydney 2007, Australia

Abstract: To reveal how the electronic transport properties of the silicon-sulfur molecular junction depend on its microscopic structure, we studied the configuration and electronic transport properties of a silicon-1, 6-hexanedithiol-silicon molecular device, based on density functional theory (DFT) combined with the non-equilibrium Green's function (NEGF) method. Eight groups of molecular junctions were modeled, each consisting of a 1, 6-hexanedithiol molecule spanning two silicon tips. Following optimisation of the molecular structure, first of the 1, 6-hexanedithiol by itself and then of the junction as a whole, the zero-bias conductance and electronic transmission spectrum were calculated. The results show that silicon-sulfur molecular junctions have characteristics that differ significantly from those of gold-sulfur molecular junctions. The structural details of the silicon-sulfur molecular junction are shown to have a crucial influence on its electronic transport properties such as zero-bias piezoelectric conductance and transmission spectra.

Received: 2021-07-04; **Accepted:** 2021-07-29; **Online (CNKI):** 2021-10-09

Foundation: National Natural Science Foundation of China (11674212)

Corresponding author: Professor Jeffrey R. REIMERS. E-mail: Jeffrey.Reimers@uts.edu.au

Citation: YANG Junhao, KOSOV D S, REIMERS J R. Electron transport properties of molecular devices based on silicon-1, 6-hexanedithiol-silicon [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(6): 636-642. (in Chinese)

Key words: quantum control; molecular devices; self-assembled monolayers; quantum transport; silicon electrodes; zero bias conductance; electron transmission spectrum

自组装单分子膜 (self-assembled monolayers, SAMs)^[1] 制备简易, 对不同类型的衬底均具有亲和力, 能够代替 SiO_2 作为场效应晶体管和其他器件中的绝缘材料^[2], 因此被广泛应用到纳米技术、生物传感器和分子电子学领域. 现有的 SAMs 种类较多, 有长链酸类、烷基硫醇化合物类和有机硅烷类等. 特别是金表面的硫醇 SAMs^[3], 由于易于从气相或溶液中制备, 在过去 20 年里, 硫键与金连接的功能分子的自组装单分子成为研究热点. 但 Au—S 键在金表面具备高迁移率且存在多种能量相近的 SH—Au 键基序^[4], 使得 S—Au 键较弱^[5], 并且能够容纳多种配位数^[6], 这些都导致金表面的硫醇 SAMs 的机械稳定性大大降低.

分子电子学的目标是使用单个分子作为现实设备中的有源电子组件^[7]. 为避免出现类似金-硫分子结在纳米电子技术中出现的弊端, 在过去的几年中, 人们对 SAMs 的研究从以 Au 为代表的金属衬底扩大到包括石墨烯^[8-9] 和碳纳米管^[10] 等低维碳材料以及砷化镓^[11] 和硅^[12-13] 的半导体材料. 1993 年, LINIORD 等^[14] 首次在实验中通过自由基聚合反应在硅表面制备了 SAMs. 使用硅作为 SAMs 的衬底能够使有机分子通过化学接触形成共价键, 从而提高结构稳定性, 还可通过掺杂和化学成键来控制其电子输运性能^[4, 15-16]. 原子尺度上平坦的硅衬底较易获取, 在微电子工业领域得到了广泛应用, 包括高灵敏度的光电传感器^[17]、量子点技术^[18]、原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD)^[19]、生物成像、生物传感和癌症治疗^[20] 等.

2020 年, PEIRIS 等^[21] 报道了一种在 Si (111) 表面制备规则硫醇 SAMs 新方法. 该方法采用一种与硅基电子技术相兼容的方式, 且无氧化损伤. 电学输运性质测量结果发现, 硅-硫分子结的电导率较高, 接近金-硫分子结的 1/3, 硅-硫分子结在室温下的平均寿命达到 2.7 s, 比典型的金-硫分子结的寿命要高出约 5 倍. 该研究表明, 将单分子或纳米级的 SAMs 嵌入硅二极管和晶体管是可能的. 然而, 硅电极表面的微观结构难以分辨, 硅与硫醇的连接方式对电子输运性能的影响尚不清楚, 致使实验无法深入推进.

为深入探究扫描隧道显微镜断裂结 (scanning tunneling microscopy break junction, STMBJ) 实验^[21]

中硅-1,6-己二硫醇-硅分子器件的电学输运性质, 本研究首先构建硅-1,6-己二硫醇-硅体系的原子团簇模型, 使用 Gaussian 16 软件包进行几何优化, 绘制出一个复杂的势能面作为硅尖端之间分离的函数, 而后将原子团簇模型插入到块体硅表面内部构建二维周期模型, 再采用量子力学-分子动力学模拟软件包 VASP (vienna ab-initio simulation package) 进行优化, 进一步计算不同电极间距下二维周期模型的电学输运性质, 并对模型的零偏压电导和电子透射谱等进行定性分析.

1 理论方法与计算模型

使用 Gaussian 16 软件包对原子团簇模型进行几何结构优化时, 采用杂化密度泛函 (B3LYP)^[22] 和 6-31G* 基组^[23], 以及 D3 (BJ) 色散校正^[24]. 用 VASP 5.4.1 软件对二维周期模型做结构优化时, 采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[25] 和 D3 (BJ) 色散校正^[24], 能量收敛标准为 10^{-5} eV. 采用上述方法及参数能够得到合理的优化结构.

使用基于非平衡格林函数方法 (non-equilibrium Green's function, NEGF) 的 Nanodcal 软件包对二维周期模型的电学输运性质进行计算. 用于电学输运性质计算的分子结分为底部电极、中心区和顶部电极 3 个区域. NEGF 自洽计算的电子温度 $T = 300$ K. 计算时选用 PBE 交换关联泛函^[25], 价电子用双 ζ 极化 (double- ζ plus polarization, DZP) 原子轨道线性组合 (linear combination of atomic orbitals, LCAO) 描述, 平面波基组的截断能设定为 500 eV, 布里渊区 k 点设置为 $3 \times 3 \times 1$.

1.1 原子团簇模型

以饱和碳链为主体结构, 两端采用末端基团为硫醇基 (—SH) 的 1,6-己二硫醇分子与两侧的硅尖端结构进行连接, 构建硅-1,6-己二硫醇-硅体系的原子团簇模型, 如图 1. 其中, d 为两侧硅尖端外表面之间的距离. 硅尖端结构由两层 Si (111) 单层构成, 包含 12 个硅原子, 边缘所有硅原子都由氢原子钝化. 1,6-己二硫醇分子两侧的硫醇基 (—SH) 中氢原子被解离, S 原子分别位于硅针尖中心的上方, 通过孤对电子与硅针尖表面形成化学键. 使用

Gaussian 16 软件包对原子团簇模型进行计算模拟,探究硅-1, 6-己二硫醇-硅体系的分子构型以及总能量随两端电极距离的变化。

图 1 不同硅针尖间距下的原子团簇模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of optimized atomic cluster models with different silicon tip spacings

1.2 二维周期模型

用 Gaussian 16 软件包对原子团簇模型做结构优化,选取 8 组能量极小值对应的团簇结构,分别插入到两端为 4 层 Si (111) 原子组成的块体硅内部,构建硅-1, 6-己二硫醇-硅体系的二维周期模型,如图 2。图 2 中的分子结构均为二维周期模型的最小重复单元, Si (111) 表面采用 3×3 的周期模型,每行包含 18 个 Si 原子,晶胞棱长为 $3 \times 0.382\ 686\ 2\ \text{nm}$ (块体硅的 Si—Si 键长为 $0.234\ 346\ \text{nm}$)。图 2 中两侧硅尖端外表面之间的距离 d 为顶部与底部硅平板内硅层间的垂直距离。

二维周期模型两端的 Si (111) 表面均用氢原子钝化,而后采用 VASP 软件包对模型几何结构再次优化。优化过程中,两端末端的 Si (111) 表面到内部第 2 层 Si (111) 表面 (即原子团簇模型中两端硅

图 2 拉伸过程中选择的 8 组稳定的分子结构型

Fig. 2 Eight groups of stable molecular structures during stretching

尖端的外表面) 的 Si 原子间的距离被冻结,且在系统每个水平图像两端设置至少 $1.5\ \text{nm}$ 的真空区域。

2 计算结果与讨论

2.1 电极间距对分子构型的影响

对原子团簇模型进行反复拉伸及压缩并进行结构优化,以期得到不同电极间距下最稳定的分子构型。图 3 为原子团簇模型在不同硅尖端外表面间距下压缩及拉伸的势能 (ΔE) 变化曲线图。其中, $\Delta E = E_d - E_{1.94}$; E_d 是距离为 d 时体系的总能量;

$E_{1.94}$ 是 $d = 1.94\ \text{nm}$ 时体系的总能量;操作 1 至操作 6 的具体步骤请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料。从图 3 可见,在相同硅电极间距下体系的能量存在差异,表明分子的构型存在一定差异。

图 4 给出了原子团簇模型随电极间距变化的最低势能面。由图 4 可见,当 $d > 2.40\ \text{nm}$ 时,分子体系的能量基本保持不变,此时硅原子与分子的相互作用很弱,未形成分子结;当 $d \leq 2.40\ \text{nm}$ 时,随着 d 的减小,体系的能量呈先降后升趋势。

表 1 为采用 Gaussian 16 和 VASP 5.4.1 软件包对所构建的硅-1, 6-己二硫醇-硅体系原子团簇模型

图3 原子团簇模型在不同硅尖端间距下
压缩及拉伸的势能变化曲线图

Fig. 3 Potential energy curves of the atomic cluster model
in compression and tension for different distances

和二级周期模型进行优化后的结构参数和体系能量. 其中, $R_{\text{Si-Si}}$ 和 $R_{\text{S}_2\text{-Si}}$ 分别为底端以及顶端的硫原子与连接硅尖端的距离; $R_{\text{Si-Cl}}$ 和 $R_{\text{C}_6\text{-S}_2}$ 分别为底端及顶端的硫原子与相连碳原子之间的距离; $R_{\text{C-C}}$ 为体系烷烃链的碳碳键的平均键长. 由表1可见, 当电

表1 体系原子团簇模型和二维周期模型在不同电极距离下的分别经过 Gaussian 16 以及
VASP 5.4.1 优化后的几何结构参数和体系能量

Table 1 Geometric structure parameters and the potential energy of the system atomic cluster model and
the two-dimensional periodic model after Gaussian16 and VASP 5.4.1 optimization for different electrode gaps

d/nm	Gaussian 16						VASP 5.4.1					
	$R_{\text{Si-Si}}$	$R_{\text{Si-Cl}}$	$R_{\text{C-C}}$	$R_{\text{C}_6\text{-S}_2}$	$R_{\text{S}_2\text{-Si}}$	$\Delta E/\text{eV}$	$R_{\text{Si-Si}}$	$R_{\text{Si-Cl}}$	$R_{\text{C-C}}$	$R_{\text{C}_6\text{-S}_2}$	$R_{\text{S}_2\text{-Si}}$	$\Delta E/\text{eV}$
1.00	2.17	1.86	1.56	1.87	2.18	2.14	2.17	1.85	1.54	1.85	2.16	1.20
1.20	2.17	1.86	1.55	1.85	2.17	0.94	2.16	1.84	1.54	1.84	2.15	0.63
1.50	2.17	1.86	1.53	1.85	2.16	0.03	2.15	1.84	1.53	1.83	2.15	0.03
1.76	2.17	1.86	1.53	1.85	2.16	0.09	2.16	1.84	1.53	1.84	2.15	0.10
1.82	2.16	1.86	1.53	1.85	2.16	0.06	2.15	1.84	1.53	1.84	2.15	0.07
1.94	2.16	1.86	1.53	1.85	2.16	0	2.15	1.84	1.53	1.84	2.15	0
2.02	2.16	1.85	1.53	1.85	2.16	0.09	2.15	1.84	1.53	1.84	2.15	0.04
2.30	2.38	2.00	1.60	2.00	2.38	3.29	2.38	2.00	1.60	2.00	2.38	2.40

图5为二维周期模型的能量 E 随电极间距 d 的变化规律. 由图5可见, 原子团簇模型与二维周期模型的能量 E 随电极间距 d 变化的趋势整体相同, 随着 d 的增大呈先减后增趋势. 当 d 分别为 1.50、1.76、1.82、1.94 和 2.02 nm 时, 体系的总能量变化不大, $\Delta E < 0.1 \text{ eV}$.

图4 不同硅尖端间距下原子团簇模型的最低势能曲线
Fig. 4 Lowest potential energy curve of the atomic
cluster model for different tip intervals

极距离 $d = 1.94 \text{ nm}$ 时, 体系的能量最低, 且随着电极间距的改变, 分子键长发生了一定程度的改变, 特别是当 $d = 2.30 \text{ nm}$ 时, S—Si 键出现了明显的延伸效应. 通过计算不同电极间距下体系的分子结构及能量变化, 可了解分子结形成过程的微观几何信息, 为模拟实验提供参考.

2.2 电极间距对输运性质的影响

进一步研究不同电极间距对分子结的电输运性质的影响. 为构建合理的输运模型, 使用虚晶近似^[26]的办法对电极进行掺杂. 经过 p 型掺杂 (掺杂浓度为 $1.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 及 n 型掺杂 (掺杂浓度为 $7.00 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 下分子结的零偏压电导随电极

图 5 二维周期模型的总能与两侧硅尖端外表面间距关系

Fig. 5 Relationship between the total energy and the electrode gap of the two-dimensional periodic model

间距的变化如图 6. 其中, G 为分子器件的电导; G_0 为量子电导常数, $G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu\text{S}$; h 为约化普朗克常量; e 为电子电量. 由图 6 可见, 硅-1, 6-己二硫醇-硅体系分子结的零偏压电导与两侧硅尖端外表面之间的距离存在明显的关联性. 无论是 p 型还是 n 型掺杂的分子结, 当 $d \leq 1.76 \text{ nm}$ 时, 随着电极间距减小, 体系的零偏压电导呈现出明显增加的趋势. 当 $d = 1.00 \text{ nm}$ 时, p 型掺杂体系的零偏压电导约为 $2.18 \times 10^{-4} G_0$, 比其他电极间距下体系的零偏压电导高 2~5 个数量级. 电极间距不同导致分子结的电输运能力存在差异的原因是随着电极距离增加, 分子的构型发生明显变化, 电极与电极以及分子各部分之间的相互作用减弱, 使电子的空间透射率减小.

无论是 p 型还是 n 型掺杂的分子结, 当 $d \geq 1.76 \text{ nm}$ 时, 随着电极间距增大, 体系的零偏压电

图 6 硅-1, 6-己二硫醇-硅体系分子结零偏压电导与两侧硅尖端间距的关系

Fig. 6 Zero-bias conductance of the molecular junction of silicon-1, 6-hexanedithiol-silicon system for different distances of silicon-silicon tips

导整体呈增加趋势, 原因是体系分子处于被逐渐拉伸状态, 拉伸会削弱化学键从而降低体系的带隙, 导致电子的隧穿几率增加, 从而增强了体系的导电性. 由表 1 可见, 当 $d = 2.30 \text{ nm}$ 时, 硫醇分子的共价键被明显延伸, 体系的零偏压电导约为 $1.20 \times 10^{-7} G_0$. 从图 6 还可发现, 对于 n 型掺杂的体系, 当两端电极间距为 1.94 nm 时, 电导出现了奇异点, 这是因为 n 型掺杂与 p 型掺杂是两种完全不同的掺杂类型, 而硅尖端的态密度对输运体系结构的微小变化非常敏感, 这种变化表现为分子轨道的共振特性发生了很大变化.

为进一步研究电极间距对分子结的电输运性质的影响, 计算了 p 型和 n 型掺杂的分子结在零偏压下的透射谱, 结果如图 7 所示. 在选取的能量范围内, 特别是体系费米能级 (计算中设置为 0) 附近, 8 组分子结的电子跃迁几率均较为平坦, 每组分子结的零偏压电导与体系费米能级附近的电子跃迁几率相吻合. 其中, 不同结构的标记采用“掺杂方式-两端电极间距”, 如经过 p 型或 n 型掺杂且电极间距为 1.20 nm 的结构标记为 p-1.20 或 n-1.20.

已有研究表明, 分子器件主要存在链内隧穿与链间隧穿两种输运机理^[27]. 链内隧穿机理认为, 输运器件中分子链的长度决定了链内电子从左电极传输到右电极的距离, 是影响分子器件导电性能的重要因素^[28]. 通常情况下, 分子器件的电导 G 随着分子链的长度呈指数衰减, 即

$$G = G_0 \exp(-\beta L) \quad (1)$$

其中, G_0 为量子电导常数; L 为分子链长度; β 为衰减因子. 文献[28]研究表明, β 值会因分子末端的耦合基团和器件所处的溶剂环境等客观条件的变化而发生改变.

对于二维周期模型而言, 当两端电极间距为 $1.00 \sim 2.02 \text{ nm}$ 时, 分子链的长度基本无改变, 因此链内隧穿对电导的贡献在电极间距的变化过程中保持不变. 然而除了链内隧穿外, 输运体系的导电性能也会受到链间隧穿效应的影响^[27, 29]. 输运体系的隧穿电导 G 和化学结合力 F 与电极间距存在明显关联, 电极之间的 G 和 F 都倾向于在一定距离范围内随 d 呈指数衰减^[29], 且通常保持 $G \propto F$ 关系. 这也解释了图 6 中当 $d \geq 1.76 \text{ nm}$ 时, 体系的零偏压电导在电极距离为 2.30 nm 处相对较高的原因.

体系的总能量随着两端电极间距的增大呈先减后增的趋势. 当 $d \in [1.50, 2.02] \text{ nm}$ 时, 对应体系的总能量相对差别较小, 但是在该电极间距变化

图7 p型和n型掺杂的分子结在不同电极间距下的透射谱

Fig. 7 Transmission spectra of p-type and n-type doped molecular junctions for different electrode gaps

范围内的1, 6-己二硫醇分子结构存在明显差异, 导致体系的零偏压电导在此电极间距范围内出现波动, 表明分子结的分子构型对体系的零偏压电导存在一定影响。

结 语

采用第一性原理计算模拟方法, 分析扫描隧道显微镜断裂结(STMBJ)实验中分子结的几何结构随电极间距改变而变化的趋势, 并计算不同硅尖端外表面间距下的零偏压电导。结果表明, 电极间距是决定分子结输运性质的重要因素, 随着电极间距的增大, 零偏压电导呈先减后增的趋势; 电极为p型掺杂($1.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)或n型掺杂($7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)

时, 零偏压电导随电极间距的变化趋势整体相似。分子结可以在 $d \in [1.00, 2.30] \text{ nm}$ 的范围内形成稳定的连接, 这与硅的STMBJ实验结果一致。硫醇分子的共价键(如S—Si键)有延伸效应, 且体系的零偏压电导在电极间距为1.00 ~ 2.30 nm时呈现较大变化。

上述研究结果有助于人们理解烷烃硫醇分子在硅电极上的电输运性质。但是, 若要得到更准确的零偏压电导结果, 则需构建更符合实验情况的理论模型, 且需充分考虑环境对电输运性质的影响, 如电极表面的结构变化。此外, 实验环境下溶质与溶剂分子都可能对分子结的电学输运性质产生影响。这些因素在后继研究中将予以考虑和分析。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11674212)

作者简介: 杨竣皓(1994—), 上海大学硕士研究生。研究方向: 量子物理。E-mail: 1696265547@qq.com

引文: 杨竣皓, KOSOV D S, REIMERS J R. 硅-1, 6-己二硫醇-硅分子器件的输运性质[J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38(6): 636-642.

参考文献 / References:

- [1] Van ALSTEN J G. Self-assembled monolayers on engineering metals: structure, derivatization, and utility [J]. *Langmuir*, 1999, 15(22): 7605-7614.
- [2] WONG K T, LEWIS N S. What a difference a bond makes: the structural, chemical, and physical properties of methyl-terminated Si(111) surfaces [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(10): 3037-3044.
- [3] VILAN A, ASWAL D, CAHEN D. Large-area, ensemble molecular electronics: motivation and challenges [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 4248-4286.
- [4] AYELET V, DAVID C. Chemical modification of semiconductor surfaces for molecular electronics [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 4624-4666.
- [5] REIMERS J R, FORD M J, HALDER A, et al. Gold surfaces and nanoparticles are protected by Au(0)-thiyl species and are destroyed when Au(I)-thiolates form [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(11): 1424-1433.
- [6] WANG Yun, CHI Qijin, ZHANG Jingdong, et al. Chain-branching control of the atomic structure of alkanethiol-based gold-sulfur interfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(38): 14856-14859.
- [7] ARAGONES A C, DARWISH N, CIAMPI S, et al. Single-molecule electrical contacts on silicon electrodes under ambient conditions [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15056.

- [8] MENG Linan, XIN Na, HU Chen, et al. Side-group chemical gating via reversible optical and electric control in a single molecule transistor [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1450.
- [9] ZHOU Ce, LI Xingxing, GONG Zhongliang, et al. Direct observation of single-molecule hydrogen-bond dynamics with single-bond resolution [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 807.
- [10] QIU Chenguang, LIU Fei, XU Lin, et al. Dirac-source field-effect transistors as energy-efficient, high-performance electronic switches [J]. *Science*, 2018, 361 (6400): 387.
- [11] VEZZOLI A, BROOKE R J, FERRI N, et al. Single-molecule transport at a rectifying GaAs contact [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 1109-1115.
- [12] PEIRIS C R, VOGEL Y B, LE B A P, et al. Metal-single-molecule-semiconductor junctions formed by a radical reaction bridging gold and silicon electrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (37): 14788-14797.
- [13] FABRE B, HAUQUIER F. Boronic acid-functionalized oxide-free silicon surfaces for the electrochemical sensing of dopamine [J]. *Langmuir*, 2017, 33(35): 8693-8699.
- [14] LINFORD M R, CHIDSEY C E D. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115 (26): 12631-12632.
- [15] BURIK J M. Organometallic Chemistry on silicon and germanium surfaces [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102 (5): 1271-1308.
- [16] PUNIREDDI S R, ASSAD O, HAICK H. Highly stable organic monolayers for reacting silicon with further functionalities: the effect of the C—C bond nearest the silicon surface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(41): 13727-13734.
- [17] WANG Jian, ZHOU Yinglin, WATKINSON M, et al. High-sensitivity light-addressable potentiometric sensors using silicon on sapphire functionalized with self-assembled organic monolayers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209: 230-236.
- [18] DASOG M, KEHRLE J, RIEGER B, et al. Silicon nanocrystals and silicon-polymer hybrids: synthesis, surface engineering, and applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(7): 2322-2339.
- [19] BROWN E S, HLYNCHUK S, MALDONADO S. Chemically modified Si (111) surfaces simultaneously demonstrating hydrophilicity, resistance against oxidation, and low trap state densities [J]. *Surface Science*, 2016, 645: 49-55.
- [20] PENG Fei, SU Yuanyuan, ZHONG Yiling, et al. Silicon nanomaterials platform for bioimaging, biosensing, and cancer therapy [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2): 612-623.
- [21] PEIRIS C R, CIAMPI S, DIF E M, et al. Spontaneous S—Si bonding of alkanethiols to Si (111)—H: towards Si—molecule—Si circuits [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(20): 5246-5256.
- [22] BECKE A D. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(2): 1372-1377.
- [23] HEHRE W J, DITCHFIELD R, POPL E A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(5): 2257-2261.
- [24] GOERIGK L, GRIMME S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13 (14): 6670-6688.
- [25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physic Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [26] WANG Yu. Transfer matrix theory of monolayer graphene/bilayer graphene heterostructure superlattice [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(16): 164317.
- [27] 李英德, 李宗良, 王传奎. 分子间相互作用对硫醇分子膜电输运性质的影响 [J]. *计算物理*, 2011, 28(4): 605-609.
- LI Yingde, LI Zongliang, WANG Chuankui. Electronic transport properties of alkanemonthiol molecular membranes: molecular interactions [J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2011, 28(4): 605-609.
- [28] 贺艳斌, 白 熙. 一维线性非共轭石墨烯基 $(CH_2)_n$ 分子链的电子输运 [J]. *物理学报*, 2021, 70(4): 046201.
- HE Yanbin, BAI Xi. Electron transport of one-dimensional non-conjugated $(CH_2)_n$ molecule chain coupling to graphene electrode [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(4): 046201. (in Chinese)
- [29] SUGIMOTO Y, ONDRÁČEK M, ABE M, et al. Quantum degeneracy in atomic point contacts revealed by chemical force and conductance [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(10): 106803.

【中文责编: 英 子; 英文责编: 阡 陌】

补充材料