

УДК 538.935+539.186; PACS: 85.65.+h, 85.30.Tv, 71.15.Mb, 31.15.E-

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА НА МОЛЕКУЛЕ БЕНЗОЛА

*Ю. А. Кругляк, Н. Е. Кругляк**

Одесский государственный экологический университет
ул. Львовская, 15, Одесса, Украина
тел. (048) 32–67–40, *E-mail: quantumnet@yandex.ru*

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина
тел. (048) 726–3513, *E-mail: krtstudio@yandex.ru*

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА НА МОЛЕКУЛЕ БЕНЗОЛА

Ю. А. Кругляк, Н. Е. Кругляк

Аннотация. Диаграмма зарядовой стабильности одноэлектронного полевого транзистора на молекуле бензола в качестве проводящего канала в режиме кулоновской блокады рассчитана из первых принципов. Энергии ионизации молекулы вычислялись квантомеханически по теории функционала плотности, взаимодействие молекулы бензола с ее окружением в реалистической модели транзистора учитывалось самосогласовано.

Ключевые слова: молекулярная электроника, полевой транзистор, кулоновская блокада, бензол, SET, MS-SET, DFT

КВАНТОМЕХАНИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ОДНОЕЛЕКТРОННОГО ПОЛЬОВОГО ТРАНЗИСТОРА НА МОЛЕКУЛІ БЕНЗОЛУ

Ю. О. Кругляк, Н. Ю. Кругляк

Анотація. Діаграма зарядової стабільності одноелектронного польового транзистора на молекулі бензолу в якості провідного каналу в режимі кулонівської блокади розрахована з перших принципів. Енергії заряджання молекули обчислювалися по квантомеханічній теорії функціонала щільності, взаємодія молекули з її довкіллям в реалістичній моделі транзистора враховувалася самоузгоджено.

Ключові слова: молекулярна електроніка, польовий транзистор, кулонівська блокада, бензол, SET, MS-SET, DFT

QUANTUM-MECHANICAL CALCULATION OF SINGLE-ELECTRON FIELD TRANSISTOR ON BENZENE MOLECULE

Yu. A. Kruglyak, N. E. Kruglyak

Abstract. The first-principle methods for calculating the charging molecular energies and charge stability diagram of the benzene molecule single-electron transistor under the Coulomb blockade regime were applied using the density-functional theory for modeling molecular properties and continuum model to describe SET environment as well as a self-consistent approach to treat the interaction between the molecule and the SET environment.

Keywords: molecular electronics, field transistor, Coulomb blockade, benzene, SET, MS-SET, DFT

Введение

Успехи последнего десятилетия в области молекулярной электроники, в первую очередь, экспериментальные, завершились, в частности, созданием одномолекулярного одноэлектронного полевого транзистора (Single-Molecule Single-Electron Transistor, SM-SET) [1–9], схематически показанного на рис. 1.

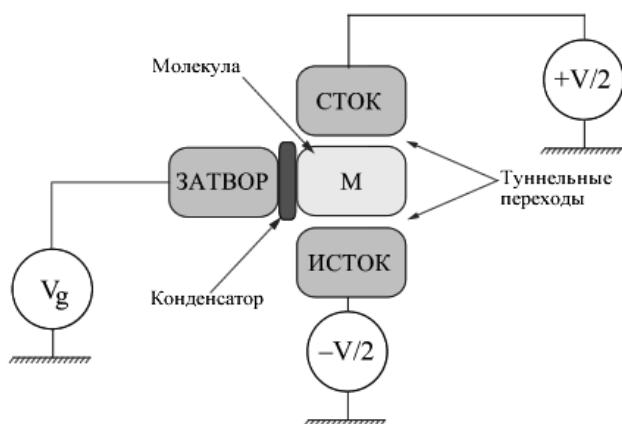


Рис. 1. Принципиальная схема SM-SET. Энергия электронных состояний молекулы М контролируется электростатическим полем затвора

Рассматривают два механизма переноса электронов в SM-SET: когерентное туннелирование и последовательное туннелирование. Когерентное туннелирование реализуется в случае сильной связи молекулы М с атомами металлической поверхности электродов, например, через сульфидные мостики. Время жизни электронов на М короткое, локализоваться электроны не успевают и движутся когерентно к стоковому электроду. При когерентном туннелировании наличие электронных состояний молекулы М в окне туннелирования не обязательно, электроны могут транспортироваться через «хвосты» короткоживущих уширенных делокализованных состояний молекулы, например, нижнего незаполненного состояния (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) (рис. 2).

Последовательное туннелирование, известное также как механизм кулоновской блокады [10], реализуется в случае слабой связи молекулы с поверхностью электродов. Волновые свойства электрона позволяют ему преодолеть туннельный барьер, а его корпускулярная природа приводит к дискретности переноса заряда, в результате чего при определенных условиях в туннельных наноконтактах возникает подав-

ление электронного транспорта («кулоновская блокада»). Мы далее рассмотрим и выполним расчеты именно этой модели на примере молекулы бензола. Молекулы — наноразмерные проводники. С уменьшением размеров проводника уменьшается его электрическая емкость. Сегодня, при вполне достижимых экспериментальных условиях емкость С может стать настолько малой, что даже кулоновская энергия e^2/C одного дополнительного электрона на молекуле может оказаться существенной. Приходится учитывать влияние кулоновских эффектов на перенос заряда через молекулу, что требует запаса энергии, и может реализоваться явление, называемое *кулоновской блокадой*, когда к электродам приложено конечное напряжение, а ток тем не менее не идет.

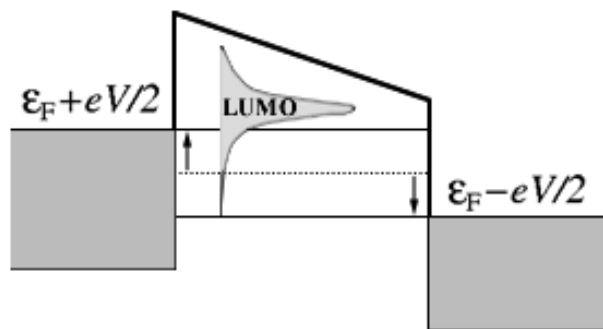


Рис. 2. Когерентное туннелирование электрона в SM-SET. Наличие электронных состояний молекулы М в окне туннелирования не обязательно

Приведем простой и очевидный пример кулоновской блокады. Рассмотрим конденсатор с емкостью С и зарядами q и $-q$ на обкладках. Электростатическая энергия такого конденсатора равна $q^2/2C = CV^2/2$, где напряжение между обкладками $V = q/C$. Зададимся вопросом: при каком напряжении туннелирование электрона с одной обкладки на другую становится возможным? Если электрон туннелирует с отрицательно заряженного электрода на положительно заряженный, то заряд на обкладке становится равным $q - |e|$, а изменение энергии, равное

$$(q - |e|)^2/2C - q^2/2C = (e^2 - 2|e|q)/2C,$$

должно быть отрицательным, чтобы процесс переноса электрона стал возможным. Другими словами, такой процесс возможен при $V > |e|/2C$ и электронный транспорт невозможен при напряжениях на обкладках $|V| < |e|/2C$. Итак, имеем нулевой туннельный ток при ко-

нечном напряжении на обкладках, что может служить простым примером кулоновской блокады.

Туннелировав с истока на молекулу М, электрон живет достаточно долго на М, успевает локализоваться и, таким образом, теряет всю информацию о своей предистории. Дальнейшее туннелирование этого электрона на сток уже никак не связано с его туннелированием с истока на молекулу. Это механизм последовательного туннелирования. Экспериментально показано [3], что реализоваться он может только при наличии дискретного электронного состояния молекулы М в окне туннелирования, например, состояния EA, соответствующего захвату молекулой дополнительного электрона M^- , энергия которого определяется сродством молекулы к электрону EA (Electron Affinity) или состояния IP, соответствующего потере одного электрона молекулой M^+ , энергия которого определяется потенциалом ионизации молекулы IP (Ionization Potential) (рис. 3)

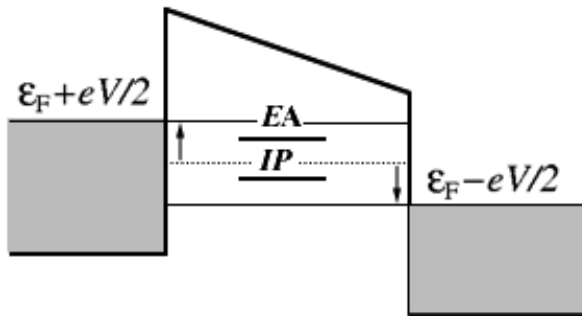


Рис. 3. Последовательное туннелирование электрона в SM-SET. Положение уровней энергии EA и IP однократно заряженных состояний молекулы M^- и M^+ , как и более кратно заряженных состояний в канале туннелирования регулируется потенциалом на затворе V_g , что позволяет закрывать и открывать канал туннелирования электронов

Теория

Элементарная теория SM-SET. Связь молекулы М со всеми тремя электродами (рис. 1) емкостная: изменение потенциала любого из электродов влечет за собой изменение электростатической энергии молекулы М. Два электрода (источковый S и стоковый D) связаны с молекулой туннельно и перенос электрона возможен только между этими электродами. Туннельная связь означает, что переносимый электрон находится либо на М, либо на одном

из этих двух электродов. Упростим ситуацию. Предположим, что все взаимодействия между электроном, переносимым на молекулу М, как и всех остальных электронов М и обоих электродов, можно параметризовать суммарной емкостью С. Предположим также, что значение С не зависит от возможных заряженных состояний молекулы М. Тогда электростатическая энергия молекулы М с N электронами равна $Q^2 / 2C = (Ne)^2 / 2C$.

Полная энергия молекулы М с N электронами равна

$$E(N) = \sum_{i=1}^N E_i + (Ne)^2 / 2C, \quad (1)$$

где E_i — энергия i-го электрона в самосогласованном поле остальных электронов. При появлении дополнительного электрона у молекулы М полная энергия становится равной

$$E(N+1) = \sum_{i=1}^{N+1} E_i + \frac{[(N+1)e]^2}{2C}, \quad (2)$$

а уход электрона с молекулы М дает

$$E(N-1) = \sum_{i=1}^{N-1} E_i + \frac{[(N-1)e]^2}{2C}, \quad (3)$$

так что разность $E(N) - E(N-1)$ равна электрохимическому потенциалу N-го электрона

$$\begin{aligned} \mu_N &\equiv E(N) - E(N-1) = \\ &= E_N + (N-1/2)e^2/C, \end{aligned} \quad (4)$$

определяемого как минимальная энергия, необходимая для добавления N-го электрона. Как только μ_N окажется меньше μ_S и μ_D , N-ый электрон перенесется на М. Чтобы добавить еще один электрон на молекулу М с N электронами электрохимический потенциал

$$\mu_{N+1} = \mu_N + \frac{e^2}{C} + \Delta E_N, \quad (5)$$

где $\Delta E_N = E_{N+1} - E_N$, должен быть меньше обоих μ_S и μ_D . Для упрощения реальной ситуации предположим, что ΔE_N слабо зависит от величины заряда на молекуле М, так что далее опустим индекс N в ΔE . Таким образом, энергия N+1-ого электрона должна быть больше энергии N-ого электрона на величину энергии заряжения $e^2/C + \Delta E$. Первое слагаемое в энергии заряжения молекулы М есть кулоновская энергия $e^2/C \equiv E_C$, необходимая для преодоления кулоновского отталкивания между элект-

тронами. Второе слагаемое ΔE есть энергия ионизации молекулы, приводящая к образованию как положительно заряженных, так и отрицательно заряженных ионов.

Проиллюстрируем полученные выводы для двух ситуаций: перенос электрона невозможен, состояние транзистора «off» (рис. 4) и перенос разрешен, состояние транзистора «on» (рис. 5). Пусть в первом случае энергетическая диаграмма SM-SET такова: $\mu_{N+1} > \mu_S > \mu_D > \mu_N$, а во втором случае $\mu_S > \mu_{N+1} > \mu_D > \mu_N$. В первом случае каналом туннелирования является нейтральная молекула М с N электронами. Ближайший уровень с энергией μ_{N+1} не заполнен электроном и лежит выше энергии Ферми истокового и стокового электродов, в канале туннелирования нет ни одного свободного уровня, перенос электрона «блокирован», состояние транзистора — «off».

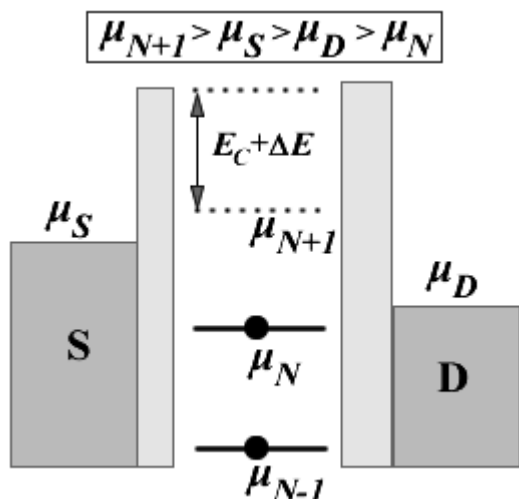


Рис. 4. Число электронов молекулы М фиксировано значением N, перенос электрона на М «блокирован», состояние транзистора — «off»

Противоположная ситуация показана на рис. 5. В канале туннелирования есть состояние с энергией μ_{N+1} , электрон может перейти с истокового электрода на стоковый. Электрический ток можно обеспечить путем периодического изменения зарядового состояния молекулы в канале туннелирования с N на N + 1. Изменить число электронов на молекуле М можно в результате изменения потенциала затвора V_g , поскольку от него зависит энергия заряжения молекулы.

Наблюдаемая характерная зависимость проводимости G от потенциала затвора V_g в SM-SET при небольших значениях разности по-

тенциалов на электродах в виде резких пиков и долин показана на рис. 6. В долинах число электронов молекулы М фиксировано значениями N — 1, N, N + 1, N + 2 и т.д., и ток блокируется энергией заряжения $e^2/C + \Delta E$, что соответствует ситуации на рис. 4. Пики проводимости соответствуют ситуации на рис. 5, когда молекула в канале туннелирования осциллирует между двумя своим состояниями. Например, пик проводимости между долинами с N и N + 1 электронами соответствует осцилляции молекулы М между ее состояниями с N и N + 1 электронами. Это — кулоновские осцилляции.

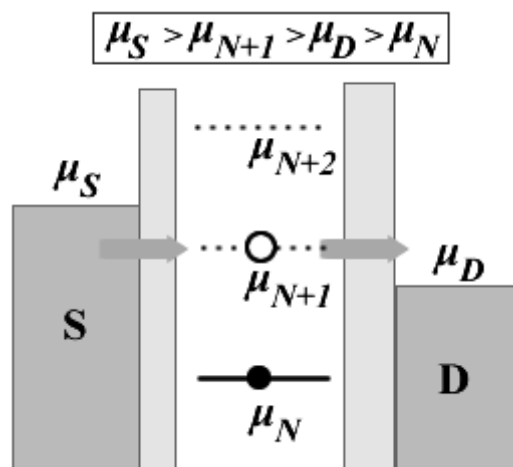


Рис. 5. Число электронов на молекуле М осциллирует между значениями N и N + 1, состояние транзистора — «on»

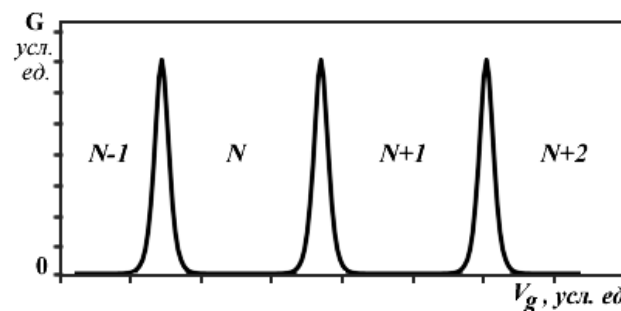


Рис. 6. Кулоновские осцилляции

Для наблюдения кулоновских осцилляций энергия заряжения молекулы $e^2/C + \Delta E$ должна быть намного больше кванта тепловой энергии $k_B T$. В противном случае тепловые флуктуации станут доминирующими и «замылят» кулоновские осцилляции. Также необходимо, чтобы число электронов молекулы было хорошо определенной наблюдаемой величиной, что влечет за собой требование высокой резистивности контактов между молекулой и

токообразующими электродами. Количественно, сопротивление контакта R_c должно быть больше кванта электрического сопротивления, определяемого константой фон Клитцинга $R_K = h/e^2 \sim 25.813$ кОм. Итак, для наблюдения кулоновских осцилляций необходимо выполнение двух условий:

$$\frac{e^2}{C} + \Delta E \gg k_B T, \quad (6)$$

$$R_c \gg \frac{h}{e^2}. \quad (7)$$

Теория одноэлектронного полевого транзистора достаточно глубоко разработана [10–14]. Явление одноэлектронного переноса изучено экспериментально для разнообразных наноразмерных систем: металлических наночастиц [15], полупроводниковых гетероструктур [16, 17], полупроводящих нанокристаллов [18], углеродных нанотрубок [19, 20] и отдельных молекул [1–9].

Условия переноса электрона с истока на сток.

Для нахождения таких условий выпишем очевидные соотношения между энергиями $E_M(N)$ молекулы с числом электронов N в начальном незаряженном состоянии и энергиями $E_S(N')$ и $E_D(N'')$ электронов в истоке (Source) и стоке (Drain), учитывая то обстоятельство, что при переходе одного электрона из истокового электрода на молекулу энергия системы должна по крайней мере понизиться [8]:

$$\begin{aligned} E_S(N') + E_M(N) &\geq \\ &\geq E_S(N' - 1) + E_M(N + 1). \end{aligned} \quad (8)$$

Аналогичное неравенство имеет место при переходе одного электрона с молекулы на стоковый электрод:

$$\begin{aligned} E_M(N + 1) + E_D(N'') &\geq \\ &\geq E_M(N) + E_D(N'' + 1). \end{aligned} \quad (9)$$

Если работу выхода электрона из металла обозначить W , то максимальная энергия электрона в истоковом электроде будет $-W + eV/2$, где V — прилагаемая к молекуле M разность потенциалов. Если предположить, что с истока на молекулу туннелирует электрон с максимальной энергией, то, очевидно, имеем

$$E_S(N') - E_S(N' - 1) = -W + eV/2. \quad (10)$$

Тогда условие туннелирования одного электрона с истока на молекулу примет следующий вид:

$$-W + \frac{eV}{2} + E_M(N) \geq E_M(N + 1). \quad (11)$$

Поскольку минимальная энергия электрона в стоковом электроде есть $-W - eV/2$, то при переходе электрона с молекулы на стоковый электрод имеем:

$$E_M(N + 1) \geq -W - \frac{eV}{2} + E_M(N). \quad (12)$$

Введем энергию ионизации молекулы

$$\Delta E_M(N) = E_M(N + 1) - E_M(N). \quad (13)$$

Тогда из двух последних неравенств условия переноса электрона с истока на сток получим в следующем виде:

$$e|V|/2 \geq \Delta E_M(N) + W \geq -e|V|/2. \quad (14)$$

Не учтено лишь влияние потенциала затвора V_g на спектр молекулы, используемой в качестве канала передачи электрона. Пусть в первом приближении имеет место линейная зависимость энергии заряжения от потенциала затвора:

$$\Delta E_M(N, V_g) = \Delta E_M(N) + \alpha V_g, \quad (15)$$

где константа связи затвора α пока что не известна. Положим $\alpha = 1$. Окончательно, условия переноса электрона с истока на сток теперь запишутся так:

$$e|V|/2 \geq \Delta E_M(N, V_g) + W \geq -e|V|/2. \quad (16)$$

Дальнейшие самосогласованные расчеты с учетом поляризации молекулы электростатическим полем затвора покажут, что значение константы связи затвора в случае молекулы бензола действительно близко к 1, а зависимость энергии заряжения молекулы от потенциала затвора действительно близка к линейной.

Мы воспользуемся этими соотношениями для вычисления диаграммы зарядовой стабильности полевого транзистора, иначе, диаграммы кулоновской блокады, которые показывают зависимость числа заряженных состояний молекулы в канале туннелирования от напряжения, подаваемого на электроды, и от потенциала затвора.

Формализм DFT. Спектр молекулы, реализующей канал туннелирования, в нашем случае молекулы бензола, предпочтительнее вычислять методами теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [21]. В отличие от решения уравнения Шредингера для

многоэлектронных систем тем или иным вариационным методом, когда время вычислений пропорционально в лучшем случае N^6 , где N — число базисных функций, или даже $N!$, если речь идет о полном конфигурационном взаимодействии, в методах DFT, к которым относится и использованное нами в расчетах приближение локальной плотности (Local Density Approximations, LDA), время вычислений пропорционально $\sim N^3$, что позволяет рассчитывать молекулярные системы с большим числом электронов.

Практическая реализация методов DFT сводится к решению одноэлектронного уравнения Кона — Шема [22]

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}[n](\mathbf{r}), \quad (17)$$

где второе слагаемое описывает эффективную потенциальную энергию электрона в усредненном поле всех других электронов, электронная плотность которых обозначена n .

Одноэлектронные состояния гамильтониана Кона — Шема находятся как решения одночастичного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_{el}\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (18)$$

путем разложения решений по базисным функциям

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i a_{\alpha i}\phi_i(\mathbf{r}). \quad (19)$$

В результате решение сводится к задаче на собственные значения и собственные функции $c_{\alpha j}$

$$\sum_j H_{ij}c_{\alpha j} = \varepsilon_\alpha \sum_j S_{ij}c_{\alpha j}. \quad (20)$$

Здесь матричные элементы гамильтониана $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_{el} | \phi_j \rangle$ и матрицы перекрывания $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ берутся по базисным функциям. Занятые состояния определяют электронную плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (21)$$

где функция Ферми $f(x) = 1/(1 + e^x)$, ε_F — энергия Ферми и T — электронная температура. Электронная плотность традиционно выражается через матрицу плотности

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{ij}\phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}), \quad (22)$$

которая в свою очередь выражается через коэффициенты разложения $c_{\alpha i}$

$$D_{ij} = \sum_\alpha c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right). \quad (23)$$

Эффективный потенциал в уравнении Кона — Шема в общем случае имеет три слагаемых

$$V^{eff}[n] = V^H[n] + V^{xc}[n] + V^{ext}, \quad (24)$$

где два первых члена зависят от электронной плотности: хартриевский потенциал $V^H[n]$ описывает взаимодействие электрона с усредненным полем остальных электронов, а второе слагаемое $V^{xc}[n]$ есть обменно-корреляционный потенциал, учитывающий квантовую природу электрона. Последний член V^{ext} учитывает, если необходимо как в нашем случае, другие электростатические взаимодействия, например, с внешним электростатическим полем, или же ионные потенциалы.

Хартриевский потенциал вычисляется из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 V^H[n](\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (25)$$

для решения которого задаются граничные условия периодичности кристаллической решетки.

Обменно-корреляционный потенциал $V^{xc}[n]$ есть усредненный потенциал квантового взаимодействия между электронами и определяется он как функциональная производная от обменно-корреляционной энергии

$$V^{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}). \quad (26)$$

В DFT полная энергия является функционалом электронной плотности n и дается уравнением

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + E^H[n] + E^{ext}[n], \quad (27)$$

где $T[n]$ есть кинетическая энергия кон-шевских орбиталей

$$T[n] = \sum_\alpha \langle \psi_\alpha | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_\alpha \rangle f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (28)$$

$E^{xc}[n]$ — обменно-корреляционная энергия, $E^H[n]$ — хартриевская энергия и $E^{ext}[n]$ есть энергия взаимодействия с внешними электростатическими полями.

В используемом нами приближении LDA обменно-корреляционный функционал зависит от локальной плотности

$$E^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (29)$$

где $\varepsilon^{LDA}(n(\mathbf{r}))$ есть плотность обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа плотности $n(\mathbf{r})$.

Учет внешнего электростатического поля.

Используемая далее в расчетах модель DFT основана на псевдопотенциалах с численными локализованными базисными функциями, как это предложено в основополагающей работе Солера и др. [25]. Введем для каждого атома молекулы компенсационный заряд $\rho_i^{comp}(\mathbf{r})$, равный заряду Z_i псевдопотенциала и экранирующий электростатические взаимодействия.

Тогда разностная электронная плотность

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i^{comp}(\mathbf{r}), \quad (30)$$

где $n(\mathbf{r})$ — определенная выше суммарная электронная плотность молекулы в точке \mathbf{r} .

Введем также экранированный локальный псевдопотенциал («нейтральный атом»)

$$V_i^{NA}(\mathbf{r}) = V_i^{loc}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho_i^{comp}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (31)$$

по отношению к локальному псевдопотенциалу V_i^{loc} .

Тогда функционал полной энергии можно представить в виде

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \sum_i V_i^{NA}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i U_i, \quad (32)$$

где первые два слагаемых определены выше, а следующие три слагаемых представляют собой перегруппированные электростатические члены. Первое из них есть разностная хартриевская энергия, вычисляемая через разностный хартриевский потенциал $\delta V^H(\mathbf{r})$, который в свою очередь получается в результате решения уравнения Пуассона для разностной электронной плотности $\delta n(\mathbf{r})$. Следующее слагаемое учитывает взаимодействие между электронами и экранированными ионами, а последнее слагаемое включает в себя все электростатические взаимодействия, которые не зависят от электронной плотности. Это последнее слагаемое вычисляется из $V_i^{loc}(\mathbf{r})$, $\rho_i^{comp}(\mathbf{r})$ и Z_i , а поскольку уравнение Пуассона линейное, то это слагаемое можно переписать в виде суммы парных потенциалов.

Далее в функционале полной энергии нужно учесть влияние на молекулу трех металлических электродов и диэлектрической подложки со стороны затвора (рис. 1). Потенциал внутри металлических электродов определяется напряжением, заданным для каждой пары электродов, а на граничных поверхностях электродов электрическое поле равно нулю (граничные условия Неймана).

Решая уравнение Пуассона в отсутствии молекулы, получим распределение в пространстве внешнего потенциала, создаваемого электростатическим окружением:

$$-\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla V^{ext}(\mathbf{r})] = 0, \quad (33)$$

где $\varepsilon(\mathbf{r})$ — относительная диэлектрическая проницаемость. Добавляем молекулу и снова решаем уравнение Пуассона методом самосогласования, в результате чего получаем разностную электронную плотность и полный разностный хартриевский потенциал:

$$-\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \delta V^{H+ext}(\mathbf{r})] = \delta n(\mathbf{r}). \quad (34)$$

Наконец, определяем молекулярную часть полного разностного хартриевского потенциала

$$\delta V^H(\mathbf{r}) = \delta V^{H+ext}(\mathbf{r}) - V^{ext}(\mathbf{r}). \quad (35)$$

Именно этот разностный хартриевский потенциал входит в функционал полной энергии, приведенный выше. Следуя [23], вклад в полную энергию системы за счет внешнего электростатического поля дается выражением

$$\Delta E = \int V^{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_i V^{ext}(\mathbf{R}_i) Z_i, \quad (36)$$

где \mathbf{R}_i и Z_i есть, соответственно, радиус-вектор атома i и валентность его псевдопотенциала.

Окончательно, полная энергия системы (молекула в электростатическом поле полевого транзистора) дается суммой вкладов от уравнений (32) и (36). Отметим, что это верно только если последнее слагаемое в уравнении (32) в виде суммы парных потенциалов не зависит от электростатического окружения, что соответствует тому, что компенсационный заряд $\rho_i^{comp}(\mathbf{r})$ и экранированный локальный псевдопотенциал $V^{NA}(\mathbf{r})$ не перекрываются с металлическими электродами и диэлектрической прослойкой затвора [8]. Отметим также, что поскольку разностный хартриевский потенциал δV^H в уравнении (32) вычисляется с учетом

электростатического окружения, то разностная хартриевская энергия [третье слагаемое в уравнении (32)] учитывает энергию электростатического взаимодействия между молекулой и индуцированными поляризационными зарядами окружающих ее трех металлических электродов [7].

Результаты расчетов

Вычисления проводились по программе ATK 10.8.2 [24–26]. Сначала рассмотрим изолированную молекулу бензола (В) в ее экспериментальной геометрии D_{6h} с длинами связей $CC = 1.40$ и $CH = 1.10$ Å [27] и вычислим ее спектр в модели LDA-PZ теории функционала плотности [21] с базисными функциями DoubleZetaPolarized программы ATK без учета остовных электронов. Для одночастичных вер-

хнего заполненного состояний НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO получаем, соответственно, $\varepsilon_{14} = -2.5890$ и $\varepsilon_{15} = +2.5890$ при энергии Ферми $\varepsilon_F = -3.3182$ эВ, что дает для вертикальных значений потенциала ионизации и сродства к электрону изолированной молекулы бензола значения, соответственно, $I = 5.90_7$ и $A = 0.72_9$ эВ в противоречии с экспериментальными значениями $I_{\text{эксп}} = 9.25$ и $A_{\text{эксп}} \sim -1.10$ эВ [28]. Нужны расчетные значения, более адекватные экспериментальным данным.

С этой целью в рамках той же самой модели DFT/LDA-PZ выполним самосогласованные расчеты не только нейтральной молекулы бензола V^0 , но и ее заряженных форм V^+ , V^- , V^{2+} и V^{2-} . Результаты самосогласованного расчета полной энергии этих систем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Самосогласованные значения полной энергии свободной молекулы бензола и ее заряженных форм в модели LDA-PZ и энергии ионизации молекулы бензола $\Delta E_p(N)$, эВ

Состояние	V^{2+}	V^+	V^0	V^-	V^{2-}
Полная энергия	-1014.60	-1030.33	-1039.45	-1037.14	-1028.75
Энергия ионизации	-15.73	-9.12	2.31	8.39	

Самосогласованные значения потенциала ионизации и сродства к электрону молекулы бензола получаются равными, соответственно, $I = 9.12$ и $A = -2.31$ эВ, что намного лучше согласуется с приведенными выше экспериментальными данными и вполне приемлемо для дальнейшего обсуждения. В табл. 1 приведены также значения определенной ранее [ур-е (13)] энергии ионизации $\Delta E_M(N)$ молекулы бензола в ее разных заряженных состояниях. Для построения диаграммы зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола осталось задать работу выхода W электрона из металлического электрода.

Перейдем к рассмотрению молекулы бензола в качестве канала туннелирования в реалистической модели SM-SET в виде прямоугольной ячейки $1.90 \times 1.20 \times 1.20$ нм с молекулой бензола, помещенной посередине между двумя электродами (рис. 7). В расчетах работа выхода для всех трех электродов полагалась равной $W = 5.28$ эВ (золото [29]), а относительная диэлектрическая постоянная для диэлектрической прослойки затвора бралась равной $\varepsilon_r = 10$ (high-k Al_2O_3). Такая сравнительно высокая

диэлектрическая постоянная обеспечит достаточную емкостную связь между затвором и молекулой. Электроды истока и стока моделировались бесконечно длинными металлическими блоками.

Расстояние между противоположными атомами водорода в молекуле бензола составляет 0.50 нм, а расстояние от атома водорода до электрода выбрано равным 0.30 нм, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и Au, которая равна $0.27_5 = 0.10_9 + 0.16_6$, в нм соответственно [27]. Расстояние между поверхностью диэлектрика и плоскостью молекулы бензола выбрано равным 0.13 нм. Остальные геометрические параметры ячейки, моделирующей SM-SET, показаны на рис. 7.

В расчетах не учитывалось изменение геометрии заряженных форм молекулы бензола относительно приведенной выше геометрии нейтральной молекулы бензола. Анализ фотоэлектронного спектра V^+ с полностью разрешенной вращательной структурой показал, что симметрия иона V^+ остается D_{6h} , а изменения длин связей CC при ионизации молекулы

бензола не превышает 0.1 % [30], что подтверждается и нашими квантовомеханическими расчетами, в том числе и для дважды заряженных состояний молекулы бензола, в модели B3LYP/6-311G** [21].

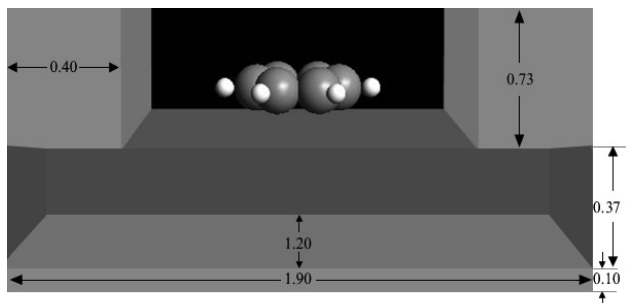


Рис. 7. Молекула бензола в качестве канала туннелирования в SM-SET. Размеры ячейки, моделирующей SM-SET, указаны в нм

В табл. 2 собраны результаты расчета полной энергии и энергии ионизации молекулы В и ее заряженных форм в описанной выше реалистической модели SM-SET при нулевом потенциале на затворе.

Сравнение с аналогичными результатами для свободной молекулы бензола (табл. 1) показывает, как и ожидалось, существенное уменьшение энергии ионизации при помещении молекулы в среду SM-SET. Это уменьшение вызвано, в основном, стабилизацией заряда на молекуле диэлектрической подложкой.

Можно визуализировать электростатический потенциал в области расположения молекулы, индуцированный при подаче напряжения на затвор. Разность между потенциалами, индуцированным при $V_g = 0$ и $V_g = 2$ В, показана графически на рис. 8.

Таблица 2

Самосогласованные значения полной энергии молекулы бензола и ее заряженных форм в модели LDA-PZ и энергии ионизации молекулы бензола $\Delta E_p(N)$, эВ в реалистической модели SM-SET при $V_g = 0$

Состояние	B^{2+}	B^{+}	B^0	B^{-}	B^{2-}
Полная энергия	-1021.84	-1032.01	-1039.51	-1039.41	-1037.06
Энергия ионизации	-10.17	-7.50	0.10	2.35	

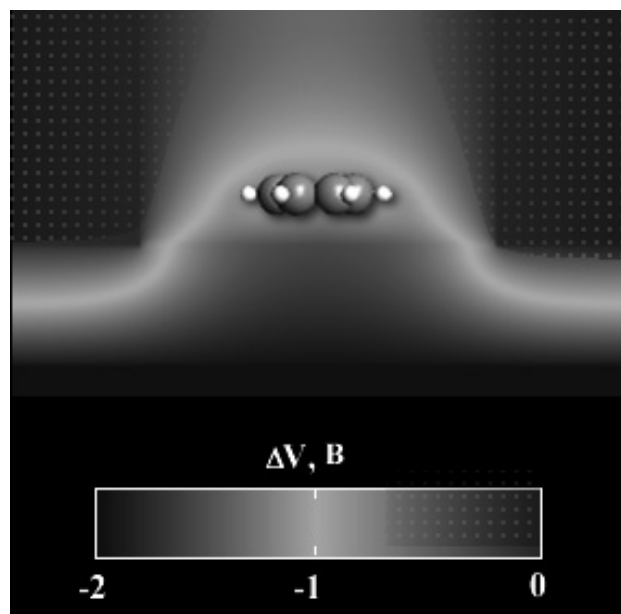


Рис. 8. Электростатический потенциал в SM-SET на молекуле бензола, индуцируемый при $V_g = 2$ В

На рис. 9 для разных заряженных состояний молекулы бензола показана зависимость полной энергии SM-SET от потенциала затвора. Отрицательный потенциал на затворе стабилизирует положительно заряженные состоя-

ния молекулы бензола и наоборот, положительный потенциал на затворе стабилизирует отрицательно заряженные состояния бензола. Обращает на себя внимание, что в области потенциала затвора $V_g < -4$ В положительно заряженные состояния молекулы бензола становятся более устойчивыми, чем незаряженное состояние.

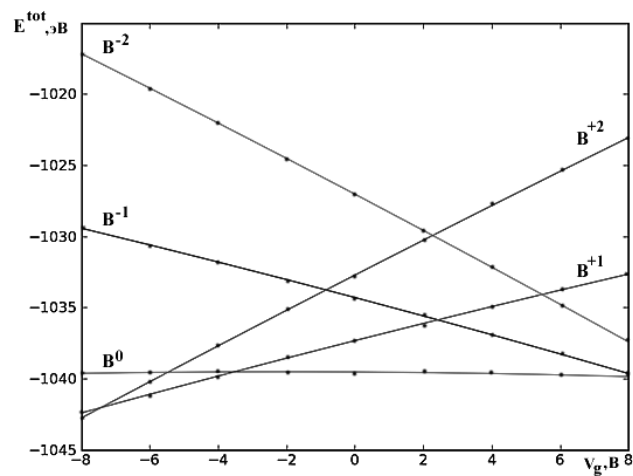


Рис. 9. Зависимость полной энергии SM-SET на молекуле бензола от напряжения на затворе для разных заряженных состояний молекулы

Зависимость полной энергии SM-SET $E^{\text{tot}} = E[n] + \Delta E$ [ур-я (32) и (36)] от потенциала затвора в случае молекулы бензола близка к линейной, а наклон определяется знаком и величиной заряда молекулы q . Линеаризация полученных данных (рис. 9) в предположении линейной зависимости полной энергии от заряда молекулы

$$E(q, V_g) = \alpha q V_g \quad (37)$$

позволяет количественно оценить константу связи α в ур-ях (15) и (37) для молекулы бензола (табл. 3).

Среднее значение константы связи $\langle \alpha \rangle$ для молекулы бензола в предположении линейной зависимости полной энергии SM-SET от заряда молекулы получается равным $\langle \alpha \rangle = 0.62$.

Таблица 3

Линеаризация зависимости полной энергии SM-SET от потенциала затвора в случае молекулы бензола (рис. 9)

Заряд q	+2	+1	0	-1	-2
αq	1.2323	0.6104	-0.0143	-0.6384	-1.2660
Константа связи α	0.616	0.610		0.638	0.633

Задавая различное напряжение V , подаваемое на канал туннелирования электрона при разных значениях потенциала затвора V_g , из полученных выше условий переноса электрона с истока на сток [ур-е (16)] вычислим число заряженных состояний в канале туннелирования. Окончательная диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола показана на рис. 10.

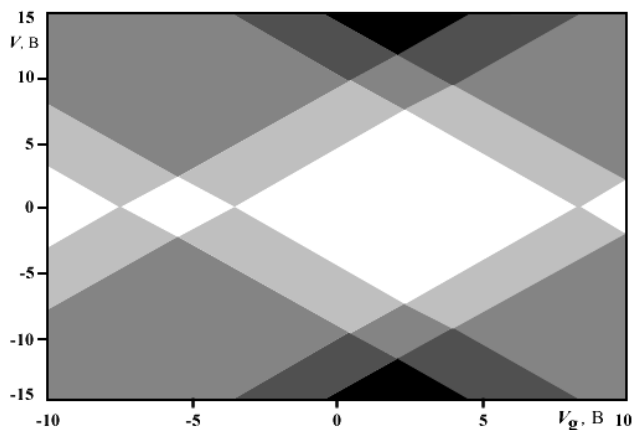


Рис. 10. Диаграмма зарядовой стабильности, иначе, диаграмма кулоновской блокады, полевого транзистора на молекуле бензола, вычисленная из первых принципов. Диаграмма показывает число заряженных состояний молекулы в канале туннелирования в зависимости от значений V и V_g : в белых полях заряженных состояний нет («кулоновская блокада»), в остальных полях число заряженных состояний изменяется от 1 до 4, возрастающая с плотностью закрашки полей. Из-за некоторого сходства многоугольников с гранями алмаза подобные графики в англоязычной литературе принято называть *кулоновскими алмазами* (Coulomb diamonds)

Настоящие расчеты объясняют главные причины уменьшения энергии заряжения молекулы в условиях MS-SET, но не все возможные эффекты были учтены. В частности, не учтено возможное изменение геометрии молекулы вблизи токообразующих электродов, как и образование поляронов при зарядании молекулы.

Литература

1. Park J., Pasupathy A. N., Goldsmith J. I., Chang C., Yaish Y., Petta J. R., Rinkoski M., Sethna J. P., Abruna H. D., McEuen P. L., Ralph D. C. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors // Nature. — 2002. — V. 417. — P. 722–725.
2. Liang W., Shores M. P., Bockrath M., Long J. R., Park H. Kondo resonance in a single-molecule transistor // Nature. — 2002. — V. 417. — N 13. — P. 725–729.
3. Kubatkin S., Danilov A., Hjort M., Cornil J., Bredas J. — L., Stuhr-Hansen N., Hedegard P., Bjornholm T. Single Electron Transport Through a Single Conjugated Molecule Visiting Several Redox States // Nature. — 2003. — V. 425. — P. 698–701.
4. Osorio E. A., O'Neill K., Stuhr-Hansen N., Nielsen O. F., Bjornholm T., van der Zant H. S. Addition energies and vibrational fine structure measured in electromigrated single-molecule junctions based on an oligophenylenevinylene derivative // Adv. Mater. — 2007. — V. 19. — P. 281–285.
5. Danilov A., Kubatkin S., Kafanov S., Hedegard P., Stuhr-Hansen N., Moth-Poulsen K., Bjornholm T. Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers // Nano Lett. — 2008. — V. 8. — N 1. — P. 1–5.
6. Thijssen J. M., van der Zant H. S. Charge transport and single-electron effects in nanoscale systems //

- Phys. Status Solidi B. — 2008. — V. 245. — N 8. — P. 1455–1470.
7. *Kaasbjerg K., Flensberg K.* Strong Polarization-Induced Reduction of Addition Energies in Single-Molecule Nanojunctions // *Nano Lett.* — 2008. — V. 8. — N 11. — P. 3809–3814.
 8. *Stokbro K.* First-Principles Modeling of Molecular Single-Electron Transistors // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — V. 114. — N 48. — P. 20461–20465.
 9. *Liang W. J., Shores M. P., Bockrath M., Long J. R., Park H.* Kondo resonance in a single-molecule transistor // *Nature.* — 2002. — V. 417. — N 6890. — P. 725–729.
 10. *Averin D. V., Likharev K. K.* Single electronics: A correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junctions // In *Mesoscopic Phenomena in Solids*, Eds. B. L. Altshuler, P. A. Lee, R. A. Webb. — Elsevier. — 1991. — Chapter 6. — P. 173–271.
 11. *Beenakker C. W. J.* Theory of Coulomb-Blockade Oscillations in the Conductance of a Quantum Dot // *Phys. Rev. B.* — 1991. — V. 44. — N 4. — P. 1646–1656.
 12. *Grabert H., Devoret M. H. (Eds.)*. Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena In Nanostructures. — New York: Plenum Press. — 1992. — 347 pp.
 13. *Kouwenhoven L. P., Marcus C. M., McEuen P. L., Tarucha S., Westervelt R. M., Wingreen N. S.* Electron transport in quantum dots // *Mesoscopic Electron Transport*, L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven, G. Schön (Eds.). — N.Y.: Kluwer. — 1997. — P. 105–214.
 14. *Meirav U., Foxman E. B.* Single-electron phenomena in semiconductors // *Semiconductor Science and Technology.* — 1996. — V. 11. — N 3. — P. 255–284.
 15. *Fulton T. A., Dolan G. J.* Observation of Single-Electron Charging Effects in Small Tunnel-Junctions // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — V. 59. — N 1. — P. 109–112.
 16. *Scott-Thomas J. H. F., Field S. B., Kastner M. A., Smith H. I., Antoniadis D. A.* Conductance Oscillations Periodic in the Density of a One-Dimensional Electron Gas // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — V. 62. — N 5. — P. 583–586.
 17. *Reed M. A., Randall J. N., Aggarwal R. J., Matyi R. J., Moore, T. M.* Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — V. 60. — N 6. — P. 535–537.
 18. *Klein D. L., Roth R., Lim A. K. L., Alivisatos A. P., McEuen P. L.* A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal // *Nature.* — 1997. — V. 389. — N 6652. — P. 699–701.
 19. *Tans S. J., Devoret M. H., Dai H., Thess A., Smalley R. E., Geerligs L. G., Dekker C.* Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires // *Nature.* — 1997. — V. 386. — N 6624. — P. 474–477.
 20. *Bockrath M., Cobden D. H., McEuen P. L., Chopra N. G., Zettl A., Thess A., Smalley R. E.* Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes // *Science.* — 1997. — V. 275. — N 5308. — P. 1922–1925.
 21. *Koch W., Holthausen M. C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition. — Weinheim.: Wiley-VCH, 2001. — 293 pp.
 22. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A.* — 1965. — V. 140. — N 4. — P. 1133–1138.
 23. *Neugebauer J., Scheffler M.* Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111) // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46. — N 24. — P. 16067–16080.
 24. *Taylor J., Guo H., Wang J.* *Ab initio* modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 63. — P. 245407.
 25. *Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., Garcia A., Junquera J., Ordejón P., Sanchez-Portal D.* The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2002. — V. 14. — P. 2745–2779.
 26. *Brandbyge M., Mozos J. — L., Ordejón P., Taylor J., Stokbro K.* Density-functional method for nonequilibrium electron transport // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65. — N 16. — P. 165401.
 27. *Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition*, Editor-in-Chief David R. Lide. — CRC. — 2010.
 28. *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потанов В. К., Ходеев Ю. С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
 29. *Rivière J. C.* The Work Function of Gold // *Appl. Phys. Lett.* — 1966. — V. 8. — N 7. — P. 172.
 30. *Lindner, R., Sekiya, H., Beyl, B., Muller-Dethlefs K.* Structure and Symmetry of the Benzene Cation // *Angew. Chemie Intern. Ed.* — 1993. — V. 32. — N 4. — P. 603–606.