

# Моделирование транспортных характеристик молекулярных одноэлектронных устройств

Шорохов Владислав Владимирович  
к.ф.-м.н.  
научный сотрудник

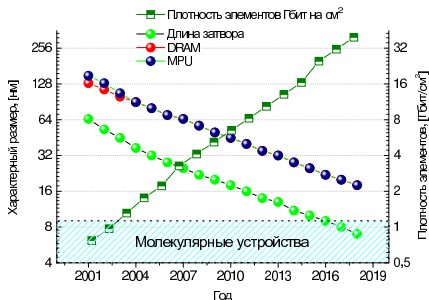
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова  
физический факультет  
кафедра атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники  
лаборатория криоэлектроники

2013

# Содержание

- Введение. Переход к молекулярной электронике.
- Краткое введение в одноэлектронику. Ортодоксальная теория одноэлектроники. Основные одноэлектронные устройства.
- Теория молекулярных одноэлектронных устройств.
- Метод имитационного моделирования.
- Молекулярный одноэлектронный транзистор с простейшим энергетическим спектром молекулы. Одноуровневая система. Двухуровневая система.
- Энергетические спектры полной и одночастичной энергии молекул в различных зарядовых состояниях. Емкостные свойства молекулярных объектов.
- Результаты расчета транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора.

# Переход к молекулярным электронным устройствам

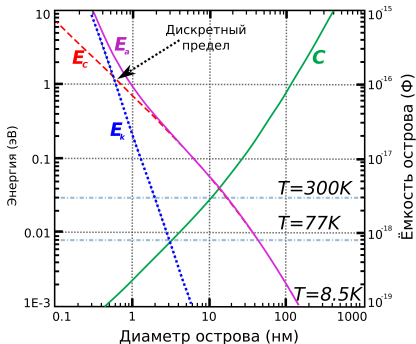


Развитие КМОП технологий. По данным «International Technology Roadmap for Semiconductors» за 2006 год.

Эффекты, существенно влияющие на работу электронных устройств в области размеров  $d < 10$  нм:

- межэлектродное туннелирование;
- влияние фонового заряда;
- кулоновские эффекты;
- квантование энергетического спектра электронов;
- высокая чувствительность КМОП-устройств к разбросу размеров элементов.

# Переход к молекулярным электронным устройствам



K.K. Likharev, Proceedings of the IEEE, Vol. 87, №. 4, April, 1999

Одночастичная энергия (одноэлектронная энергия) в металлическом острове

$$E_a = E_C + E_k,$$

где кулоновская энергия

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \sim \frac{e^2}{2d} = \frac{e^2}{2\sigma a_0 N^{1/D}} = \frac{Ry}{\sigma} N^{-1/D},$$

$\sigma \sim 3 \div 7$  — относительная длина химической связи,  $a_0$  — боровский радиус,  $D \sim 1 \div 3$  — мерность объекта,  $N$  — число атомов в объекте,  $Ry = 13.6$  эВ — Ридберг кинетическая энергия электрона

$$E_k \sim \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Delta E_k \sim \frac{Ry}{\sigma N}$$

# Свойства плотности потока вероятности

Плотность потока вероятности для частицы в  $n$ -ом состоянии с одночастичной волновой функцией  $\Psi_n(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{j}_n = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi_n^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \Psi_n^*) = \text{Re} (\Psi_n^* \hat{v} \Psi_n)$$
$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m}, \quad [\vec{j}_n] = \frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}.$$

Полный ток вероятности через некоторую поверхность  $S$  для частицы в  $i$ -ом состоянии с одночастичной волновой функцией  $\Psi_i$  в трехмерном случае:

$$J_n = \int_S \vec{j}_n d\vec{s}.$$

Поверхность интегрирования можно брать достаточно произвольным образом. В случае электронов, вклад в полный электрический ток от  $n$ -го одночастичного состояния:

$$I_n = -e \int_S \vec{j}_n d\vec{s}$$

Каждое состояние  $I_n$  дает вклад в суммарный ток, образуя один канал проводимости (переноса заряда). Если в переносе заряда участвуют  $N$  частиц, то формально можно записать:

$$I = \sum_n I_n f_n.$$

**Некоторые примеры:**

Для волновой функции как суммы вещественной и комплексной части:

$$\Psi = \Psi_R + i\Psi_I$$

плотность потока вероятности:

$$\vec{j} = \text{Re} (\Psi^* \hat{v} \Psi) = \frac{\hbar}{m} (\Psi_R \nabla \Psi_I - \Psi_I \nabla \Psi_R).$$

Плотность потока вероятности будет равна 0 для чисто вещественной или мнимой волновой функции.

# Свойства плотности потока вероятности

Суперпозиция двух состояний:

$$\Psi = c_L \Psi_L + c_R \Psi_R.$$

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \text{Re} \left( \Psi^* \hat{v} \Psi \right) = \\ &= |c_L|^2 \vec{j}_L + |c_R|^2 \vec{j}_R + \text{Re} \left( c_L^* c_R \Psi_L^* \hat{v} \Psi_R \right) + \text{Re} \left( c_R^* c_L \Psi_R^* \hat{v} \Psi_L \right) \end{aligned}$$

Окончательно плотность тока вероятности для суперпозиции 2-х состояний:

$$\vec{j} = |c_L|^2 \vec{j}_L + |c_R|^2 \vec{j}_R + \vec{j}_{RL} + \vec{j}_{LR}.$$

Суперпозиция двух плоских волн:

$$\Psi(\vec{r}) = A_+ \exp(i\vec{k}\vec{r}) + A_- \exp(-i\vec{k}\vec{r})$$

$$\vec{j}_+ = A_+^* A_+ \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \rho_+ \vec{v}_+ \quad \vec{j}_- = -A_-^* A_- \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \rho_- \vec{v}_-$$

$$\vec{j} = \rho_+ \vec{v}_+ + \rho_- \vec{v}_- = \vec{j}_+ + \vec{j}_-.$$

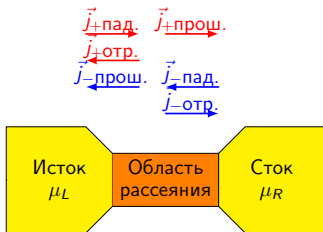
Подходы к вычислению плотности потока вероятности и тока частиц можно условно разделить на два типа:

- 1 Акцент на области переноса (рассеяния). Формула Ландауэра,  $T$ -матрица,  $S$ -матрица.
- 2 Акцент на (слабом) взаимодействии двух систем. Метод Бардина для вычисления туннельных матричных элементов.

Все молекулярные устройства можно условно разделить на два типа:

- 1 Молекулярные транзисторы и диоды с сильной связью. В этом случае проводимость молекулярных контактов порядка квантовой единицы проводимости  $G \sim G_Q = e^2/h$ .
- 2 Молекулярные транзисторы и диоды со слабой связью. В этом случае  $G \ll G_Q = e^2/h$ . В таких молекулярных контактах определяющую роль при невысоких температурах играют так называемые одноэлектронные эффекты.
- 3 Что делать с промежуточным типом???

# Идеальный проводник. Формула Ландауэра.



В одномерном случае коэффициент прохождения некоторой структуры:

$$T = \frac{|\vec{j}_{\text{пад.}}|}{|\vec{j}_{\text{прош.}}|}$$

В трехмерном случае коэффициент прохождения через некоторую структуру может быть определен в случае переноса в одном направлении:

$$T = \frac{\left| \int_S \vec{j}_{\text{прош.}} \cdot d\vec{s} \right|}{\left| \int_S \vec{j}_{\text{пад.}} \cdot d\vec{s} \right|}$$

Если возле уровня Ферми только 1 размерно-квантованная зона, то в одномерном случае плотность тока:

$$j = -ev(\mu_l - \mu_r) \frac{dn}{dE},$$

где  $v = \hbar^{-1} \left( \frac{\partial E}{\partial k} \right)$  — скорость движения электрона,  $\frac{dn}{dE} = \frac{1}{2\pi\hbar v}$  — плотность состояний в зоне.

Поскольку  $\mu_l - \mu_r = -eV$ , тогда проводимость каждого квантового канала

$$G_0 = \frac{I}{V} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \quad 1/G_0 = 23813 \text{ Ом.}$$

$G_0$  имеет фундаментальную природу и не зависит от материала канала.  $G_0$  — квант проводимости. Полную проводимость можно представить как

$$G = G_0 \nu,$$

где  $\nu$  — число каналов проводимости.



## Формула Ландауэра. Случай неидеального проводника

Пусть  $\nu = 1$ . Из-за наличия рассеивающих центров в канале при прохождении прямой и обратной падающей волны будут возникать отраженные волны:

$$\vec{j}_{+\text{пад.}} = \vec{j}_{+\text{прош.}} + \vec{j}_{+\text{отр.}} \quad \vec{j}_{-\text{пад.}} = \vec{j}_{-\text{прош.}} + \vec{j}_{-\text{отр.}}$$

Канал симметричен относительно квантового переноса, коэффициенты прохождения и отражения:

$$R = \frac{|\vec{j}_{+\text{отр.}}|}{|\vec{j}_{+\text{пад.}}|} = \frac{|\vec{j}_{-\text{отр.}}|}{|\vec{j}_{-\text{пад.}}|} \quad T = \frac{|\vec{j}_{+\text{прош.}}|}{|\vec{j}_{+\text{пад.}}|} = \frac{|\vec{j}_{-\text{прош.}}|}{|\vec{j}_{-\text{пад.}}|} \quad T + R = 1$$

В этом случае проводимость рассматриваемой системы:

$$G_{\text{неид.}} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{T}{R} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{T}{1 - T}$$

В случае сильного затухания  $T \ll 1$

$$G_{\text{неид.}} \approx G_0 T$$

# Экспериментальная проверка формулы Ландауэра

Экспериментальная проверка впервые в 1988 году В.Ж. ван Веев:

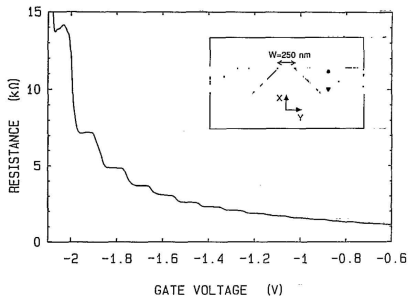


FIG. 1. Point-contact resistance as a function of gate voltage at 0.6 K. Inset: Point-contact layout.

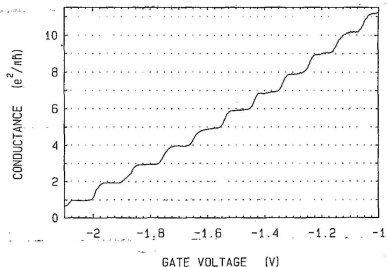
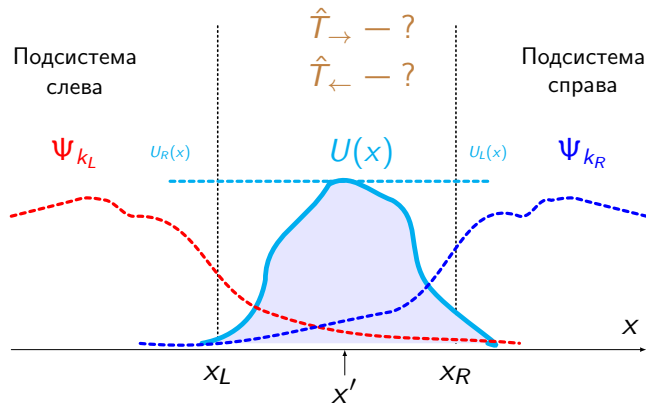


FIG. 2. Point-contact conductance as a function of gate voltage, obtained from the data of Fig. 1 after subtraction of the lead resistance. The conductance shows plateaus at multiples of  $e^2/\pi\hbar$ .

Аналогичную картину мелкомасштабных ступенек можно увидеть на ВАХ одноэлектронного транзистора с малой дискретностью энергетического спектра, которые являются следствием квантования проводимости туннельных переходов.

# Приближение (метод) Бардина

Основная задача этого метода — определить туннельные матричные элементы  $T_{k_L k_R} = \langle \Psi_{k_L} | \hat{T} | \Psi_{k_R} \rangle$  и  $\langle \Psi_{k_R} | \hat{T} | \Psi_{k_L} \rangle$ . Можно использовать этот метод вместе с квантово-полевыми методами. Был предложен Бардиным в 1961 году.



В полной системе выделяем 3 области:

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{T}$$

Для частей  $\hat{H}_L$  и  $\hat{H}_R$  должно существовать точное решение:

$$\begin{aligned}\hat{H}_L|\Psi_{k_L}\rangle &= E_{k_L}|\Psi_{k_L}\rangle \\ \hat{H}_R|\Psi_{k_R}\rangle &= E_{k_R}|\Psi_{k_R}\rangle\end{aligned}$$

Используя приближение Бардина, темп туннелирования или вероятность перехода между состояниями  $k_L$  и  $k_R$  на основе нестационарной теории возмущений:

$$\Gamma_{k_L k_R} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{k_L k_R}|^2 \delta(E_{k_L} - E_{k_R})$$

Есть проблема. В общем случае состояния «слева» и «справа» неортогональны:

$$\langle \Psi_{k_L} | \Psi_{k_R} \rangle \neq 0$$

В реальной системе для связанного состояния:

$$\lim_{|x/L| \rightarrow \infty} \Psi_{k_i}(x) = o(\exp(-\alpha_{k_i}|x|)),$$

где  $L$  — некоторый характерный размер системы с индексом  $i$

Предполагаем, что

$$\hat{H}|\Psi_{k_L}\rangle = E_{k_L}|\Psi_{k_L}\rangle \quad x < x_R$$

$$\Psi_{k_L}(x) \rightarrow 0 \quad x > x_R$$

$$\hat{H}|\Psi_{k_R}\rangle = E_{k_R}|\Psi_{k_R}\rangle \quad x > x_L$$

$$\Psi_{k_R}(x) \rightarrow 0 \quad x < x_L$$

$$E_{k_L}, E_{k_R} \ll \max(U(x)) .$$

Используя нестационарную теорию возмущений для перехода  $k_L \rightarrow k_R$ , можно получить систему уравнений для коэффициентов  $a_{k_R}(t)$ .

$$i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t)$$

$$\Psi(x, t) = a_{k_L}(t) \Psi_{k_L}(x) e^{-iE_{k_L}t} + \sum_{k_R} a_{k_R}(t) \Psi_{k_R}(x) e^{-iE_{k_R}t}$$

Решение находится в приближении  $a_{k_L}(t) \approx 1$ ,  $|a_{k_R}(t)| \ll 1$ , в пределе  $t \rightarrow \infty$  и при условии  $E_{k_R} = E_{k_L}$ .

В указанных выше приближениях формула Бардина:

$$T_{k_R k_L} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \Psi_{k_L}^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_{k_R}(x) - \Psi_{k_R}(x) \frac{d}{dx} \Psi_{k_L}^*(x) \right]_{x=x'}$$

$$T_{k_R k_L}(x') = -i\hbar J_{k_R k_L}(x')$$

Используя золотое правило Ферми «электрический ток» из состояния  $k_R$  в  $k_L$ :

$$I_{k_L k_R} = e\Gamma_{k_L k_R} = \frac{2\pi e}{\hbar} |T_{k_L k_R}|^2 f(E_{k_L}, \mu_{k_L})(1 - f(E_{k_R}, \mu_{k_R}))\delta(E_{k_L} - E_{k_R}),$$

где  $f(E_{k_i}, \mu_{k_i})$  — распределение Ферми

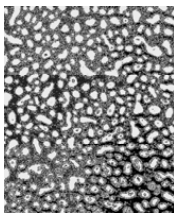
$$f(E_{k_i}, \mu_{k_i}) = \frac{1}{\exp((E_{k_i} - \mu_{k_i})/\theta) + 1}$$

Полный ток определяется суммой по всем возможным переходам и ориентациям спина:

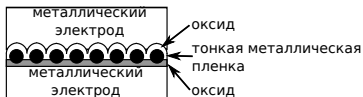
$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{k_L k_R} |T_{k_L k_R}|^2 f(E_{k_L}, \mu_{k_L})(1 - f(E_{k_R}, \mu_{k_R}))\delta(E_{k_L} - E_{k_R}).$$

# Краткая история одноэлектроники

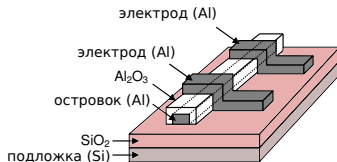
Гранулированная пленка



300 нм  
зерна Au ~5 нм



Первый эксп. SET-транзистор  
(Fulton и Dolan в 1987 г.)



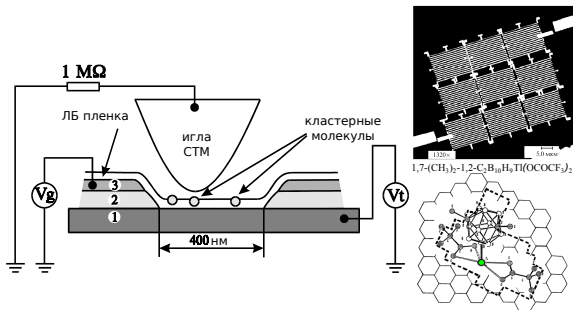
**1951 Gorter**, качественное объяснение пика сопротивления тонких проводящих пленок при малых напряжениях и малых температурах кулоновским отталкиванием в малых гранулах.

**1957, 1960 Esaki, Giaever**, экспериментальное подтверждение туннельного эффекта в полупроводниковых структурах, туннельный диод.

**1962, 1968, 1969 Neugebauer и Webb**, подавление проводимости в гранулированных пленках,  
**1967 Lambe и Jaklevic**, экспериментальное изучение туннелирования между тонкими пленками и изучение спектров возбуждения молекул, составляющих туннельный переход.

**1968 Zeller и Giaever**, подавление проводимости в гранулированных пленках при низких температурах и низких напряжениях, предложена емкостная модель блокады туннельного тока.

# Краткая история одноэлектроники



**1975 Кулик и Шехтер**, теоретическая модель туннельного переноса заряда через малую сверхпроводящую гранулу с учетом электростатического взаимодействия.

**1985 Аверин, Лихарев, Зорин**, формулировка ортодоксальной теории одноэлектроники (или одноэлектронного туннелирования, или коррелированного туннелирования электронов).

**1987 Fulton и Dolan, Лихарев и Кузьмин**, первый экспериментальный «металлический» одноэлектронный транзистор.

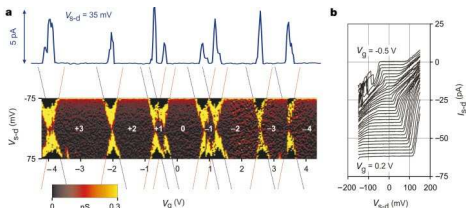
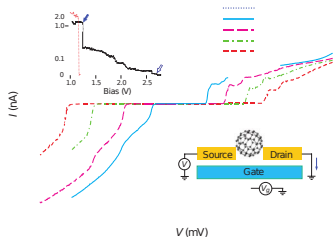
**1991 Аверин, Коротков, Лихарев, Веепаккер**, теория одноэлектронных эффектов в квантовых ямах и точках, теория построена с учетом дискретности энергетического спектра.

**1996 Трифонов, Солдатов и др.**, молекулярный одноэлектронный транзистор, работающий при комнатной температуре.



# Краткая история одноэлектроники

## Первый планарный MSET-транзистор



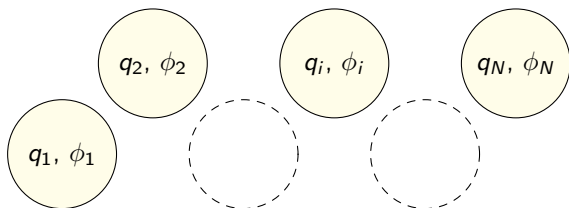
**1996 Лихарев и Коротков**, теория логических устройств и ячеек памяти на основе одноэлектронных элементов. Беспроводная одноэлектроника.

**2000 Park и др.**, первый планарный молекулярный одноэлектронный транзистор.

**2003 Кубаткин, Данилов и др.**, планарный молекулярный одноэлектронный транзистор с сильной дискретностью, определение влияния отдельных молекулярных состояний.

**2009-2012 Б работ**, планарный атомный одноэлектронный транзистор.

## Электростатика системы из $N$ проводников



Векторы-столбцы зарядов и потенциалов и матрица емкостных коэффициентов:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_i \\ \vdots \\ q_N \end{pmatrix}, \quad \Phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_i \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1j} & \cdots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{i1} & \cdots & C_{ij} & \cdots & C_{iN} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & \cdots & C_{Nj} & \cdots & C_{NN} \end{pmatrix}.$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}\Phi, \quad \Phi = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{Q} = \mathbf{S}\mathbf{Q}$$

Электростатическая энергия системы проводников:

$$U = \frac{\mathbf{Q}^T \Phi}{2} = \frac{\mathbf{Q}^T \mathbf{C}^{-1} \mathbf{Q}}{2}.$$

В качестве независимых переменных можно выбрать как  $\mathbf{Q}$ , так и  $\Phi$ .  
Далее будем в качестве независимых переменных считать  $\mathbf{Q}$ .

Если между проводниками возможно туннелирование электронов, то заряды проводников  $q_i$ , их потенциалы  $\phi_i$  и электростатическая энергия  $U(\mathbf{Q})$  могут изменяться.

Направление туннелирования будет определяться минимумом потенциальной энергии  $U(\mathbf{Q})$ .

Полный дифференциал электростатической энергии:

$$dU = \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial q_i} dq_i = \sum_{i=1}^N \phi_i dq_i$$

Если заряд изменяется только на  $i$ -ом проводнике на малую величину  $dq_i$ , тогда изменение потенциальной энергии составит:

$$dU = \phi_i dq_i = \sum_{j=1}^N C_{ij}^{-1} q_j dq_i.$$

Энергия необходимая, для зарядки  $i$ -го проводника до заряда  $e$ :

$$\Delta U = \int_0^e dU = \int_0^e \sum_{j=1}^N C_{ij}^{-1} q_j dq_j = e\phi_i + \frac{C_{ii}^{-1} e^2}{2}.$$

При туннелировании электрона с  $i$ -го проводника на  $f$ -ый проводник:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -e(v_f - v_i) + (C_{ii}^{-1} - 2C_{if}^{-1} + C_{ff}^{-1}) \frac{e^2}{2}.$$

Изменение энергии  $\Delta U$  зависит только от разности потенциалов  $-e(v_f - v_i)$  и слагаемого, которое не зависит от зарядового состояния.

При постоянной температуре приращение свободной энергии Гиббса:

$$dF = dU - dW .$$

Скорость (темп) туннелирования из проводника  $i$  в  $f$ :

$$\Gamma_{i \rightarrow f}(\Delta F) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}|^2 \delta(E_i - E_f - \Delta F)$$

Полная скорость (темп) туннелирования:

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f |T_{if}|^2 f(E_i)(1 - f(E_f)) \delta(E_i - E_f - \Delta F)$$

где

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp^{(E - eV_T)/(k_B T)}}, 1 - f(E) = f(-E) = \frac{1}{1 + \exp^{(-E + eV_T)/(k_B T)}} .$$

Для достаточно больших проводников можно перейти к интегрированию:

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{if}|^2 \int_{E_{ci}}^{\infty} \int_{E_{cf}}^{\infty} D(E_i) D(E_f) f(E_i) (1 - f(E_f)) \delta(E_i - E_f - \Delta F) dE_i dE_f.$$

Если пренебречь зарядовыми эффектами:

$$\Gamma_T = \frac{\hbar}{2\pi e^2 |T|^2 D_i D_f}.$$

Для металлов можно заменить  $E_c \rightarrow -\infty$ .

Интегрируя получим основной результат ортодоксальной одноэлектроники:

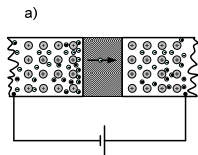
$$\Gamma(\Delta F) = \frac{\Gamma_T \Delta F}{e^2 (\exp(\Delta F / k_B T) - 1)}.$$

При нулевой температуре:

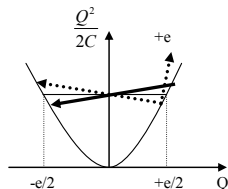
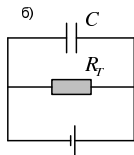
$$\Gamma(\Delta F) = \begin{cases} 0 & \Delta F \geq 0 \\ -\Delta F \Gamma_T / e^2 & \Delta F < 0 \end{cases}.$$

# Простейшие одноэлектронные устройства.

## Одноэлектронный туннельный контакт.



Туннельный контакт малых размеров.

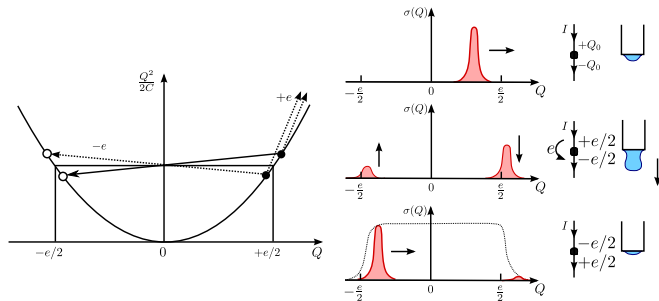


Изменение кулоновской энергии контакта при туннелировании электрона.

## Условия возникновения одноэлектронных эффектов

- малость тепловых флуктуаций по сравнению с характерной кулоновской энергией:  $E_C = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T$ ;
- малость энергии квантовых флуктуаций заряда по сравнению с характерной кулоновской энергией:  $R \gg R_Q = h/e^2 = 25.5 \text{ кОм}$ .

# Одноэлектронный туннельный контакт

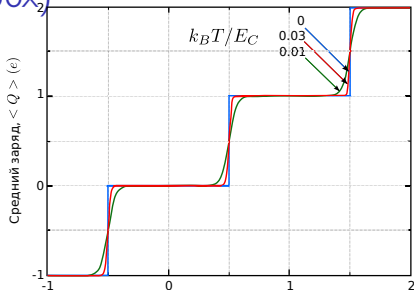


Изменение энергии:  $\Delta F = \frac{(Q \pm e)^2}{2C} - \frac{Q^2}{2C} = \frac{e^2}{2C} \left(1 \pm \frac{2Q}{e}\right)$ .

Частота одноэлектронных осцилляций:  $f = \frac{I}{e}$ .



# Одноэлектронный ящик (SE box)



"Наведенный заряд",  $Q_e = C_0 U(e)$

Управляющее напряжение между электродом «Источник электронов» и гейтом.

$Q = -ne$  — заряд острова

$n$  — число дополнительных электронов на острове

$C_0$  — взаимная емкость остров-гейт

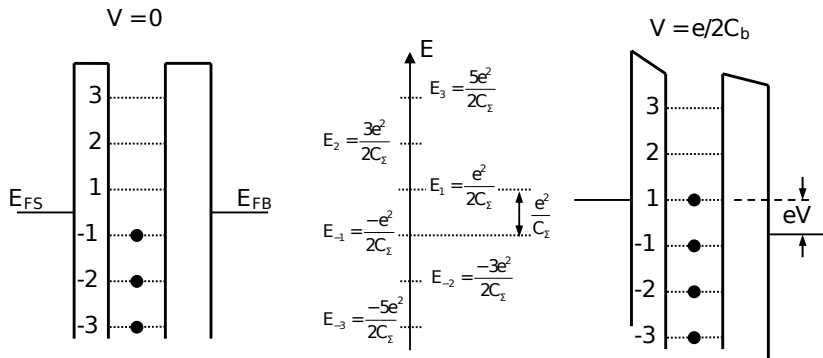
$Q_e = UC_0$  — наведенный заряд, может быть дробной частью  $e$ .

Туннелирование электронов происходит в направлении минимизации  $F$ .

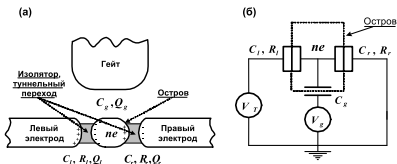
Свободная энергия:  $F = \frac{Q^2}{2C_\Sigma} + \frac{C_0}{C_\Sigma} QU + \text{const} = \frac{(ne - Q_e)^2}{2C_\Sigma} + \text{const}$ .

$\Delta Q_e = e$ ,  $\Delta U = e/C_0 = \text{const}$ .

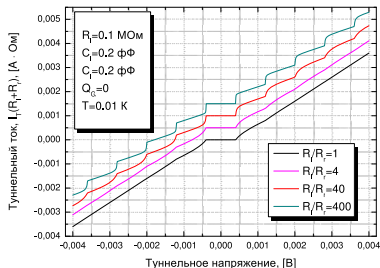
# Одноэлектронный ящик, энергетическая диаграмма



# Одноэлектронный транзистор (SET)



Одноэлектронный транзистор:  
(а) схема расположения электродов, (б) принципиальная электрическая схема транзистора.

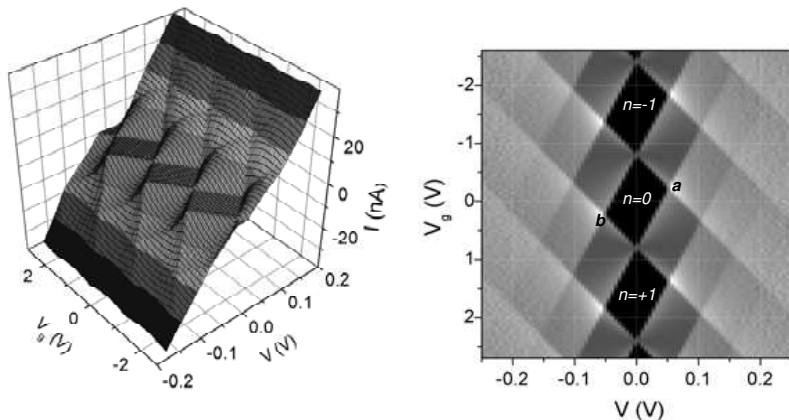


Типичные вольтамперные характеристики транзистора.

Кулоновские эффекты можно наблюдать при значениях емкостей туннельных переходов меньше чем:

- $\sim 10$  аФ (размер острова 10 нм), при температуре  $T \sim 77$  К;
- $\sim 1$  аФ (размер острова 2 нм), при «комнатной» температуре  $T \sim 300$  К.

# Одноэлектронный транзистор, диаграмма стабильности

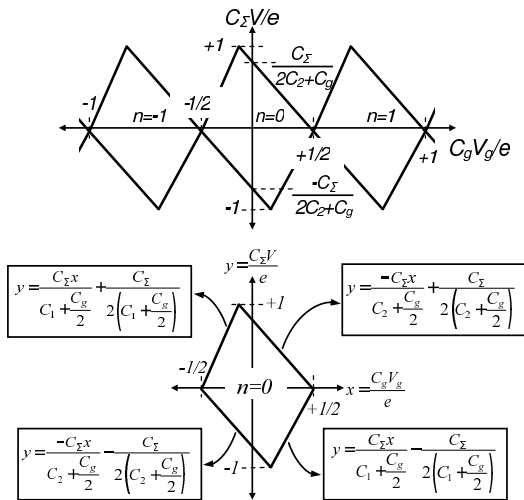


Свободная энергия Гиббса:

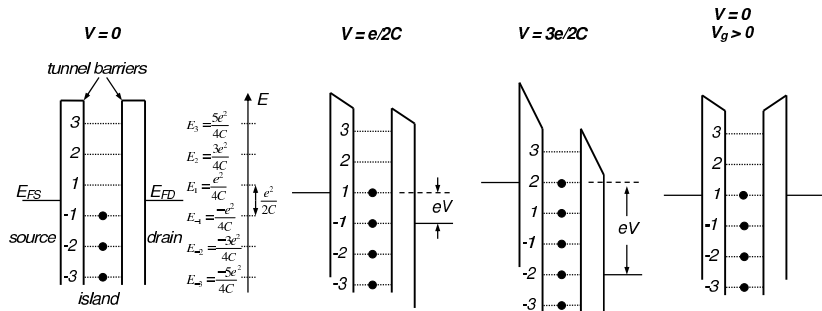
$F = (ne - Q_e)^2 / 2C_\Sigma - eV(n_1 C_2 + n_2 C_1) / C_\Sigma + \text{const}$ , где

$C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_0$ .

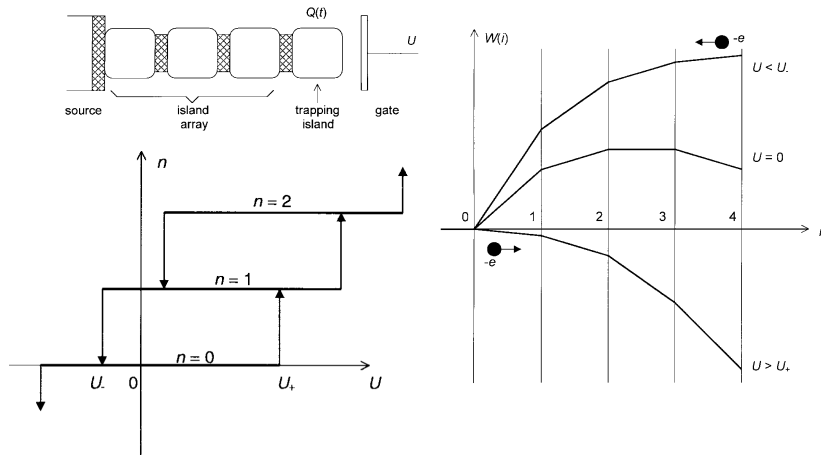
# Одноэлектронный транзистор, диаграмма стабильности



# Одноэлектронный транзистор, энергетическая диаграмма

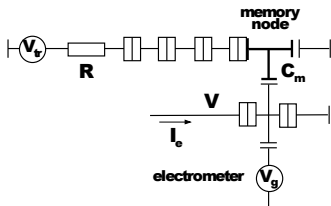
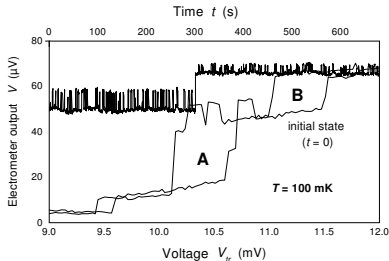
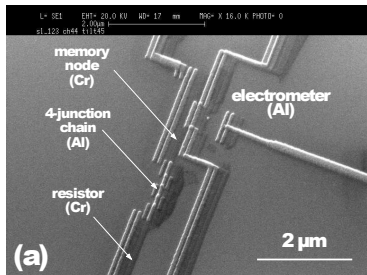


# Одноэлектронная ловушка (SE trap)



K.K. Likharev, Proceedings of the IEEE, Vol.87, №.4, 1999

# Одноэлектронная ловушка (SE trap)

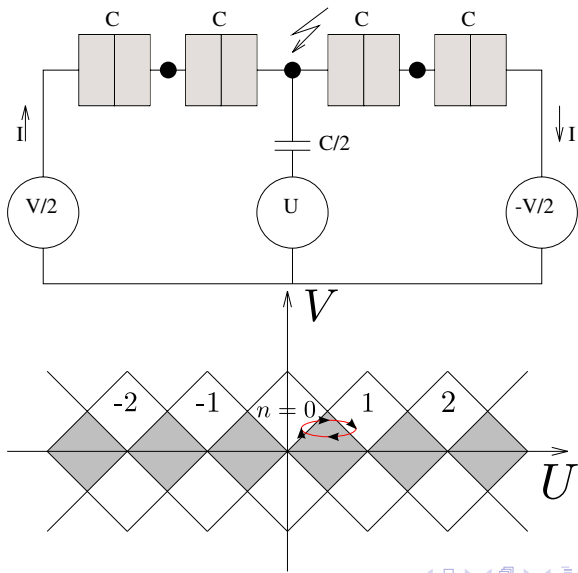


S. V. Lotkhov, H. Zangerle, A. B. Zorin, J. Niemeyer, Appl. Phys. Lett. 75, 2665 (1999)

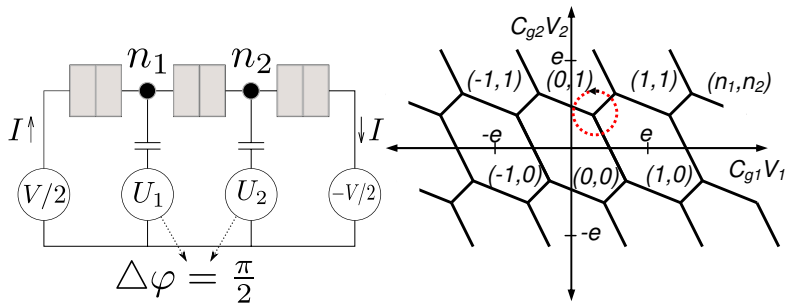


# Одноэлектронный турникет (SE turnstile)

Остров с  $n$  дополнительными электронами



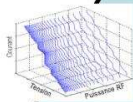
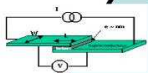
# Одноэлектронный насос (SE pump)



# Стандарт тока на одноэлектронном насосе

Эффект Джозефсона  
(1962)

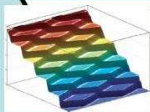
$$f = \frac{2e}{h} V$$



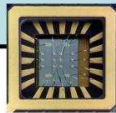
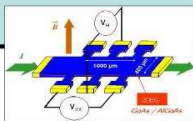
Одноэлектронный насос

точность:  $10^{-8}$  А

$$I = nef$$



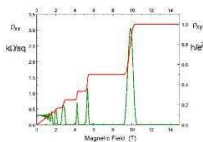
$U$



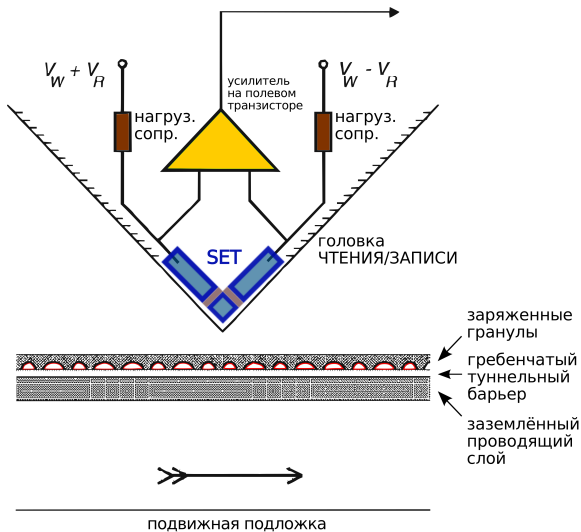
$I$

Квантовый эффект  
Холла (1980)

$$U = \frac{h}{e^2} I$$

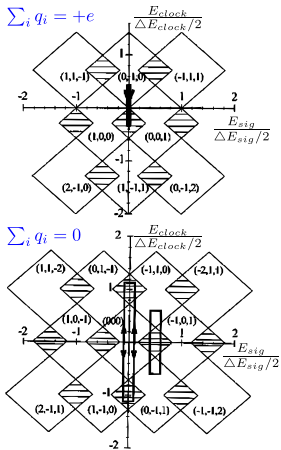
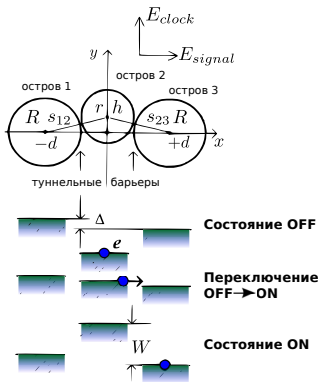


# Дисковое хранилище на SET



Оценочная плотность записи: 1 Тбит на кв. дюйм.

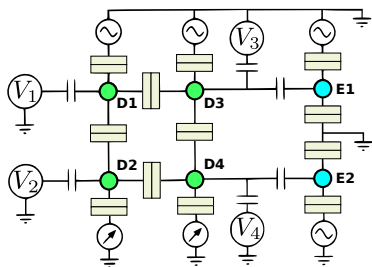
# Одноэлектронный параметрон



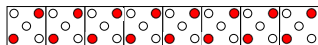
$E_{signal}(t)$  — переменное поле, задающее частоту.

“Coulomb Blockade And Digital Single Electron Devices”, A.N.Korotkov  
in "Molecular Electronics"(Blackwell, 1997)

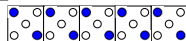
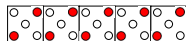
# Квантовый клеточный автомат



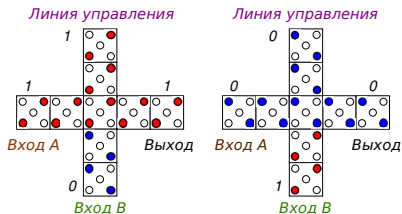
QCA - провод



QCA - инвертор

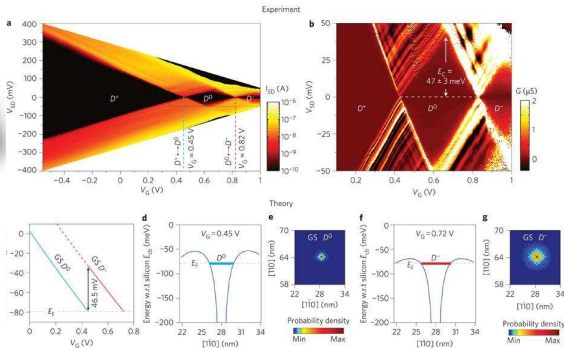
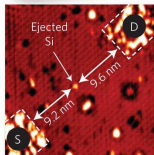
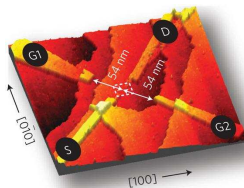


Программируемый OR Программируемый AND



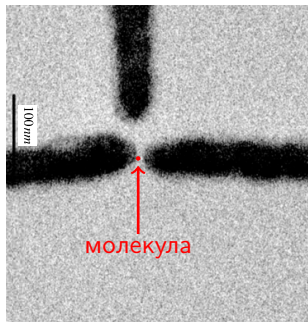
J. Timler and C.S. Lent, 2002. "Power gain and dissipation in quantum-dot cellular automata". J. Appl. Phys. 91, 2 (2002).

# Одноатомный одноэлектронный транзистор

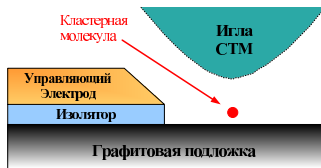


M. Fuechsle, J.A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck, & M. Y. Simmons, *Nature Nanotechnology* 7, 242–246 (2012)

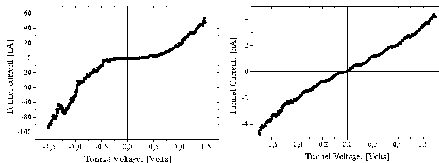
# Молекулярный одноэлектронный транзистор



Планарный молекулярный транзистор с емкостным управлением.



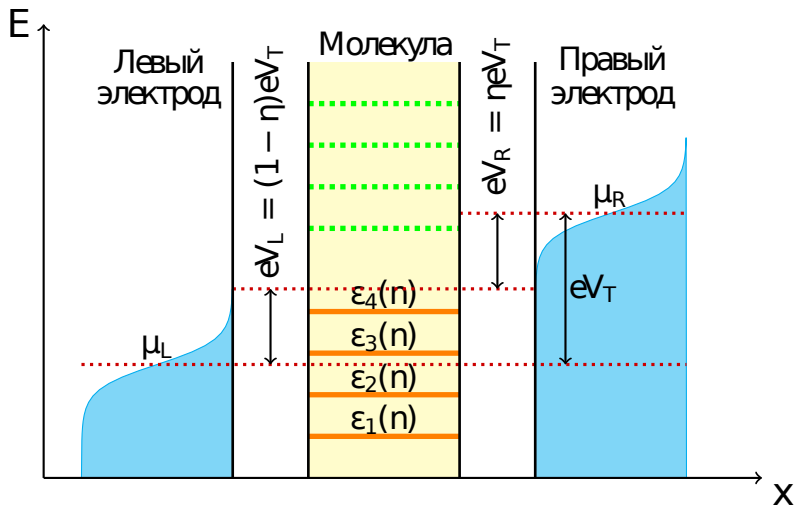
Молекулярный транзистор на основе STM.



Вольтамперные характеристики транзистора на основе молекул:  $\text{Pt}_5(\text{CO})_6[\text{PPh}_3]_4$  и  $1,7-(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ .



# Молекулярный одноэлектронный транзистор. Энергетическая диаграмма.



## Метод и основные предположения

- MSET — открытая система, надо использовать матрицу плотности.
- Молекула взаимодействует с электродами только через туннелирование. Туннельное взаимодействие слабое,  $\Gamma_{\text{м-э}} \ll \Gamma_Q = e^2/\hbar$ .
- В электродах огромное число степеней свободы. Туннелирование электронов не приводит к заметному возбуждению электродов, т.к. время энерг. релаксации электронов в металлах  $\tau_{\text{мет}} \sim 10^{-14} \div 10^{-15} \text{ с} \ll \tau_{\text{мол}}$ . Электроды находятся в термодинамически равновесном состоянии.
- Туннельный транспорт электронов происходит некогерентным образом, фаза волновой функции теряется. Перенос электронов между электродами и молекулой — последовательность независимых актов туннелирования.
- Обмен электронами между подложкой и молекулой отсутствует.
- Рассматриваем только квазистационарные процессы переноса электронов,  $\tau_{\text{переноса}} \ll \tau_{\text{измерения}}$ , пренебрегаем переходными процессами.

# Гамильтониан рассматриваемой системы

Полный гамильтониан системы:

$$\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_l + \hat{H}_r + \hat{H}_{T,l} + \hat{H}_{T,r} + \hat{H}_s + \hat{R}.$$

Гамильтониан молекулы:

$$\hat{H}_m = \sum_k \varepsilon(j, n, V_T, V_G) \hat{c}_j^+ \hat{c}_j,$$

$\hat{c}_j^+$  и  $\hat{c}_j$  — операторы рождения и уничтожения электронов в молекуле в состоянии  $|j, n, V_T, V_G\rangle$ ,

$n = N - \sum Z_\alpha$  — число дополнительных электронов в молекуле,

$\varepsilon(j, n, V_T, V_G)$  — энергия электронного одночастичного состояния,

$V_T = (\mu_L - \mu_R)/e$  — туннельное напряжение,

$V_G$  — потенциал управляющего электрода (гейта). Потенциал управляющего электрода можно заменить эквивалентным наведенным зарядом  $q'$ .

$\mu_L$  и  $\mu_R$  — химические потенциалы правого и левого электродов.

Операторы Гамильтона левого и правого электродов:

$$\hat{H}_l = \sum_k \varepsilon_{l,k} \hat{c}_{l,k}^+ \hat{c}_{l,k} \quad \hat{H}_r = \sum_k \varepsilon_{r,k} \hat{c}_{r,k}^+ \hat{c}_{r,k},$$

$\hat{c}_{l(r),k}^+$  и  $\hat{c}_{l(r),k}$  — операторы рождения и уничтожения электронов,  $\{\varepsilon_{l(r),k}\}$  — одночастичный спектр энергий электронов в левом (правом) электроде.

Операторы упругого туннелирования (не учитываются процессы неупругого туннелирования, связанные с возбуждением дополнительных степеней свободы молекулы):

$$\hat{H}_{t,l(r)} = \sum_{j,k} T_{j,k}^{l(r)} \hat{c}_j^+ \hat{c}_{r,k} + \text{к. с.},$$

матричный элемент  $T_{j,k}^{l(r)}$  вычисляется в приближении Бардина.

$\hat{H}_s$  — учет внутренних степеней свободы подложки.

$\hat{R}$  — взаимодействие молекулы с подложкой. Написать общее выражение для него достаточно сложно.

# Основное уравнение эволюции системы

Полная матрица плотности системы  $\hat{\rho}(t)$  содержит информацию об эволюции молекулы и всего её окружения.

Уравнение эволюции системы (Лиувилля - фон Неймана):

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)],$$
$$\rho(t_0) = \rho_0.$$

Результат взаимодействия молекулы с окружением быстро исчезает и не оказывает заметного влияния на него. Туннельные электроды, управляющий электрод и подложка находятся в термодинамически равновесном состоянии:

$$\hat{\rho}(t) \approx \hat{\rho}_m(t) \oplus \hat{\rho}_{env}(0) = \hat{\rho}_m(t) \oplus \exp\{-(\hat{H}_l + \hat{H}_r + \hat{H}_s)/k_B T\}/Z,$$

где  $Z = \text{tr}_{l,r,s} \exp\{-(\hat{H}_l + \hat{H}_r + \hat{H}_s)/k_B T\}$ .

# Переход к функции распределения по эл. конфигурациям

Приближения для дальнейшего упрощения задачи:

- Переходим в представление взаимодействия, оператор возмущения  $\hat{U}_I = \hat{H}_{t,l} + \hat{H}_{t,r} + \hat{R}$ .
- Переходим к редуцированной матрице плотности молекулы, сворачиваем полную матрицу плотности по степеням свободы электродов и подложки.
- Марковское приближение. При туннелировании информация о предыдущих состояниях молекулы теряется. При вычислениях используем замену  $\hat{\rho}(t') \rightarrow \hat{\rho}(t)$ .
- Секулярное приближение.  $\Delta t \gg 1/\omega_{MN}$ , где  $\Delta t$  — время усреднения,  $\omega_{MN}$  — характерная частота эволюции системы.
- Для вычисления вероятностей квантовых переходов используем нестационарную теорию возмущений (золотое правило Ферми).

## Кинетическое уравнение Паули

Система обобщенных кинетических уравнений (Паули) для матричных элементов редуцированной матрицы плотности в представлении взаимодействия:

$$\langle M' | \hat{\rho}_{ml}(t) | M \rangle = \delta_{M'M} \sum_{N \neq M} \langle N | \hat{\rho}_{ml}(t) | N \rangle W_{MN} - \gamma_{M'M} \langle M' | \hat{\rho}_{ml}(t) | M \rangle,$$

$|M\rangle$  и  $|N\rangle$  состояния молекулы с числами заполнения  $\{n_i\}$  молекулярных орбиталей  $\varepsilon(j, n, V_T, V_G)$ ,  $n_i = 0, 1$ ;

$W_{MN}$  — вероятность перехода молекулы в единицу времени из  $|M\rangle$  в  $|N\rangle$  за счет туннелирования электронов и взаимодействия с подложкой;

$\gamma_{M'M}$  — вероятность переходов в единицу времени между состояниями молекулы.

- $\langle N | \hat{\rho}_{ml}(t) | N \rangle W_{MN}$  — переходы между различными состояниями молекулы за счет туннелирования и взаимодействия с подложкой в предположении:

$$E_{\text{система}} = E_{\text{мол}} + E_{\text{электроды}} + E_{\text{подложка}}.$$

- $\gamma_{M'M} \langle M' | \hat{\rho}_{ml}(t) | M \rangle$  — спонтанные переходы между различными состояниями молекулы.

Введем обозначение для вероятности обнаружить молекулу в состоянии  $|M\rangle$  или функцию распределения вероятностей по электронным конфигурациям молекулы  $\{n_i\}$ :

$$\rho(\{n_i\}, t) \equiv \langle \{n_i\} | \hat{\rho}_{ml}(t) | \{n_i\} \rangle \equiv \langle M | \hat{\rho}_{ml}(t) | M \rangle,$$

$$\sum_{\{n_i\}} \rho(\{n_i\}, t) = 1.$$

Используя обобщенную систему кинетических уравнений, запишем систему кинетических уравнений для диагональных элементов матрицы плотности:

$$\langle M | \dot{\hat{\rho}}_m(t) | M \rangle = \sum_{N \neq M} \langle N | \hat{\rho}_m(t) | N \rangle W_{MN}^+ - \langle M | \hat{\rho}_m(t) | M \rangle \sum_{N \neq M} W_{NM}^-.$$

Смысл уравнения:

- Увеличение вероятности найти молекулу в определенном состоянии  $|M\rangle$  определяется темпом перехода из других состояний  $|N\rangle$  в состояние  $|M\rangle$ .
- Уменьшение вероятности определяется темпом перехода молекулы из состояния  $|M\rangle$  в другие состояния  $|N\rangle$ .



# Расчет скоростей квантовых переходов $W_{MN}$

В общем виде на основе золотого правила Ферми:

$$W_{MN} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{K_l K'_l K_r K'_r K_s K'_s} |\langle K_l K_r K_s M | \hat{H}_{T,l} + \hat{H}_{T,r} + \hat{R} | K'_l K'_r K'_s N \rangle|^2 \times \\ \times \langle K_l K_r K_s | \rho_{env}(0) | K'_l K'_r K'_s \rangle \delta(E_{K_l} + E_{K_r} + E_{K_s} + E_M - E'_{K'_l} - E'_{K'_r} - E'_{K'_s} - E_N),$$

$K_l(r, s)$ , — индексы состояний левого электрода (правого электрода, подложки),

$E_{K_l(r,s)}$  и  $E'_{K_l(l,s)}$  — энергия левого электрода (правого электрода, подложки) до и после квантового перехода,

$\delta(\dots)$  — дельта-функция Дирака в случае непрерывного энергетического спектра и энергетический профиль уровня в случае дискретного спектра.

Суммирование по  $K_l K'_l K_r K'_r K_s K'_s$  можно заменить на интегрирование по энергиям  $E_l E'_l E_r E'_r E_s E'_s$ , что приведет к появлению фермиевских распределений в виде множителей в кинетических уравнениях.

# Расчет скоростей переходов $W_{MN}$ в случае релаксации

Расчет скоростей переходов  $W_{MN}$  в случае взаимодействия с подложкой в общем случае невозможен.

Можно использовать другой подход — предельные случаи медленной и быстрой релаксации.

**Приближение медленной релаксации:**

$\tau_{\text{релаксации}} \gg \tau_{\text{между тун. событиями}}$ ,

$$\hat{R} = 0, \quad W_{MN, \text{ релаксации}} = 0.$$

**Приближение быстрой релаксации:**

$\tau_{\text{релаксации}} \ll \tau_{\text{между тун. событиями}}$ ,

$$\hat{R} = ? \neq 0, \quad W_{MN, \text{ релаксации}} = ? \neq 0,$$

$$\rho(\{n_i\}, t) = \frac{\exp(-E_{m, \{n_i\}}/k_B T)}{\sum_{\{n_i\}} \exp(-E_{m, \{n_i\}}/k_B T)}.$$

## Расчет скоростей $W_{MN}$ в случае туннелирования

Темп туннелирования электронов из молекулы в электроды и обратно в одночастичном приближении по модели Бардина:

$$W_{k_{l(r)},j} \equiv \Gamma_j^{l(r)}(n, V_T, V_G) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{j,k}^{l(r)}|^2 \delta(\varepsilon_{l(r),k} - \varepsilon(j, n, V_T, V_G) - \Delta\varepsilon),$$

где  $\delta$  — дельта функция Дирака,

$\Delta\varepsilon$  — изменение зарядовой энергии молекулы в процессе туннелирования.

Во многих реальных случаях хорошим приближением является:

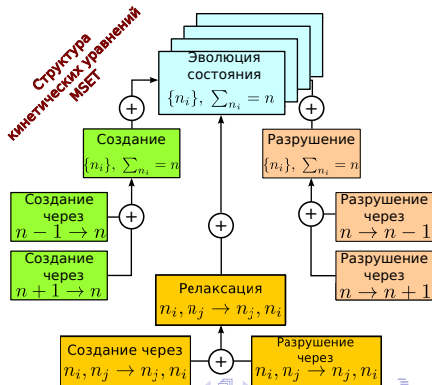
$$\Gamma_{l(r)} \approx \text{const}.$$

# Система кинетических уравнений после $K_l K_l' K_r K_r' K_s K_s' \rightarrow E_l E_l' E_r E_r' E_s E_s'$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\{n_i\}, t) = \sum_p C_p^+(\{n_i\}, n-1) + C_p^-(\{n_i\}, n+1) -$$

$$+ D_p^+(\{n_i\}, n) - D_p^-(\{n_i\}, n) + R(\{n_i\}, t),$$

$p$  — номер одночастичного энергетического уровня,  
 $C$  — вероятности «создания» состояния с числами заполнения  $\{n_i\}$ ,  
 $D$  — вероятности «уничтожения» состояния  $\{n_i\}$ ,  $R(\{n_i\}, t)$  — релаксация электронов в молекуле,  
 «+» — увеличение электронов на 1 в молекуле,  
 «-» — уменьшение электронов на 1 в молекуле,



Слагаемые  $C$  и  $D$  равны:

$$C_p^+(\{n_i\}, n-1) = \rho(\{n_i, n_p = 0\}, t) \delta_{n_p,1} w_p^+(n-1)$$

$$C_p^-(\{n_i\}, n+1) = \rho(\{n_i, n_p = 1\}, t) \delta_{n_p,0} w_p^-(n+1)$$

$$D_p^+(\{n_i\}, n) = \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p,0} w_p^+(n)$$

$$D_p^-(\{n_i\}, n) = \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p,1} w_p^-(n),$$

где  $\delta_{ij}$  — дельта символ Кронекера,

$n = N - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}$  — номер зарядового состояния молекулы,

$w_p^+(n)$  и  $w_p^-(n)$  — вероятности туннелирования электронов в единицу времени на энергетический уровень  $p$  в молекуле из электродов и с энергетического уровня  $p$  молекулы в электроды соответственно:

$$w_p^+(n) = \Gamma_p^l(n) f_p^{i,l}(n) + \Gamma_p^r(n) f_p^{i,r}(n)$$

$$w_p^-(n) = \Gamma_p^l(n) (1 - f_p^{f,l}(n)) + \Gamma_p^r(n) (1 - f_p^{f,r}(n)),$$

# Вычисление фермиевских распределений

$f_p^{i(f),l(r)}(\dots)$  — значения функции распределения Ферми-Дирака, вычисленные для следующих значений энергии:

$$f_p^{i,l}(n) = f [\epsilon(p, n + 1) + \eta eV - E_{F,l} + e\varphi_G, T]$$

$$f_p^{i,r}(n) = f [\epsilon(p, n + 1) - (1 - \eta)eV - E_{F,r} + e\varphi_G, T]$$

$$f_p^{f,l}(n) = f [\epsilon(p, n) + \eta eV - E_{F,l} + e\varphi_G, T]$$

$$f_p^{f,r}(n) = f [\epsilon(p, n) - (1 - \eta)eV - E_{F,r} + e\varphi_G, T],$$

где  $\eta$  — коэффициент деления напряжения в точке, в которой находится молекула;

$T$  — температура термостата;

$\varphi_G$  — потенциал, создаваемый управляющим электродом; распределение Ферми-Дирака определено как

$$f[E, T] = \frac{1}{1 + \exp(E/k_B T)}.$$

## Вычисление релаксационных слагаемых.

Слагаемое  $R(\{n_i\}, t)$  в кинетических уравнениях описывает энергетическое возбуждение и релаксацию электронов в молекуле за счет взаимодействия с подложкой и внешними полями. В случае одноэлектронных переходов:

$$R(\{n_i\}, t) = \sum_{\{m_j\}, \rho} \left[ \rho(\{m_j\}, t) \delta_{m_p=0} \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p=1} + \right. \\ \left. + \rho(\{m_j\}, t) \delta_{m_p=1} \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p=0} \right] \times \\ \times \left[ r(\{m_j\}, \{n_i\}, t) - r(\{n_j\}, \{m_j\}, t) \right], \quad (1)$$

где  $r(\{m_j\}, \{n_i\}, t)$  — вероятность изменения состояния молекулы в единицу времени за счет процессов взаимодействия молекулы с подложкой и внешними полями.

В представленном выше виде релаксационный член удобен для феноменологического определения и реализации схемы численного имитационного моделирования.

# Вычисление туннельного тока

Для вычисления туннельного тока достаточно вычислить туннельный ток, протекающий через какой-то один туннельный переход транзистора, поскольку токи  $I_l = I_r$ .

Туннельный ток, протекающий через левый переход молекулярного одноэлектронного транзистора:

$$I = I_l = -e \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{\{n_j\}} \Gamma_p^l(n, V_T, V_G) \rho(\{n_i\}, t) \{ \delta_{n_p,0} f_p^{i,l}(n) - \delta_{n_p,1} [1 - f_p^{f,l}(n)] \}.$$

В классическом режиме работы устройства

$$\tau_{\text{Время переключения}} \ll \tau_{\text{Время работы}}.$$

В этом случае можно использовать стационарное приближение

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\{n_i\}, t) = 0.$$



## Переход к одночастичным функциям распределения

Общее число кинетических уравнений для описания MSET бесконечно большое, т.к. бесконечно большим является число возможных состояний молекулы  $\{n_i\}$ .

Если ограничить диапазон возбужденных состояний молекулы величиной  $eV_T + eV_G$ , то общее число состояний составит  $2^{N_E}$ ,  $N_E$  — число одночастичных уровней в диапазоне  $eV_T + eV_G$ .

Для вычисления транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора необходимо рассматривать только те электронные энергетические уровни в молекуле, через которые возможно туннелирование электронов.

Для реальных молекул  $N_E \sim 10 \div 100$ . Во многих интересных случаях задача будет нерешаемой.

Решение этой проблемы:

$$\rho(\{n_i\}, V_T, V_G, t) \rightarrow \sigma(n, V_T, V_G, t), P(p, n, V_T, V_G, t).$$

## Свойства функции распределения $\rho(\{n_i\}, t)$

Функция распределения вероятностей по зарядовым состояниям молекулы как

$$\sigma(n, t) = \sum_{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n} \rho(\{n_i\}, t),$$

Поскольку  $\sum \rho(\{n_i\}, t) = 1$ , то нормировка функции распределения по зарядовым состояниям молекулы:

$$\sum_n \sigma(n, t) = 1,$$

где суммирование производится по всем различным зарядовым состояниям молекулы.

Вероятность заполнения  $i$ -го одноэлектронного энергетического уровня в молекуле при условии, что зарядовое состояние молекулы имеет номер  $n$ :

$$P(p, n, t) = \frac{\sum_{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n} \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p, 1}}{\sum_{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n} \rho(\{n_i\}, t)}.$$

Вероятность обнаружить уровень  $p$  в молекуле незаполненным электроном при условии, что молекула находится в зарядовом состоянии  $n$ :

$$1 - P(p, n, t) = \frac{\sum_{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n} \rho(\{n_i\}, t) \delta_{n_p, 0}}{\sum_{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n} \rho(\{n_i\}, t)}.$$

Условие нормировки одночастичной функции распределения вероятностей:

$$\sum_p P(p, n, t) = \sum n_i = n_e.$$

Для предельного случая бесконечно быстрой релаксации одночастичная функция распределения вероятностей:

$$P_f(p, n) = \frac{\sum_{\{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n\}} \exp\left(-\sum_p \epsilon(p, n)/k_B T\right) \delta_{n_p, 1}}{\sum_{\{\sum Z_\alpha - \sum n_i = n\}} \exp\left(-\sum_p \epsilon(p, n)/k_B T\right)}.$$

# Расчет одночастичных функций распределения в предельном случае медленной релаксации электронов

Электронная конфигурация молекулы сохраняется во временном промежутке между актами туннелирования,  $\partial P/\partial t = 0$ .

Рекуррентное выражение для расчета одночастичной функции распределения вероятностей:

$$P_s(p, n+1) = \frac{\nu K(p, n) (1 - P_s(p, n))}{\sum_j K(j, n) (1 - P_s(j, n))},$$

функция, задающая рекурсию:

$$K(p, n) = w_p^+(n)/w_p^-(n).$$

**Физический смысл:** С точностью до нормировочного множителя вероятность найти заполненным  $j$ -ый уровень в молекуле, находящейся в зарядовом состоянии  $n$ , умноженная на скорость опустошения этого уровня, равна вероятности найти этот уровень пустым в зарядовом состоянии  $n - 1$  молекулы, умноженной на скорость пополнения этого уровня.

Выражение для расчета функции распределения вероятностей по зарядовым состояниям:

$$\sigma_s(n) = \frac{1}{\nu} \sum_{l=0}^{\nu-1} (-1)^{\nu-l-1} \sigma_s(l) \sum_p \prod_{m=l}^{\nu-1} K(p, m).$$

Туннельный ток, протекающий в молекулярном одноэлектронном транзисторе:

$$I_T = -e \sum_{\nu=0}^N \sum_p \Gamma_p^l(n) \sigma_s(n) \left\{ \begin{array}{l} (1 - P_s(p, n)) f_p^{i,l}(n) / C_N^{N-\nu} - \\ - P_s(p, n) (1 - f_p^{f,l}(n)) / C_N^{\nu} \end{array} \right\}.$$

# Расчет одночастичных функций распределения в предельном случае медленной релаксации электронов

Решение системы кинетических уравнений сводится только к решению системы уравнений для функции распределения по зарядовым состояниям  $\sigma_s(n)$ .

Значения  $P_f(p, n)$  определяются только структурой энергетического спектра молекулы  $E_j(n)$  и температурой  $kT$ .

Рекуррентное выражение для  $\sigma_f(n)$ :

$$\sigma_f(n) = \left\{ \prod_{l=1}^{\nu} \frac{(N-l+1) \sum_p (1 - P_f(p, l-1)) w_p^+(l-1)}{l \sum_p P_f(p, l) w_p^-(l)} \right\} / Z,$$

где нормировочный множитель равен:

$$Z = \sum_{k=0}^N \left\{ \prod_{l=1}^k \frac{(N-l+1) \sum_p (1 - P_f(p, l-1)) w_p^+(l-1)}{l \sum_p P_f(p, l) w_p^-(l)} \right\}.$$

Рекуррентное выражение для расчета одночастичной функции распределения вероятностей:

$$P_f(p, n) = \frac{\nu k_i (1 - p_{\nu-1}(\epsilon(i, n)))}{\sum_{j=1}^N k_j (1 - p_{\nu-1}(\epsilon(j, n)))},$$

функция, задающая рекурсию:

$$k_i = \exp(-\epsilon(i, \nu)/k_B T).$$

Туннельный ток, протекающий в молекулярном одноэлектронном транзисторе:

$$I_T = -e \sum_{\nu=0}^N \sum_p \Gamma_p^l(n) \sigma_f(n) \left\{ \begin{array}{l} (1 - P_f(p, n)) f_p^{i,l}(n) / C_N^{N-\nu} - \\ - P_f(p, n) (1 - f_p^{f,l}(n)) / C_N^{\nu} \end{array} \right\}.$$

## Предельный случай низкой температуры

Исследование свойств ВАХ и СХ MSET наиболее удобно в случае  $kT = 0$ . Особенности на ВАХ наиболее четки.

Рассмотрим случай медленной релаксации.

Вероятность туннелирования электрона на уровень  $p$  в молекулу в зарядовом состоянии  $n$   $w_p^+(n) > 0$ , если:

$$\epsilon(p, n + 1) \leq E_{F,l} - \eta eV_T + e\varphi_G$$

или

$$\epsilon(p, n + 1) \leq E_{F,r} + (1 - \eta)eV_T + e\varphi_G.$$

Вероятность туннелирования электрона с уровня  $p$  из молекулы в зарядовом состоянии  $W_p^+(n) > 0$ , если:

$$\epsilon(p, n) \geq E_{F,l} - \eta eV_T + e\varphi_G$$

или

$$\epsilon(p, n) \geq E_{F,r} + (1 - \eta)eV_T + e\varphi_G.$$



Если не существует ни одного зарядового состояния молекулы  $n$  и уровня  $p$  для которых  $w_p^+(n) > 0$  и  $W_p^+(n) > 0$ , то

$$I_T = 0.$$

В общем виде условие отсутствия блокады туннельного тока:

$$\begin{aligned} \text{MIN} \{ E_{F,l} - \eta eV_T + e\varphi_G, E_{F,r} + (1 - \eta)eV_T + e\varphi_G \} \leq \\ \leq \epsilon(p, n) \leq \text{MAX} \{ E_{F,l} - \eta eV_T + e\varphi_G, E_{F,r} + (1 - \eta)eV_T + e\varphi_G \}. \end{aligned}$$

В процессе туннельного транспорта задействованы зарядовые состояния:

$$n_{min} \leq n \leq n_{max},$$

Используя рекуррентные уравнения, можно получить приближенные выражения для одночастичной функции распределения вероятностей:

$$P_s(p, n) = \begin{cases} 1, & p < p_{n,min} \\ 0, & p > p_{n,max} \\ \frac{n - p_{n,min} + 1}{p_{n,max} - p_{n,min} + 1}, & p_{n,min} \leq p \leq p_{n,max} \end{cases} .$$

Функции распределения по зарядовым состояниям рассчитывается с помощью рекуррентного выражения.

**Физический смысл:** вероятность найти занятыми или заполненными одночастичные уровни энергии в молекуле для всех энергетических уровней, которые для данного зарядового состояния  $n$  находятся в диапазоне энергий  $[-\eta eV_T, (1 - \eta)eV_T]$ , одинакова. В предельном случае бесконечно быстрой энергетической релаксации электронов одночастичная функция распределения вероятностей:

$$P_s(p, n) = \begin{cases} 1, & p \leq \nu \\ 0, & p > \nu \end{cases} .$$

# Метод имитационного моделирования транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора

Преимущество метода Монте-Карло — исследование туннельного транспорта электронов непосредственно в динамике. Возможность использования метода МК определяется марковским приближением. Дополнительные обозначения:

$$\begin{aligned}w_p^{l,+}(n) &= (1 - P(p, n))\Gamma_p^l(n)f_p^{i,l}(n), \\w_p^{r,+}(n) &= (1 - P(p, n))\Gamma_p^r(n)f_p^{i,r}(n), \\w_p^{l,-}(n) &= P(p, n)\Gamma_p^l(n)(1 - f_p^{f,l}(n)), \\w_p^{r,-}(n) &= P(p, n)\Gamma_p^r(n)(1 - f_p^{f,r}(n)).\end{aligned}$$

В MSET могут происходить следующие процессы:

- Уход электронов из молекулы через левый или правый туннельные переходы. Скорость процесса:  
 $w_p^-(n) = w_p^{r,-}(n) + w_p^{l,-}(n).$
- Приход электронов в молекулу через левый или правый туннельные переходы. Скорость процесса:  
 $w_p^+(n) = w_p^{r,+}(n) + w_p^{l,+}(n).$
- Процессы энергетической релаксации электронов в молекуле. Скорость процессов определяется  $R(\{n_i\}, t)$ . В случае предельно медленной энергетической релаксации  $R(\{n_i\}, t) = 0$ .

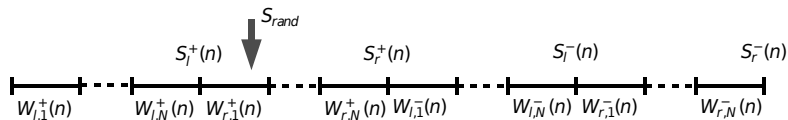
Вероятность каждого из перечисленных процессов есть произведение:

- нахождения или отсутствия электрона на данном энергетическом уровне молекулы;
- нахождения соответствующего свободного или занятого состояния в электроде;
- туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер.

# Последовательность этапов имитационного моделирования MSET в случае медленной релаксации электронов

- 1 Задание параметров ( $V_T, V_G$ ), выбор первоначальной электронной конфигурации молекулы  $\{n_p\}$  и ее дополнительного заряда  $n$ .
- 2 Задание значений вероятностей найти заполненным  $p$ -ый энергетический уровень как  $P(p, n) = n_p$ .
- 3 Расчет электростатических параметров.
- 4 Расчет для каждого энергетического уровня в молекуле  $w_p^{l,-}(n)$ ,  $w_p^{r,-}(n)$ ,  $w_p^{l,+}(n)$ ,  $w_p^{r,+}(n)$ .
- 5 Выбор одного из возможных событий, изменений электронной конфигурации.
- 6 Многократное повторение цикла.

## Выбор события в схеме МК



Для выбора одного из туннельных событий определяются суммы вида:

$$S_{l(r)}^{+(-)}(n) = \sum_{p=1}^N w_p^{l(r),+(-)}(n), \quad \Sigma_p^{l,+}(n) = \sum_{k=1}^P w_k^{l,+}(n),$$

$$\Sigma_p^{r,+}(n) = S_l^+(n) + \sum_{k=1}^P w_k^{r,+}(n), \quad \Sigma_p^{l,-}(n) = S_l^+(n) + S_r^+(n) + \sum_{k=1}^P w_k^{l,-}(n),$$

$$\Sigma_p^{r,-}(n) = S_l^+(n) + S_r^+(n) + S_l^-(n) + \sum_{k=1}^P w_k^{r,-}(n),$$

$$S(n) = S_l^+(n) + S_r^+(n) + S_l^-(n) + S_r^-(n).$$

Если  $S = 0$  — состояние кулоновской блокады,  $I_T = 0$ .

Если  $S \neq 0$ , с помощью генератора случайных чисел рассчитывается некоторое случайное число  $S_{rand} \in [0, S]$ .

Выбирается то туннельное событие, для которого выполнено условие:

$$\sum_p^{l(r),+(-)}(n) \leq S_{rand} \leq \sum_p^{l(r),+(-)}(n). \quad (2)$$

Время жизни молекулы в соответствующем зарядовом состоянии между последовательными туннельными актами  $\tau(n)$ :

$$\tau(n) = \frac{1}{S(n)}. \quad (3)$$

Необходимая точность вычисления туннельного тока достигается многократным повторением схемы.

При этом на каждом  $i$ -м, вычисляется количество электронов перенесенных:

- через левый туннельный переход в молекулу  $n_{i,l}^+$ ,
- через левый переход из молекулы  $n_{i,l}^-$ ,
- через правый переход в молекулу  $n_{i,r}^+$ ,
- через правый переход из молекулы  $n_{i,r}^-$  и
- время жизни в соответствующем зарядовом состоянии молекулы  $\tau_i$ .

Полное количество электронов прошедших, через левый переход, равно полному количеству электронов

$$n_l = \sum_i (n_{i,l}^- - n_{i,l}^+)$$

равно полному количеству электронов

$$n_r = \sum_i (n_{i,r}^+ - n_{i,r}^-),$$

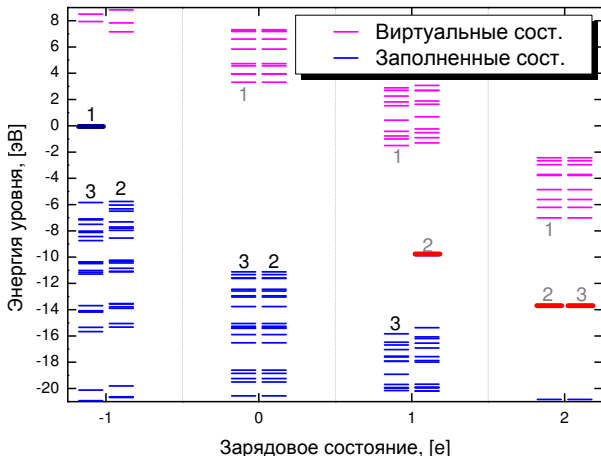
прошедших через правый переход.

Результирующий туннельный ток через молекулярный одноэлектронный транзистор:

$$I = \frac{e}{2} \frac{n_l + n_r}{\sum_i \tau_i}. \quad (4)$$



# Изменение энерг. спектра молекулы под действием зарядки-разрядки

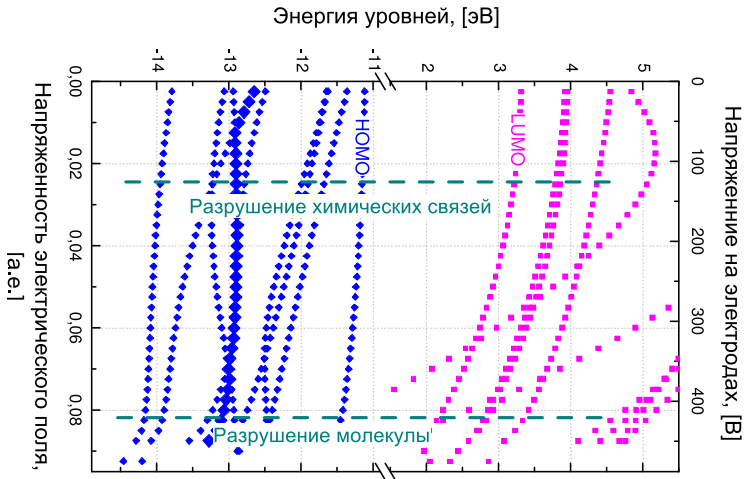


дополнительные энергетические уровни:  $\varepsilon_i(n) = B_1 n + B_0$ .

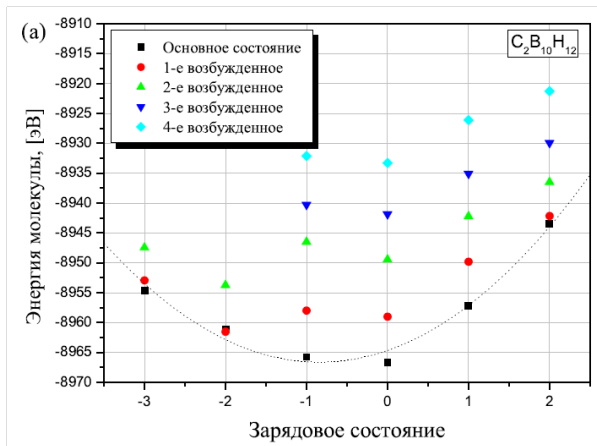
Коэффициенты линейной интерполяции:  $B_1 = 4.6 \text{ эВ} = \eta = e^2 / C_{\text{eff}}$ ,

$B_0 = 5.4 \text{ эВ} \approx \mu = 6.54 \text{ эВ}$ .  $\eta$  — химическая жесткость,  $\mu$  — хим. потенциал.

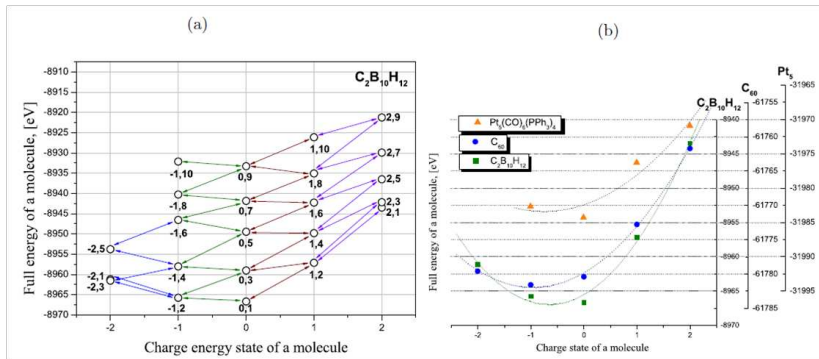
# Изменение энерг. спектра молекулы под действием внешнего электрического поля



# Спектр полной энергии молекулы для различных зарядовых состояний



# Спектр полной энергии молекул для различных зарядовых состояний



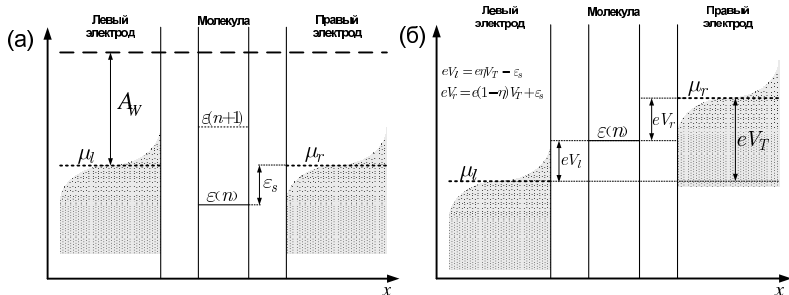
# Транспорт электронов в MSET с упрощенным энергетическим спектром

Две сильно упрощенные модели:

- 1 Энергетический спектр MSET содержит один электронный энергетический уровень, вырожденный по спину.
- 2 Энергетический спектр MSET содержит два электронных энергетических уровня, невырожденных по спину характеристики транзистора.

Туннельный транспорт электронов в MSET, в котором молекула имеет более сложный дискретный энергетический спектр, является сложной комбинацией процессов, происходящих в идеализированных системах с одиночным или с двумя энергетическими уровнями.

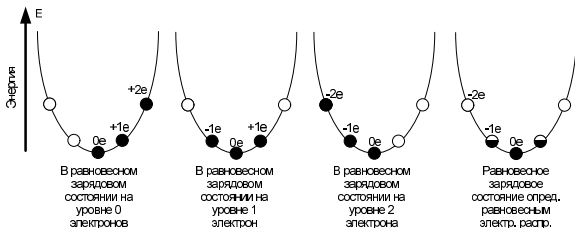
# MSET с одиночным энергетическим уровнем



Энергетическая диаграмма MSET, дискретный энергетический спектр центрального острова которого содержит единственный энергетический уровень: (а) туннельное напряжение выключено, на диаграмме отмечено положение уровней для двух различных зарядовых состояний, (б) туннельное напряжение включено.

В реальной ситуации такая система может возникнуть, если туннелирование через остальные уровни молекулы невозможно по тем или иным причинам.

Возможны четыре случая заполнения уровня электронами:



В нейтральном зарядовом состоянии на уровне:

- 1 нет дополнительных электронов. Дополнительный заряд молекулы:  $0, e, +2e$ .
- 2 один электрон. Дополнительный заряд молекулы:  $-e, 0, e$ .
- 3 2 электрона с противоположно направленными спинами. Дополнительный заряд молекулы:  $-2e, -e, 0$ .
- 4 в предельном случае быстрой релаксации дополнительный заряд молекулы:  $0 \div 2e$  (не рассматриваем).

Конкретная конфигурация заполнения энергетических уровней определяется конкретной системой.

## Положение энергетического уровня

$\varepsilon(0)$  — положение уровня в нейтральном состоянии,

$\Delta\varepsilon(n)$  — положение уровня в заряженном состоянии,

Положение уровней Ферми относительно уровня в молекуле:

$$\mu_l = \varepsilon(0) + \varepsilon_s + \eta eV_T,$$

$$\mu_r = \varepsilon(0) + \varepsilon_s - (1 - \eta)eV_T,$$

$\varepsilon_s$  — дополнительный параметр модели (постоянное смещение)

$\eta$  — коэффициент деления напряжения  $V_T$

Влияние управляющего электрода:

$$\varepsilon'(0) = \varepsilon(0) + \frac{eQ_G}{C_{eff,G}},$$

$Q_G$  — заряд индуцированный управляющим электродом,

Коэффициент несимметричности транзистора по сопротивлению:

$$\gamma = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r}.$$



## Закон сохранения энергии

Для туннелирования в молекулу:

$$\begin{aligned}E_{l,i} &= \varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n+1) - \Delta\varepsilon(n) - \eta eV_T \\ E_{r,i} &= \varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n+1) - \Delta\varepsilon(n) + (1-\eta)eV_T.\end{aligned}$$

Для туннелирования из молекулы:

$$\begin{aligned}E_{l,f} &= \varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n) - \Delta\varepsilon(n-1) - \eta eV_T, \\ E_{r,f} &= \varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n) - \Delta\varepsilon(n-1) + (1-\eta)eV_T.\end{aligned}$$

Вероятность туннелирования через левый (правый) туннельный барьер:

$$w_{l(r)}^{\pm}(n) = \begin{pmatrix} \ll + \gg & : & f(E_{l(r),i}) \\ \ll - \gg & : & (1 - f(E_{l(r),f})) \end{pmatrix} \Gamma_{l(r)},$$

где знаком «+» отмечена вероятность туннелирования электрона в молекулу, а знаком «-» — вероятность туннелирования электрона из молекулы.

Функция распределения вероятностей по зарядовым состояниям удовлетворяет условию нормировки:

$$\sum_{i=0}^{i=2} \sigma(n+i) = 1.$$

## Вычисление туннельного тока

Решение для функции распределения вероятностей:

$$\begin{cases} \sigma(n) &= \frac{w^-(n+1)w^-(n+2)}{w^-(n+1)w^-(n+2) + 2w^+(n)w^-(n+2) + w^+(n)w^+(n+1)} \\ \sigma(n+1) &= \frac{2w^+(n)w^-(n+2)}{w^-(n+1)w^-(n+2) + 2w^+(n)w^-(n+2) + w^+(n)w^+(n+1)} \\ \sigma(n+2) &= \frac{w^+(n)w^+(n+1)}{w^-(n+1)w^-(n+2) + 2w^+(n)w^-(n+2) + w^+(n)w^+(n+1)} \end{cases} .$$

Туннельный ток через транзистор:

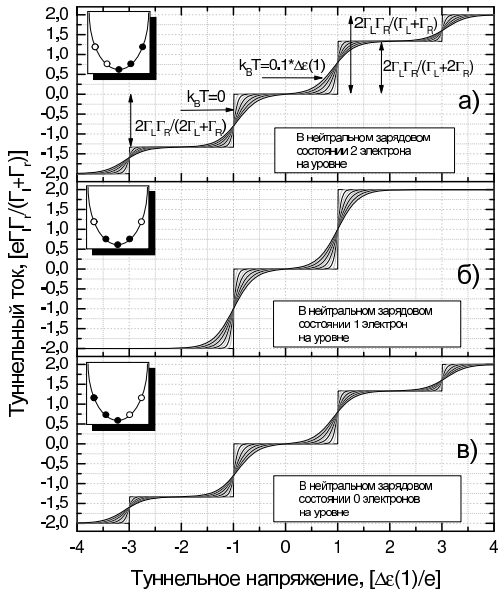
$$\begin{aligned} I_T &= I_{T,l} = I_{T,r} = \\ &= -2e \frac{\left( w_l^+(n)w^-(n+1)w^-(n+2) + w^+(n)w^-(n+2)\{w_l^+(n+1) - w_l^-(n+1)\} - w^+(n)w^+(n+1)w_l^-(n+2) \right)}{w^-(n+1)w^-(n+2) + 2w^+(n)w^-(n+2) + w^+(n)w^+(n+1)} . \end{aligned}$$

Максимальное по модулю значение туннельного тока:

$$\text{MAX}(I_T) = 2e \frac{\Gamma_l \Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r} .$$

Множитель 2 определен двухкратным вырождением энергетического уровня молекулы.

# ВАХ MSET с одиночным уровнем



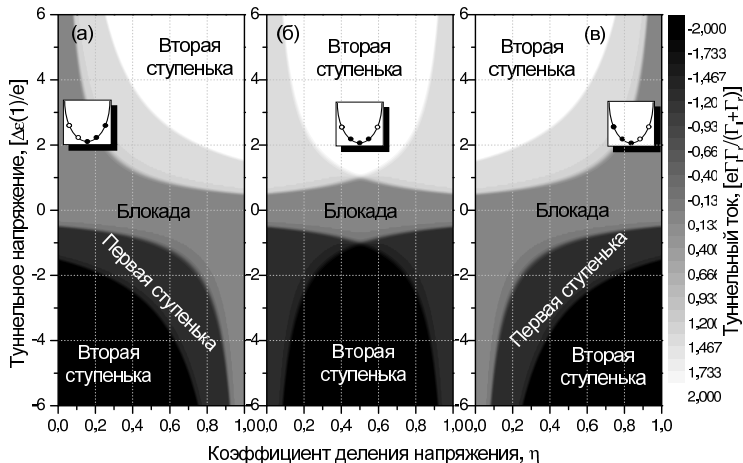
Для различных электронных конфигураций параболы схематично изображены значения энергии возможных зарядовых состояний. ВАХ рассчитаны при  $\eta = 0.5$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $\varepsilon_s = 0$ .

Ширина участка подавления туннельного тока по напряжению равна  $\Delta\varepsilon(1)/e$ .

Значение тока насыщения:

$$2e \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R}$$

# Зависимость ВАХ от коэффициента деления напряжения



ВАХ рассчитаны при  $\gamma = 1$ ,  $\varepsilon_s = 0$ .

В области  $\eta > 0.5$  ширина токовых ступенек определяется величинами вида:

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n + i + 1) - \Delta\varepsilon(n + i)}{1 - \eta},$$

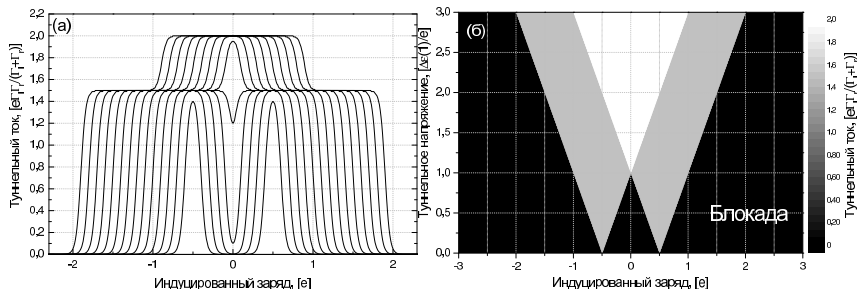
в области  $\eta < 0.5$ :

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_s + \Delta\varepsilon(n + i + 1) - \Delta\varepsilon(n + i)}{\eta},$$

где  $i$  пробегает три целочисленных значения.

Несимметричность ВАХ объясняется несимметричностью  $\Delta\varepsilon(n)$ . Эффект несимметричности ВАХ вызван дискретным энергетическим спектром, несовпадением уровня энергии молекулы с уровнем Ферми в туннельных электродах.

# Характеристики управления



Зависимости построены для  $\gamma = 0.5$  и  $\eta = 0.5$ .

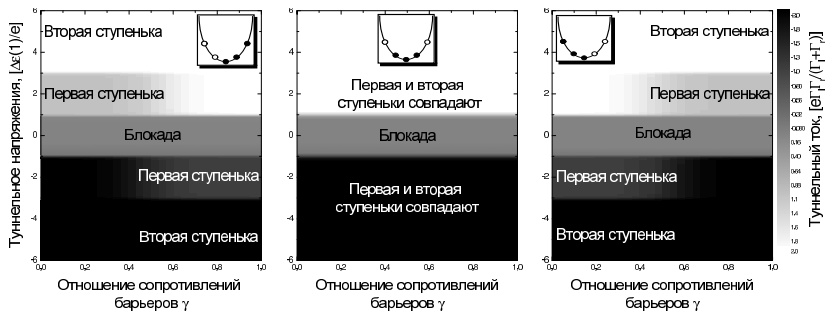
Основное зарядовое состояние содержит один электрон на энергетическом уровне.

Вершины треугольников ДС отстоят друг от друга на величину  $e$  по оси индуцированного заряда.

Величина туннельного тока в области, в которой треугольники не пересекаются, равна  $e3\Gamma_I\Gamma_r/2(\Gamma_I + \Gamma_r)$ .

Значение туннельного тока в середине «Д»-образных кривых равно  $e2\Gamma_I\Gamma_r/(\Gamma_I + \Gamma_r)$ .

# Зависимость ВАХ от $\gamma$



Кривые построены для  $\eta = 0.5$  и  $Q_G = 0$ .

Ширина участка блокады не зависит от электронной конфигурации и коэффициента деления полного туннельного сопротивления, т.к. величина кулоновской блокады зависит только от зарядовой энергии молекулы.

При сильно несимметричном транзисторе первая ступенька сливается со второй, т.е. туннельный ток, соответствующий первой ступеньке равен:

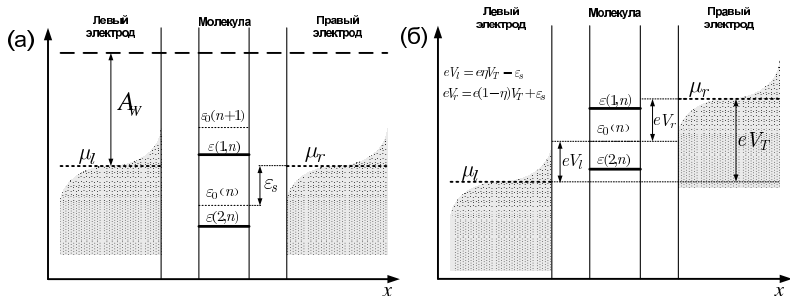
$$2e\Gamma_l\Gamma_r/(\Gamma_l + 2\Gamma_r).$$

При уменьшении значения  $\Gamma_r$  туннельный ток становится равен  $2e\Gamma_r$ , т.е. полная проводимость транзистора определяется туннельным переходом с большим сопротивлением.

Несимметричность молекулярного одноэлектронного транзистора по свойствам сопротивления туннельных переходов может приводить к вырождению особенностей формы вольт-амперной характеристики.



# MSET с двумя невырожденными энергетическими уровнями



Энергетическая диаграмма молекулярного одноэлектронного транзистора, энергетический спектр центрального электрода которого состоит из двух невырожденных энергетических уровней  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ : (а) туннельное напряжение выключено, (б) туннельное напряжение включено.

Положение  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  задается относительно некоторого значения энергии  $\epsilon_0(n)$  — уровня привязки.

Используемые далее приближения:

Взаимное положение этих энергетических уровней не зависит от номера зарядового состояния молекулы и приложенного к транзистору туннельного напряжения:  $\delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \text{const.}$

При заданном туннельном напряжении  $V_T$  между правым и левым электродом транзистора положение энергетических уровней Ферми электродов смещается на величины:

$$\mu_l = \varepsilon_0(0) + \varepsilon_s + \eta eV_T, \quad (5)$$

$$\mu_r = \varepsilon_0(0) + \varepsilon_s - (1 - \eta)eV_T, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_s$  — дополнительный параметр модели, определяющий взаимное положение энергетического уровня привязки молекулы и уровней Ферми электродов при нулевом туннельном напряжении.

Влияние управляющего электрода:

$$\varepsilon'_0(n) = \varepsilon_0(n) + \frac{eQ_G}{C_{\text{eff},G}}, \quad (7)$$

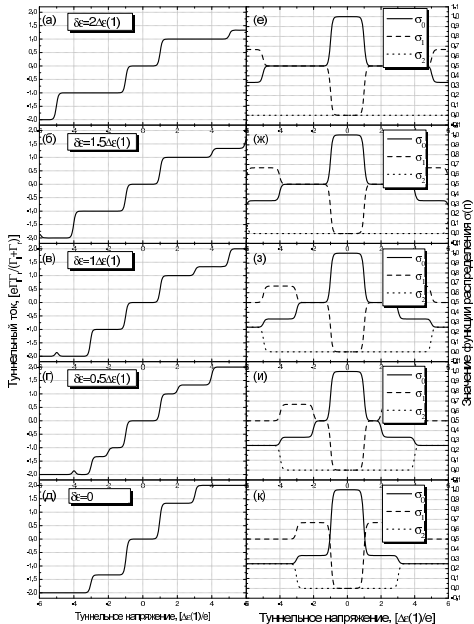
где  $Q_G$  — заряд, индуцированный управляющим электродом,  $C_{\text{eff}}$  — некоторая эффективная взаимная емкость молекулы и управляющего электрода.

При отсутствии туннельного напряжения  $V_T = 0$  на электродах транзистора возможны три электронных конфигурации нейтральной молекулы:

- 1 В нейтральном зарядовом состоянии молекулы на энергетических уровнях молекулы нет электронов. В этом случае дополнительный заряд молекулы может принимать значения:  $0, e, +2e$ , а номера зарядовых состояний:  $0, 1, 2$ .
- 2 В нейтральном зарядовом состоянии молекулы на нижнем энергетическом уровне молекулы находится один электрон. В этом случае дополнительный заряд молекулы может принимать значение  $-e, 0, e$ , а номера зарядовых состояний  $-1, 0, 1$ .
- 3 В нейтральном зарядовом состоянии молекулы все энергетические уровни молекулы заполнены электронами. В этом случае дополнительный заряд молекулы может принимать значение  $-2e, -e, 0$ , а номера зарядовых состояний  $-2, -1, 0$ .

Выбор конкретной электронной конфигурации в реальной ситуации определяется свойствами молекулы, туннельных электродов и подложки.

# Зависимости ВАХ и $\sigma$ от туннельного напряжения

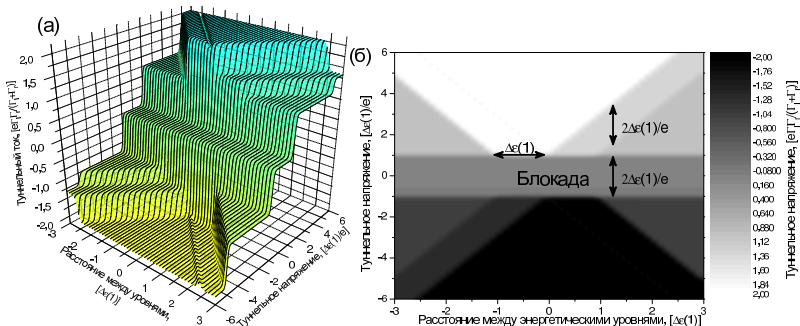


Параметры модели:

$$\gamma = 0.5, \eta = 0.5, Q_G = 0, \\ k_B T = 0.1 \Delta\epsilon(1).$$

Нейтральному зарядовому состоянию молекулы соответствует электронная конфигурация с незаполненными энергетическими уровнями.

# Зависимость ВАХ от $\delta\varepsilon$

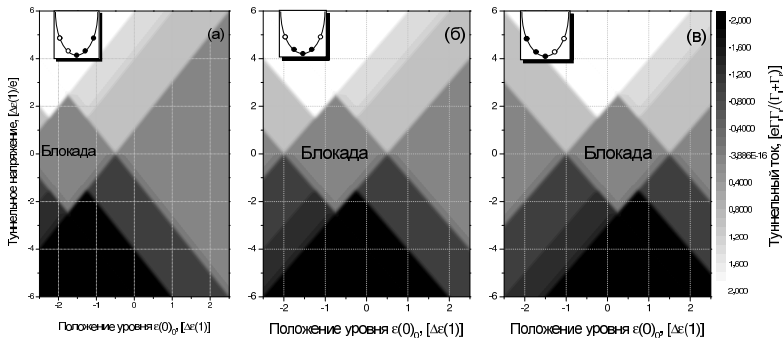


Параметры модели:  $\gamma = 0.5$ ,  $\eta = 0.5$ ,  $Q_G = 0$ ,  $k_B T = 0.1 \Delta\varepsilon(1)$ .  
Нейтральному зарядовому состоянию молекулы соответствует электронная конфигурация с одним заполненным энергетическим уровнем.

Положительные значения  $\delta\varepsilon$  соответствуют  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2$ .

Отрицательные значения  $\delta\varepsilon$  соответствуют  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ .

# Зависимость ВАХ от $\varepsilon_s$



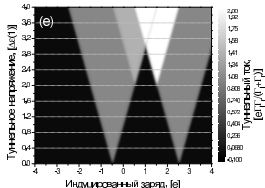
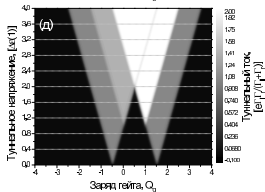
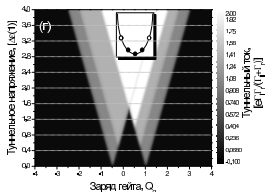
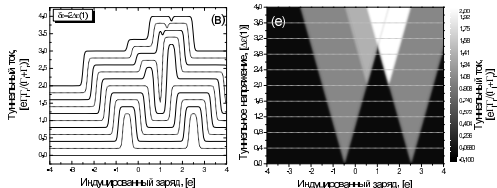
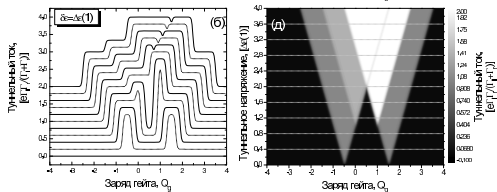
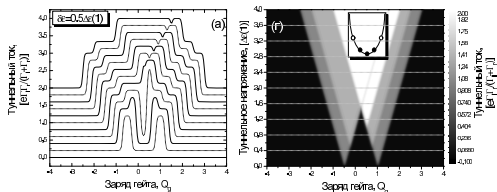
Зависимость ВАХ от  $\varepsilon_0(0)$ . Параметры модели:  $\delta\varepsilon = 1.5\Delta\varepsilon(1)$ ,  
 $\gamma = 0.5$ ,  $\eta = 0.5$ ,  $Q_G=0$ ,  $k_B T = 0.1\Delta\varepsilon(1)$ .

Изменение  $\varepsilon_s$  эквивалентно действию внешнего поля, создаваемого управляющим электродом.

Диаграммы (а), (б) и (в) совпадают друг с другом с точностью до сдвига вдоль оси  $\varepsilon_s$ .

Размер ромба по ширине и высоте:  $\delta\varepsilon + \Delta\varepsilon(1)$  и  $2(\delta\varepsilon + \Delta\varepsilon(1))$ .

# Зависимость ДС от расстояния между уровнями



Зависимость формы транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора от расстояния между энергетическими уровнями молекулы и рабочего напряжения.

Все зависимости построены для трех значений расстояния между энергетическими уровнями в молекуле  $\delta\epsilon = 0.5, 1, 2$ .

# Особенности ВАХ

- Наличие участков с отрицательной дифференциальной проводимостью.
- Каждый энергетический уровень молекулы дает вклад  $e\Gamma_l\Gamma_r/(\Gamma_l + \Gamma_r)$  в полную проводимость транзистора.
- Каждая электронная конфигурация молекулы вызывает скачок туннельного тока на транспортной характеристике.
- В случае вырождения электронных конфигураций или зарядовых состояний молекулы ступеньки туннельного тока на ВАХ вырождены.
- Число треугольников и ромбов на диаграмме стабильности определяется числом возможных состояний в молекуле.



# Эффективная собственная ёмкость объектов атомного масштаба

Зачем необходимо понятие ёмкости для молекулярных объектов:

- Возможность стыковки различных уровней теоретического описания.
- Возможность использовать весь имеющийся потенциал современной схемотехники для проектирования молекулярных электронных устройств в будущем, например, гибридных устройств.
- Возможность классифицировать молекулярные объекты с точки зрения пригодности для электронных устройств.

Трудности при использовании такого подхода:

- Отсутствие определений аналогов таких понятий как емкость и индуктивность для молекулярных элементов.
- С помощью эффективных параметров невозможно описывать тонкие детали квантовых эффектов в электронных приборах сверхмалых размеров.

# Способ определения понятия емкости для молекулярных объектов

Понятие емкости в классической электростатике неразрывно связано с понятием электростатического поля и потенциальной энергией.

## Немного классики

Собственная емкость изолированного проводника:

$$q = ne = C\varphi.$$

Другой вариант определения:

$$E = q^2/2C,$$

где  $E$  — электростатическая энергия проводника.

Полная энергия изолированного заряженного проводника:

$$E(q) = E_{f,0} + \mu q/e + q^2/2C$$

Изменение полной энергии изолированного проводника при его зарядке до  $q$ :

$$\Delta E_C(n) = \mu n + e^2 n^2/2C,$$

где  $q/e = n$ .

Условия определения емкости для одиночной молекулы:

- Для собственной емкости изолированной молекулы добавляем слово «эффективная».
- Под молекулой понимаем нейтральную молекулу, ее стабильные ионы и анионы.
- Используем понятие зарядового состояния молекулы.
- Определим понятие эффективной собственной емкости одиночной молекулы, взяв за основу зависимость полной энергии в основном состоянии от ее полного заряда.

# Зарядовое состояние и уравнение Шредингера для изолированной молекулы

Введем понятие дополнительного заряда изолированной молекулы:

$$en = e \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} - e\nu,$$

$N$  — число ядер в молекуле,  $\{Z_{\alpha}\}$  — заряды ядер,  $\nu$  — полное число электронов в молекуле,  $n$  — номер зарядового состояния молекулы.

$$\hat{H}_M \Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_{\nu}, \mathbf{X}_1 \dots \mathbf{X}_N) = E_M \Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_{\nu}, \mathbf{X}_1 \dots \mathbf{X}_N),$$

где  $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, s_i\}$  — координата  $i$ -го электрона,  $\mathbf{X}_{\alpha} = \{\mathbf{R}_{\alpha}, S_{\alpha}\}$  — координата  $\alpha$ -го ядра.

Оператор Гамильтона рассматриваемой молекулы:

$$\begin{aligned} \hat{H}_M &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{NN} + \hat{U}_{eN} + \hat{U}_{ee} + \hat{H}_{\text{пер.}} = \\ &= - \sum_{i=1}^{\nu} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \\ &- \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\nu} \frac{e^2}{r_{ij}}. \end{aligned}$$

# Выбор состояний для определения зависимости полной энергии от заряда

В классической физике неявно предполагается наличие состояния с наименьшей электростатической энергией.

В случае молекулы, состоянием с наименьшей энергией является основное состояние:

$$|\Psi_0(n)\rangle.$$

В молекулярной электронике необходимы молекулы, для которых существует возможность “поместить” в молекулу или “удалить” из нее несколько электронов без ее разрушения.

После каждого акта зарядки-разрядки долго ждем, т.е.  $\tau_{\text{набл}} \rightarrow \infty$ .

После окончания процесса изменения дополнительного заряда молекула с высокой вероятностью будет находиться в своем основном состоянии  $|\Psi_0(n)\rangle$ .

## Полная энергия в основном состоянии и теорема вириала

$$E_{\text{полн.},0}(n) = \langle \Psi_0(n) | \hat{H} | \Psi_0(n) \rangle = \nu t_e(n) + \sum_{\alpha=1}^N t_{N,\alpha}(n) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N Z_\alpha Z_\beta u_{NN,\alpha\beta}(n) + \nu \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha u_{Ne,\alpha}(n) + \frac{\nu(\nu-1)}{2} u_{ee}(n).$$

где  $t_e(n)$  — средняя кинетическая энергия электрона,  $t_{N,\alpha}(n)$  — средняя кинетическая энергия ядра  $\alpha$ ,  $u_{NN,\alpha\beta}(n)$  — средняя потенциальная энергия взаимодействия ядер  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $u_{Ne,\alpha}(n)$  — средняя потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром  $\alpha$ ,  $u_{ee}(n)$  — средняя потенциальная энергия взаимодействия двух электронов.

$$E_{\text{полн.},0}(\nu) = -\langle T_0(n) \rangle = \frac{1}{2} \langle U_0(n) \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha \neq \beta}^N Z_\alpha Z_\beta u_{NN,\alpha\beta}(n) + \\ + \frac{\nu}{2} \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha u_{Ne,\alpha}(n) + \frac{\nu(\nu-1)}{4} u_{ee}(n).$$

# Зарядовая энергия, потенциалы ионизации и сродство к электрону

$$\begin{aligned} E_C(n) &= E_{\text{полн.},0}(n) - E_{\text{полн.},0}(0) = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha \neq \beta}^N Z_\alpha Z_\beta (u_{NN,\alpha\beta}(n) - u_{NN,\alpha\beta}(0)) + \sum_{\alpha=1}^N Z_\alpha \left( \frac{\nu_0 + n}{2} u_{Ne,\alpha}(n) - \frac{\nu_0}{2} u_{Ne,\alpha}(0) \right) + \\ &\quad \frac{(\nu_0 + n)(\nu_0 + n - 1)}{4} u_{ee}(n) - \frac{\nu_0(\nu_0 - 1)}{4} u_{ee}(0). \end{aligned}$$

Разность значений зарядовой энергии, вычисленная для двух соседних зарядовых состояний, равна соответствующему потенциалу ионизации или сродству к электрону:

$$\begin{aligned} E_C(1) &= I_1 \\ E_C(2) - E_C(1) &= I_2 \\ \dots \\ E_C(-1) &= -A_1 \\ E_C(-1) - E_C(-2) &= A_2 \\ \dots, \end{aligned}$$

где  $I_i$  — потенциал ионизации атома или молекулы с номером  $i$ ,  
 $A_j$  — сродство к электрону номер  $j$ .

Выражение для зарядовой энергии имеет ту же структуру, что и выражение для изменения энергии уединенного макроскопического проводника.

Если в этом выражении матричные элементы  $u_{NN,\alpha\beta}(n)$ ,  $u_{Ne,\alpha}(n)$  и  $u_{ee}(n)$  не зависят от  $n$ , то структура выражения для  $E_C(n)$  совпадала бы со структурой выражения для изменения полной энергии изолированного проводника:

$$E_C(n) \approx \frac{u_{ee}}{4} n^2 + \left( \frac{2\nu_0 - 1}{4} u_{ee} - \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} \frac{u_{Ne,\alpha}}{2} \right) n.$$

В общем случае величины  $u_{NN,\alpha\beta}$ ,  $u_{Ne,\alpha}$  и  $u_{ee}$  могут зависеть от  $n$ , но имеются данные о том, что эта зависимость слабая.

Для интерполяции зарядовой энергии можно использовать полиномы не более 4-го порядка. Для целочисленных значений  $\xi = n$ , значение полинома должно совпадать со значением зарядовой энергии молекулы при соответствующих значениях номеров зарядовых состояний  $n$ .



## Эффективная собственная емкость атомов

Определение зарядовой энергии  $E_C(n)$  можно применять для любых изолированных объектов, как квантовых (отдельные атомы и молекулы) так и для макроскопических объектов.

Полезно начать с атомов, т.к. для них гораздо больше экспериментальных данных, чем для любых других объектов. Для большинства атомов возможно состояние с одним доп. электроном, т.е. с зарядом  $-e$ .

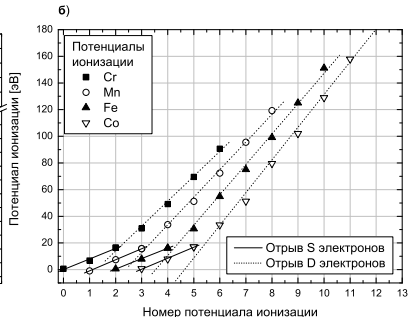
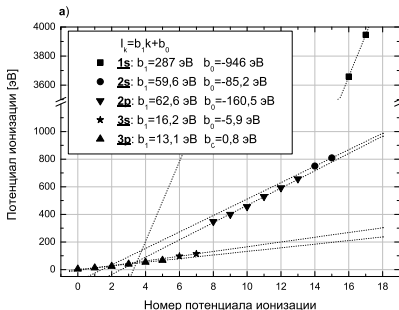
Состояние с двумя дополнительными электронами, т.е. с дополнительным зарядом  $-2e$ , энергетически невыгодно. Обозначим для удобства

$$A_1 = I_0.$$

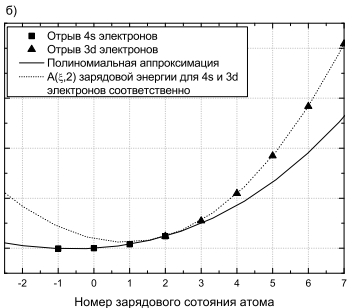
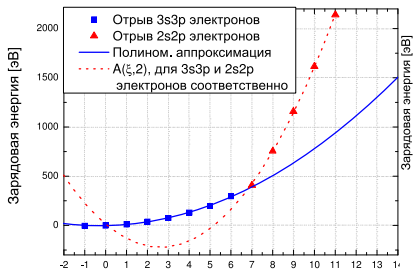
Зависимость для потенциалов ионизации и сродства к электрону от их номера в пределах одной оболочки линейная:

$$I_k = I_1 k - A_1(k - 1), \text{ где } k \geq 1$$
$$A_k = A_1 k - I_1(k - 1), \text{ где } k \geq 1.$$

# Потенциалы ионизации атомов Cl, Cr, Mn, Fe, Co.



Зависимость зарядовой энергии для атома Cl и Fe от номера зарядового состояния и полиномиальная аппроксимация этой зависимости.



# Полиномиальное приближение для полной энергии

Полную энергию атома в зависимости от числа электронов в пределах одной подоболочки можно представить как:

$$\begin{aligned} E_{\text{полн.},0}(\nu) &= A(n, 4) + E_{\text{полн.},0}(0) = \\ &= a_{44} n^4 + a_{43} n^3 + a_{42} n^2 + a_{41} n + E_{\text{полн.},0}(0). \end{aligned}$$

где  $E_{\text{полн.},0}(0)$  — полная энергия нейтрального атома.

Причем, коэффициенты  $a_{44}$ ,  $a_{43}$  много меньше коэффициентов  $a_{42}$  и  $a_{41}$

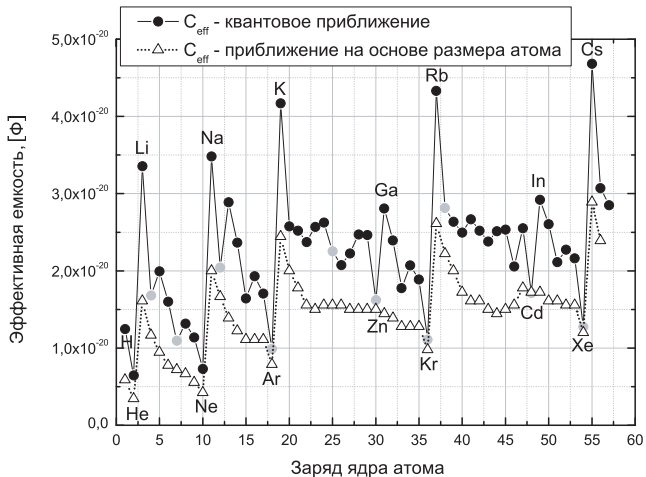
$$a_{44}, a_{43} \ll a_{42}, a_{41}.$$

**Достаточно полиномов второго порядка!**

Эффективную собственную емкость атома тогда можно определить как:

$$C_{\text{эфф.}} = \frac{e^2}{a_{42}} = \frac{e^2}{I_1 - A_1}.$$

## Периодическая таблица емкости атомов

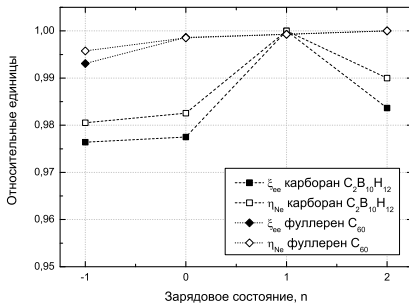


# Эффективная собственная емкость молекул

Неизменность коэффициентов  $u_{NN,\alpha\beta}$ ,  $u_{Ne,\alpha}$  и  $u_{ee}$  в выражении для полной энергии.

Оценка относительного изменения этих величин:

$$\eta_{Ne} = \frac{|u_{Ne,\alpha}|}{|u_{Ne,\alpha}|_{max}} \quad \xi_{ee} = \frac{|u_{ee}|}{|u_{ee}|_{max}}.$$



Для большинства изолированных молекул зависимость зарядовой энергии от номера зарядового состояния имеет такой же вид, что и для атомов.

## Оценка максимального числа дополнительных электронов

$$n_{\text{макс.}} \approx - \left[ \frac{I_1 + A_1}{2(I_1 - A_1)} \right] = - \left[ \frac{1}{2} + \frac{b_0}{b_1} \right],$$

$[x]$  — целую часть числа  $x$ .

В предельном случае макроскопических проводников

$$n_{\text{макс.}} \approx - \left[ \frac{CW_{\text{Вых.}}}{e^2} \right].$$

Оценка:

Для проводников макроскопических размеров ( $r_{\text{пров.}} \sim 1\text{см}$ ):

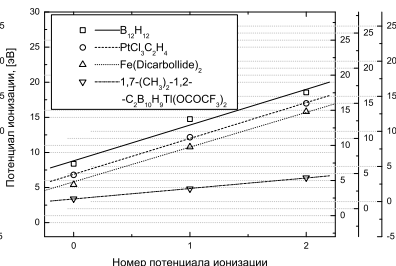
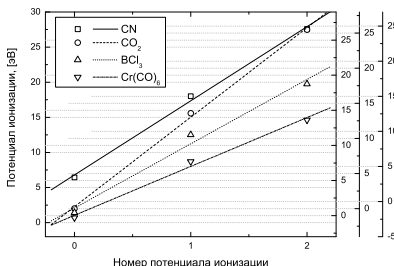
$C_{\text{собств.}} \sim 10^{-12}\text{Ф}$ , максимальное количество дополнительных электронов примерно равно  $10^7$ ;

для проводников, которые используются в устройствах

ортодоксальной одноэлектроники  $C_{\text{собств.}} = 10^{-15}\text{Ф} - 10^{-16}\text{Ф}$ ,

максимальное количество дополнительных электронов составляет  $10^4 - 10^5$ .

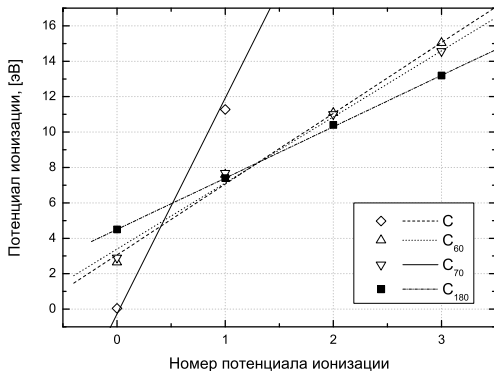
# Примеры расчетов эффективной емкости молекул



Молекула	$b_1$ [эВ]	Ошибка $b_1$ , [эВ]	$b_0$ [эВ]	Ошибка $b_0$ , [эВ]	$N$	$C_{eff}$ , [Ф]
CN	10.6	0.6	3.8	0.7	2	$1.5 \cdot 10^{-20}$
CO <sub>2</sub>	12.7	0.5	0.3	0.6	3	$1.3 \cdot 10^{-20}$
BCl <sub>3</sub>	9.2	1.1	1.1	1.4	4	$1.7 \cdot 10^{-20}$
Cr(CO) <sub>6</sub>	7.0	0.6	1.0	0.7	13	$2.3 \cdot 10^{-20}$
PtCl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.1	0.2	4.9	0.2	10	$3.1 \cdot 10^{-20}$
B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	5.1	0.7	5.8	0.9	24	$3.1 \cdot 10^{-20}$
ФДКБ	4.9	0.2	4.8	0.2	45	$3.3 \cdot 10^{-20}$
ТПКК	1.5	0.1	3.4	0.1	44	$1.1 \cdot 10^{-19}$



# Потенциалы ионизации некоторых фуллеренов



Молекула	$b_1$ [эВ]	Ошибка $b_1$ , [эВ]	$b_0$ [эВ]	Ошибка $b_0$ , [эВ]	$d$ , [Å]	$C_{eff}$ , [Ф]
C	12.2	0.5	-0.3	0.7		$1.3 \cdot 10^{-20}$
C <sub>60</sub>	4.0	0.1	3.1	0.3	6.9	$4.0 \cdot 10^{-20}$
C <sub>70</sub>	3.7	0.1	3.4	0.3	7.8	$4.3 \cdot 10^{-20}$
C <sub>180</sub>	2.9	0.1	4.5	0.4	11.3	$5.5 \cdot 10^{-20}$

## Связь числа атомов в молекуле, ее размера и собственной емкости

Рассчитанная эффективная емкость молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  меньше, чем эффективная емкость одиночного атома углерода, умноженная на число атомов соответствующего фуллера:

$$C_{\text{eff}} C_N \ll N \cdot C_{\text{eff}} C.$$

Экспериментально для сферических фуллеренов обнаружено

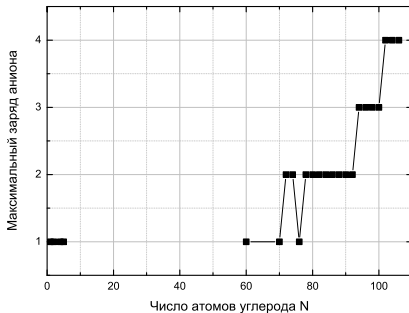
$$I_1 \approx W + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$
$$A_1 \approx W - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R},$$

где  $R$  — радиус сферы, содержащей в себе соответствующий фуллерен.

$$C_{\text{эфф.}} = \frac{e^2}{I_1 - A_1} \approx 4\pi\epsilon_0 R.$$

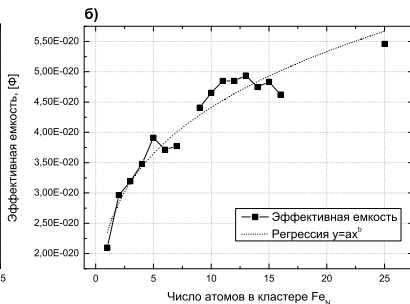
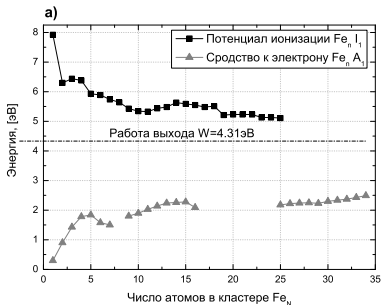
Для фуллеренов с высокой степенью точности можно использовать модель проводящей сферы.

# Максимальное число дополнительных электронов для $C_N$



Максимальное число дополнительных электронов, которые можно поместить в циклические соединения углерода и фуллерены, в зависимости от числа атомов в соответствующей молекуле.

# Эффективная емкость кластеров железа



- а) Потенциал ионизации и средство к электрону кластеров железа, состоящих из различного числа атомов.
- б) Эффективная емкость кластеров железа. Пунктирной кривой отображена регрессия вычисленных данных функцией  $y = ax^b$ .

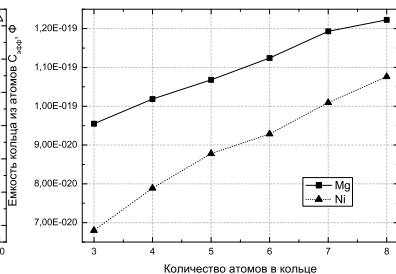
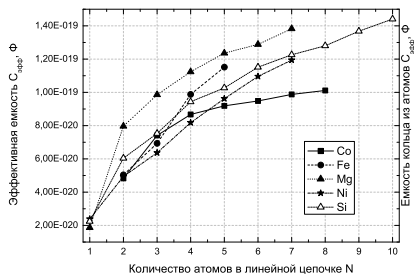
$$a = 2.3 \cdot 10^{-20} \quad \Delta a = 1 \cdot 10^{-21}$$

$$b = 0.27 \quad \Delta b = 0.01.$$

Значение  $b$  близко к  $1/3$ . Следовательно, эффективная емкость кластеров железа пропорциональна корню третьей степени из числа атомов кластеров

$$C_{\text{Эффективная}} \sim N^{1/3}.$$

# Эффективная ёмкость атомной цепочки и кольца



Эффективная собственная емкость линейной цепочки атомов а) и атомного кольца б).

$$C_{эфф.}(N) = C_1 N + C_0.$$

Атом	$C_1$	$C_0$
Si	$8.22 \cdot 10^{-21}$	$6.3 \cdot 10^{-20}$
Ni	$1.39 \cdot 10^{-20}$	$2.45 \cdot 10^{-20}$
Mg	$9.58 \cdot 10^{-21}$	$7.24 \cdot 10^{-20}$
Fe	$2.24 \cdot 10^{-20}$	$5.16 \cdot 10^{-20}$
Co	$3.17 \cdot 10^{-21}$	$7.6 \cdot 10^{-20}$

# Обсуждение эффективной емкости молекулярных объектов

Точность измерения сродства к электрону и потенциалов ионизации  $\Delta E \sim 0.1$  эВ.

Максимальный размер объектов, для которых можно использовать метод

$$\Delta r \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta E} \approx 15 \text{ нм}.$$

что близко к размерам уже реализованных электронных наноустройств.

- Зависимость полной энергии микроскопических объектов от числа электронов в них квадратична.
- Зависимость эффективной собственной электрической емкости молекул от их топологии качественно подобна классическому случаю. В пределах одной группы емкость пропорциональна размеру микроскопического объекта.
- Зависимость собственной емкости от числа атомов определяется мерностью нанобъекта. Для одномерных объектов  $C \sim N$ , для двумерных  $C \sim \sqrt{N}$ , для трехмерных  $C \sim \sqrt[3]{N}$ .

# Характерные значения дискретности энергетического спектра молекулы

Степень дискретности энергетического спектра молекулы:

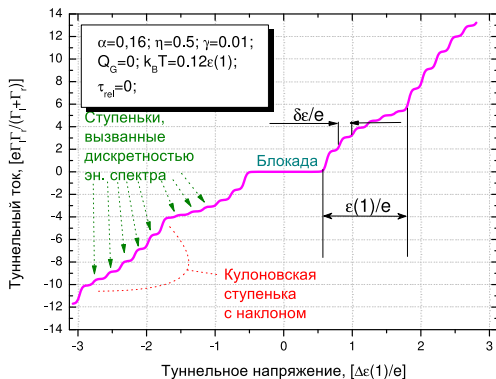
$$\alpha = \delta\varepsilon / \Delta\varepsilon(1),$$

где  $\delta\varepsilon$  — среднее расстояние между энергетическими уровнями молекулы,  $\Delta\varepsilon(1)$  — характерная кулоновская энергия системы.

Можно выделить три характерных значения дискретности энергетического спектра молекулы, которая является центральным островом транзистора:

- 1 случай непрерывного спектра —  $\alpha \rightarrow 0$ ,
- 2 малая дискретность энергетического спектра —  $\alpha \leq 0.1$ ,
- 3 расстояние между энергетическими уровнями в молекуле сравнимо с характерной кулоновской энергией —  $\alpha \sim 1$ .

# ВАХ в пределе ортодоксальной теории коррелированного туннелирования электронов

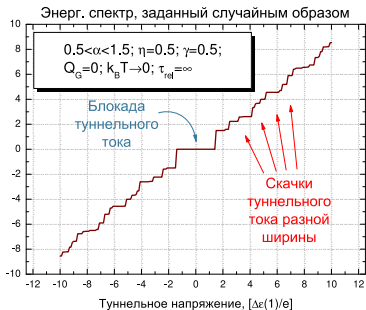
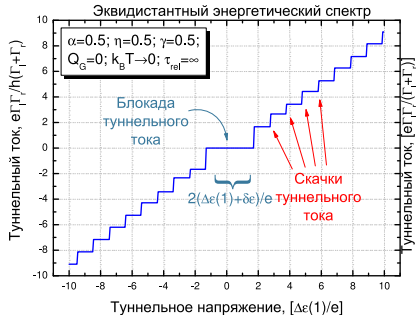


В предельном случае малой дискретности энергетического спектра молекулы ВАХ транзистора соответствует ортодоксальной теории коррелированного туннелирования электронов.



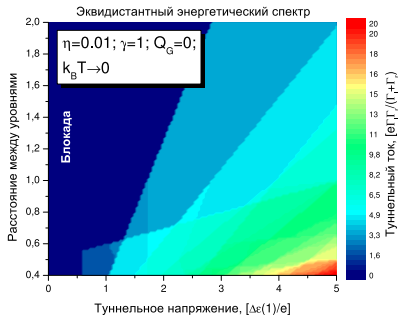
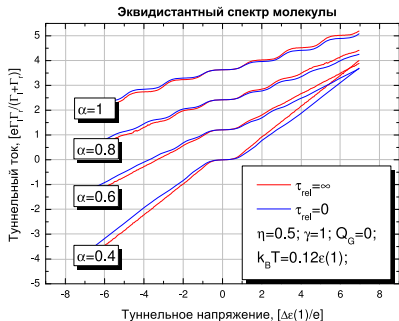
# Влияние структуры энергетического спектра на транспортные характеристики

Несимметричность структуры энергетического спектра приводит к несимметричности положения скачков туннельного тока на ВАХ.

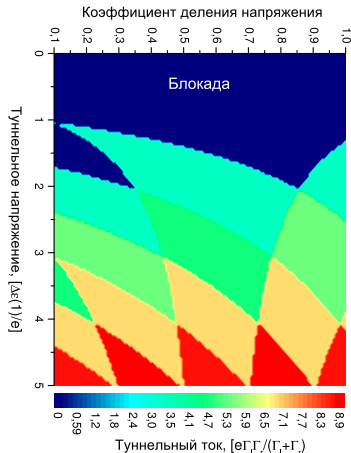
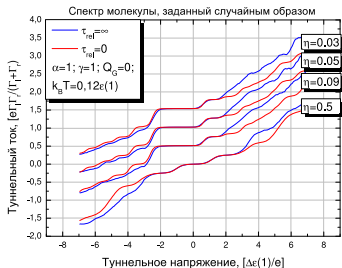


# Влияние дискретности энерг. спектра на ВАХ

Дискретный энергетический спектр может приводить к увеличению блокады туннельного тока на  $\delta\varepsilon$  в случае несимметричного по емкостям переходов транзистора. Ширина ступенек тока, вызванных дискретностью спектра, увеличивается при увеличении расстояния между эн. уровнями.

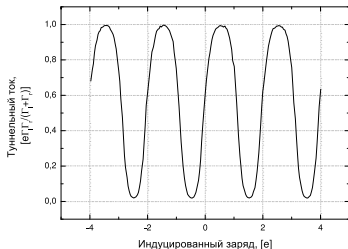
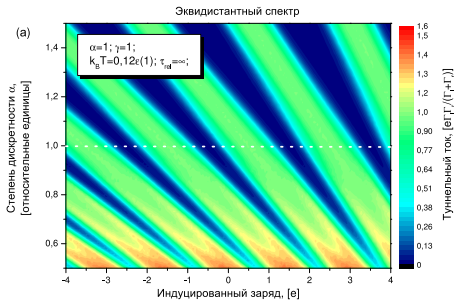


Дискретность энергетического спектра молекулы может приводить к несимметричной относительно  $V_T = 0$  вольтамперной характеристике и появлению участков отрицательного дифференциального сопротивления.



Вольтамперные характеристики при различных значениях коэффициента деления туннельного напряжения.

# Спектроскопия отдельных энергетических уровней молекулы



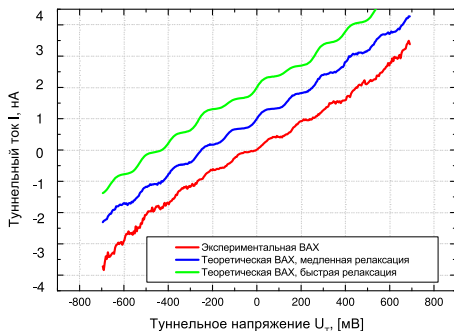
Зависимость характеристики управления от расстояния между уровнями энергии.

Характеристика управления при  $\alpha = 1$ .

$$\alpha = 1, \quad \eta = 0.5, \quad \gamma = 0.5, \quad k_B T = 0.12, \quad \tau_{rel} = \infty$$

# Сравнение теории с экспериментом

## Параметры совпадения



Экспериментальная и теоретические кривые.

Одноэлектронный транзистор на основе одиночной кластерной молекулы при комнатной температуре / Е. С. Солдатов, В. В. Ханин, А. С. Трифонов и др. // Письма в ЖЭТФ. — 1996. — Т. 64, № 7. — С. 510–514.

$$\alpha = 1, \quad \eta = 0.56$$

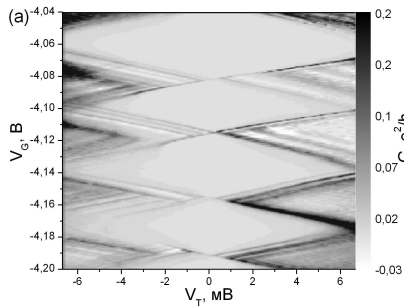
$$\gamma = 0.5 \quad k_B T = 0.12$$

$$Q_{bch} = 1.5.$$

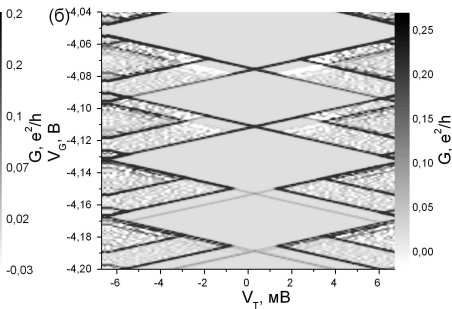
Наилучшее совпадение удалось получить для режима медленной энергетической релаксации электронов в молекуле. **Транспорт электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе осуществляется сильно неравновесным образом.**

# Решение обратной задачи

Эксперимент



Теория



V.A. Malinin, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, "Determination of electronic properties of molecular objects on the basis of nanodevices' transport characteristics", Proc. SPIE 7521, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2009, 75210V

# Литература

- H. Grabert, M.H. Devoret, "Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures", proc. NATO ASI 1991, Plenum, 1992.
- C. Wasshuber, "Computational Single-Electronics", Springer Verlag, 2001.
- S. Bandyopadhyay, H.S. Nalwa, "Quantum Dots and Nanowires", ASP, 2003.
- N.S. Bakhvalov, G.S. Kazacha, K.K. Likharev, S.I. Serdyukova, ЖЭТФ, 95 (3), 1010 (1989).

Спасибо за внимание!