

УДК 537.32

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.58557

НАНОЭЛЕКТРОНИКА «СНИЗУ – ВВЕРХ»: КУЛОНОВСКАЯ БЛОКАДА И ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ НАНОТРАНЗИСТОР НА МОЛЕКУЛЕ БЕНЗОЛА

© Ю. А. Кругляк

Явление кулоновской блокады в одноэлектронике рассмотрено в концепции «снизу – вверх» нанoeлектроники. Диаграмма зарядовой стабильности одноэлектронного полевого транзистора на молекуле бензола в качестве проводящего канала в режиме кулоновской блокады рассчитана из первых принципов. Энергии заряджания молекулы вычислялись квантовомеханически по теории функционала плотности, взаимодействие молекулы с окружающей ее средой в реалистической модели транзистора учитывалось самосогласовано

Ключевые слова: нанofизика, нанoeлектроника, молекулярная электроника, одноэлектроника, кулоновская блокада, одно-электронный транзистор

Coulomb blocade in singleelectronics is discussed under the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics. 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 single-electron transistor environment as well as a self-consistent approach to treat the interaction between the molecule and the environment

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, molecular electronics, singleelectronics, Coulomb blocade, single-electron transistor

1. Введение

До сих пор мы рассматривали квантовый транспорт электронов в упругом проводнике методом неравновесных функций Грина (НРФГ) в матричном представлении [1–3]. Проводник описывался матрицей гамильтониана $[H]$, взаимодействие между каналом проводимости и контактами 1 и 2 задается матрицами собственной энергии $[\Sigma_1]$ и $[\Sigma_2]$, а взаимодействие электрона в канале с его окружением описывается матрицей собственной энергии $[\Sigma_0]$, которое может рассматриваться как дополнительный виртуальный контакт (рис. 1).

Если перечисленные входные матрицы заданы, задача сводится к четырем уравнениям (6), (13), (14) и (16) в [1, 3], решение которых дает всю электрофизику рассматриваемого устройства. Однако, что касается взаимодействия внутри канала $[\Sigma_0]$, мы либо его вообще не учитывали (когерентный транспорт), либо рассматривали лишь процессы упругой дефазировки, описываемые уравнениями (1) в [2] и (176) – (178) в [3]. Подобный выбор $[\Sigma_0]$ не позволяет учесть обмен энергией с окружающей средой, но

влияние на транспорт электронов оказывает в результате учета обмена импульсами и «фазами» [2, 3]. Фактически в этих работах речь шла об упругих резисторах с учетом квантовомеханических эффектов. Общий метод НРФГ применялся к упругим резисторам по аналогии с рассмотрением упругих проводников с использованием общего транспортного уравнения Больцмана (ТУБ) [4–6].

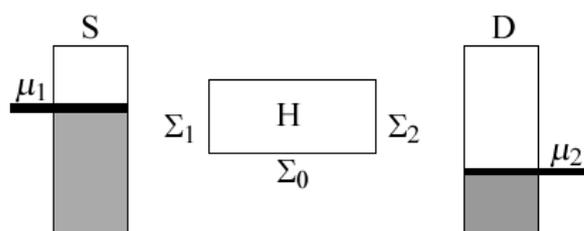


Рис. 1. Общая схема взаимодействия проводника с контактами $[\Sigma_1]$ и $[\Sigma_2]$ и окружающей средой $[\Sigma_0]$, а разность электрохимических потенциалов $\mu_1 - \mu_2 = qV$ определяет поданное на проводник напряжение V

Как выйти за пределы упругой модели проводника? Что касается квазиклассических моделей электронного транспорта, то в принципе известно как учесть самые различные взаимодействия в ТУБ, и в этом направлении достигнут значительный прогресс. Аналогичная ситуация имеет место и при рассмотрении квантовых моделей транспорта электронов в рамках метода НРФГ. Рассмотрение упругой дефазировки в [2, 3] демонстрирует учет лишь некоторых взаимодействий, а достаточно полный учет взаимодействий можно найти в классических работах, например, [7–9].

Моделирование проводников с симметричными контактами (рис. 28 в [10]) не может тестировать физику неупругого транспорта и служить критерием различия между хорошей теоретической моделью и неудовлетворительной. Хорошей проверкой моделей неупругого рассеяния может служить канал проводимости как на рис. 29 в [10], в котором весь ток на обоих контактах обусловлен неупругими процессами.

А вообще, в принципе, может ли метод НРФГ учесть всё и вся?

Метод НРФГ был разработан в начале 60-х годов на основе квантовой многочастичной теории возмущений (МЧТВ) [11–13]. Казалось, что МЧТВ может, в принципе, учесть любые взаимодействия. Но это не совсем так, поскольку это все-таки теория возмущений, которая в широком понимании напоминает вычисление $(1-x)^{-1}$ в виде разложения $1+x+x^2+x^3+\dots$, которое хорошо работает, если $|x| < 1$. В противном случае это разложение не работает, и нужны другие подходы, не связанные с теорией возмущений, либо удается найти другой малый параметр теории возмущений.

С равновесными задачами вместо МЧТВ хорошо справляются, например, методы теории функционала плотности, широко используемые в квантовой химии [14]. Моделирование неравновесных задач намного сложнее, поскольку в отсутствии равновесия возникает целый спектр многочастичных состояний, взаимодействующих с контактами сложным образом. Обычно же в той или иной специальной задаче физику транспортного процесса удается так или иначе успешно моделировать.

Есть, однако, экспериментально наблюдаемые факты, например, явление кулоновской блокады в одноэлектронике [15–17], когда традиционная хартри – фоковская модель учета электронного взаимодействия в рамках теории самосогласованного поля не работает. В будущем, возможно, и удастся так изощренно построить матрицы собственной энергии $[\Sigma]$ и $[\Sigma^{in}]$ в методе НРФГ, чтобы распространить его и на подобные явления.

2. Кулоновская блокада в одноэлектронике

Следуя духу концепции «снизу – вверх» по аналогии с простейшим одноуровневым резистором с одной модой проводимости при энергии ε (п.п 3.1 в [18]), рассмотрим двухмодовый резистор, каждый из двух уровней которого занят одним электроном – один со спином «вверх», второй – со спином

«вниз», находящихся при одной и той же энергии ε (рис. 2).

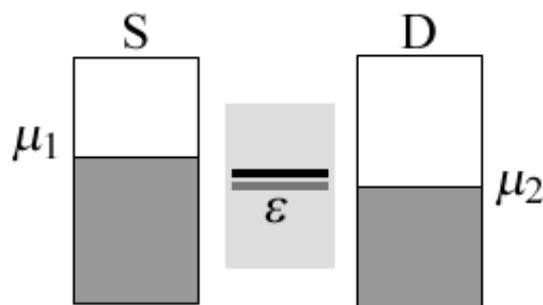


Рис. 2. Исходное состояние наполовину заполненных уровней в явлении кулоновской блокады

Также предположим, что электрохимический потенциал μ совпадает точно с энергией уровней ε , так что каждый из уровней заполнен наполовину, поскольку фермиевская функция $f_0|_{\varepsilon=\mu} = 0.5$. Следует ожидать высокой проводимости поскольку электрохимический потенциал лежит строго посередине каждого из двух одинаково размытых уровней энергии ε [18].

Однако, если удельная (в пересчете на один электрон) энергия зарядания проводника U_0 [10] достаточно велика, то спектр энергий в проводнике изменяется таким образом, что один из уровней вместе с электроном поднимается выше на величину U_0 (рис. 3).

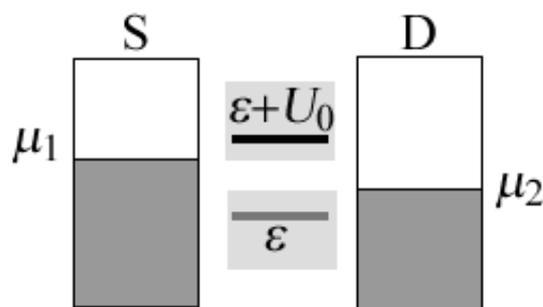


Рис. 3. Кулоновская блокада с позиции концепции «снизу – вверх»: двухмодовый канал проводимости (рис. 2) обнаруживает значительно меньшую плотность состояний в области $E = \mu$ и стало быть большее сопротивление, если удельная энергия зарядания проводника U_0 достаточно велика

Почему вверх не поднимается и второй уровень вместе с электроном? Потому что уровень энергии с электроном не может чувствовать потенциал, создаваемый своим же электроном. Этот эффект самовзадействия не учитывается в ограниченном хартри – фоковском методе самосогласованного поля, когда мы раньше писали [10], что $U = U_0 N$. Нужен неограниченный подход в методе самосогласованного поля [19–21], когда каждый уровень i испытывает действие потенциала U_i , который зависит от

изменения числа электронов, занимающих все уровни кроме i -го:

$$U_i = U_0(N - N_i). \quad (1)$$

Если использовать (1) вместо $U = U_0N$, мы получим картину заселенности как на рис. 3 с электрохимическим потенциалом μ вблизи моды проводника, заселенной одним электроном. В результате самосогласованное решение в рамках неограниченного подхода выглядит следующим образом:

$$N_{dn} = 1, \quad U_{up} = U_0, \quad N_{up} = 0, \quad U_{dn} = 0,$$

что нужно понимать как то, что нижний уровень заселен ($N_{dn} = 1$) и результирующий потенциал ($U_{up} = U_0$) поднимет уровень электрона со спином «вверх» и этот уровень будет пустым ($N_{up} = 0$). Поскольку поднятый уровень не заселен, потенциал, испытываемый нижним уровнем, равен нулю ($U_{dn} = 0$), и он остается на прежнем месте.

Естественно, эта картина симметрична относительно замены «вверх» на «вниз»:

$$N_{up} = 1, \quad U_{dn} = U_0, \quad N_{dn} = 0, \quad U_{up} = 0$$

также является решением. Численно процедура самосогласования будет сходиться к одному или к другому решению в зависимости, в частности, от того, будет ли начальное приближение в итерационном процессе характеризоваться большим значением N_{up} или N_{dn} , или же будет флюктуировать между двумя решениями.

Явление кулоновской блокады можно наблюдать, если удельная энергия заряжения U_0 намного больше kT и уширения спектра проводника. При добавлении одного электрона в проводник его потенциал увеличивается на U_0/q . Для массивных проводников этот потенциал составляет микровольты или даже меньше и не наблюдаем даже при очень низких температурах. В конце концов, любое энергетическое свойство уширяется на kT , составляющее $\sim 25\text{ мэВ}$ при комнатной температуре и $\sim 200\text{ мкэВ}$ при температуре $\sim 1\text{ К}$. Эффект заряжения проводника, вызывающий явление кулоновской блокады, становится наблюдаемым по крайней мере при низких температурах, если проводник достаточно мал, чтобы энергия U_0 стала порядка, скажем, 1 мэВ . Для проводников молекулярного размера энергия U_0 может быть сотни мэВ, что делает кулоновскую блокаду наблюдаемой даже при комнатной температуре.

Есть и второй фактор, ограничивающий наблюдаемость эффекта кулоновской блокады. В дополнение к температурному уширению $\sim kT$ есть еще более фундаментальное уширение $\gamma \sim h/t$, связанное с временем пролета. Эффект заряжения проводника наблюдаем только если кулоновская щель U_0 существенно превышает это уширение: $U_0 \gg h/t$. Наблюдение эффекта кулоновской блока-

ды даже для самых малых проводников предполагает наличие хороших контактов в измерительной схеме.

Позже условия наблюдаемости кулоновской блокады мы обсудим в традиционном контексте через контактные сопротивления и параметризацию всех взаимодействий в канале проводимости суммарной емкостью [22, 23]. А сейчас перейдем к рассмотрению вольт-амперных характеристик (ВАХ) рассматриваемой двухуровневой модели.

2. 1. Вольт-амперные характеристики

Упрощая рассмотрение двухмодовой модели проводника, пусть его уровни энергии фиксированы относительно истока S и не подвержены электростатическому влиянию [10] со стороны стока D. Пренебрегая электрон-электронным взаимодействием ($U = 0$), имеем ВАХ качественно как на рис. 4.

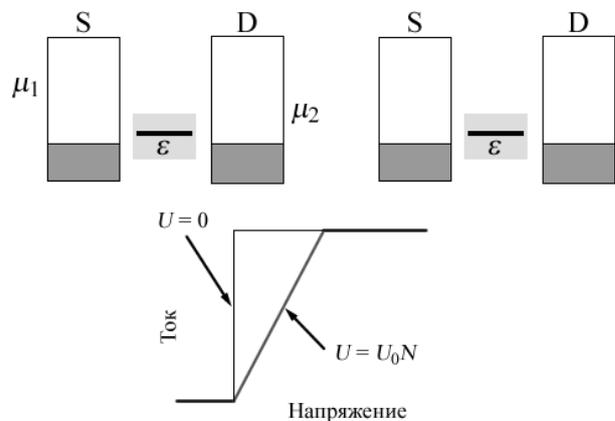


Рис. 4. Качественный ход ВАХ двухмодового резистора при $U = 0$ и $U = U_0N$

Как только электрохимический потенциал μ_2 пересекает энергию уровней ϵ , ток тотчас достигает своего максимального значения.

Если теперь учесть эффект заряжения проводника через самосогласованный потенциал $U = U_0$, всплеск тока протянется по шкале напряжения на $\sim U_0/q$, поскольку заряжение поднимает уровни вверх и требуется большего напряжения полностью покрыть уровни энергии проводника.

Если же учесть эффект самовзадействия в неограниченном подходе (1) мы получим ВАХ с промежуточным плато, происхождение которого очевидно из диаграмм на рис. 5.

Как показано на диаграммах, сначала только нижний уровень дает половинный вклад в полную проводимость (срединная диаграмма), а полный ток достигается лишь тогда (диаграмма справа), когда подан достаточный потенциал μ_2 , чтобы пересечь уровень с энергией $\epsilon + U_0$ и получить полный ток.

Это промежуточное плато действительно неоднократно наблюдалось экспериментально, но количественно его высота не половинная, а составляет, по-видимому, две трети от полного тока $2q/t$. Эту разницу невозможно объяснить и учесть в рамках одночастичной модели проводника. Однако, она по-

лучается естественным образом при переходе к пространству Фока.

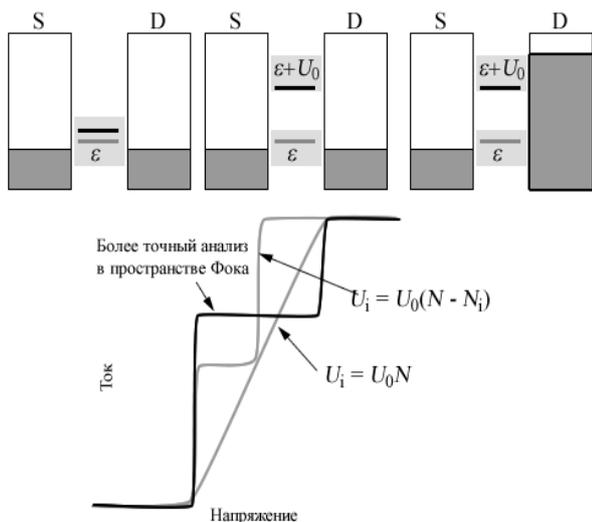


Рис. 5. Демонстрация более корректного анализа положения плато на ВАХ в пространстве Фока (п.п. 2.2)

2. 2. Моделирование заряжения проводника в фоковском пространстве

Мы уже пользовались описанием квантового состояния проводника в пространстве Фока [24, 25]. Если в одночастичной модели мы говорим о заполнении или опустошении уровней энергии проводника электронами, поставляемыми контактами, то фоковское представление дает возможность говорить о переходе всей системы электронов проводника из одного состояния в другое.

Так, рис. 6 демонстрирует одноуровневый резистор в одночастичном представлении и в пространстве Фока: состояние 0 – пустое, а состояние 1 – заселенное.

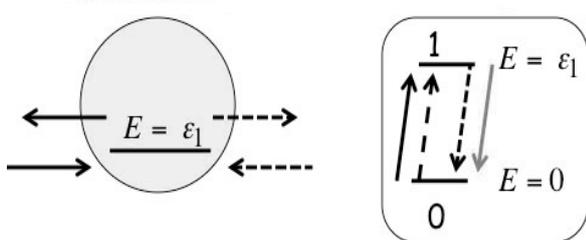


Рис. 6. Одномодовый резистор в одночастичном представлении (слева) и в фоковском пространстве (справа)

На рис. 7 одночастичная модель двухуровневого резистора сравнивается с его же фоковским представлением, демонстрирующим четыре возможных состояния проводника, отличающихся заселенностью этих состояний электронами.

В общем случае N -уровневый резистор имеет 2^N состояний в пространстве Фока. Мы еще вернемся к рассмотрению общего случая.

А сейчас обратимся к описанию равновесия в пространстве Фока. Процедура вычисления вероят-

ности найти систему в состоянии i в условиях равновесия хорошо известна [24, 25]:

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - \mu N_i)/kT}, \tag{2}$$

где Z – нормировочная постоянная.

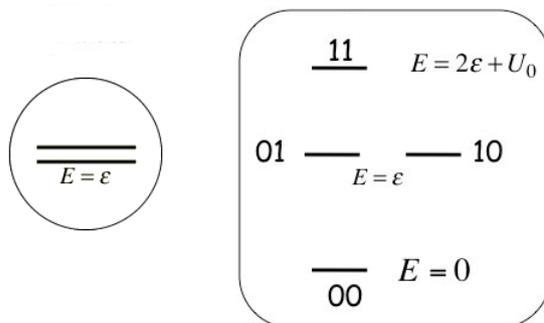


Рис. 7. Двухмодовый резистор в одночастичном представлении (слева) и в фоковском пространстве (справа)

Пусть мы хотим найти равновесное число электронов n в двухмодовом проводнике (рис. 7) в зависимости от электрохимического потенциала μ . Для n в фоковском пространстве имеем:

$$n = \sum_i N_i p_i = p_{01} + p_{10} + 2p_{11},$$

где вероятности p_i вычисляются по (2). Зададимся значениями $\epsilon = 10kT$ и $U_0 = 20kT$. Вычисления дают графики, показанные на рис. 8.

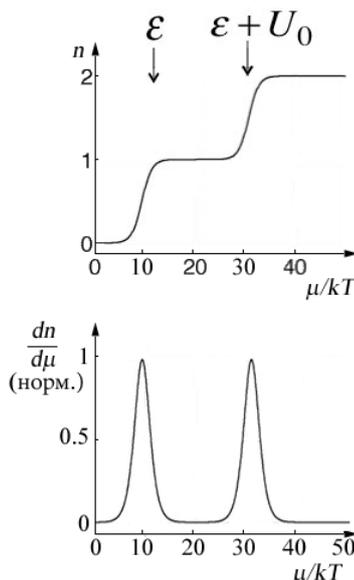


Рис. 8. Равновесное число электронов n в двухмодовом проводнике (рис. 7) как функция μ/kT при $\epsilon = 10kT$ и $U_0 = 20kT$ [26]

Проводимость пропорциональна $dn/d\mu$ и принимает пиковые значения при $\mu = \epsilon$ и $\mu = \epsilon + U_0$.

Обратим внимание, что число электронов в канале меняется на единицу как только μ принимает значение ε и далее значение $\varepsilon + U_0$, как и следовало ожидать из рис. 3. Заметим, однако, что при этом мы не подразумевали как на рис. 3 два одноэлектронных состояния при различных энергиях. Мы подразумевали два одноэлектронных состояния с одной и той же энергией, но учли энергию взаимодействия в пространстве Фока (рис. 7).

Именно пиковые значения проводимости наблюдаются экспериментально в низковольтном режиме кулоновской блокады для нанорезисторов при условии, что U_0 превышает как квант тепловой энергии kT , так и фундаментальное уширение ($U_0 \gg \hbar/t$).

Низковольтная проводимость является равновесным свойством [27] и для ее описания достаточно равновесной статистической механики. Ток за пределами режима линейного отклика при более высоком напряжении требует уже методов неравновесной статистической механики. Далее мы покажем как получить плато на уровне две трети от полного тока (рис. 5) путем вычисления тока при высоком напряжении в фоковском представлении.

2.3. Вычисление тока в фоковском пространстве

Для вычисления тока нужно выписать уравнения для вероятностей найти систему в одном из доступных состояний, при этом сумма вероятностей должна быть равна единице. Так, для тока в одноуровневом резисторе в полуклассической модели (п. 3 в [3]) имели:

$$v_1 p_0 = v_2 p_1 \Rightarrow p_1/p_0 = v_1/v_2 \Rightarrow p_1 = v_1/(v_1 + v_2),$$

где левый контакт посылает систему из состояния 0 в состояние 1 со скоростью v_1 , а правый контакт реализует возврат системы со скоростью v_2 , и оба процесса в состоянии равновесия должны уравновесить друг друга, причем $p_0 + p_1 = 1$. В итоге ток

$$I = qv_2 p_1 = q \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2}$$

в согласии с результатом, полученным ранее в одночастичной модели (§3 в [3]).

Такой подход особенно эффективен при рассмотрении систем с несколькими взаимодействующими состояниями. Рассмотрим, например, двухуровневый резистор, на который подано такое напряжение, что электроны, входящие в проводник из левого контакта, переводят систему из состояния 00 в состояние 01 или 10, но не 11 из-за большого значения удельной энергии заряжания U_0 (рис. 9).

Сейчас мы покажем, что именно в этих условиях появляется плато на уровне две трети от полного тока (рис. 5), когда система не может перейти в состояние 11, а может лишь покинуть его.

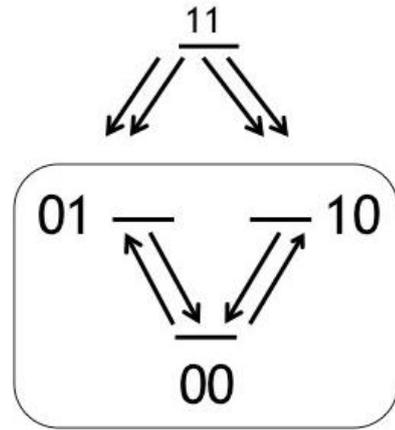


Рис. 9. Условия появления плато на уровне две трети от полного тока (рис. 5)

Из кинетики процессов с участием только трех состояний 00, 01 и 10 в условиях динамического равновесия имеем:

$$2v_1 p_{00} = v_2 (p_{01} + p_{10}) \Rightarrow \frac{p_{01} + p_{10}}{p_{00}} = \frac{2v_1}{v_2},$$

откуда с учетом нормировки $p_{00} + p_{01} + p_{10} = 1$:

$$p_{01} + p_{10} = \frac{2v_1}{2v_1 + v_2},$$

так что в конечном итоге ток

$$I = qv_2 (p_{01} + p_{10}) = q \frac{2v_1 v_2}{2v_1 + v_2}.$$

В условиях равенства прямых и обратных потоков электронов в проводнике ($v_1 = v_2$) ток составляет именно 2/3 от его максимального значения:

$$I = \frac{2}{3} qv_1.$$

Этот результат невозможно получить в одночастичной модели. Наш двухмодовый резистор в оговоренных условиях может находиться в состояниях 00, 01 и 10, но не в состоянии 11. В одночастичной модели электрон может находиться в любом из этих состояний с вероятностью 1/3. Если электроны независимы (не взаимодействуют), вероятность заселить одно и то же состояние (со спинами «вверх» и «вниз») будет 1/9. На самом деле эта вероятность равна нулю, что указывает на сильно коррелированное движение электронов (рис. 10).

Следуя духу концепции «снизу – вверх» [26], мы рассмотрели явление кулоновской блокады в молекулярной электронике, точнее в одноэлектронике. Традиционно явление кулоновской блокады рассматривается с позиций концепции «сверху – вниз», привлекая такое понятие как емкость нанопроводника. Рассмотрим физику кулоновской блокады и с таких позиций и обсудим результаты расчета одноэлектронного транзистора, в котором роль проводника выполняет одиночная молекула бензола [22, 23].

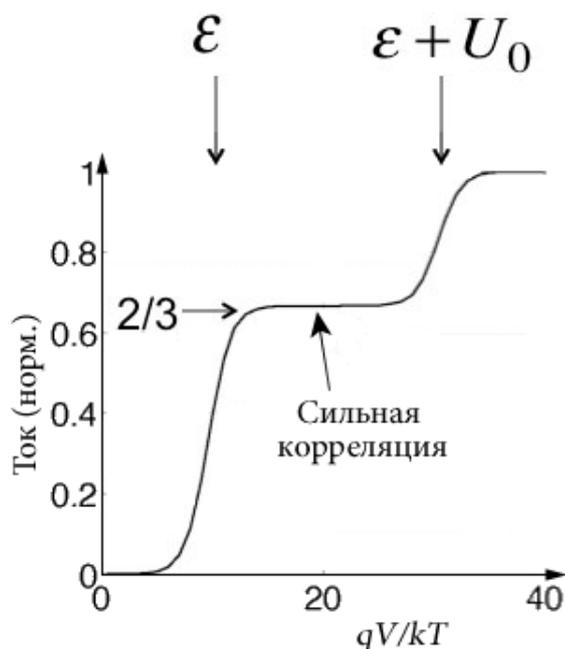


Рис. 10. Демонстрация того, что промежуточное плато на ВАХ (рис. 5) соответствует сильно коррелированному состоянию электронов

3. Одноэлектронный транзистор на молекуле бензола

Успехи последнего десятилетия в области молекулярной электроники, в первую очередь, экспериментальные, завершились, в частности, созданием одноэлектронного полевого транзистора (Single-Electron Transistor/SET) [28–36], схематически показанного на рис. 11.

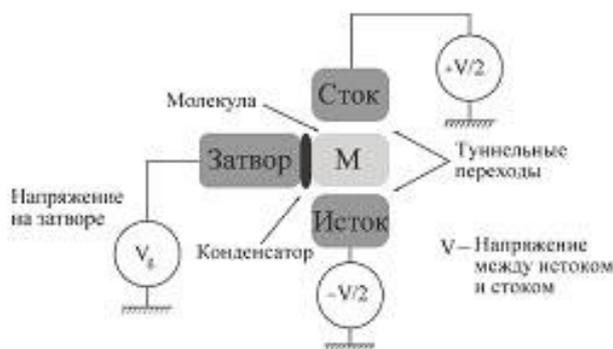


Рис. 11. Принципиальная схема SET. Энергия электронных состояний молекулы М контролируется электростатическим полем затвора

Рассматривают два механизма переноса электронов в SET: когерентное туннелирование и последовательное туннелирование. Когерентное туннелирование реализуется в случае сильной связи молекулы М с металлической поверхностью 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 состояний молекулы, например, нижнего незаполненного состояния (Lowest Unoccupied Molecular Orbital/LUMO) (рис. 12).

Последовательное туннелирование, известное также как механизм кулоновской блокады [15], 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 подавление электронного транспорта («кулоновская блокада»). Мы далее выполним и обсудим 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 C может стать настолько малой, что даже кулоновская энергия q^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 кулоновской блокады, когда к электродам приложено конечное напряжение, а ток тем не менее не идет.

Приведем простой и очевидный пример кулоновской блокады. Рассмотрим конденсатор с емкостью C 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 $Q - |q|$, а изменение энергии, равное

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

должно быть отрицательным, чтобы процесс переноса электрона стал возможным. Другими словами, такой процесс возможен при $V > |q|/2C$ и электронный транспорт невозможен при напряжениях на обкладках $|V| < |q|/2C$. Итак, имеем нулевой туннельный ток при конечном 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 [30], что реализоваться он может только при наличии дискретного электронного состояния молекулы М в окне туннелирования, например, состояния EA (Electron Affinity), соответствующего захвату молекулой дополнительного электрона

МГ, энергия которого определяется сродством молекулы к электрону EA или состояния IP (Ionization Potential), соответствующего потере одного электрона молекулой М⁺, энергия которого определяется потенциалом ионизации молекулы IP (рис. 12).

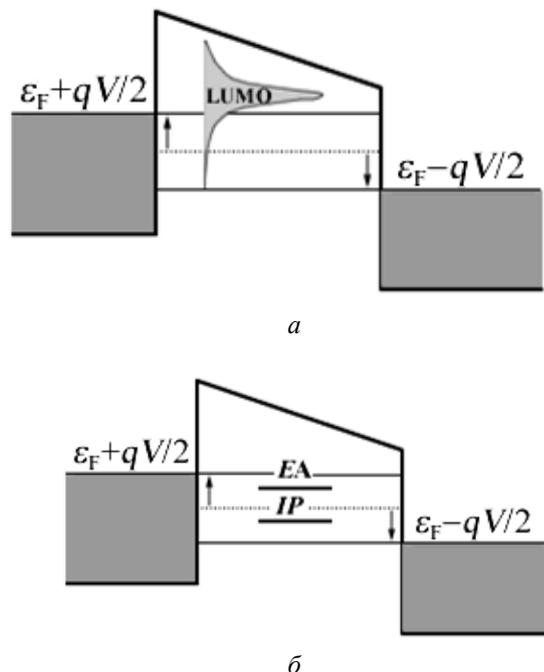


Рис. 12. Два варианта туннелирования электрона в SET: *a* – когерентное; *б* – последовательное туннелирование

Положение уровней энергии EA и IP однократно заряженных состояний молекулы М⁻ и М⁺, как и болеекратно заряженных состояний в канале туннелирования регулируется потенциалом на затворе V_g , что позволяет закрывать и открывать канал туннелирования электронов.

3. 1. Элементарная теория SET

Связь молекулы М со всеми тремя электродами (рис. 11) емкостная: изменение потенциала любого из электродов влечет за собой изменение электростатической энергии молекулы М. Два электрода (истоковый S и стоковый D) связаны с М 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 C . Предположим также, что значение C не зависит от возможных заряженных состояний молекулы М. Тогда электростатическая энергия молекулы М с N электронами равна

$$Q^2 / 2C = (Nq)^2 / 2C .$$

Полная энергия молекулы М с N электронами равна

$$E(N) = \sum_{i=1}^N E_i + (Nq)^2 / 2C , \tag{3}$$

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

$$E(N+1) = \sum_{i=1}^{N+1} E_i + \frac{[(N+1)q]^2}{2C} , \tag{4}$$

а уход электрона с молекулы М дает

$$E(N-1) = \sum_{i=1}^{N-1} E_i + \frac{[(N-1)q]^2}{2C} , \tag{5}$$

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

$$\mu_N \equiv E(N) - E(N-1) = E_N + (N-1/2)q^2 / C , \tag{6}$$

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

$$\mu_{N+1} = \mu_N + \frac{q^2}{C} + \Delta E_N , \tag{7}$$

где $\Delta E_N = E_{N+1} - E_N$ должна 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_N . Таким образом, энергия $N+1$ -ого электрона должна быть больше энергии N -ого электрона на величину энергии заряжения $q^2 / C + \Delta E$. Первое слагаемое в энергии заряжения молекулы М есть энергия $q^2 / C \equiv E_C$, необходимая для преодоления кулоновского отталкивания между электронами. Второе слагаемое ΔE есть результат дискретности спектра молекулы.

Проиллюстрируем полученные выводы на рис. 13 для двух ситуаций: (а) перенос электрона невозможен (состояние транзистора «off») и (б) перенос разрешен (состояние транзистора «on»). Пусть в первом случае энергетическая диаграмма SET такова: $\mu_{N+1} > \mu_D > \mu_S > \mu_N$, а во втором случае $\mu_D > \mu_{N+1} > \mu_S > \mu_N$. В первом случае канал туннелирования является молекула М с N электронами. Ближайший уровень с энергией μ_{N+1} не заполнен электронами и лежит выше энергии Ферми истокового и стокового электродов, в канале туннелирования нет ни одного свободного уровня, перенос электрона «блокирован», состояние транзистора – «off».

Противоположная ситуация показана на рис. 13, б. В канале туннелирования есть состояние с энергией μ_{N+1} , электрон может перейти со стокового электрода на истоковый. Электрический ток можно обеспечить путем периодического изменения зарядового состояния молекулы в канале туннелирования с

N на $N+1$. Изменить число электронов на молекуле M можно в результате изменения потенциала затвора V_g , поскольку от него зависит энергия заряжения молекулы.

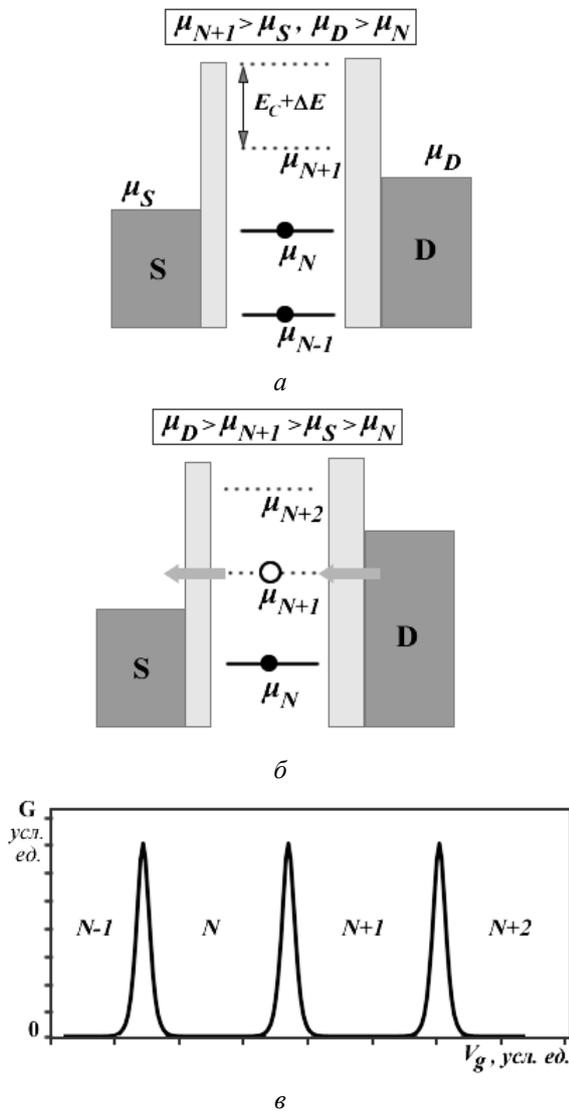


Рис. 13. Перенос электрона в SET с диаграммами энергии для двух различных ситуаций: *a* – число электронов молекулы M фиксировано значением N , так что перенос электрона на M «блокирован» и состояние транзистора – «off»; *b* – число электронов на молекуле M осциллирует между значениями N и $N+1$, состояние – «on»; (в) качественная демонстрация кулоновских осцилляций

Наблюдаемая характерная зависимость проводимости G от потенциала затвора V_g в SET при небольших значениях разности потенциалов на электродах в виде резких пиков и долин показана на рис. 13, в. В долинах число электронов молекулы M фиксировано значениями $N - 1, N, N + 1, N + 2$ и т.д., и ток блокируется энергией заряжения $q^2/C + \Delta E$, что соответствует ситуации на рис. 13, *a*. Пики проводимости соответствуют ситуации на рис. 13, *b*, когда молекула в канале туннелирования осциллирует между двумя своим состояниями. Например, пик

проводимости между долинами с N и $N+1$ электронами соответствует осцилляции молекулы M между ее состояниями с N и $N+1$ электронами. Это – кулоновские осцилляции.

Для наблюдения кулоновских осцилляций энергия заряжения молекулы $q^2/C + \Delta E$ должна быть намного больше кванта тепловой энергии kT . В противном случае тепловые флуктуации станут доминирующими и перекроют 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 $h/q^2 \sim 25.813 \text{ кОм}^{-1}$. Итак, для наблюдения кулоновских осцилляций необходимо выполнение двух условий:

$$q^2/C + \Delta E \gg kT, \tag{8}$$

$$R_c \gg \frac{h}{q^2}. \tag{9}$$

Теория одноэлектронного полевого транзистора разработана достаточно глубоко [15–17, 37, 38]. Явление одноэлектронного переноса изучено экспериментально для разнообразных наноразмерных систем: металлических наночастиц [39], полупроводниковых гетероструктур [40, 41], полупроводящих нанокристаллов [42], углеродных нанотрубок [43, 44] и отдельных молекул [28–36].

3. 2. Условия переноса электрона с истока на сток

Для нахождения этих 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 и стоке, учитывая то обстоятельство, что при переходе одного электрона из истокового электрода на молекулу энергия системы должна по крайней мере понизиться [35]:

$$E_S(N') + E_M(N) \geq E_S(N' - 1) + E_M(N + 1). \tag{10}$$

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

$$E_M(N + 1) + E_D(N'') \geq E_M(N) + E_D(N'' + 1). \tag{11}$$

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

$$E_S(N') - E_S(N' - 1) = -W + qV/2. \tag{12}$$

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

$$-W + qV/2 + E_M(N) \geq E_M(N+1). \quad (13)$$

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

$$E_M(N+1) \geq -W - qV/2 + E_M(N). \quad (14)$$

Введем энергию заряжания молекулы

$$\Delta E_M(N) = E_M(N+1) - E_M(N). \quad (15)$$

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

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

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 заряжания от потенциала затвора:

$$\Delta E_M(N, V_g) = \Delta E_M(N) + \alpha V_g, \quad (17)$$

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

$$q|V|/2 \geq \Delta E_M(N, V_g) + W \geq -q|V|/2. \quad (18)$$

Выполненные нами самосогласованные расчеты с учетом поляризации молекулы электростатическим полем затвора покажут [22, 23], что значение константы связи затвора в случае молекулы бензола действительно близко к 1, а зависимость энергии заряжания молекулы от потенциала затвора действительно близка к линейной. Мы воспользуемся этими соотношениями для вычисления диаграмм зарядовой стабильности одноэлектронного полевого транзистора, которые показывают зависимость числа заряженных состояний молекулы в канале туннелирования от напряжения, подаваемого на электроды, и от потенциала затвора.

4. Формализм DFT

Спектр молекулы, реализующей канал туннелирования, в нашем случае молекулы бензола, предпочтительнее вычислять методами теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [14, 45]. 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 [19, 45, 46], 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 [14]

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}[n](\mathbf{r}), \quad (19)$$

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

$$\hat{H}_{el} \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (20)$$

путем разложения решений по базисным функциям

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i a_{\alpha i} \phi_i(\mathbf{r}). \quad (21)$$

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

$$\sum_j H_{ij} c_{\alpha j} = \varepsilon_\alpha \sum_j S_{ij} c_{\alpha j}. \quad (22)$$

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

$$[n](\mathbf{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right), \quad (23)$$

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

$$[n](\mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}), \quad (24)$$

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

$$D_{ij} = \sum_\alpha c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_F}{kT}\right). \quad (25)$$

Эффективный потенциал в уравнении Кона-Шема (19) в общем случае имеет три слагаемых:

$$V^{eff}[n] = V^H[n] + V^{xc}[n] + V^{ext}[n], \quad (26)$$

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 $V^{ext}[n]$ 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

$$\nabla^2 V^H[n](\mathbf{r}) = -4\pi[n](\mathbf{r}), \quad (27)$$

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

$$V^{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}). \quad (28)$$

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

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + E^H[n] + E^{ext}[n], \quad (29)$$

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

$$T[n] = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle f \left(\frac{\epsilon_{\alpha} - \epsilon_F}{kT} \right), \quad (30)$$

$E^{xc}[n]$ – 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

$$E^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (31)$$

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

4. 1. 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. [49]. 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

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i^{comp}(\mathbf{r}), \quad (32)$$

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

Введем также экранированный локальный псевдопотенциал («нейтральный атом»)

$$V_i^{NA}(\mathbf{r}) = V_i^{loc}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_i^{comp}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (33)$$

по отношению к локальному псевдопотенциалу $V_i^{loc}(\mathbf{r})$.

Тогда функционал полной энергии можно представить в виде

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \sum_i V_i^{NA}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij}, \quad (34)$$

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. 11). Потенциал внутри металлических электродов определяется напряжением, заданным для каждой пары электродов, а на граничных поверхностях электродов электрическое поле равно нулю (граничные условия Неймана).

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

$$-\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla V^{ext}(\mathbf{r})] = 0, \quad (35)$$

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:

$$-\nabla \cdot [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \delta V^{H+ext}(\mathbf{r})] = \delta n(\mathbf{r}). \quad (36)$$

Наконец, определяем молекулярную часть полного разностного хартриевского потенциала

$$\delta V^H(\mathbf{r}) = \delta V^{H+ext}(\mathbf{r}) - V^{ext}(\mathbf{r}). \quad (37)$$

Именно этот разностный хартриевский потенциал входит в функционал полной энергии, приведенный выше. Следуя [47], вклад в полную энергию системы за счет внешнего электростатического поля дается выражением

$$\Delta E = \int V^{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_i V^{ext}(\mathbf{R}_i)Z_i, \quad (38)$$

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 (34) и (38). Отметим, что это верно только если последнее слагаемое в уравнении (34) 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 $V_i^{NA}(\mathbf{r})$ не перекрываются с металлическими электродами и диэлектрической прослойкой затвора [35]. Отметим также, что поскольку разностный хартриевский потенциал $\delta V^H(\mathbf{r})$ в уравнении (34) вычисляется с учетом электростатического окружения, то разностная хартриевская энергия [третье слагаемое в уравнении (34)] учитывает энергию электростатического взаимодействия между молекулой и индуцированными поляризационными зарядами окружающих ее трех металлических электродов [34].

5. Результаты расчетов

Вычисления проводились по программе ATK 10.8.2 [48–50].

Сначала рассмотрим изолированную молекулу бензола (B) в ее экспериментальной геометрии D_{6h} с длинами связей $CC=1.40$ и $CH=1.10 \text{ \AA}$ [51] и вычислим ее спектр в модели LDA-PZ теории функционала плотности [14] с базисными функциями DoubleZetaPolarized программы ATK без учета бстовных электронов. Для одночастичных верхнего заполненного состояния НОМО и нижнего пустого – LUMO получаем, соответственно, $\epsilon_{14}=-2.5890$ и $\epsilon_{15}=+2.5890$ при энергии Ферми $\epsilon_F=-3.3182 \text{ эВ}$, что дает для вертикальных значений потенциала ионизации и сродства к электрону изолированной молекулы бензола значения, соответственно, $I=5.907$ и $A=0.729 \text{ эВ}$ в противоречии с экспериментальными значениями $I_{экср}=9.25$ и $A_{экср}\sim 1.10 \text{ эВ}$ [52]. Нужны расчетные значения, более точно отражающие экспериментальные данные.

С этой целью в рамках той же самой модели DFT/LDA-PZ мы выполнили самосогласованные расчеты не только нейтральной молекулы бензола B^0 , но и ее заряженных форм B^+ , B^- , B^{2+} и B^{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 заряжения молекулы бензола $\Delta E_B(N)$, эВ

| Состояние | B^{2+} | B^+ | B^0 | B^- | B^{2-} |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Полная энергия | -1014.60 | -1030.33 | -1039.45 | -1037.14 | -1028.75 |
| Энергия заряжения | -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 $A=-2.31 \text{ эВ}$, что намного лучше согласуется с приведенными выше экспериментальными данными и вполне приемлемо для дальнейшего обсуждения. В табл. 1 приведены также значения определенной ранее энергии заряжения (15) $\Delta E_M(N)$ 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. Пусть $W=5.28 \text{ эВ}$, что соответствует выбору электродов истока и стока из золота [29].

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 (18) вычислим число заряженных состояний в канале туннелирования. Соответствующая вычисленная нами диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола без учета среды SET показана на рис. 14.

Диаграмма показывает число заряженных состояний молекулы в канале туннелирования в зависимости от значений V и V_g : в белых полях заряженных состояний нет, в остальных – число заряженных

состояний изменяется от 1 до 4, возрастая с плотностью закрашки полей. Из-за некоторого сходства многоугольников с гранями алмаза подобные графики в англоязычной литературе принято называть кулоновскими алмазами (Coulomb diamonds).

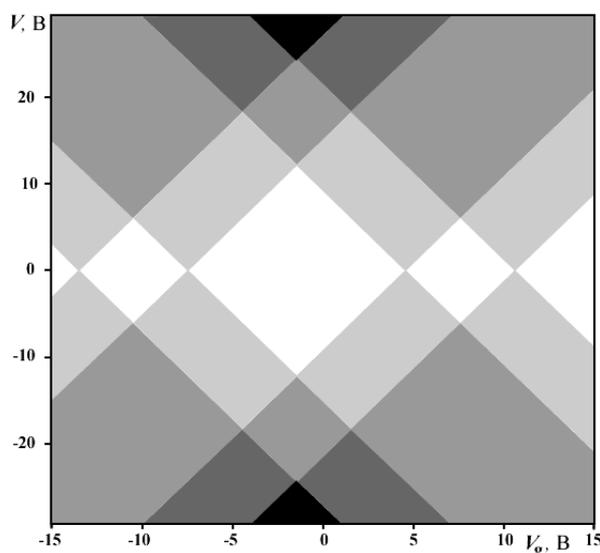


Рис. 14. Диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола без самосогласованного учета поляризации молекулы бензола электростатическим полем затвора

Перейдем к рассмотрению молекулы бензола в качестве канала туннелирования в реалистической модели SET в виде прямоугольной ячейки

$1.90 \times 1.20 \times 1.20 \text{ нм}^3$ с молекулой бензола, помещенной посередине между двумя электродами (рис. 15).

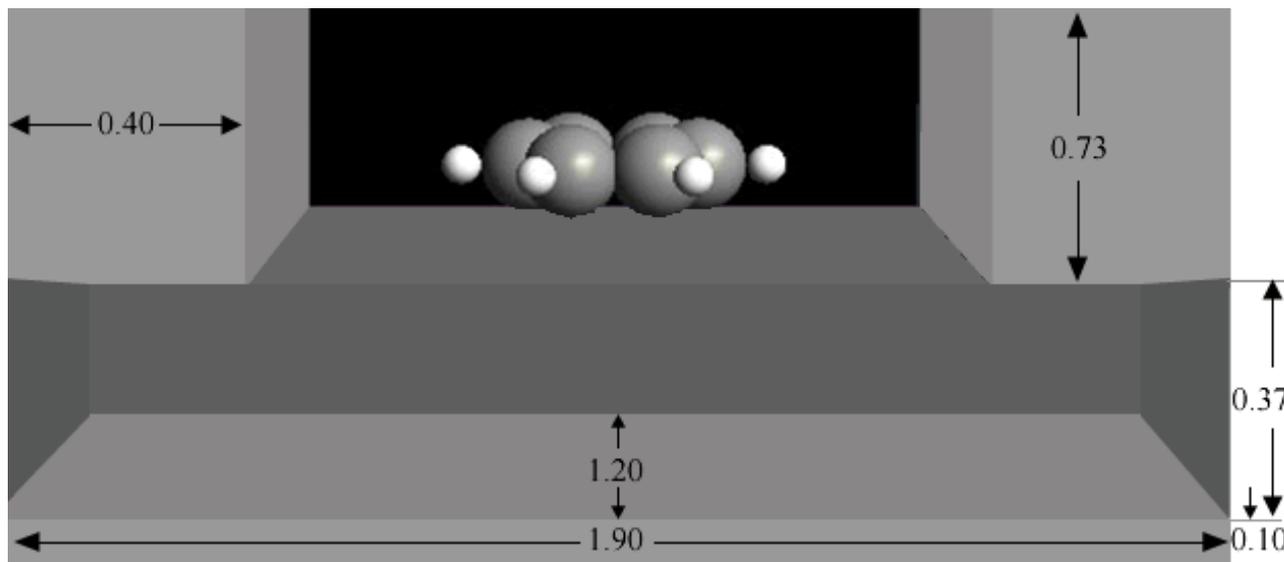


Рис. 15. Молекула бензола в качестве канала туннелирования в SET. Размеры ячейки, моделирующей SET, указаны в нм

Работа выхода для всех трех электродов полагалась равной $W=5.28 \text{ эВ}$, а относительная диэлектрическая постоянная для диэлектрической прослойки затвора бралась равной $\epsilon_r=10$ (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-дерваальсовых радиусов атомов H и Au, которая равна $0.275=0.10_9+0.16_6$, в нм, соответственно [51]. Расстояние между поверхностью диэлектрика и плоскостью молекулы бензола выбрано равным 0.13 нм . Осталь-

ные геометрические параметры ячейки, моделирующей SET, показаны на рис. 15.

В расчетах не учитывалось изменение геометрии заряженных форм молекулы бензола относительно приведенной выше геометрии нейтральной молекулы бензола. Анализ фотоэлектронного спектра B^+ с полностью разрешенной вращательной структурой показал, что симметрия иона B^+ остается D_{6h} , а изменения длин связей C-C при ионизации молекулы бензола не превышает 0.1% [54], что подтверждается и нашими квантовомеханическими расчетами, в том числе и для дважды заряженных состояний молекулы бензола, в модели B3LYP/6-311G** [45]. В табл. 2 собраны результаты расчета полной энергии и энергии заряжения молекулы B и ее заряженных форм в описанной выше реалистической модели SET при нулевом потенциале на затворе.

Таблица 2

Самосогласованные значения полной энергии молекулы бензола и ее заряженных форм в модели LDA-PZ и энергии заряжения молекулы бензола $\Delta E_B(N)$, эВ в реалистической модели 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 заряжения | -10.17 | -7.50 | 0.10 | 2.35 | - |

Сравнение с аналогичными результатами для свободной молекулы бензола (табл. 1) показывает, как и ожидалось, уменьшение энергии заряжения при помещении молекулы в среду SET. Это уменьшение вызвано, в основном, стабилизацией заряда на молекуле диэлектрической подложкой. Соответствующая диаграмма зарядовой стабильности показана на рис. 16. Как и ранее (рис. 14), диаграмма зарядовой

стабильности вычислялась в предположении линейной зависимости (17) энергии заряжения молекулы от потенциала затвора.

Можно визуализировать электростатический потенциал в области расположения молекулы, индуцированный при подаче напряжения на затвор. Разность между потенциалами, индуцированным при $V_g=0$ и $V_g=2 \text{ В}$, показана графически на рис. 17.

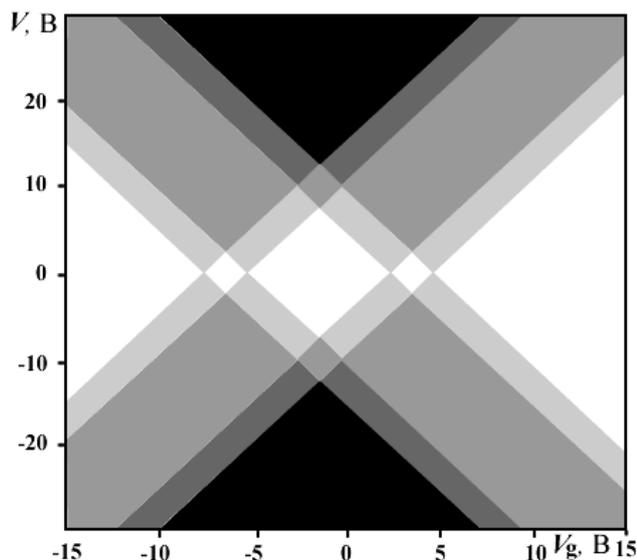


Рис. 16. Диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола в его реалистической модели при $V_g=0$. Диаграмма показывает число заряженных состояний молекулы в канале туннелирования в зависимости от значений V и V_g : в белых полях заряженных состояний нет, в остальных – число заряженных состояний изменяется от 1 до 4, возрастая с плотностью закраски полей

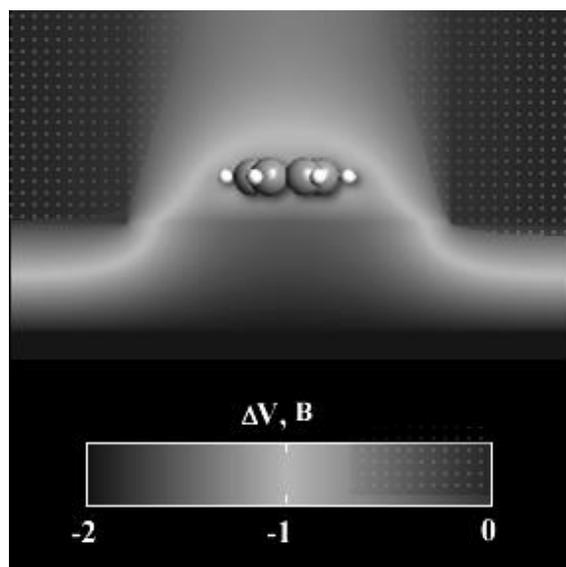


Рис. 17. Электростатический потенциал в SET на молекуле бензола, индуцируемый при $V_g=2$ В

На рис. 18 для разных заряженных состояний молекулы бензола показана зависимость полной энергии SET от потенциала затвора. Отрицательный потенциал на затворе стабилизирует положительно заряженные состояния 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.

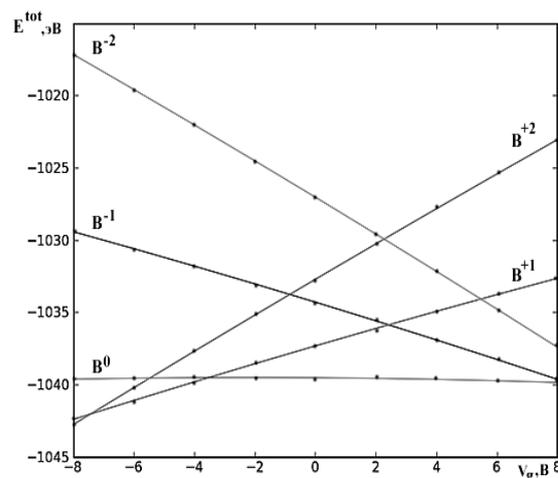


Рис. 18. Зависимость полной энергии SET на молекуле бензола от напряжения на затворе для разных заряженных состояний молекулы

Зависимость полной энергии SET

$$E^{tot} = E[n] + \Delta E$$

(см. (34) и (38)) от потенциала затвора в случае молекулы бензола близка к линейной, а наклон определяется знаком и величиной заряда молекулы Q . Линеаризация полученных данных (рис. 18) в предположении линейной зависимости полной энергии от заряда молекулы

$$E(Q, V_g) = \alpha Q V_g \tag{39}$$

позволяет количественно оценить константу связи α в уравнениях (17) и (39) для молекулы бензола (табл. 3).

Таблица 3

Линеаризация зависимости полной энергии SET на молекуле бензола от потенциала затвора (рис. 18)

| Заряд Q | +2 | +1 | 0 | -1 | -2 |
|--------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Величина αQ | 1.2323 | 0.6104 | -0.0143 | -0.6384 | -1.2660 |
| Константа связи α | 0.616 | 0.610 | - | 0.638 | 0.633 |

Среднее значение константы связи $\langle \alpha \rangle$ для молекулы бензола в предположении линейной зависимости полной энергии SET от заряда молекулы получается равным $\langle \alpha \rangle = 0.62$ по сравнению со значением $\alpha = 1$, которое было использовано выше при по-

строении диаграмм зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола (рис. 14 и 16). Окончательная диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола с учетом $\langle \alpha \rangle = 0.62$ показана на рис. 19.

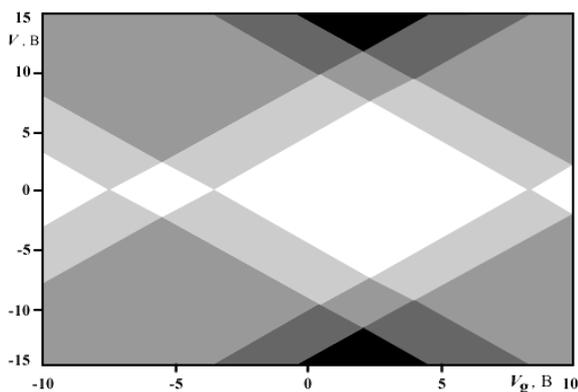


Рис. 19. Диаграмма зарядовой стабильности полевого транзистора на молекуле бензола, вычисленная из первых принципов. Диаграмма показывает число заряженных состояний молекулы в канале туннелирования в зависимости от значений V и V_g : в белых полях заряженных состояний нет, в остальных – число заряженных состояний изменяется от 1 до 4, возрастая с плотностью закраски полей

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

6. Выводы

Явление кулоновской блокады в одноэлектронике рассмотрено с позиций двух казалось бы разных подходов: в концепции «снизу – вверх» нанoeлектроники, в которой важную роль играет неограниченный по спине подход в теории самосогласованного поля в фоковском пространстве, и в традиционной концепции «сверху – вниз» с привлечением макроскопических свойств и понятий. Далее диаграмма зарядовой стабильности одноэлектронного полевого нанотранзистора на молекуле бензола в качестве проводящего канала в режиме кулоновской блокады рассчитана из первых принципов. Энергии заряжения молекулы вычислены квантомеханически в приближении теории функционала плотности, а взаимодействие молекулы с окружающей ее средой в реалистической модели нанотранзистора учитывалось самосогласовано. Найдены условия функционирования такого одномолекулярного полевого нанотранзистора.

Благодарности

Я благодарен проф. С.Датта (Supriyo Datta) за возможность прослушать его курсы лекций «Fundamentals of Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts» и «Fundamentals of Nanoelectronics, Part II: Quantum Models», прочитанных он-лайн в январе – апреле 2012 года и в марте – мае, октябре – декабре 2015 года в рамках инициативы Purdue University/nanoHUB-U [2012: www.nanohub.org/courses/FoN2; 2015: www.edx.org/school/purdue] и частично положенных в основу настоящего обзора.

Я также благодарен моей жене Н. Е. Кругляк за подготовку рисунков к публикации и помощь в оформлении рукописи.

Литература

1. Кругляк, Ю. О. Уроки нанoeлектроники: Метод неравновесных функций Грина у матричному зображенні. 1. Теорія [Текст] / Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2013. – Т. 10, № 3. – С. 22–35.
2. Кругляк, Ю. О. Уроки нанoeлектроники: Квантова інтерференція і дефазування в методі неравновесных функций Грина [Текст] / Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2014. – Т. 11, № 3. – С. 5–18.
3. Кругляк, Ю. А. Нанoeлектроника «снизу – вверх»: Метод неравновесных функций Грина, модельные транспортные задачи и квантовая интерференция [Текст] / Ю. А. Кругляк // ScienceRise. – 2015. – Т. 9, № 2 (14). – С. 41–72. doi: 10.15587/2313-8416.2015.48827
4. Кругляк, Ю. О. Уроки нанoeлектроники: Эффект Холла і вимірювання електрохімічних потенціалів у концепції «знизу – вгору» [Текст] / Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2014. – Т. 11, № 1. – С. 5–27.
5. Кругляк, Ю. О. Уроки нанoeлектроники: Роль электростатики й контактів у концепції «знизу – вгору» [Текст] / Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2014. – Т. 11, № 4. – С. 27–42.
6. Кругляк, Ю. А. Модель проводимости Ландауэра-Датты-Лундстрема в микро- и нанoeлектронике и транспортное уравнение Больцмана [Текст] / Ю. А. Кругляк // ScienceRise. – 2015. – Т. 3, № 2 (8). – С. 108–116. doi: 10.15587/2313-8416.2015.38848
7. Danielewicz, P. Quantum theory of nonequilibrium processes, I [Text] / P. Danielewicz // Annals of Physics. – 1984. – Vol. 152, Issue 2. – P. 239–304. doi: 10.1016/0003-4916(84)90092-7
8. Mahan, G. D. Quantum Transport Equation for Electric and Magnetic Fields [Text] / G. D. Mahan // Physics Reports. – 1987. – Vol. 145, Issue 5. – P. 251–318. doi: 10.1016/0370-1573(87)90004-4
9. Datta, S. Quantum Transport: Atom to Transistor [Text] / S. Datta. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 404 p. doi: 10.1017/cbo9781139164313
10. Кругляк, Ю. А. Нанoeлектроника «снизу – вверх»: Роль электростатики и контактов [Текст] / Ю. А. Кругляк // ScienceRise. – 2015. – Т. 12, № 2 (17). – С. 51–67. doi: 10.15587/2313-8416.2015.56272
11. Martin, P. C. Theory of many-particle systems. I [Text] / P. C. Martin, J. Schwinger // Physical Review. – 1959. – Vol. 115, Issue 6. – P. 1342–1373. doi: 10.1103/physrev.115.1342
12. Kadanoff, L. P. Quantum Statistical Mechanics [Text] / L. P. Kadanoff, G. Baym. – New York: W. A. Benjamin, 1962. – 203 p.
13. Келдыш, Л. В. Диаграммная техника для неравновесных процессов [Текст] / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 47. – С. 1515–1527.
14. Kryachko, E. S. Density functional theory: Foundations reviewed [Text] / E. S. Kryachko, E. V. Ludeña // Physics Reports. – 2014. – Vol. 544, Issue 2. – P. 123–239. doi: 10.1016/j.physrep.2014.06.002
15. Averin, D. V. Single electronics: A correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junctions. Chap. 6 [Text] / D. V. Averin, K. K. Likharev. – Mesoscopic Phenomena in Solids. – New York: Elsevier, 1991. – P. 173–271. doi: 10.1016/b978-0-444-88454-1.50012-7

16. Beenakker, C. W. J. Theory of Coulomb-Blockade Oscillations in the Conductance of a Quantum Dot [Text] / C. W. J. Beenakker // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 44, Issue 4. – P. 1646–1656. doi: 10.1103/physrevb.44.1646
17. Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena In Nanostructures [Text] / H. Grabert, M. H. Devoret (Eds.). – New York: Plenum Press. – 1992. – 347 p. doi: 10.1007/978-1-4757-2166-9
18. Кругляк, Ю. А. Наноэлектроника «снизу – вверх»: Возникновение тока, обобщенный закон Ома, упругий резистор, моды проводимости, термоэлектричество [Текст] / Ю. А. Кругляк // *ScienceRise*. – 2015. – Т. 7, № 2 (12). – С. 76–100. doi: 10.15587/2313-8416.2015.45700
19. Кругляк, Ю. А. Обобщенный метод Хартри – Фока и его версии: от атомов и молекул до полимеров [Текст] / Ю. А. Кругляк // *ScienceRise*. – 2014. – Т. 5, № 3 (5). – С. 6–21. doi: 10.15587/2313-8416.2014.30726
20. Kruglyak, Yu. A. Quantum-chemical studies of quasi-one-dimensional electron systems. 1. Polyenes [Text] / Yu. A. Kruglyak // *ScienceRise*. – 2015. – Vol. 5, Issue 2 (10). – P. 69–105. doi: 10.15587/2313-8416.2015.42643
21. Kruglyak, Yu. A. Quantum-mechanical studies of quasi-one-dimensional electron systems. Part 4, Chap. 2 [Text] / Yu. A. Kruglyak, A. V. Glushkov et. al. – *Computational Methods in Quantum Geometry and Chaos Theory*. – Odessa: TES Publishing House, 2015. – P. 28–180. – Available at: https://www.researchgate.net/publication/281811280_Quantum-mechanical_Studies_of_Quasi-One-Dimensional_Electron_Systems
22. Кругляк, Ю. А. Квантовомеханический расчет одноэлектронного полевого транзистора на молекуле бензола [Текст] / Ю. А. Кругляк, Н. Е. Кругляк // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2011. – Т. 8, № 3. – С. 60–70.
23. Кругляк, Ю. А. Одноэлектронный одномолекулярных полевой транзистор: квантовомеханическое и электродинамическое рассмотрение на примере молекулы бензола [Текст] / Ю. А. Кругляк, Н. Е. Кругляк // *Вестник Одесского гос. ун-та*. – 2011. – Вып. 12. – С. 201–214.
24. Кругляк, Ю. О. Уроки наноэлектроніки: Електричний струм і другий закон термодинаміки у концепції «знизу – вгору» [Текст] / Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2015. – Т. 12, № 2. – С. 5–26.
25. Кругляк, Ю. А. Наноэлектроника «снизу – вверх»: Термодинамика проводника с током, информационно-управляемый аккумулятор и квантовая энтропия [Текст] / Ю. А. Кругляк // *ScienceRise*. – 2015. – Т. 11, № 2 (16). – С. 55–71. doi: 10.15587/2313-8416.2015.53495
26. Datta, S. *Lessons From Nanoelectronics: A New Perspective on Transport* [Text] / S. Datta. – Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2012. – 492 p. doi: 10.1142/8029
27. Кругляк, Ю. А. Эффекты Холла, измерение электрохимических потенциалов и транспорт спинов в модели НРФГ [Текст] / Ю. А. Кругляк // *ScienceRise*. – 2015. – Т. 10, № 2 (15). – С. 35–67. doi: 10.15587/2313-8416.2015.51353
28. Park, J. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors [Text] / J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta et. al // *Nature*. – 2002. – Vol. 417, Issue 6890. – P. 722–725. doi: 10.1038/nature00791
29. Liang, W. Kondo resonance in a single-molecule transistor [Text] / W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park // *Nature*. – 2002. – Vol. 417, Issue 6890. – P. 725–729. doi: 10.1038/nature00790
30. Kubatkin, S. Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states [Text] / S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen et. al // *Nature*. – 2003. – Vol. 425, Issue 6959. – P. 698–701. doi: 10.1038/nature02010
31. Osorio, E. A. Addition energies and vibrational fine structure measured in electromigrated single-molecule junctions based on an oligophenylenevinylene derivative [Text] / E. A. Osorio, K. O'Neill, N. Stuhr-Hansen, O. F. Nielsen, T. Bjørnholm, H. S. J. van der Zant // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, Issue 2. – P. 281–285. doi: 10.1002/adma.200601876
32. Danilov, A. Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers [Text] / A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegård, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, Issue 1. – P. 1–5. doi: 10.1021/nl071228o
33. Thijssen, J. M. Charge transport and single-electron effects in nanoscale systems [Text] / J. M. Thijssen, H. S. J. Van der Zant // *Physica Status Solidi (b)*. – 2008. – Vol. 245, Issue 8. – P. 1455–1470. doi: 10.1002/pssb.200743470
34. Kaasbjerg, K. Strong Polarization-Induced Reduction of Addition Energies in Single-Molecule Nanojunctions [Text] / K. Kaasbjerg, K. Flensberg // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, Issue 11. – P. 3809–3814. doi: 10.1021/nl8021708
35. Stokbro, K. First-Principles Modeling of Molecular Single-Electron Transistors [Text] / K. Stokbro // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, Issue 48. – P. 20461–20465. doi: 10.1021/jp104811r
36. Liang, W. J. Kondo resonance in a single-molecule transistor [Text] / W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park // *Nature*. – 2002. – Vol. 417, Issue 6890. – P. 725–729. doi: 10.1038/nature00790
37. Kouwenhoven, L. P. Electron transport in quantum dots [Text] / L. P. Kouwenhoven, C. M. Marcus, P. L. McEuen, S. Tarucha, R. M. Westervelt, N. S. Wingreen // *Mesoscopic Electron Transport*. – 1997. – P. 105–214. doi: 10.1007/978-94-015-8839-3_4
38. Meirav, U. Single-electron phenomena in semiconductors [Text] / U. Meirav, E. B. Foxman // *Semiconductor Science and Technology*. – 1996. – Vol. 11, Issue 3. – P. 255–284. doi: 10.1088/0268-1242/11/3/003
39. Fulton, T. A. Observation of Single-Electron Charging Effects in Small Tunnel-Junctions [Text] / T. A. Fulton, G. J. Dolan // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 59, Issue 1. – P. 109–112. doi: 10.1103/physrevlett.59.109
40. Scott-Thomas, J. H. F. Conductance Oscillations Periodic in the Density of a One-Dimensional Electron Gas [Text] / J. H. F. Scott-Thomas, S. B. Field, M. A. Kastner, H. I. Smith, D. A. Antoniadis // *Physical Review Letters*. – 1989. – Vol. 62, Issue 5. – P. 583–586. doi: 10.1103/physrevlett.62.583
41. Reed, M. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure [Text] / M. Reed, J. Randall, R. Aggarwal, R. Matyi, T. Moore, A. Wetzel // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 60, Issue 6. – P. 535–537. doi: 10.1103/physrevlett.60.535
42. Klein, D. L. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal [Text] / P. L. McEuen, D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos // *Nature*. – 1997. – Vol. 389, Issue 6652. – P. 699–701. doi: 10.1038/39535
43. Tans, S. J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires [Text] / S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker // *Nature*. – 1997. – Vol. 386, Issue 6624. – P. 474–477. doi: 10.1038/386474a0
44. Bockrath, M. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes [Text] / M. Bockrath // *Science*. – 1997. – Vol. 275, Issue 5308. – P. 1922–1925. doi: 10.1126/science.275.5308.1922
45. Kruglyak, Yu. Configuration interaction in the second quantization representation: basics with applications up to

full CI [Text] / Yu. Kruglyak // ScienceRise. – 2014. – Vol. 4, Issue 2 (4). – P. 98–115. doi: 10.15587/2313-8416.2014.28948

46. Kruglyak, Yu. A. Configuration interaction in the second quantization representation: basics with applications up to full CI. Part 3, Chap. 2 [Text] / Yu. A. Kruglyak. – *Calculational Methods in Quantum Geometry and Chaos Theory*. – Odessa: TES Publishing House, 2015. – P. 43–84.

47. Neugebauer, J. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111) [Text] / J. Neugebauer, M. Scheffler // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46, Issue 24. – P. 16067–16080. doi: 10.1103/physrevb.46.16067

48. Taylor, J. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices [Text] / J. Taylor, H. Guo, J. Wang // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63, Issue 24. doi: 10.1103/physrevb.63.245407

49. Soler, J. M. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation [Text] / J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14, Issue 11. – P. 2745–2779. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302

50. Brandbyge, M. Density-functional method for nonequilibrium electron transport [Text] / M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65, Issue 16. doi: 10.1103/physrevb.65.165401

51. *Handbook of Chemistry and Physics* [Text] / D. R. Lide (Ed.). – 90th Edition. – CRC, 2010.

52. Гурвич, Л. В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону [Текст] / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

53. Rivière, J. C. The Work Function of Gold [Text] / J. C. Rivière // *Applied Physics Letters*. – 1966. – Vol. 8, Issue 7. – P. 172. doi: 10.1063/1.1754539

54. Lindner, R. Structure and Symmetry of the Benzene Cation [Text] / R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – Vol. 32, Issue 4. – P. 603–606. doi: 10.1002/anie.199306031

References

1. Kruglyak, Yu. O., Strikha, M. V. (2013). Lessons of nanoelectronics: non-equilibrium green's functions method in matrix representation. I. Theory. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 10 (3), 22–35.

2. Kruglyak, Yu. O., Strikha, M. V. (2014). Lessons of nanoelectronics: quantum interference and dephasing in non-equilibrium Green's functions method. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 11 (3), 5–18.

3. Kruglyak, Yu. O. (2015). Nanoelectronics «bottom – up»: Non-equilibrium Green's functions method, model transport problems and quantum interference. *ScienceRise*, 9/2 (14), 41–72. doi: 10.15587/2313-8416.2015.48827

4. Kruglyak, Yu. O., Strikha, M. V. (2014). Lessons of nanoelectronics: Hall effect and measurement of electrochemical potentials within «bottom – up» approach. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 11 (1), 5–27.

5. Kruglyak, Yu. O., Strikha, M. V. (2014). Lessons of nanoelectronics: The role of electrostatics and contacts in «bottom–up» approach. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 11 (4), 27–42.

6. Kruglyak, Yu. O. (2015). Landauer – Datta – Lundstrom conductivity model in micro- and nanoelectronics and Boltzmann transport equation. *ScienceRise*, 3/2 (8), 108–116. doi: 10.15587/2313-8416.2015.38848

7. Danielewicz, P. (1984). Quantum theory of nonequilibrium processes, I. *Annals of Physics*, 152 (2), 239–304. doi: 10.1016/0003-4916(84)90092-7

8. Mahan, G. D. (1987). Quantum transport equation for electric and magnetic fields. *Physics Reports*, 145 (5), 251–318. doi: 10.1016/0370-1573(87)90004-4

9. Datta, S. (2005). *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge: Cambridge University Press, 404. doi: 10.1017/cbo9781139164313

10. Kruglyak, Yu. O. (2015). Nanoelectronics «bottom – up»: the role of electrostatics and contacts. *ScienceRise*, 12/2 (17), 51–67. doi: 10.15587/2313-8416.2015.56272

11. Martin, P. C., Schwinger, J. (1959). Theory of Many-Particle Systems. I. *Physical Review*, 115 (6), 1342–1373. doi: 10.1103/physrev.115.1342

12. Kadanoff, L. P., Baym, G. (1962). *Quantum Statistical Mechanics*. New York: W. A. Benjamin, 203.

13. Keldysh, L. V. (1965). Diagram Technique for Non-Equilibrium Processes. *Sov. Phys. JETP*, 20, 1018.

14. Kryachko, E. S., Ludeña, E. V. (2014). Density functional theory: Foundations reviewed. *Physics Reports*, 544 (2), 123–239. doi: 10.1016/j.physrep.2014.06.002

15. Averin, D. V., Likharev, K. K. (1991). Single electronics: A correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junctions. Chap. 6. *Mesoscopic Phenomena in Solids*. New York: Elsevier, 173–271. doi: 10.1016/b978-0-444-88454-1.50012-7

16. Beenakker, C. W. J. (1991). Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Physical Review B*, 44 (4), 1646–1656. doi: 10.1103/physrevb.44.1646

17. Grabert, H., Devoret, M. H. (Eds.) (1992). *Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena In Nanostructures*. New York: Plenum Press, 347. doi: 10.1007/978-1-4757-2166-9

18. Kruglyak, Yu. O. (2015). Nanoelectronics «bottom – up»: Current generation, generalized ohm's law, elastic resistors, conductivity modes, thermoelectricity. *ScienceRise*, 7/2 (12), 76–100. doi: 10.15587/2313-8416.2015.45700

19. Kruglyak, Yu. O. (2014). The generalized hartree-fock method and its versions: from atoms and molecules to polymers. *ScienceRise*, 5/3 (5), 6–21. doi: 10.15587/2313-8416.2014.30726

20. Kruglyak, Yu. A. (2015). Quantum-chemical studies of quasi-one-dimensional electron systems. I. Polyenes. *ScienceRise*, 5/2 (10), 69–105. doi: 10.15587/2313-8416.2015.42643

21. Kruglyak, Yu. A., Glushkov, A. V. et al (2015). Quantum-mechanical studies of quasi-one-dimensional electron systems. Part 4, Chap. 2. *Calculational Methods in Quantum Geometry and Chaos Theory*. Odessa: TES Publishing House, 28–180. Available at: https://www.researchgate.net/publication/281811280_Quantum-mechanical_Studies_of_Quasi-One-Dimensional_Electron_Systems

22. Kruglyak, Yu. A., Kruglyak, N. E. (2011). Quantum-mechanical calculation of single-electron field transistor on benzene molecule. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 8 (3), 60–70.

23. Krugljak, Ju. A., Krugljak, N. E. (2011). Odnojelektronnyj odnomolekuljarnyh polevoj tranzistor: kvantovomechanicheskoe i jelektrodinamicheskoe rassmotrenie na primere molekuly benzola. *Vestnik Odesskogo gos. un-ta*, 12, 201–214.

24. Kruglyak, Yu. O., Strikha, M. V. (2015). Lessons of nanoelectronics. The electric current and the second law of thermodynamics in the «bottom – up» approach. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 12 (2), 5–26.

25. Kruglyak, Yu. A. (2015). Nanoelectronics «bottom – up»: Thermodynamics of electric conductor, information-driven battery and quantum entropy. *ScienceRise*, 11/2 (16), 55–71. doi: 10.15587/2313-8416.2015.53495

26. Datta, S. (2012). *Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport*. Hackensack, New Jersey: World Scientific Publishing Company, 492. doi: 10.1142/8029
27. Kruglyak, Yu. A. (2015). «Bottom – up» nanoelectronics: The Hall effects, measurement of electrochemical potentials and spin transport in the NEGF model. *ScienceRise*, 10/2 (15), 35–67. doi: 10.15587/2313-8416.2015.51353
28. Park, J., Pasupathy, A. N., Goldsmith, J. I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J. R. et al (2002). Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417 (6890), 722–725. doi: 10.1038/nature00791
29. Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., Park, H. (2002). Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417 (6890), 725–729. doi: 10.1038/nature00790
30. Kubatkin, S., Danilov, A., Hjort, M., Cornil, J., Brédas, J.-L., Stuhr-Hansen, N. et al (2003). Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature*, 425 (6959), 698–701. doi: 10.1038/nature02010
31. Osorio, E. A., O'Neill, K., Stuhr-Hansen, N., Nielsen, O. F., Bjørnholm, T., van der Zant, H. S. J. (2007). Addition Energies and Vibrational Fine Structure Measured in Electromigrated Single-Molecule Junctions Based on an Oligophenylenevinylene Derivative. *Advanced Materials*, 19 (2), 281–285. doi: 10.1002/adma.200601876
32. Danilov, A., Kubatkin, S., Kafanov, S., Hedegård, P., Stuhr-Hansen, N., Moth-Poulsen, K., Bjørnholm, T. (2008). Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers. *Nano Letters*, 8 (1), 1–5. doi: 10.1021/nl071228o
33. Thijssen, J. M., Van der Zant, H. S. J. (2008). Charge transport and single-electron effects in nanoscale systems. *Physica Status Solidi (b)*, 245 (8), 1455–1470. doi: 10.1002/pssb.200743470
34. Kaasbjerg, K., Flensberg, K. (2008). Strong Polarization-Induced Reduction of Addition Energies in Single-Molecule Nanojunctions. *Nano Letters*, 8 (11), 3809–3814. doi: 10.1021/nl8021708
35. Stokbro, K. (2010). First-Principles Modeling of Molecular Single-Electron Transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (48), 20461–20465. doi: 10.1021/jp104811r
36. Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R., Park, H. (2002). Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417 (6890), 725–729. doi: 10.1038/nature00790
37. Kouwenhoven, L. P., Marcus, C. M., McEuen, P. L., Tarucha, S., Westervelt, R. M., Wingreen, N. S. (1997). Electron Transport in Quantum Dots. *Mesoscopic Electron Transport*, 105–214. doi: 10.1007/978-94-015-8839-3_4
38. Meirav, U., Foxman, E. B. (1996). Single-electron phenomena in semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 11 (3), 255–284. doi: 10.1088/0268-1242/11/3/003
39. Fulton, T. A., Dolan, G. J. (1987). Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 59 (1), 109–112. doi: 10.1103/physrevlett.59.109
40. Scott-Thomas, J. H. F., Field, S. B., Kastner, M. A., Smith, H. I., Antoniadis, D. A. (1989). Conductance Oscillations Periodic in the Density of a One-Dimensional Electron Gas. *Physical Review Letters*, 62 (5), 583–586. doi: 10.1103/physrevlett.62.583
41. Reed, M., Randall, J., Aggarwal, R., Matyi, R., Moore, T., Wetsel, A. (1988). Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Physical Review Letters*, 60 (6), 535–537. doi: 10.1103/physrevlett.60.535
42. McEuen, P. L., Klein, D. L., Roth, R., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P. (1997). A Single Electron Transistor Made From Lead Cadmium Selenide Nanocrystals. *Nature*, 389 (6652), 699–701. doi: 10.1038/39535
43. Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R. E., Geerligs, L. J., Dekker, C. (1997). Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 (6624), 474–477. doi: 10.1038/386474a0
44. Bockrath, M. (1997). Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes. *Science*, 275 (5308), 1922–1925. doi: 10.1126/science.275.5308.1922
45. Kruglyak, Yu. (2014). Configuration interaction in the second quantization representation: basics with applications up to full CI. *ScienceRise*, 4/2 (4), 98–115. doi: 10.15587/2313-8416.2014.28948
46. Kruglyak, Yu. A. (2015). Configuration interaction in the second quantization representation: basics with applications up to full CI. Part 3, Chap. 2. *Computational Methods in Quantum Geometry and Chaos Theory*. Odessa: TES Publishing House, 43–84.
47. Neugebauer, J., Scheffler, M. (1992). Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Physical Review B*, 46 (24), 16067–16080. doi: 10.1103/physrevb.46.16067
48. Taylor, J., Guo, H., Wang, J. (2001). Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B*, 63 (24). doi: 10.1103/physrevb.63.245407
49. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (11), 2745–2779. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302
50. Brandbyge, M., Mozos, J.-L., Ordejón, P., Taylor, J., Stokbro, K. (2002). Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65 (16). doi: 10.1103/physrevb.65.165401
51. Lide, D. R. (Ed.) (2010). *Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition. CRC.
52. Gurvich, L. V., Karachevcev, G. V., Kondrat'ev, V. N., Lebedev, Ju. A., Medvedev, V. A., Potapov, V. K., Hodeev, Ju. S. (1974). *Jenergii razryva himicheskikh svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektronu*. Moscow: Nauka, 351.
53. Rivière, J. C. (1966). The work function of gold. *Applied Physics Letters*, 8 (7), 172. doi: 10.1063/1.1754539
54. Lindner, R., Sekiya, H., Beyl, B., Müller-Dethlefs, K. (1993). *Structure and Symmetry of the Benzene Cation*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32 (4), 603–606. doi: 10.1002/anie.199306031

Рекомендовано до публікації д-р фіз.-мат. наук Глушков О. В.

Дата надходження рукопису 22.12.2015

Кругляк Юрий Алексеевич, доктор химических наук, профессор, кафедра информационных технологий, Одесский государственный экологический университет, ул. Львовская, 15, г. Одесса, Украина, 65016
E-mail: quantumnet@yandex.ua