

PACS numbers: 72.10.-d, 73.40.Gk, 73.50.Bk, 73.61.Ph, 85.65.+h

Нерезонансное электронное туннелирование через молекулярные плёнки в сильном электрическом поле

Э. Г. Петров, Е. В. Шевченко, В. И. Тесленко

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины,
ул. Метрологическая, 14^а,
03143 Киев, Украина*

Изучен процесс формирования нерезонансного туннельного тока через цепочечную молекулу с насыщенными связями. Показано, что делокализация электрона по молекуле формирует прямоугольный энергетический туннельный барьер в достаточно широком диапазоне длин молекулярной цепи. Высота барьера линейно зависит от разницы электрических потенциалов, приложенной к электродам. Найдены условия, при которых осуществляется указанный режим туннелирования. Получены аналитические выражения для тока и проводимости молекулы, из которых следует, что нелинейность вольт-амперных характеристик молекулярного провода резко возрастает с увеличением длины молекулярной цепи.

Вивчено процес формування нерезонансного тунельного струму через ланцюжкову молекулу з насиченими зв'язками. Показано, що дельокалізація електрона по молекулі формує прямокутний енергетичний бар'єр у досить широкому діапазоні довжин молекулярного ланцюжка. Висота бар'єру лінійно залежить від різниці електричних потенціалів, що прикладена до електрод. Знайдено умови, за яких здійснюється зазначений режим тунелювання. Одержано аналітичні вирази для струму та провідності молекули, з яких випливає, що нелінійність вольт-амперних характеристик молекулярного дроту різко зростає зі збільшенням довжини молекулярного ланцюжка.

Process of the current formation through a chain molecule with saturated chemical bonds is studied for the case of off-resonant electron transmission. As shown, the electron delocalization over molecule forms a rectangular energy barrier for electron tunnelling in a wide range of molecular-chain length. The height of this barrier depends linearly on the voltage applied to electrodes. The conditions for such tunnelling mode are determined. Analytical expressions for the current through the molecule as well as the molecule conductance are obtained. As shown, the nonlinearity of the current–voltage characteristics of the molecular line rises sharply with the increase of the molecular-chain length.

Ключевые слова: электронный транспорт, суперобмен, молекулярный провод, туннельный ток.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с задачами молекулярной электроники процессы, происходящие при переносе заряда через наномолекулярные структуры, являются объектом интенсивного исследования. Существует два основных подхода для их описания. Первый базируется на формализме неравновесной функции Грина [1–4], второй использует метод неравновесной матрицы плотности [5–7]. Независимо от метода описания тока, важным является выбор модели, позволяющей понять физику конкретного транспортного процесса. Особый интерес представляет изучение формирования тока через монослои органических молекул (такие, как плёнки Ленгмюра–Блоджетт), размещённые между металлическими электродами. В настоящей работе рассматриваются особенности электронного переноса в молекулах с насыщенными σ -связями между атомами, составляющими костяк молекулы (см. [8]). В этом случае энергия электрона на любой из свободных молекулярных орбиталях (МО) расположена далеко от уровней Ферми металлических электродов. Поэтому даже при приложении сильного внешнего поля трансмиссия электронов через молекулу носит нерезонансный характер, а молекула выступает в качестве туннельного барьера для электрона. Сам же процесс трансмиссии электрона является упругим. Манн и Кунь на примере молекул жирных кислот (составленных из $-(\text{CH}_2)-$ звеньев цепочки) показали [9], что ток через монослой таких молекул падает с ростом длины молекулы по экспоненциальному закону:

$$I = I_c e^{-\beta d}, \quad (1)$$

где I_c — величина, зависящая от типа молекулы и контакта молекулы с электродами, а β — параметр дистанционного затухания. Методы расчёта параметра затухания β хорошо разработаны (см., например, работы [10–13]) и позволяют находить эту величину при отсутствии электрического поля. Но оказалось, что независящее от разности электрических потенциалов V значение β может использоваться для описания экспериментальных данных только при малых V . Для нахождения зависимости $\beta = \beta(V)$ существует несколько теоретических моделей (модель Симмонса [14], модель однозонного межэлектродного туннелирования [15], модель Фаулера–Нордхейма [16]). Однако данные теории в недостаточной мере учитыва-

ют специфику молекулярного переноса и особенности структуры конкретных молекул. Детальный анализ туннелирования через одну простую незаполненную зону молекулы дан в работах [17, 18], где получены выражения для туннельной трансмиссионной функции, как для слабого, так и для сильного электрического поля. Но следует отметить, что даже в случае одной энергетической зоны анализ проведён не полностью. Основной проблемой здесь становится корректный учёт конкуренции между сдвигом локальных электронных состояний молекулы под действием поля и квантовыми процессами, формирующими делокализованные МО. Как отмечено в работе [19], именно за счёт делокализации электрона по молекуле последняя «металлизируется». В данной работе мы показываем, что за счёт сильной делокализации электронных состояний энергетический барьер для туннелирующего через молекулу электрона не меняет своей прямоугольной формы под действием электрического поля, а смещается линейно. Найдены условия, при которых сохраняется такой режим и получены аналитические выражения для тока и проводимости молекулы. В настоящей работе рассматривается случай, когда состояния терминальных групп молекулы, связывающих её с электродом, не играют значительной роли в трансмиссии электрона. В качестве примера таких групп можно привести группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$, связь которых с электродами и основной частью молекулы ослаблена.

2. МОДЕЛЬ И ТЕОРИЯ

Рассматривается регулярная цепочечная молекула, представляющая собой набор из N звеньев, связанных с металлическими электродами своими терминальными группами (рис. 1, *a*). Дистанция между электродами, расстояние между звеньями цепи, расстояния между левым и правым электродом и примыкающими краевыми звеньями обозначены, соответственно, через δ , a , δ_L и δ_R . Рассматривается случай, когда электронные уровни терминальных групп молекулы отстоят далеко от уровней Ферми электродов и слабо взаимодействуют с МО основной (цепочечной) части молекулы. Фактически, каждая терминальная группа принимает участие в процессе переноса электронов только как пространственный разделитель между электродом и примыкающим крайним звеном цепи. Связь молекулы с электродами выражается через эффективные матричные элементы β_{Lk1} и β_{RqN} квантового перескока электрона с крайних (1-го или N -го) звеньев цепи в зону проводимости левого (с волновым вектором \mathbf{k}) или правого (с волновым вектором \mathbf{q}) электрода, соответственно. Для немагнитных электродов эти матричные элементы не зависят от проекции спина переносимого электрона. Следует подчеркнуть, что, поскольку в используемой модели уровни МО отстоят далеко от

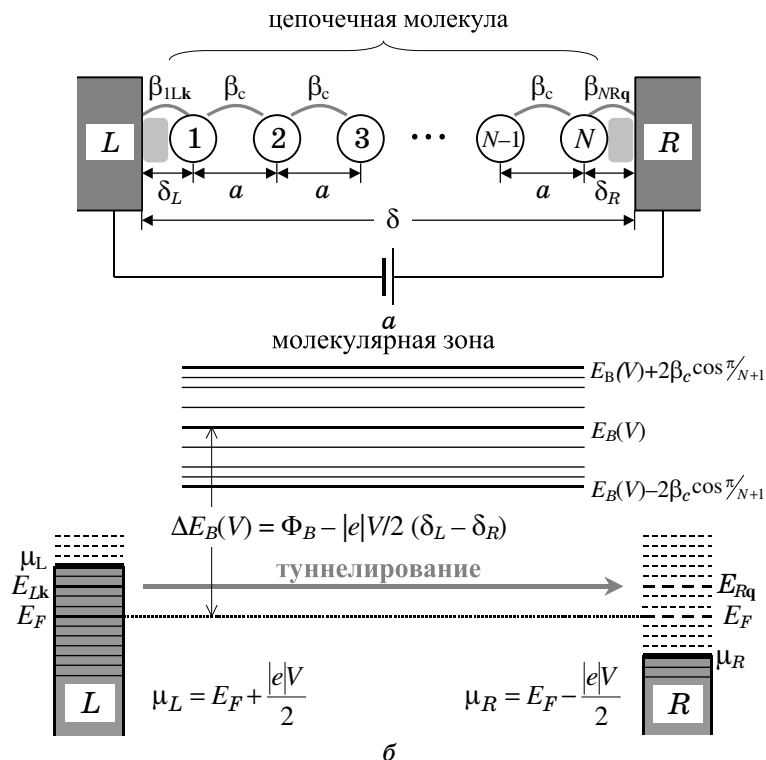


Рис. 1. Структурная (а) и энергетическая (б) схемы системы «левый электрод–молекула–правый электрод» (LMR). (Объяснения см. в тексте.)

уровней Ферми, переносимый от электрода к электроду электрон имеет исчезающе малую вероятность температурно заселить молекулу. Таким образом, процесс электронной трансмиссии сводится к упругому туннелированию электрона.

Общий гамильтониан системы «левый электрод–молекула–правый электрод» (LMR) состоит из трёх составляющих,

$$H = H_{LR} + H_M + V_{LR-M}. \quad (2)$$

Это — электронный гамильтониан электродов (H_{LR}), электронный гамильтониан молекулы (H_M) и взаимодействие между молекулой и электродами (V_{LR-M}). Явный вид гамильтониана (2) получен, например, в работе [7].

Следует учесть, что в рассматриваемой модели неактивных терминальных групп взаимодействие терминальных групп молекулы с электродами значительно слабее, чем взаимодействие между звеньями цепочки. Поэтому для нахождения потока электронов через молекулу целесообразно диагонализировать гамильтониан молеку-

лы H_M , используя преобразование

$$a_{n\sigma} = \sum_{\mu} u_{\mu}(n) a_{\mu\sigma}. \quad (3)$$

Здесь $u_{\mu}(n)$ — элементы матрицы перехода от локализованных (на звеньях цепи) электронных состояний к делокализованным состояниям, т.е. к МО. Индекс $n = 1, 2, \dots, N$ нумерует локальные состояния, связанные с соответствующими звеньями молекулярной цепочки. Принимается, что в процессе переноса участвует только одно электронное состояние на звено (нижайшее незаполненное). Индекс $\mu = 1, 2, \dots, N$ нумерует одну из МО, сформированных из суперпозиции всех N локализованных состояний (рис. 1, б). В (3) $a_{n\sigma}$ — оператор уничтожения электрона на n -м звене цепи со спином σ (соответственно, $a_{n\sigma}^+$ — оператор рождения); $a_{\mu\sigma}$ и $a_{\mu\sigma}^+$ — аналогичные операторы для делокализованных состояний электронного гамильтониана цепи, то есть для МО.

В рассматриваемом случае регулярной цепочки с одной активной орбиталью на звено невозмущённый (действием внешнего электрического поля) молекулярный гамильтониан диагонализуется с помощью преобразования

$$u_{\mu}(n) = u_{\mu}^*(n) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi\mu n}{N+1} \quad (4)$$

и приобретает вид

$$H_M = \sum_{\mu\sigma} (\varepsilon_{\mu} + t_{\mu\mu}) a_{\mu\sigma}^+ a_{\mu\sigma} + \sum_{\mu\mu'} \sum_{\sigma} (1 - \delta_{\mu,\mu'}) t_{\mu\mu'} a_{\mu\sigma}^+ a_{\mu'\sigma}, \quad (5)$$

где

$$\varepsilon_{\mu} = E_B - 2\beta_c \cos \frac{\pi\mu}{N+1} \quad (6)$$

— энергия μ -й МО в отсутствие электрического поля ($V = 0$). В (6) E_B — положение «центра тяжести» нижней незаполненной зоны цепи; β_c — электронный матричный элемент перескока электрона между соседними звеньями. Влияние приложенной к электродам разницы потенциалов заключено в величинах

$$t_{\mu\mu'} = \sum_{n=1}^N \Delta E_n(V) u_{\mu}(n) u_{\mu'}(n), \quad (7)$$

где $\Delta E_n(V)$ — изменение положения уровня энергии электрона на n -м звене, вызванное действием приложенного поля. Вычисление показывает, что диагональная величина $t_{\mu\mu}$ определяет смещение одноэлектронных уровней молекулы под действием электрического поля и не зависит от номера уровня μ так, что

$$t_{\mu\mu} = \Delta\varepsilon(V) = (eV/2)(\eta_L - \eta_R) \quad (V_L = -eV/2, V_R = eV/2). \quad (8)$$

Здесь $e = -|e| < 0$ — заряд электрона, $\eta_L = \delta_L / \delta$ и $\eta_R = \delta_R / \delta$ — факторы, определяющие сдвиг делокализованных уровней молекулы.

Если роль недиагональной части гамильтониана (5) несущественна, то для исследования туннельной проводимости молекулы можно использовать усечённый гамильтониан молекулы в виде

$$H_M = \sum_{\mu\sigma} E_\mu(V) a_{\mu\sigma}^+ a_{\mu\sigma} \quad (9)$$

с собственными энергиями

$$E_\mu(V) = E_B(V) - 2\beta_c \cos \frac{\pi\mu}{N+1}, \quad (E_B(V) = E_B + \Delta\varepsilon(V)). \quad (10)$$

Усечённый гамильтониан (9) работает, когда для любых несовпадающих значений μ и μ' выполняется неравенство $\zeta_{\mu\mu'} = |t_{\mu\mu'} / [E_\mu(V) - E_{\mu'}(V)]|^2 \ll 1$. Подставляя в него величины (7) и (10), получаем условие, определяющее, при каком приложенном электрическом поле барьер для туннелирования электрона можно считать прямоугольным. Условие имеет вид:

$$\zeta_{\mu\mu'} = \zeta \frac{1}{(N+1)^2} \left| \frac{\sin \frac{\pi\mu}{N+1} \sin \frac{\pi\mu'}{N+1}}{\sin \frac{\pi(\mu+\mu')}{2(N+1)} \sin \frac{\pi(\mu-\mu')}{2(N+1)}} \right|^2 \ll 1, \quad (11)$$

где

$$\zeta \equiv \left| \frac{eV}{8\beta_c} \right|^2 \left(\frac{a}{\delta} \right)^2 = \left| \frac{e\varepsilon a}{8\beta_c} \right|^2 \quad (12)$$

и ε — напряжённость электрического поля, действующего на молекулу.

Одновременно с диагонализацией молекулярного гамильтониана происходит и преобразование взаимодействия V_{LR-M} . Оно приобретает форму

$$V_{LR-M} = \sum_{\mu\sigma} \sum_{r=L,R} [\beta_{rk\mu} a_{rk\sigma}^+ a_{\mu\sigma} + \beta_{rk\mu}^* a_{\mu\sigma}^+ a_{rk\sigma}], \quad (13)$$

в которой

$$\beta_{rk\mu} = \sum_n \beta_{rkn} u_\mu(n) (\delta_{r,L} \delta_{n,1} + \delta_{r,R} \delta_{n,N}). \quad (14)$$

— матричный элемент квантового перескока электрона между μ -й

МО и k -м уровне зоны проводимости r -го электрода ($r = L, R$).

Следующий шаг — диагонализация полного гамильтониана системы. Известно [19], что при макроскопических электродах трансформацией электродных состояний под влиянием взаимодействия (13) можно пренебречь, но при этом энергия электрона на МО приобретает мнимую добавку. Следуя работе [19], получаем гамильтониан системы LMR (2) в виде

$$H = H_{LR} + H_M^{(eff)}, \quad (15)$$

где гамильтониан электродов имеет стандартную форму:

$$H_{LR} = \sum_{r=L,R} \sum_{k,\sigma} E_{rk\sigma} a_{rk\sigma}^+ a_{rk\sigma} \quad (16)$$

($a_{rk\sigma}^+$ и $a_{rk\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона на r -м электроде в состоянии $k\sigma$), а эффективный молекулярный гамильтониан задаётся выражением

$$H_M^{(eff)} = \sum_{\mu\sigma} \varepsilon_{\mu}(V) a_{\mu\sigma}^+ a_{\mu\sigma}. \quad (17)$$

В нём $\varepsilon_{\mu}(V) = E_{\mu}(V) - i(\Gamma_{L\mu}(E) + \Gamma_{R\mu}(E)) / 2$, а

$$\Gamma_{r\mu}(E) = 2\pi \sum_k |\beta_{rk\mu}|^2 \delta(E - E_{rk}) \quad (18)$$

— удвоенная ширина μ -го одноэлектронного делокализованного уровня молекулы. (В приближении широкой зоны величина (18) не зависит от энергии туннелирования E и потому можно полагать $\Gamma_{r\mu}(E) \approx \Gamma_{r\mu}$.) Известно [8], что в системе с высоко расположенными уровнями молекулы доля неупругого электронного переноса очень мала. Поэтому можно полагать, что туннелирование электрона связано с нерелаксированными состояниями молекулы. Используя данный факт и отсутствие в системе магнитных взаимодействий, получаем следующее выражение для эффективного матричного элемента перескока электрона между электродами

$$T_{Rq\sigma v'_s, Lk\sigma v_s} = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta_{v_s, v'_s} T_{Rq, Lk},$$

$$T_{Rq, Lk} = \sum_{\mu} \frac{\beta_{Lk\mu} \beta_{Rq\mu}^*}{E_{Lk} - E_{\mu}(V) + i(\Gamma_{L\mu} + \Gamma_{R\mu}) / 2}. \quad (19)$$

Данный матричный элемент отражает суперобменный механизм межэлектродного взаимодействия через высоколежащие незаполненные МО молекулы. Эти МО участвуют в формировании взаимодействия виртуальным образом. Выражение (19) отражает квантовый переход системы из состояния, где электрон находил-

ся в зоне проводимости левого электрода с волновым вектором \mathbf{k} и проекцией спина σ (а молекула в колебательном состоянии v_s) в состояние, где электрон оказывается в зоне проводимости правого электрода с волновым вектором \mathbf{q} и проекцией спина σ' (а молекула в колебательном состоянии v'_s).

3. ТОК ЧЕРЕЗ МОЛЕКУЛУ

Туннельный ток через молекулу, вставленную между электродами, можно вычислить с помощью выражения

$$I = -e(K_{L \rightarrow R} - K_{R \rightarrow L}), \quad (20)$$

где $K_{L \rightarrow R}$ ($K_{R \rightarrow L}$) — туннельный поток электронов от левого (правого) электрода к правому (левому). В рассматриваемом случае немагнитной молекулы и немагнитных электродов для упругого потока электронов получаем (см. также [7, 19])

$$K_{L \rightarrow R} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |T_{R\mathbf{q}, L\mathbf{k}}|^2 f_L(E_{L\mathbf{k}} - eV_L)(1 - f_R(E_{R\mathbf{q}} - eV_R))\delta(E_{L\mathbf{k}} - E_{R\mathbf{q}}). \quad (21)$$

Здесь $f_r(E_{r\mathbf{k}}) = (e^{(E_{r\mathbf{k}} - \mu_r)/k_B T} + 1)^{-1}$ — электронная функция распределения Ферми ($E_{r\mathbf{k}}$ — энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} в зоне проводимости r -го электрода; μ_r — химический потенциал r -го электрода, $r = L, R$). Выражение для обратного потока $K_{R \rightarrow L}$ следует из (21) посредством замены индексов: $L \leftrightarrow R$. Теперь, учитывая формулы (14), (18), (19) и (21), на основе определения (20) находим следующее выражение для упругого тока через цепочную молекулу:

$$I = I_0(1 - e^{-|\mu_L - \mu_R|/k_B T}) \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E, V)(f_L(E - eV_L) - f_R(E - eV_R)). \quad (22)$$

Здесь $I_0 \equiv |e| / \pi \hbar \approx 77,6$ мкА — единица тока. Под интегралом стоит трансмиссионная функция

$$T(E, V) = \Gamma_L(E)\Gamma_R(E) \left| \sum_{\mu=1}^N \frac{u_{\mu}(1)u_{\mu}^*(N)}{E - E_{\mu}(V) + i(\Gamma_{L\mu}(E) + \Gamma_{R\mu}(E)) / 2} \right|^2, \quad (23)$$

в которой

$$\Gamma_{r\mu}(E) = |u_{\mu}(1)|^2 \Gamma_L(E) \delta_{r,L} + |u_{\mu}(N)|^2 \Gamma_R(E) \delta_{r,R} \quad (24)$$

есть удвоенная ширина μ -го делокализованного уровня молекулы.

Уширение обусловлено взаимодействием с r -м электродом. Величина (24) выражена через удвоенную ширину энергетического уровня левого (правого) краевого звена цепи

$$\Gamma_{L(R)}(E) = 2\pi \sum_k |\beta_{L(R)k1(N)}|^2 \delta(E - E_{L(R)k}). \quad (25)$$

Так как нерезонансный механизм формирования тока реализуется при высоком положении участвующих в туннельной трансмиссии уровней молекулы, то разность $E - E_\mu(V)$ в (23) всегда превышает уширение уровней. Поэтому при нерезонансном туннелировании электрона с энергией E выполняется условие

$$E_\mu - E \gg \Gamma_{L\mu}(E) + \Gamma_{R\mu}(E). \quad (26)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные оценки показывают, что неравенство (11) хорошо выполняется во многих практически важных случаях, когда напряжённость электрического поля не превышает $(10^6 - 10^7)$ В/см $(= 10^{-2} - 10^{-1})$ В/Å. Например, если туннелирование идёт через звенья $-\text{CH}_2-$, для которых $\beta_c \approx 2$ эВ, $a \approx 1,5$ Å, то усечённый молекулярный гамильтониан (9) может использоваться для цепи длиной до 15 звеньев (при фиксированной разнице потенциалов $V = 0,5$ эВ, рис. 2, а) и до 20 звеньев (при фиксированной напряжённости поля $\varepsilon = 10^6$ В/см; рис. 2, б).

Приводимые ниже теоретические результаты относятся к случаю, когда неравенство (11) выполняется. Ниже исследуем случай идентичных электродов с одинаковыми уровнями Ферми E_F . Предполагается, что к электродам симметрично приложено электрическое поле, так что $\mu_L = E_F + |e|V/2$, $\mu_R = E_F - |e|V/2$. Используя выражения (4), (8), (10) и (23), с учётом неравенства (26) получаем:

$$I(V) = I_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\beta_c^2} \int_{\mu_R}^{\mu_L} dE \frac{\text{sh}^2 \Lambda(E_B(V) - E)}{\text{sh}^2 [(N+1)\Lambda(E_B(V) - E)]}. \quad (27)$$

Пределы интегрирования обусловлены тем фактом, что при комнатных температурах распределение Ферми представляет собой функцию, близкую к ступенчатой. В выражении (27)

$$\Lambda(\varepsilon) = \ln \left[\frac{\varepsilon}{2\beta_c} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{2\beta_c} \right)^2 - 1} \right] \quad (28)$$

— параметр затухания суперобмена на одно звено цепи. Введём энергетические щели между центром незаполненной зоны моле-

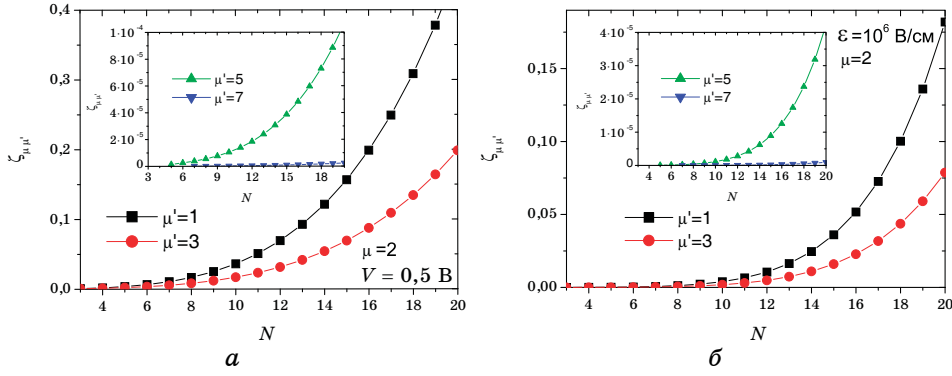


Рис. 2. Зависимость величины $\zeta_{\mu, \mu'}$ от числа звеньев цепи N при фиксированной разнице потенциалов $V = 0,5$ эВ (а) и фиксированной напряжённости электрического поля $\varepsilon = 10^6$ В/см (б). Расчёты по формуле (11) при $a = \delta_L = \delta_R \approx 1,5$ Å, $\Gamma_L = \Gamma_R = 0,01$ эВ, $\Phi_B = 4,5$ эВ, $\eta_L - \eta_R = 0,05$. Критическими являются самые близкие значения μ и $\mu' = \mu \pm 1$. Показаны $\mu = 2$, $\mu' = 1, 3, 5, 7$.

кулы и уровнями Ферми левого и правого электродов:

$$\Delta E_L(V) = \Phi_B + (eV/2)(1 + \eta_L - \eta_R), \quad \Delta E_R(V) = \Phi_B - (eV/2)(1 + \eta_R - \eta_L), \quad (29)$$

где $\Phi_B = E_0 - E_F$ — работа выхода, и произведём замену переменных. Тогда выражение (27) для тока через молекулу может быть переписано в более простом виде:

$$I(V) = I_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\beta_c^2} \int_{\Delta E_L(V)}^{\Delta E_R(V)} d\varepsilon \frac{\text{sh}^2 \Lambda(\varepsilon)}{\text{sh}^2[(N+1)\Lambda(\varepsilon)]}. \quad (30)$$

Поскольку подынтегральное выражение в (30) не зависит от V , то вся зависимость тока от внешнего электрического поля сконцентрирована в энергетических щелях (29), являющихся теперь пределами интегрирования. Это позволяет найти следующее аналитическое выражение для туннельной проводимости цепочечной молекулы:

$$g(V) = \frac{g_0}{2} \left\{ (1 + \eta_L - \eta_R) \frac{\text{sh}^2 \Lambda(\Delta E_L(V))}{\text{sh}^2[(N+1)\Lambda(\Delta E_L(V))]} + (1 + \eta_R - \eta_L) \frac{\text{sh}^2 \Lambda(\Delta E_R(V))}{\text{sh}^2[(N+1)\Lambda(\Delta E_R(V))]} \right\}, \quad (31)$$

где $g_0 = e^2 / \pi \hbar \approx 77,6$ мкА/В — единица проводимости. Проводимость при малой разнице потенциалов получается предельным переходом $V \rightarrow 0$ и выглядит как

$$g(0) = g_0 \frac{\text{sh}^2 \Lambda(\Phi_B)}{\text{sh}^2 [(N + 1)\Lambda(\Phi_B)]}. \quad (32)$$

Формулы (30) для тока и (31) для проводимости можно использовать для анализа различных режимов туннельной трансмиссии электронов через цепочечную молекулу. Так, если выполняется условие $(E_B(V) - E) / 2\beta_c \gg 1$ (режим глубокого туннелирования), то $\Lambda(\varepsilon) \approx \ln(\varepsilon / \beta_c)$. Интеграл в (30) берётся в явном виде и потому

$$I(V) = I_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\beta_c} \frac{a}{2d + a} \left[\frac{\beta_c}{\Delta E_L(V)} e^{-\beta_L(V)d} - \frac{\beta_c}{\Delta E_R(V)} e^{-\beta_R(V)d} \right]. \quad (33)$$

Здесь $d = a(N - 1)$ — длина молекулярной цепи, выраженная через её постоянную a . Таким образом, мы получаем зависимость (1) с параметром суперобменного затухания тока на единицу длины

$$\beta_r(V) \equiv \beta(\Delta E_r(V)) = (2/a) \ln(\Delta E_r(V) / \beta_c). \quad (34)$$

В более общем случае данная величина связана с параметром затухания (28) на одно звено выражением $\beta(\varepsilon) = (2/a)\Lambda(\varepsilon)$, то есть

$$\beta_r(V) = \frac{2}{a} \ln \left[\frac{\Delta E_r(V)}{2\beta_c} + \sqrt{\left(\frac{\Delta E_r(V)}{2\beta_c} \right)^2 - 1} \right] \quad (r = L, R). \quad (35)$$

На графике, приведённом на рис. 3, видно, как экспоненциаль-

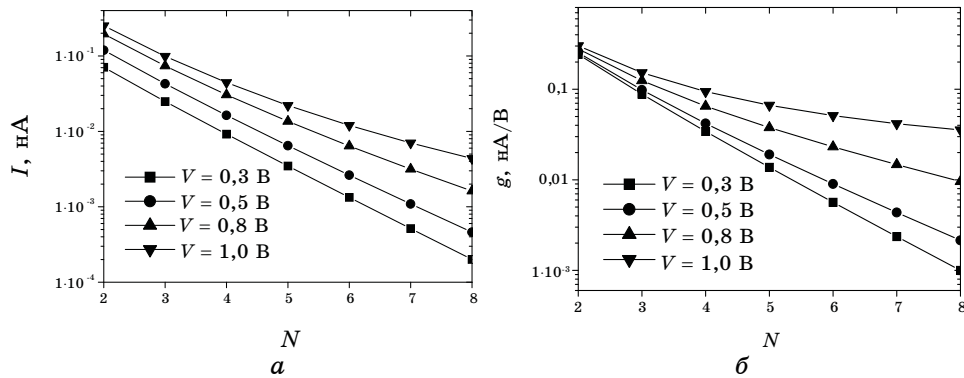


Рис. 3. Зависимость тока I через молекулу, содержащую цепь из N идентичных звеньев (а). Падение тока перестаёт следовать экспоненциальному закону при более высокой разнице потенциалов V . Нагляднее это проявляется на зависимости проводимости молекулы g от N (б). Расчёты по формулам (30), (31) — с теми же параметрами, что и на рис. 2.

ное падение тока ($I \propto \exp(-\beta d)$) с фиксированным β переходит в более сложную зависимость с ростом разности потенциалов V . Чем выше разность потенциалов, тем хуже выполняется условие для режима глубокого туннелирования. Поэтому в общем случае для исследования тока следует пользоваться интегральной формой (30) или более удобным для анализа явным выражением для туннельной проводимости (31).

На рисунках 4 и 5 изображено поведение тока и проводимости в

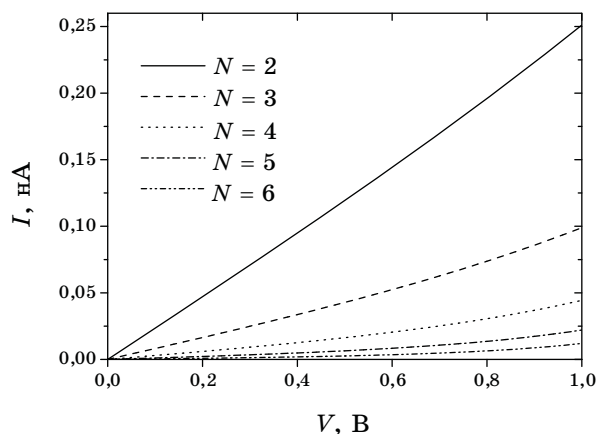


Рис. 4. I - V -характеристики цепочечной молекулы с разным числом идентичных звеньев. Омический режим достаточно хорошо сохраняется при $V < 0,2$ В. Расчёты по формуле (30) — с теми же параметрами, что и на рис. 2.

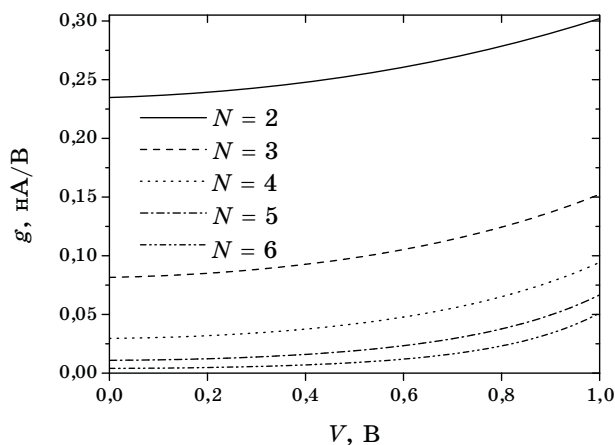


Рис. 5. g - V -характеристики цепочечной молекулы с разным числом идентичных звеньев. Нарушение омического режима наблюдается при $V > 0,2$ В. Расчёты по формуле (31) — с теми же параметрами, что и на рис. 2.

зависимости от приложенного к электродам напряжения. Видно, что уже при $V > 0,2$ В начинает проявляться нелинейное поведение обеих величин независимо от длины молекулярной цепи. Таким образом, ток через молекулу при нерезонансном туннельном режиме трансмиссии подчиняется закону Ома только при малой разнице потенциалов между электродами.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами было проведено теоретическое исследование суперобменной межэлектродной трансмиссии электронов через цепочечную молекулу с пассивными терминальными группами для систем, в которых не достигается режим резонансной трансмиссии. Цепь атомов, составляющая молекулу, формирует своего рода мостик, осуществляющий дистанционную связь между электродами. Реально мостик не заселяется переносимыми электронами, поскольку его уровни находятся далеко от уровней металлических электродов. Электроны попадают на мостик виртуально, а сам процесс переноса носит характер когерентного дистанционного прыжка. Основываясь на теории суперобменного переноса, были найдены общие выражения для тока и проводимости молекулы с регулярным расположением внутренних звеньев цепи. Была также найдена зависимость параметра дистанционного затухания от приложенной к электродам разности потенциалов V . Показано, что при сильной σ -связи между внутренними звеньями цепи форму туннельного энергетического барьера между электродами можно считать прямоугольной, а зависимость высоты барьера от приложенного напряжения линейной. Результат справедлив для цепочек длиной до 2 нанометров при напряжённости поля около 10^6 В/см. Полученный результат показывает, что во многих случаях моделирование электронно-транспортных процессов в системах, важных для практического применения в молекулярной электронике, существенно облегчается.

Работа выполнена в рамках целевой программы фундаментальных исследований НАН Украины (тема «Фундаментальные свойства физических систем в экстремальных условиях»).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Di Ventra, S. T. Pantelidis, and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 979 (2000).
2. Y. Xie, S. Datta, and M. A. Ratner, *Chem. Phys.*, **281**: 151 (2002).
3. M. Galperin and A. Nitzan, *Ann. New York Acad. Sci.*, **1006**: 48 (2003).
4. *Introducing Molecular Electronics*. Lect. Notes Phys. Vol. **680** (Eds. G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter) (Berlin: Springer: 2006).
5. K. Blum, *Density Matrix Theory and Application* (New York: Plenum Press: 1996).
6. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **319**: 380 (2005).

7. E. G. Petrov, *Chem. Phys.*, **326**: 151 (2006).
8. A. Troisi and M. A. Ratner, *Small*, **2**: 172 (2007).
9. B. Mann and H. Kuhn, *J. Appl. Phys.*, **42**: 4398 (1971).
10. C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, **33**: 1337 (1955).
11. B. E. Kohler, L. I. Malysheva, and A. I. Onipko, *J. Chem. Phys.*, **103**: 6068 (1995).
12. A. Onipko, Yu. Klimenko, L. Malysheva, and S. Stafstrum, *Solid State Commun.*, **108**: 555 (1998).
13. J. K. Tomfohr and O. F. Sankey, *Phys. Rev. B*, **65**: 245105 (2002).
14. J. G. Simmons, *J. Phys. D*, **4**: 613 (1971).
15. D. Segal, A. Nitzan, M. A. Ratner, and W. B. Davis, *J. Phys. Chem.*, **104**: 2790 (2000).
16. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **119**: 173 (1928).
17. A. Onipko and L. Malysheva, *Phys. Rev. B*, **63**: 235410 (2001).
18. A. Onipko and L. Malysheva, *Ann. New York Acad. Sci.*, **960**: 143 (2002).
19. E. G. Petrov, *Low Temp. Phys.*, **31**: 388 (2005).