

Л.І. МАЛИШЕВА

Інститут теоретичної фізики ім. Боголюбова, НАН України
(Вул. Метрологічна, 14б, Київ 03680; e-mail: malysh@bitp.kiev.ua)

**ПРО ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ ПРИ НУЛЬОВІЙ
ТЕМПЕРАТУРІ ЧЕРЕЗ АТОМНИЙ ЛАНЦЮЖОК
ПІД ДІЄЮ ПОЛЯ, ЩО ЗМІНЮЄТЬСЯ
РІВНОМІРНО: ФОРМАЛІЗМ ФУНКЦІЙ ГРІНА**

УДК 539

На основі формалізму теорії сильного зв'язку та техніки функцій Гріна одержано усі матричні елементи функцій Гріна для ланцюжка під дією поля, що змінюється рівномірно. Проаналізовано їх залежність від параметрів системи у контексті електронного транспорту через молекулярні системи.

Ключові слова: електронний транспорт, функції Гріна, коефіцієнт пропускання.

1. Вступ

Протягом останніх десятиліть процес виготовлення різноманітних молекулярних контактів типу “метал–молекулярна система–метал” отримав вражаючий експериментальний розвиток, що дозволяє проводити високоточні вимірювання електричного струму через окремі молекули, нанотрубки, самоорганізовані моношари, та нанометрові діелектричні та напівпровідникові плівки. Однак інтерпретація цих експериментів на основі концепції провідності Ландауера вимагає, як правило, використання обчислювального моделювання молекулярних електронних структур. Ці дослідження часто дають досить обмежену та залежну від методів інформацію, що стимулює розвиток аналітичних підходів до дослідження електричних властивостей молекулярних контактів.

У цій статті ми використовуємо аналітичне виведення виразу для коефіцієнта пропускання

$T(E, V)$, тобто відношення потоку пропущених електронів до потоку падаючих електронів, при заданій енергії E та прикладеній напрузі V в термінах матриці функції зв'язку [1–10]. Ця матриця визначається функціями Гріна ідеальних провідників і матрицею взаємодії між молекулою та проводами. Ми застосуємо формулювання, використане в роботі [7], яке точно описує молекулярні контакти за допомогою реалістичних модельних гамільтоніанів. Таким чином, ми використовуємо точний аналітичний вираз для коефіцієнта пропускання, отриманий для тривимірного провода, змодельованого кубічною напівнескінченною ґраткою з довільною кількістю атомів на поверхні та в приповерхневих шарах, що взаємодіють з молекулою [3].

У 1960-х роках Ваньє ввів концепцію квантування енергії електронів у твердих тілах, що піддаються дії постійних однорідних електричних полів [11, 12]. Фактично, його концепція була сформульована для нескінченного моноатомного ланцюжка, описаного в наближенні сильного зв'язку Ваньє. Її можна розглядати як теорію ефекту Штарка для ланцюжка взаємодіючих однорівневих атомів. Тому отриманий електронний спектр був названий драбиною Ваньє–Штарка (WS) або WS-квантуванням енергії електронів, а саме, $E_\mu = \mu\varepsilon$, де μ – ціле число. Параметр поля ε ($-\varepsilon$) визначає

Цитування: Малишева Л.І. Про електричний при нульовій температурі струм через атомний ланцюжок під дією поля, що змінюється рівномірно: формалізм функцій Гріна. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 8, 613 (2024).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

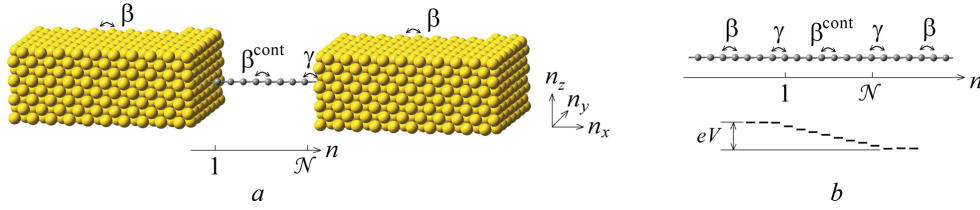


Рис. 1. Фрагменти напівнескінчених (у напрямку n_x) лівого і правого провідів із молекулярним ланцюжком між ними. Зв'язуючі атоми ланцюжка знаходяться у верхній позиції. Енергія переносу електронів між сусідніми атомами становить β у проводах, β^{cont} у молекулярному ланцюжку, та γ на межі електрод-молекула (а). Одновимірний випадок, $N_y = N_z = 1$ (б)

зміни потенціальної енергії електрона від атома до наступного атома вздовж (проти) напрямку поля.

У роботах [7, 13–21] було виведено багато явних точних виразів, що демонструють вплив електричного поля на електронний спектр ланцюжка. Було отримано поліноміальне представлення для точного розв'язку спектральної задачі про вплив поля на ланцюжок довжиною \mathcal{N} атомів з сильним зв'язком в контексті транспорту через молекулу [22].

Далі ми представимо всі явні вирази для матричних елементів функцій Гріна для зміщеного ланцюжка з лінійними варіаціями енергії електрона на вузлах, виведені з точного характеристичного рівняння для гамільтонової матриці ланцюжка довжиною \mathcal{N} атомів. Отримані результати використовуються для виведення явного виразу для коефіцієнта пропускання електронів через просторово скінченну нахилену смугу. Цей вираз демонструє резонансну структуру спектра пропускання та його залежність від характерних параметрів системи.

2. Коефіцієнт пропускання

Розглянемо металевий дріт, який під'єднаний до області розсіювання, але, в той самий час, який є ідеальним у тому сенсі, що за відсутності дефектів електрони можуть вільно рухатись вздовж дроту. Припустимо, що, як показано на рис. 1, а, існує молекула, з'єднана певним чином із лівою та правою частинами дроту (лівим та правим проводами), які відіграють роль дефекта. В рамках теорії Ландауера–Буттікера [23–25], ймовірність пропускання безпосередньо пов'язана зі співвідношенням струм-напруга. Для ефективного обчислення та аналітичного опису коефіцієнта пропускання, метод функцій Гріна виявляється особливо

корисним при розробці надійних обчислювальних схем. У роботі [26] було запропоновано описувати тунельний струм у гетероструктурах метал–ізолятор–метал на мові функцій Гріна. Пізніше цей підхід було переформульовано в багатьох фізичних контекстах, щоб дослідити, зокрема, квантову провідність у молекулярних дротах [3, 13–17].

У рамках формалізму функцій Гріна, коефіцієнт пропускання $T(E, V)$ можна виразити через функції Гріна, пов'язані з не взаємодіючими лівим і правим проводами та областю розсіювання. Щоб знайти $T(E, V)$, ми конкретизуємо нашу модель таким чином: в bra-ket позначеннях, $|\mathbf{n}\rangle \equiv a_{n_x}^+ |0\rangle = a_{n_x}^+ a_{n_y}^+ a_{n_z}^+ |0\rangle$, $\langle \mathbf{n} | \mathbf{n}' \rangle = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}$, а гамільтоніан системи “лівий провід–молекулярний контакт–правий провід”, що зображене на рис. 1, набуває вигляду

$$\hat{H} = \hat{H}^L + \hat{H}^{\text{cont}} + \hat{H}^R + \hat{H}^{\text{int}}. \quad (1)$$

Рис. 1 пояснює параметри моделі та показує профіль потенціалу на шляху електрона від лівого електрода до правого. Ми припускаємо, що за відсутності взаємодії між лівим/правим проводом та контактом власні стани Ψ^μ гамільтонових операторів \hat{H}^μ проводів і контакту ($\mu = L, R$, і cont, відповідно) можна розкласти в ряд у відповідному базисному наборі атомних орбіталей $\Psi^\mu = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{n}_\mu} \psi_{\mathbf{n}}^\mu |\mathbf{n}\rangle$. Ми також розглядаємо гамільтоніани \hat{H}^L і \hat{H}^R , що використовуються для опису проводів, як гамільтоніани вільних електронів у напівнескінченній кубічній ґратці з інтегралом пересkokів між найближчими сусідніми атомами, позначеним як $-\beta$ ($\beta > 0$). Таким чином, енергія переданої хвилі становить

$$E(k_{j_y, j_z}) = 6\beta - 2\beta[\cos(k_{j_y, j_z}) + \cos(\xi_y) + \cos(\xi_z)], \quad (2)$$

де

$$\xi_{(y,z)} \equiv \frac{\pi j_{(y,z)}}{N_{(y,z)} + 1}, \quad j_{(y,z)} = 1, \dots, N_{(y,z)},$$

а k_{j_y, j_z} є дійсним (уявним) числом для режиму поширення (згасання) хвилі.

Падіння зліва направо прикладеного потенціалу eV враховується як зсув вузлових енергій кожного атома на величину параметр поля $\varepsilon = eFa/\beta$, де e – абсолютне значення заряду електрона, F – напруженість електричного поля, і a – постійна гратки. Таким чином, ми припустили, що різниця потенціалів між лівим і правим електродами лінійно зменшується всередині контакту: $eV = \varepsilon(\mathcal{N} + 1)$, а гамільтоніан молекулярного ланцюжка набуває вигляду

$$\hat{H}^{\text{cont}} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \left\{ (\varepsilon^{\text{cont}} - n\varepsilon) a_n^+ a_n - \beta^{\text{cont}} [(1 - \delta_{n,1}) a_{n-1}^+ + (1 - \delta_{n,\mathcal{N}}) a_{n+1}^+] a_n \right\}. \quad (3)$$

Ми розглядаємо спрощену модель метал-молекулярної взаємодії, яка включає лише два атоми у всій сукупності атомів молекули: ці зв'язуючі атоми мають координати $n = 1$ і $n = \mathcal{N}$. Тоді оператор взаємодії задається формулою

$$\hat{H}^{\text{int}} = \gamma \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{n}_L} |1\rangle \langle \mathbf{n}| + \gamma \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{n}_R} |\mathcal{N}\rangle \langle \mathbf{n}|, \quad (4)$$

тобто параметр γ визначає різницю між швидкостями переходу електронів від контакту до електродів і назад.

За визначенням, коефіцієнт пропускання дорівнює відношенню потоку електронів, що пройшли, до потоку падаючих електронів. Процедура аналітичного виведення коефіцієнта пропускання добре відома [1–3, 7]. Завдяки спрощенню модельних припущень, що головну величину можна отримати в повністю аналітичній формі шляхом розв'язання рівняння Ліппмана–Швінгера з гамільтоніаном \hat{H} . Тут ми використовуємо $T(E, eV)$ у такій формі:

$$T(E, eV) = 4\text{Im}(A^L)\text{Im}(A^R)(G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}})^2 \left| (1 - A^L G_{1,1}^{\text{cont}}) \times (1 - A^R G_{\mathcal{N},\mathcal{N}}^{\text{cont}}) - A^L A^R (G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}})^2 \right|^{-2}, \quad (5)$$

де $G_{n,n'}^{\text{cont}}$ – функції Гріна для гамільтоніана (3), функції зв'язку A^L і A^R задані формулами

$$A^{(L,R)} = \gamma^2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \in \mathbf{n}_{(L,R)}} G_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}^{(L,R)},$$

а функції Гріна лівого та правого проводів для $n_x = n_{x'} = 1$ мають такий вигляд:

$$G_{1,n_y, n_z; 1, n'_y, n'_z}^{(L,R)} = -\frac{1}{\beta} \frac{4}{(N_y + 1)(N_z + 1)} \times \sum_{j_y=1}^{N_y} \sum_{j_z=1}^{N_z} e^{ik_{j_y, j_z}^{(L,R)}} \sin(\xi_y n_y) \sin(\xi_z n_z) \times \sin(\xi_y n'_y) \sin(\xi_z n'_z). \quad (6)$$

Щоб знайти коефіцієнт пропускання для моделі, заданої оператором Гамільтона в рівнянні (3), необхідно знати матричні елементи функцій Гріна, які з'являються в рівнянні (5). Відповідні вирази будуть знайдені в наступному розділі. Далі параметри моделі $\varepsilon^{\text{cont}}$, β^{cont} , γ , і ε виражаються за допомогою β як одиниці енергії.

3. Функції Гріна для нахиленого ланцюжка в моделі сильного зв'язку

Система рівнянь для знаходження потрібних функцій Гріна має такий вигляд:

$$(E - \varepsilon^{\text{cont}} + n\varepsilon) G_{n,n'}^{\text{cont}} = -\beta^{\text{cont}} [(1 - \delta_{n,1}) G_{n-1,n'}^{\text{cont}} + (1 - \delta_{n,\mathcal{N}}) G_{n+1,n'}^{\text{cont}}] + \delta_{n,n'}, \quad (7)$$

де $n, n' = 1, \dots, \mathcal{N}$. Щоб знайти всі елементи матриці $G_{n,n'}^{\text{cont}}$, зручно використати метод генеруючих функцій. Ми визначаємо генеруючу функцію таким чином:

$$\mathcal{G}_{n'}(\varphi) = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} G_{n,n'}^{\text{cont}}(E, eV) e^{in\varphi}. \quad (8)$$

Шляхом прямої підстановки можна показати, що $\mathcal{G}_{n'}(\varphi)$ задовольняє таке диференціальне рівняння:

$$(E - \varepsilon^{\text{cont}} + 2\beta^{\text{cont}} \cos \varphi) \mathcal{G}_{n'}(\varphi) - i\varepsilon \frac{d\mathcal{G}_{n'}(\varphi)}{d\varphi} = e^{in'\varphi} + \beta^{\text{cont}} G_{1,n'}^{\text{cont}} + \beta^{\text{cont}} e^{i(\mathcal{N}+1)\varphi} G_{\mathcal{N},n'}^{\text{cont}}. \quad (9)$$

Розв'язок цього лінійного диференціального рівняння дозволяє нам виразити розв'язок рівняння (7) через функції Бесселя першого та другого роду, $J_\nu(z)$ та $Y_\nu(z)$. А саме, розв'язок має вигляд

$$G_{n,n'}^{\text{cont}}(E, eV) = -\frac{\pi}{\varepsilon [J_\nu(z) Y_{\nu-\mathcal{N}-1}(z) - J_{\nu-\mathcal{N}-1}(z) Y_\nu(z)]} \times$$

$$\times \begin{cases} [J_{\nu-n}(z)Y_{\nu-N-1}(z) - J_{\nu-N-1}(z)Y_{\nu-n}(z)] \times \\ \times [J_{\nu}(z)Y_{\nu-n'}(z) - J_{\nu-n'}(z)Y_{\nu}(z)], \quad n \geq n', \\ n \leftrightarrow n', \quad n \leq n', \quad z = \frac{2\beta^{\text{cont}}}{\varepsilon}, \\ \nu = -(E - \varepsilon^{\text{cont}}) \frac{\mathcal{N} + 1}{eV} = -(E - \varepsilon^{\text{cont}}) \frac{1}{\varepsilon}. \end{cases} \quad (10)$$

Для конкретних значень $n, n' = 1, \mathcal{N}$, рівняння (10) дає вирази для функцій Гріна, які використовуються у визначенні коефіцієнта пропускання $T(E, eV)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_G(E, eV)G_{1,1}^{\text{cont}}(E, eV) &= \\ &= J_{\nu-1}(z)Y_{\nu-N-1}(z) - Y_{\nu-1}(z)J_{\nu-N-1}(z) \equiv \tilde{G}_{1,1}, \\ \mathcal{D}_G(E, eV)G_{\mathcal{N},\mathcal{N}}^{\text{cont}}(E, eV) &= \\ &= J_{\nu}(z)Y_{\nu-N}(z) - Y_{\nu}(z)J_{\nu-N}(z) \equiv \tilde{G}_{\mathcal{N},\mathcal{N}}, \\ \mathcal{D}_G(E, eV)G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}}(E, eV) &= \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{\beta^{\text{cont}}} \equiv \tilde{G}_{1,\mathcal{N}}, \quad (11) \\ Q(E, eV) &= \mathcal{D}_G(E, eV) \left\{ G_{1,1}^{\text{cont}}(E, eV)G_{\mathcal{N},\mathcal{N}}^{\text{cont}}(E, eV) - \right. \\ &\quad \left. - [G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}}(E, eV)]^2 \right\} = \\ &= \frac{-1}{\beta^{\text{cont}}} [J_{\nu-1}(z)Y_{\nu-N}(z) - Y_{\nu-1}(z)J_{\nu-N}(z)], \end{aligned}$$

та

$$\mathcal{D}_G(E, eV) = -\beta^{\text{cont}} [J_{\nu}(z)Y_{\nu-N-1}(z) - Y_{\nu}(z)J_{\nu-N-1}(z)]. \quad (12)$$

Звернімо увагу на те, що при $\mathcal{N} = 1$, використовуючи у рівняннях (11) і (12) добре відомі співвідношення для функцій Бесселя,

$$\begin{aligned} J_{\nu-1}(z)Y_{\nu-2}(z) - Y_{\nu-1}(z)J_{\nu-2}(z) &= \frac{2}{\pi z}, \\ \left\{ \begin{matrix} J \\ Y \end{matrix} \right\}_{\nu-1}(z) + \left\{ \begin{matrix} J \\ Y \end{matrix} \right\}_{\nu+1}(z) &= \frac{2\nu}{z} \left\{ \begin{matrix} J \\ Y \end{matrix} \right\}_{\nu}(z), \end{aligned}$$

ми отримуємо таке очевидне співвідношення:

$$G_{1,1}^{\text{cont}}(E, eV) = \frac{1}{E - (\varepsilon^{\text{cont}} - eV/2)}. \quad (13)$$

Співвідношення (10) дають аналітичні вирази для функцій Гріна для зміщеного лінійного ланцюжка, які можна використовувати для аналітичного моделювання у великій кількості застосовань. Підставляючи рівняння (11) у рівняння (5), ми можемо знайти коефіцієнт пропускання для системи, наведеної на рис. 1. У наступному розділі ми використаємо ці результати, щоб отримати $T(E, eV)$ для випадку $N_y = N_z = 1$, тобто для атомного ланцюжка, зображеного на рис. 1, b.

4. Одновимірний випадок

4.1. Коефіцієнт пропускання

У випадку $N_y = N_z = 1$ наша модель відповідає атомному ланцюжку, показаному на рис. 1, b. Енергія вузла вздовж ланцюжка дорівнює 2 (нагадаємо, що це – в β одиницях) для $n_x \leq 0$ (у лівому електроді), $2 - eV$ для $n_x > \mathcal{N}$ (у правому електроді), та $2 - \varepsilon n$, $\varepsilon = eV/(\mathcal{N} + 1)$, для $n \in \overline{1, \mathcal{N}}$ (в контакті). Власні енергії (2) для гамільтоніана (1) у цьому випадку спрощуються до виразу

$$E = 2(1 - \cos k^L) = 2(1 - \cos k^R) - eV, \quad (14)$$

де $0 \leq k^L, k^R \leq \pi$ і хвильові вектори вимірюються в одиницях оберненої міжатомної відстані a^{-1} . Співвідношення (5) тепер можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} T(E, eV) &= 4\gamma^4 \sin k^L \sin k^R (G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}})^2 \times \\ &\times \left| 1 + \gamma^2 \left(e^{ik^L} G_{1,1}^{\text{cont}} + e^{ik^R} G_{\mathcal{N},\mathcal{N}}^{\text{cont}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^4 e^{i(k^L + k^R)} \left[G_{1,1}^{\text{cont}} G_{\mathcal{N},\mathcal{N}}^{\text{cont}} - \left(G_{1,\mathcal{N}}^{\text{cont}} \right)^2 \right] \right|^{-2}. \quad (15) \end{aligned}$$

Використовуючи співвідношення для функцій Гріна (11) та після деяких алгебраїчних перетворень, ми отримуємо

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_T T(E, eV) &= 4\gamma^4 \sin k^L \sin k^R \tilde{G}_{1,\mathcal{N}}^2, \\ \mathcal{D}_T &\equiv \left[\mathcal{D}_G + \gamma^2 \left(\cos k^L \tilde{G}_{1,1} + \cos k^R \tilde{G}_{\mathcal{N},\mathcal{N}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^4 \cos(k^L - k^R) Q(E, eV) \right]^2 + \\ &\quad + \gamma^4 \left[\sin k^L \tilde{G}_{1,1} - \sin k^R \tilde{G}_{\mathcal{N},\mathcal{N}} + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^2 \sin(k^L - k^R) Q(E, eV) \right]^2 + \\ &\quad \left. + 4\gamma^4 \sin k^L \sin k^R \tilde{G}_{1,\mathcal{N}}^2. \quad (16) \end{aligned}$$

Умова пропускання без зворотного розсіювання, $T(E, eV) = 1$, прямо впливає з рівняння (16):

$$\begin{aligned} &\left[\gamma^{-2} \mathcal{D}_G + \cos k^L \tilde{G}_{1,1} + \cos k^R \tilde{G}_{\mathcal{N},\mathcal{N}} + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^2 \cos(k^L - k^R) Q(E, eV) \right]^2 + \\ &\quad + \left[\sin k^L \tilde{G}_{1,1} - \sin k^R \tilde{G}_{\mathcal{N},\mathcal{N}} + \right. \\ &\quad \left. + \gamma^2 \sin(k^L - k^R) Q(E, eV) \right]^2 = 0. \quad (17) \end{aligned}$$

В окремому випадку $\beta^{\text{cont}} = 1$ і $eV = 0$ (а, отже, $k^{\text{L}} = k^{\text{R}} = k$), рівняння (16) повторює результат, отриманий у роботі [7],

$$T(E, 0) = 4\gamma^4 \sin^4 k \left\{ \left[\sin(\mathcal{N} + 1)k - 2\gamma^2 \cos k \sin \mathcal{N}k + \gamma^4 \sin[(\mathcal{N} - 1)k] \right]^2 + 4\gamma^4 \sin^4 k \right\}^{-1}. \quad (18)$$

Для одноатомного контакту, $\mathcal{N} = 1$, ми легко отримуємо $\varepsilon = eV/2$, $\tilde{G}_{1,1} = 1$, та $\mathcal{D}_G = E - 2 + eV/2$. Тоді рівняння (16) можна представити в явному вигляді

$$T(E, eV) = 2\gamma^4 R \left\{ 2(E - 2 + eV/2)^2 (1 - 2\gamma^2) + \gamma^4 [4 + (2 - E)(2 - E - eV) + R] \right\}^{-1}, \quad (19)$$

$$R \equiv \sqrt{E(4 - E)} \sqrt{(E + eV)(4 - E - eV)},$$

$$T(E, 0) = \frac{\gamma^4 E(4 - E)}{(E - 2)^2 (1 - 2\gamma^2) + 4\gamma^4}.$$

При $\mathcal{N} \geq 2$ аналоги рівнянь (19) є надто громіздкі для приведення в цій роботі.

Вираз (16) набагато простіший, ніж формула (5), але все ще залишається досить складним. Однак у випадку малої різниці потенціалів, $eV \ll 1$, її можна значно спростити за допомогою апроксимації, подібної до тої, що була використана в роботі [20]. А саме, для будь-якого параметра зв'язку γ і будь-якого \mathcal{N} , коефіцієнт пропускання $T(E, eV)$ можна апроксимувати таким чином:

$$T(E, eV) \approx 4\gamma^4 \left\{ 4\gamma^4 + (1 - \gamma^4)^2 \times \right. \\ \left. \times \sin^2 \left[p + \frac{\mathcal{N} + 1}{2} \left(E - 2 + \frac{eV}{2} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (20)$$

де

$$p \equiv \frac{\pi}{4} [(-1)^{\mathcal{N}} + 1].$$

У наступному підрозділі ми застосуємо отримані результати для визначення вольт-амперних характеристик розглянутої системи “лівий провід–контакт–правий провід”.

4.2. Вольт-амперні характеристики

Дотримуючись теорії Ландауера–Буттікера [23, 24], виразимо співвідношення струм–напруга через

коефіцієнт пропускання у формі

$$I(eV) = \frac{2e}{h} \int_{\max(0, 2-eV)}^{\min(2, 4-eV)} T(E, eV) dE. \quad (21)$$

Межі інтегрування $[2 - eV, 2]$, $0 \leq eV \leq 2$, та $[0, 4 - eV]$, $2 \leq eV \leq 4$, відповідають ненульовим значенням коефіцієнта пропускання та визначаються принципом заборони Паулі.

Вольт-амперні характеристики, що наведені на рис. 2–4, обчислювалися за допомогою точного виразу для коефіцієнта пропускання (16). На всіх представлених графіках, енергії виражені в одиницях β (абсолютне значення інтеграла перескоків між найближчими атомами у проводах). В рамках моделі сильного зв'язку між найближчими сусідами, ширина зони становить 12β у тривимірному випадку і 4β в одновимірному. Тоді, якщо припустити, що ширина смуги у металі дорівнює 10 еВ, ми можемо використовувати $\beta \sim 1$ еВ для тривимірної моделі провідів, зображеної на рис. 1, а, і $\beta \sim 2,5$ еВ в одновимірному випадку (рис. 1, б).

Вибір безрозмірних параметрів γ (взаємодія метал-контакт) і β^{cont} (взаємодія в нахиленому ланцюжку) залежить від конкретної молекулярної системи. Для наших розрахунків ми вибрали такі два набори параметрів: $\beta^{\text{cont}} = 1$ з кількома значеннями γ (рис. 2 і 4), і $\beta^{\text{cont}} = \gamma$ (рис. 3). Таким чином, перший набір можна використати, зокрема, для опису транспорту електронів в одновимірному випадку, якщо інтеграл перескоків між атомами молекулярного ланцюжка має порядок 2,5 еВ, що характерно, наприклад, для ланцюжків на основі графену. Другий набір може бути застосований для оцінки властивостей провідності одномолекулярних з'єднань (див., наприклад, [8]) або обмежених ланцюжків алканів (див., наприклад, [10]).

На верхніх панелях рис. 2 показані ВАХ для контактів із кількістю атомів $\mathcal{N} = 1, 9, 49$, які ідеально ($\gamma = 1$) або слабо ($\gamma = 0, 5$ та $0,25$) пов'язані з емітером і колектором. Панелі нижнього рядка представляють залежності $I(eV)$ для $\mathcal{N} = 3, 5, 7$ і $\gamma = 1, 0, 25, 0, 1$.

Вольт-амперна характеристика, що зображена на рис. 3 і відповідає $\mathcal{N} = 49$ і $\gamma = 1$, має форму рівнобедреного трикутника. При $\mathcal{N} \lesssim 10$ ідеальна трикутна I–V форма погіршується лише незна-

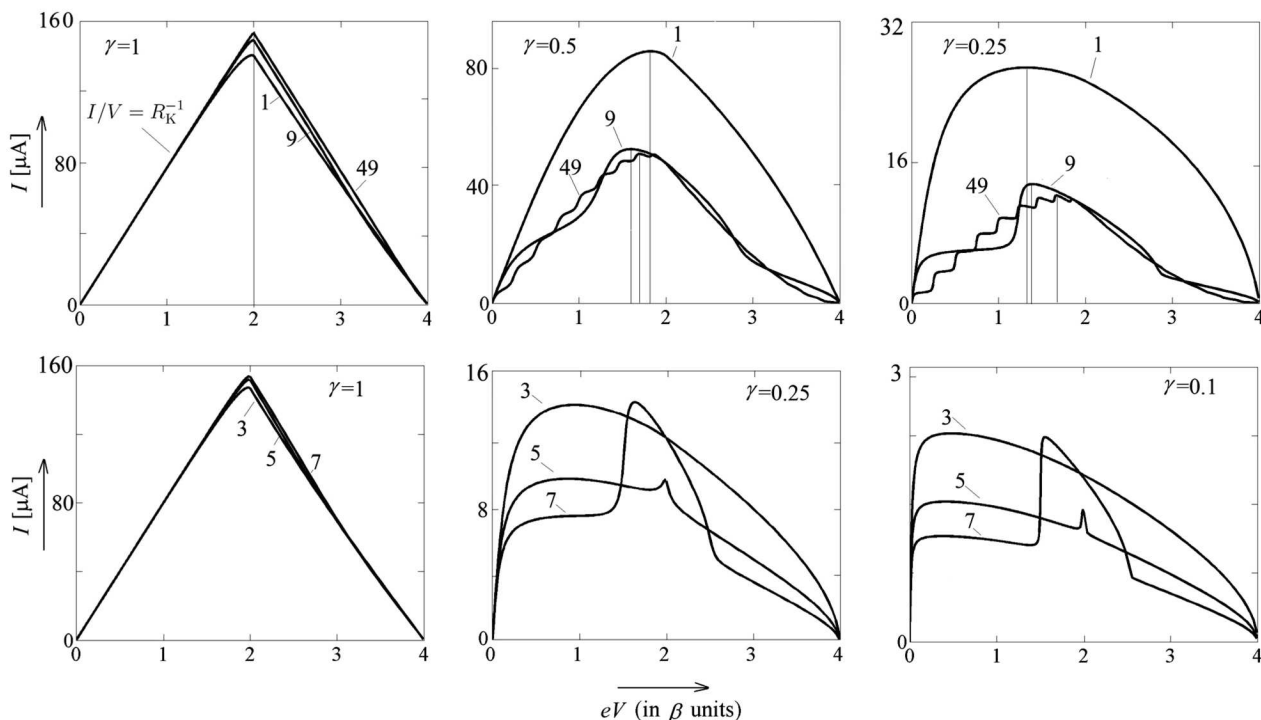


Рис. 2. ВАХ контактів довжиною $\mathcal{N} = 1, 9, 49$ (верхні панелі) і $\mathcal{N} = 3, 5, 7$ (нижні панелі) для $\beta^{\text{cont}} = 1$ і різних значень γ . Ліва сторона ідеального рівнобедреного трикутника ($\mathcal{N} = 49, \gamma = 1$) відповідає вольт-амперній характеристиці $I = \frac{2e^2}{h} V$, $h/(2e^2) = 12,9 \text{ k}\Omega$

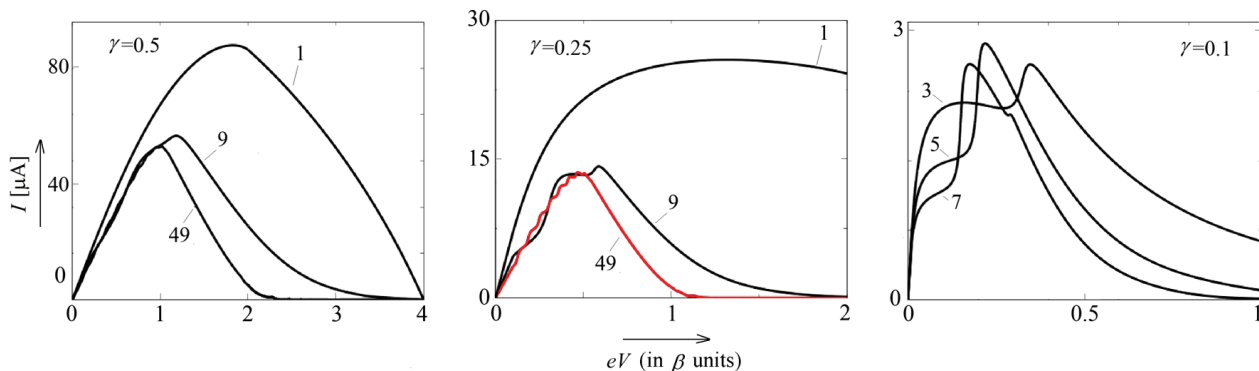


Рис. 3. ВАХ контактів довжиною $\mathcal{N} = 1, 9, 49$ (ліва та середня панелі) та $\mathcal{N} = 3, 5, 7$ (права панель) для $\beta^{\text{cont}} = \gamma$ і різних значень γ . Крива для $\mathcal{N} = 49$ на середній панелі позначена червоним кольором для наочності

чно і в основному залишається незмінною. Різниця між ВАХ контактів довжиною $9 \lesssim \mathcal{N} \lesssim 49$ стає незначною, тоді як для $\mathcal{N} \gtrsim 49$ залежність I від eV не змінюється для всіх доступних рівнів точності чисельного інтегрування. Цей висновок однаково справедливий для непарної та парної кількості атомів у контакті.

Слабкий зв'язок (приклади для $\gamma = 0,5, 0,25$, та $0,1$ показані на рис. 2) якісно змінює вольт-амперні характеристики атомарного дроту з ідеальним зв'язком. По-перше, для контактів з будь-якою кількістю атомів, форма вольт-амперних кривих не має нічого спільного з трикутником. По-друге, для кожного окремого значення $N < 10$, зале-

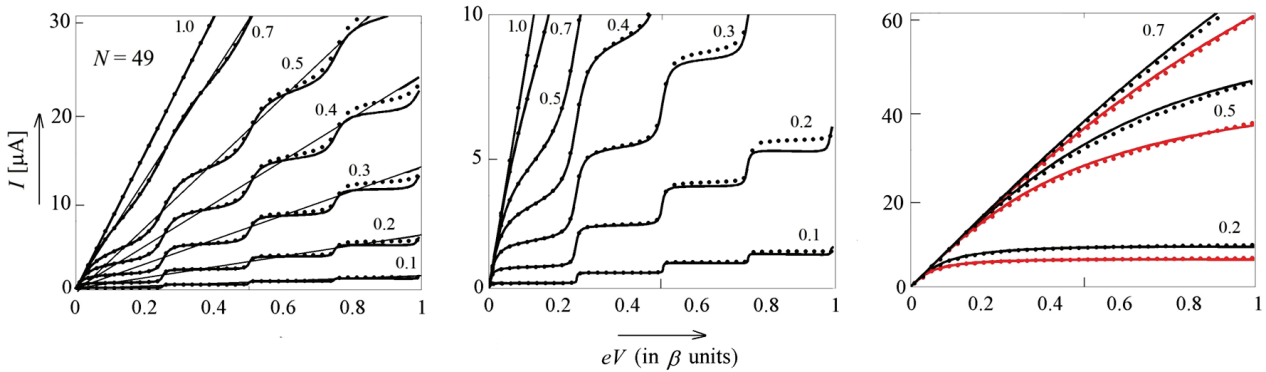


Рис. 4. Ліва панель: точна залежність $I(eV)$, задана рівнянням (21), зображена суцільними лініями, тоді як її наближення (22) відображається пунктирними лініями, розрахованими для $\mathcal{N} = 49$, $\beta^{\text{cont}} = 1$, та різних $\gamma = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7$, і $1,0$. Центральна панель відтворює залежності, зображені на лівій панелі, але у збільшеному масштабі по струму. Права панель: ті самі залежності для $N = 3$ (чорний), $N = 5$ (червоний), та різних $\gamma = 0,2, 0,5$, і $0,7$

жність $I(eV)$ є унікальною. Єдина спільна риса полягає в тому, що омичний струм можна спостерігати в малому інтервалі значень різниці потенціалів.

На рис. 2 можна легко бачити, що для $\mathcal{N} \gtrsim 9$ і $\gamma \lesssim 0,5$ вольт-амперна характеристика набуває чіткої форми драбини в інтервалі $0 < eV < 2$. Поява першої сходинки у струмовій (або провідній) драбині для контактів із непарною кількістю атомів пов'язана зі станом у центрі контактного спектра $2 - eV/2$, тобто з центральним піком у спектрі пропускання і єдиним піком, для якого коефіцієнт пропускання дорівнює одиниці при $E = 2 - eV/2$. Наступні сходинки драбини відповідають парі бічних резонансів (тобто двом новим станам), що з'являються в інтервалі зміни струму; отже, вони вдвічі вищі за першу сходинку. У спектрах пропускання контактів з парною кількістю атомів центральний пік відсутній, тому всі сходинки мають однакову висоту. Наявність чи відсутність першої та найнижчої сходинки у драбині провідності слугує ознакою впливу парності чи непарності на провідність контактів зі слабким зв'язком.

Подібні особливості вольт-амперної характеристики у випадку $\beta^{\text{cont}} = \gamma$ можна спостерігати на рис. 3 (очевидно, що криві для $\mathcal{N} = 1$ не залежать від β^{cont}). Як видно з порівняння відповідних графіків, максимальні значення струмів є досить подібними, тобто вони в основному контролюються значеннями параметра зв'язку. Основною відмінністю між випадками $\beta^{\text{cont}} = 1$ і $\beta^{\text{cont}} = \gamma$ є положення максимумів, а саме, при $\beta^{\text{cont}} = \gamma \lesssim 0,5$ максимуми помітно зміщені в бік нижчих значень eV .

4.3. Низька різниця потенціалів

За умови $eV \ll 1$, отримана апроксимація коефіцієнта пропускання (20) допускає точне інтегрування. А саме, ми отримуємо такий явний вираз для струму як функції різниці потенціалів, γ , і \mathcal{N} :

$$I(eV) = \frac{2e}{h} \frac{8\gamma^2}{(\mathcal{N} + 1)(1 + \gamma^4)} \times \arctan \left\{ \frac{1 + \gamma^4}{2\gamma^2} \tan \left[p + \frac{(\mathcal{N} + 1)eV}{4} \right] \right\}, \quad (22)$$

при $eV \lesssim 1$. Як показано на рис. 4, це наближення працює достатньо добре для $0 < eV \lesssim 1$. Таким чином, просте аналітичне наближення (22) задовільно відтворює залежності струму від напруги для молекулярного контакту, зображеного на рис. 1, в інтервалі різниці потенціалів, що змінюються від нуля до кількох електрон-вольт, при різних значеннях параметра зв'язку та довжини контакту.

Зауважимо, що поклавши $\gamma = 1$ в аргументі \arctan , ми отримуємо грубе, але розумне наближення

$$I(eV) \approx \frac{2\gamma^2}{1 + \gamma^4} \frac{2e^2}{h} V, \quad eV \lesssim 1. \quad (23)$$

Зокрема, це дає той самий результат $I(eV) = \frac{2e^2}{h} V$ для $\gamma = 1$, який випливає з рівняння (22). Однак рівняння (23) не відтворює драбинчасту форму ВАХ, показану на рис. 4, де результати, отримані з наближених рівнянь, порівнюються з даними точних розрахунків.

Ліва та центральна панелі на рис. 4 підкреслюють той факт, що форма драбини для провідності

довгих контактів може спостерігатися, якщо контактна область слабо пов'язана з емітером і колектором. Дві різні шкали струму використовуються, щоб продемонструвати, що експериментальне спостереження квантування провідності вимагає адекватної чутливості вимірювань струму. Зауважимо також, що в інтервалі різниці потенціалів (0,1–10 eV) вплив температури на ВАХ є незначним при температурах аж до кімнатної.

На відміну від контактів з великою кількістю атомів, ВАХ коротких контактів, які зображені на правій панелі рис. 4, мають безструктурний вигляд. Два з них представляють контакти при $\mathcal{N} = 3, 5$ та $\gamma = 0,2$ і демонструють виражену тенденцію струму до насичення після початкового зростання. Однак у більшому інтервалі різниці потенціалів, ВАХ тієї самої контактної пари з $\mathcal{N} = 3-5$, зображені на нижній середній панелі на рис. 2, демонструють помітно іншу поведінку. Ці та інші приклади, розглянуті вище, демонструють, що навіть найпростіші на атомарному рівні конструкції контактів пропонують велику різноманітність електронних характеристик нанорозмірних пристроїв.

5. Висновки

Підсумовуючи, зазначимо, що точні та наближені вирази для коефіцієнта пропускання та вольт-амперних співвідношень було знайдено для драбини Ваньє–Штарка взаємодіючих рівнів. Отримано аналітичні вирази для коефіцієнта пропускання струму через атомні дроти при нульовій температурі. Побудовані ВАХ є точними і можуть бути апроксимовані достатньо точними явними аналітичними виразами.

Оскільки атомні дроти різної довжини тепер є реальними об'єктами [27, 28], передбачається, що описані властивості поведінки ВАХ будуть спостерігатися в експериментальних дослідженнях молекулярних контактів типу “метал–молекулярний ланцюжок–метал”.

Автор вдячна рецензенту, чий цінні пропозиції допомогли значно покращити оригінальну версію статті.

1. V. Mujica, M. Kemp, M. A. Ratner. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism. *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994).

2. S. Datta. *Electronic Transport In Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, 1995).
3. A. Onipko, Yu. Klymenko, L. Malysheva. Conductance of molecular wires: Analytical modeling of connection to leads. *Phys. Rev. B* **62**, 10480 (2000).
4. A. Nitzan. Electron transmission through molecules and molecular interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
5. V. Mujica, A. Nitzan, S. Datta, M.A. Ratner, C.P. Kubiak. Molecular wire junctions: Tuning the conductance. *J. Phys. Chem. B* **107**, 91 (2003).
6. S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge University Press, 2005).
7. A. Onipko, L. Malysheva. Coherent electron transport in molecular contacts: A case of tractable modeling. In: *Handbook on Nano- and Molecular Electronics* (CRC Press, 2007), Chap. 23.
8. A. Landau, L. Kronik, A. Nitzan. Cooperative effects in molecular conduction. *J. Comp. Theor. Nanosci.* **5**, 535 (2008).
9. E.G. Petrov. Modified superexchange model for electron tunneling across the terminated molecular wire. *Phys. Status Solidi B* **256**, 1900092 (2019).
10. E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, V. Snitsarev, V.V. Gorbach, A.V. Ragulya, S. Lyubchik. Features of superexchange nonresonant tunneling conductance in anchored molecular wires. *AIP Adv.* **9**, 115120 (2019).
11. G.H. Wannier. *Elements of Solid State Theory* (The University Press, 1960).
12. G.H. Wannier. Wave functions and effective Hamiltonian for Bloch electrons in an electric field. *Phys. Rev.* **117**, 432 (1960).
13. G.C. Stey, G. Gusman. Wannier-Stark ladders and the energy spectrum of an electron in a finite one dimensional crystal. *J. Phys. C* **6**, 650 (1973).
14. H. Fukuyama, R.A. Bari, H.C. Fogedby. Tightly bound electrons in a uniform electric field. *Phys. Rev. B* **8**, 5579 (1973).
15. V.M. Yakovenko, H.-S. Goan. Edge and bulk electron states in a quasi-one-dimensional metal in a magnetic field: The semi-infinite Wannier-Stark ladder. *Phys. Rev. B* **58**, 8002 (1998).
16. Yu.B. Gaididei, A.A. Vakhnenko. Nonequilibrium kinetics of exciton wave packets in crystals. *Phys. Status Solidi B* **121**, 239 (1984).
17. S.G. Davison, R.A. English, A.L. Mišković, F.O. Goodman, A.T. Amos, B.L. Burrows. Recursive Green-function study of Wannier-Stark effect in tight-binding systems. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 6371 (1997).
18. A. Onipko, L. Malysheva. Triple-, double-, and fractionally-spaced Wannier-Stark ladders. *Solid State Commun.* **118**, 63 (2001).
19. A. Onipko, L. Malysheva. Noncanonical Wannier-Stark ladders and surface state quantization in finite crystals subjected to a homogeneous electric field. *Phys. Rev. B* **63**, 235410 (2001).

20. A. Onipko, L. Malysheva. Signatures of Wannier-Stark and surface states in electron tunneling and related phenomena: Electron transmission through a tilted band. *Phys. Rev. B* **64**, 195131 (2001).
21. A. Onipko, L. Malysheva. Analytic theory of Wannier-Stark quantization in arbitrary-size atomic square lattices. *Phys. Status Solidi B* 1700558 (2018).
22. L.I. Malysheva. Green function for a chain of interacting levels in the uniformly varying field. *Ukr. Fiz. Zh.* **45**, 1475 (2000).
23. R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
24. M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
25. Y. Imry. *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford University Press, 2002).
26. C. Caroli, R. Combescot, P. Nozières, D. Saint-James. Direct calculation of the tunneling current. *J. Phys. C* **4**, 916 (1971).
27. S. Fölsh, P. Hylgaard, R. Koch, K.H. Ploog. Quantum confinement in monatomic Cu chains on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056803 (2004).
28. J.N. Crain, D.T. Pierce. End states in one-dimensional atom chains. *Science* **307**, 703 (2005).

Одержано 28.03.24.

Переклад на українську мову О. Войтенка

L.I. Malysheva

ON ZERO-TEMPERATURE CURRENT
THROUGH AN ATOMIC CHAIN SUBJECTED
TO A UNIFORMLY VARYING FIELD:
GREEN'S FUNCTION FORMALISM

On the basis of the tight-binding formalism and Green's function technique, we obtain all matrix elements of Green's functions for a biased chain with linear variations of the electron on-site energy. Their dependence on system parameters is analyzed in the context of through-molecule electron transport.

Keywords: electron transport, Green's functions, transmission coefficient.