

УДК 538.915, 538.935, 539.194

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ОДНОАТОМНОМ ТРАНЗИСТОРЕ НА АТОМАХ Sc, Cr, Ru, Rh, Pt

© 2019 г. А. А. Паршинцев¹, В. В. Шорохов¹ *, Е. С. Солдатов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия
*E-mail: shorokhov@phys.msu.ru

Исследованы транспортные характеристики одноатомного транзистора с зарядовым центром на основе атомов Sc, Cr, Ru, Rh, Pt. Расчитаны одночастичные электронные спектры молекул координационного соединения этих атомов с ауофильной производной терпиридина в различных зарядовых состояниях и исследованы их особенности. Изучено влияние длины линкеров на свойства эффективных туннельных барьеров и транспортные характеристики одноатомного транзистора.

DOI: 10.1134/S0367676519010204

ВВЕДЕНИЕ

Технологии производства электронных компонентов перешли к суб-10 нм размерам [1]. На протекание тока в системах со столь малыми размерами значительное влияние оказывают кулоновские эффекты и эффекты размерного квантования, существенно превышающие по порядку величины тепловые флуктуации. Поэтому создание и исследование устройств, в которых такие эффекты является основой, крайне важная и актуальная задача. Основным примером и одновременно базовым элементом среди подобных устройств является одноатомный одноэлектронный транзистор, представляющий собой единственный атом, выделенный физически или химически, отделенный туннельными контактами от электродов стока, истока и расположенный максимально близко к электростатическому затвору, управляющему протеканием тока через транзистор.

Возможные методы создания одноатомных зарядовых центров можно разделить на метод создания выделенных зарядовых центров в твердотельной кристаллической матрице [2, 3] и метод создания с использованием той или иной молекулы [4]. Среди возможных молекул для встраивания одноатомного зарядового центра между стоком и истоком можно отметить молекулу ауофильной производной терпиридина, содержащую единственный атом металла рис. 1. Основное преимущество таких молекул заключается в том, что, комбинируя различные виды линкеров и их количество в процессе химического синтеза, можно обеспечивать как сильную, так и слабую связь зарядового центра с электродами, меняя тем самым степень

связанности выделенного зарядового центра с электродами стока и истока.

Молекулы, содержащие одноатомные одноэлектронные элементы, на которых возможна локализация дополнительных электронов [2, 3], также могут быть использованы для создания квантовых битов [5], устройств, функционирующих на принципах зарядовых клеточных автоматов [6, 7], устройств с перестраиваемой нечеткой логикой [8, 9], а также сенсоров [10] и нейронных резервуарных сетей [11].

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик семейства молекул координационного соединения единичных атомов Sc, Cr, Ru, Rh, Pt с ауофильной производной терпиридина и моделированию работы одноатомного транзистора на их основе. В этой работе проведено исследование влияния особенностей электронного энергетического спектра этих молекул на транс-

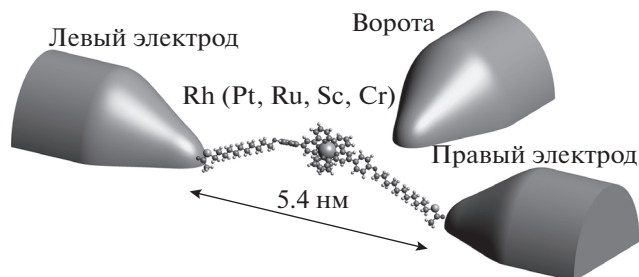


Рис. 1. Схематичное изображение молекулярного одноатомного транзистора на основе монометаллического координационного соединения терпиридина.

портные свойства одноэлектронного транзистора на их основе.

В работе рассматривается модель одноатомно-одноэлектронного молекулярного транзистора, схематично представленного на рис. 1. В используемой в этой работе молекуле можно условно выделить 3 части: выделенный зарядовый центр – атом металла, окружение выделенного зарядового центра и углеводородные цепочки с одинарными химическими связями, присоединенные к окружению зарядового центра и оканчивающиеся атомами серы для образования соединения с золотыми электродами.

ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА РАССМАТРИВАЕМЫХ МОЛЕКУЛ

Для расчета транспортных характеристик одноатомного транзистора, схематично изображенного на рис. 1, построенного на молекуле аурфильной производной терпиридина с выделенным одноатомным зарядовым центром (атомы: родий, рутений, платина, скандий, хром) [12] в этой работе использовался следующий подход. Непосредственный расчет одночастичных электронных энергетических спектров молекулы для всех необходимых зарядовых и возбужденных состояний крайне сложен, число таких состояний растет как 2^N , где N – число одночастичных уровней, задействованных в электронном транспорте. В работе эта проблема решена с помощью феноменологической модели энергетического спектра молекулы [4, 13, 14]. Для построения такой модели необходимо определить набор параметров молекулярных оболочек, участвующих в электронном транспорте. Под молекулярной оболочкой, по аналогии с атомной оболочкой многоэлектронных атомов, в модели подразумевается набор одночастичных электронных состояний молекулы с близкой локализацией и симметрией одночастичных волновых функций и одинаковыми характерной кулоновской энергией и химическим потенциалом. Параметры такой модели могут быть определены по результатам квантово-химических расчетов полной энергии и одночастичных электронных спектров молекулы в различных зарядовых состояниях [4, 13, 14].

Достаточно надежным критерием объединения одночастичных энергетических состояний в молекулярные оболочки является линейность удельной на электрон энергии электрон-ядерного взаимодействия ϵ_{eN} и удельной на электронную пару энергии электрон-электронного взаимодействия ϵ_{ee} . Дополнительным критерием выбора оболочек является близость значений коэффициентов разложения одночастичной электронной волновой функции по атомным базисным функ-

циям молекулы и при наличии группы точечной симметрии одночастичной волновой функции.

Обозначим зарядовое состояние молекулы как $n = n_0 - n'$ где n' – полное число электронов в молекуле, n_0 число электронов в нейтральной молекуле. Для каждой i -й молекулярной оболочки: $n_{max, i}$ – число одночастичных состояний, входящих в эту оболочку; $n_{0, i}$ – число заполненных состояний в этой молекулярной оболочке, если молекула находится в основном и нейтральном зарядовом состоянии $n = 0$; n'_i – число электронов в молекулярной оболочке в некотором состоянии молекулы. Зарядовое состояние i -й молекулярной оболочки $n_i = n_{0, i} - n'_i$. L – число молекулярных оболочек, участвующих в электронном транспорте. Вклад каждой молекулярной оболочки в полную энергию молекулы может быть записан в виде:

$$E_{m,i}(n_i, V_T, V_G) = E_{mb,i} + \mu_i n_i + \frac{e^2 n_i (n_i - 1)}{2C_{m,i}} + \sum_j \frac{e^2 n_i n_j}{C_{m,ij}} + \left(\frac{V_T C_{ml,i}}{2} - en_i \right) \frac{V_T}{2} + \left(\frac{V_T C_{ml,i}}{2} + en_i \right) \frac{V_T}{2} + (V_G C_{mg,i} - en_i) V_G \quad (1)$$

где $E_{mb, i}$ – постоянная часть, определяется выбором отсчета энергии, $\mu_i n_i$ – взаимодействие электронов этой оболочки со всеми одночастичными электронными состояниями молекулы, которые не участвуют в транспорте электронов, $e^2 n_i (n_i - 1) / 2C_{m,i}$ – собственная электростатическая энергия этой оболочки, $e^2 n_i n_j / C_{m,ij}$ – электростатическая энергия взаимодействия с молекулярной оболочкой с номером J , через которую осуществляется электронный транспорт. Последние три слагаемых в выражении (1) определяют взаимодействие молекулярной оболочки с туннельными и управляющим электродами.

Учитывая вклад каждой молекулярной оболочки, полную энергию молекулы можно переписать в виде

$$E(\{n_i\}, V_T, V_G) = \sum_{i=1}^L (A_i n_i^2 + B_i n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} C_{ij} n_i n_j - en V_G + \frac{C_T V_T^2}{2} + C_G V_G^2. \quad (2)$$

Для определения изменения энергии молекулы в процессе туннелирования электронов достаточно вычислить коэффициенты A_i, B_i, C_{ij} , что может быть сделано на основе анализа зависимостей удельной (на количество электронов) энергии электрон-ядерного взаимодействия ϵ_{eN} , удельной

Таблица 1. Коэффициенты полинома второго порядка, аппроксимирующего зарядовую энергию, а также коэффициенты эффективной собственной емкости молекул на основе Pt, Ru, Rh, Sc и Cr

Атом	a_2 , эВ	a_1 , эВ	a_0 , эВ	C_{eff} , аФ
Pt	1.18	1.68	1.04	0.068
Ru	1.15	1.86	0.27	0.07
Rh	0.93	2.0	0.29	0.086
Sc	0.88	2.15	0.59	0.09
Cr	0.91	2.06	0.32	0.088

(на число различных пар электронов) энергии электрон-электронных взаимодействий ϵ_{ee} , и положения верхних заполненных одночастичных электронных уровней энергии НОМО от зарядового состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ

Для определения параметров феноменологической модели энергетического спектра молекулы и последующего расчета транспортных характеристик молекулярного одноатомного транзистора на ее основе был произведен расчет методом Хартри–Фока в базе DZP энергетических спектров полной энергии, полной энергии электрон-ядерного и электрон-электронного взаимодействия и одночастичных энергетических спектров электронов с помощью программы квантово-химических расчетов NWChem [15]. Для определения высоты эффективного туннельного барьера между электродами транзистора и зарядовым центром, который образуется линкерами, были рассчитаны одночастичные электронные спектры линкеров – кусочков молекулы, состоящих из атома серы, углерода и трех атомов водорода, соединяющих зарядовый центр молекулы с электродами транзистора. Расчет проводился для цепочек длиной от 1 до 15 линкеров в базе DZP. Результаты расчета представлены на рис. 2.

Полученные зависимости полной энергии от номера зарядового состояния в невозбужденном состоянии с помощью метода наименьших квадратов были использованы для их аппроксимации с помощью полинома второго порядка $E_{ch}(n) \approx a_2 n^2 + a_1 n + a_0$. На основе сделанной аппроксимации была оценена величина собственной эффективной емкости (как ранее это было сделано в работах [16, 17]), полученные оценки для всех молекул рассматриваемых в этой работе представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлены одночастичные электронные энергетические спектры аурофильной производной терпиридина на основе атомов родия, рутения, платины, скандия и хрома в зависимости от номера зарядового состояния. Для каждого зарядового состояния на этой картинке представлена группа одночастичных спектров для молекул с различными атомными центрами.

На представленных одночастичных электронных спектрах можно видеть типичное увеличение количества заполненных одночастичных состояний и сдвиг щели НОМО-LUMO вверх при последовательном увеличении числа электронов в молекуле. На представленных диаграммах видно, что почти у всех молекул максимально большая щель НОМО-LUMO соответствует зарядовому состоянию $n = -2$. Такое положение максимально возможной щели свидетельствует об акцепторном поведении выбранных атомов в рассматриваемой молекуле.

Используя представленные на рис. 3 зависимости и положения перегибов на них, можно выделить ряд диапазонов зарядовых состояний, которые можно было бы идентифицировать как отдельные молекулярные оболочки. Выделенные молекулярные оболочки позволяют определить характерную кулоновскую энергию, эффективную электрическую емкость и эффективный химический потенциал. Коэффициент C_{ij} в выражении (2) может быть определен по точкам перегиба, поскольку в этих точках во вновь заполняемой молекулярной оболочке присутствует всего лишь один электрон. Коэффициент A_i в точности равен $u_{ee, i}$ для соответствующей молекулярной оболочки. Коэффициент B_i определяется на основе коэффициента $u_{Ne, i}(n)$ для соответствующей оболочки и на соответствующем диапазоне. Химический потенциал молекулярной оболочки определяется как

$$\begin{aligned} \mu_i(N_i) &= E(N_i + 1) - E(N_i) = \\ &= A_i(2N_i + 1) + B_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^L C_{ij} N_j. \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда коэффициент квадратичной аппроксимации A может быть представлен как

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{\mu_i(N_i) - \mu(N_i - 1)}{2} = \\ &= \frac{E(N_i + 1) - 2E(N_i) + E(N_i - 1)}{2}, \end{aligned} \quad (4)$$

коэффициент квадратичной аппроксимации B можно определить как

$$B_i = \frac{\mu_i(N_i) + \mu_i(N_i - 1)}{2} - 2A_i N_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^L C_{ij} N_j. \quad (5)$$

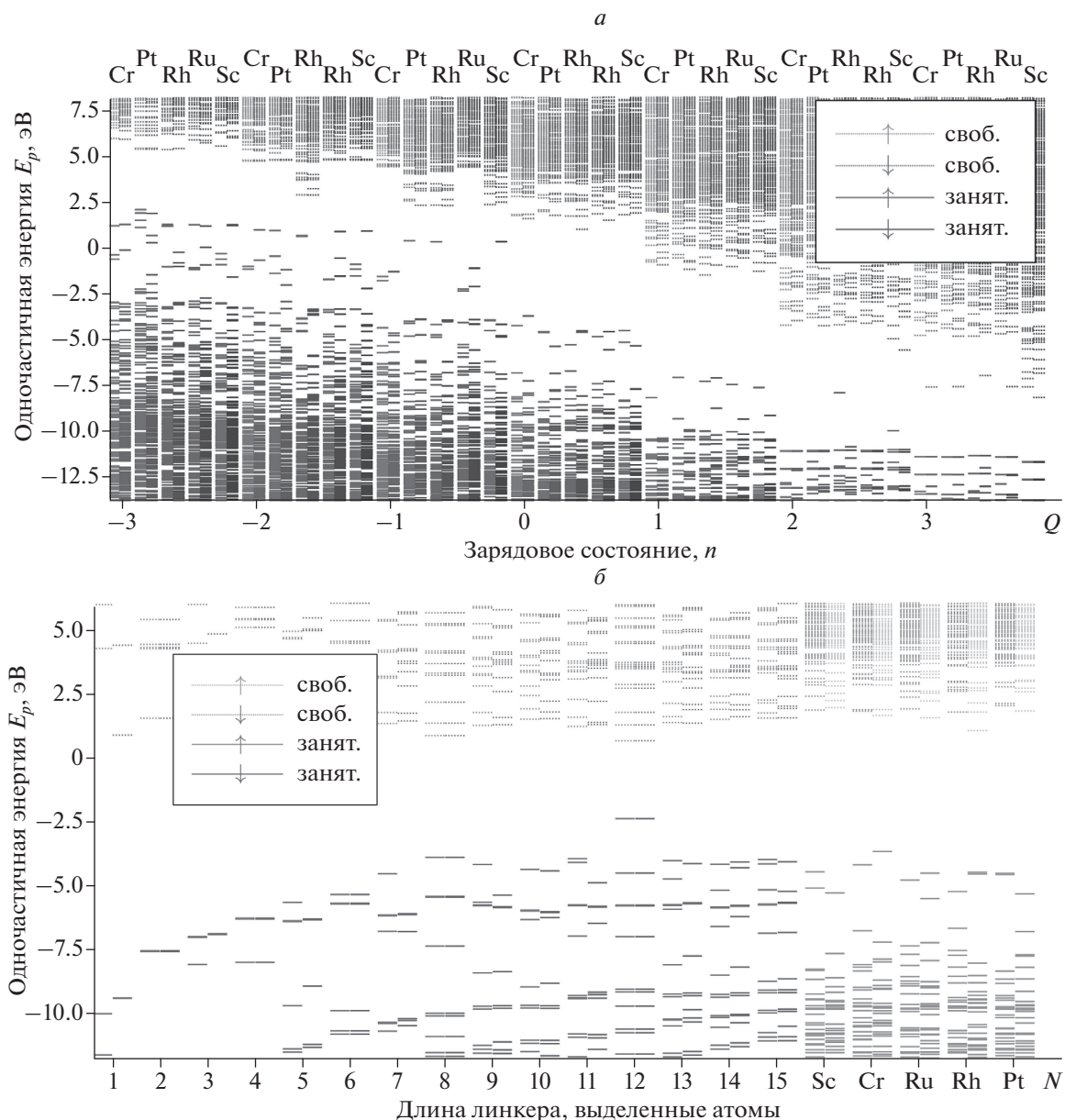


Рис. 2. *a* – одночастичные электронные энергетические спектры рассматриваемых молекул с различными зарядовыми центрами, сплошные линии соответствуют заполненным одночастичным состояниям со спинами вверх и вниз; пунктирные линии соответствуют незанятым одночастичным состояниям со спинами вверх и вниз; *b* – одночастичные энергетические спектры линкеров в нулевом зарядовом состоянии, по горизонтали на оси абсцисс числами отмечены длины линкеров, в конце этой оси буквами отмечены молекулы с соответствующими зарядовыми центрами; сплошными линиями отмечены заполненные уровни энергии, пунктирными линиями отмечены незаполненные уровни энергии.

Используя формулы (4) и (5), а также рассчитанные зависимости удельной энергии взаимодействия $u_{Ne,i}$ и $u_{ee,i}$, были рассчитаны представленные в табл. 2 значения коэффициентов A_i и B_i и определены соответствующие молекулярные оболочки. Значения коэффициентов A_i для соответствующих оболочек близки по значению, тогда как коэффициенты B_i существенно различаются для разных типов выделенных центров. Это

можно объяснить тем, что значения коэффициентов A_i определяются в основном размером области локализации электронов тех молекулярных орбиталей, в которые дают вклад атомные орбитали выделенных атомных центров рассматриваемых молекул.

На рис. 2*b* представлены зависимости одночастичных энергетических спектров линкеров от их длины, а также приведено сравнение с

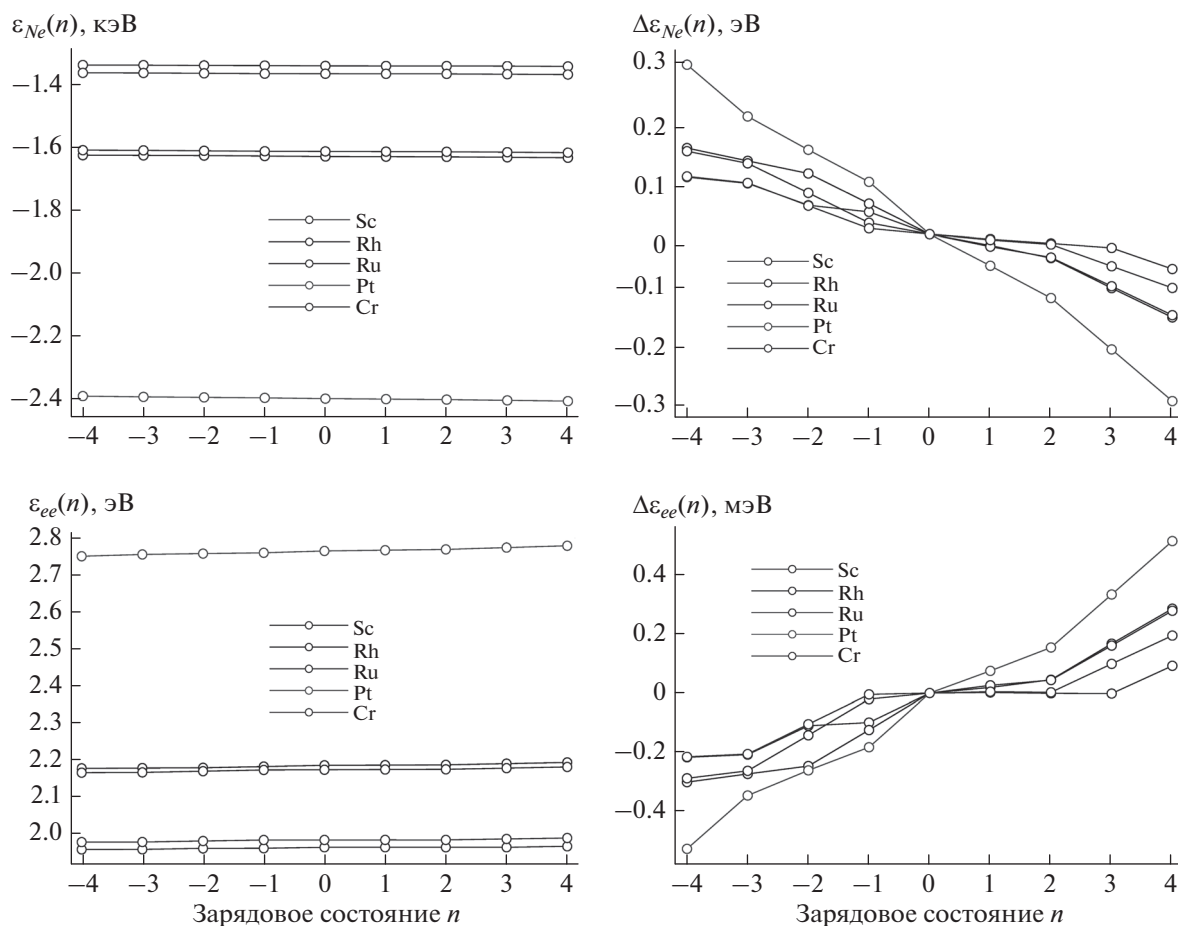


Рис. 3. Зависимость удельной энергии электрон-ядерного на электрон (а) и электрон-электронного на электронную пару (б) взаимодействия рассматриваемых молекул от номера зарядового состояния. Для удобства сравнения представленные зависимости сдвинуты на некоторую константу, чтобы попадать в один и тот же диапазон энергий.

энергетическими спектрами рассматриваемых молекул. На этом рисунке можно видеть, что начиная с длины линкера $N = 6$, ширина щели НОМО-LUMO не меняется. В работе сделана оценка на прозрачность туннельного барьера и

определено, что начиная с $N = 7$, туннельный контакт можно считать слабосвязанным и перенос электронов через выделенный атомный центр в рассматриваемой молекуле одноэлектронным.

Таблица 2. Коэффициенты параметрической модели молекулярных оболочек рассматриваемых молекул, i – номер оболочки, $n_{max,i}$ – максимальное число электронов в оболочке

Атом	i	$n_{max,i}$	$A_i, \text{эВ}$	$B_i, \text{эВ}$	Атом	i	$n_{max,i}$	$A_i, \text{эВ}$	$B_i, \text{эВ}$
Pt	1	2	2.2	0.3	Cr	1	2	2.8	-1.4
Pt	2	2	1.45	-0.8	Cr	2	2	2.2	-2.1
Pt	3	5	3.4	-14	Cr	3	5	3.4	-12
Rh	1	2	2.5	-0.85	Sc	1	2	3.1	-0.8
Rh	2	2	1.05	-0.45	Sc	2	2	1.7	-0.7
Rh	3	5	3.4	-12	Sc	3	5	3.2	-12.5
Ru	1	2	2.65	-0.9					
Ru	2	2	3.3	-5.25					
Ru	3	5	3.3	-12					

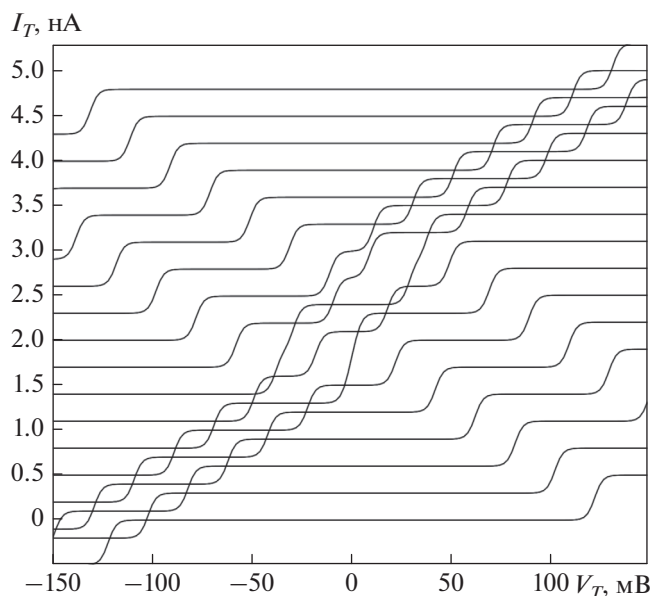


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики одноэлектронного транзистора на основе рассматриваемой молекулы с Pt-зарядовым центром, рассчитанные при $T \rightarrow 0$ и различных значениях управляющего напряжения V_G . Для удобства просмотра кривые смещены друг относительно друга по I_T .

ЭЛЕКТРОННЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОДНОАТОМНОГО ТРАНЗИСТОРА

Полученные выше коэффициенты параметрической модели были использованы для расчета транспортных характеристик молекулярного одноатомного транзистора в системе левый туннельный электрод – выделенный атом молекулы – правый туннельный электрод. На рис. 4 представлен пример расчета электронных транспортных характеристик молекулярного одноатомного транзистора для молекулы с зарядовым центром на атоме Pt. Транспортные характеристики представлены в виде серии вольт-амперных характеристик (ВАХ), рассчитанных при $T \sim 4.2$ К и различных значениях управляющего напряжения V_G . Для удобства просмотра кривые смещены друг относительно друга по I_T .

Из графиков ВАХ можно видеть, что, варьируя величину управляющего напряжения, можно изменять область кулоновской блокады от 40 до 240 мВ. Вольт-амперные характеристики, рассчитанные для молекул с другими выделенными атомами (Rh, Ru, Sc, Cr), имеют похожую структуру, что определяется схожим строением молекулярных оболочек, определенных выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для электронных элементов молекулярного одноатомного транзистора на основе семейства молекул координационного соединения терпидина с металлическими атомами Rh, Ru, Pt, Sc, Cr проведен расчет электронных энергетических спектров в различных зарядовых состояниях. На основе проведенных расчетов построена параметрическая модель этих спектров. Показано, что в случае атомов Rh, Ru, Pt, Sc, Cr емкостные характеристики молекулярных оболочек будут иметь близкие значения. Атомы Rh, Ru, Pt, Sc, Cr в таких молекулах играют роль акцепторов, т.к. в нейтральном зарядовом состоянии их энергетический спектр имеет вид, характерный для отрицательных зарядовых состояний. Также для рассмотренного семейства молекул рассчитаны электронные транспортные характеристики молекулярного одноатомного транзистора на их основе. Показано, что формирование туннельного тока через транзистор на их основе определяется небольшим количеством одночастичных состояний молекулы в каждом из зарядовых состояний.

Проведенный в этой работе анализ транспортных характеристик показал, что, используя различные одноатомные зарядовые центры, можно эффективно создавать сверхмалые одноэлектронные островки с различающейся характерной кулоновской энергией. Эта возможность необходима для создания ячеек с заданным изначально состоянием электрической поляризации в клеточных вычислительных устройствах на основе органических молекул с одноатомными зарядовыми центрами. Исследование электронного транспорта через однотипные молекулы с разными выделенными атомными центрами в молекулярном одноэлектронном транзисторе практически важно для последующей реализации одноатомных одноэлектронных устройств на основе таких молекул. Способ построения феноменологической модели энергетического спектра рассматриваемых молекул может быть использован также и для других молекул и нанокластеров для изучения электронного транспорта через выделенные одноатомные центры, например, через примесные атомы в полупроводниках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 16-12-00072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gargini P.* // <http://www.itrs2.net/itrs-reports.html>. 2015.
2. *Shorokhov V.V. et al.* // *Nanoscale* 2017. V. 9. I. 2. P. 613.
3. *Dagesyan S.A. et al.* // *Nanotechnol.* 2017. V. 28. P. 225304.

4. *Parshintsev A.A. et al.* // BRAS: Phys. 2017. V. 81. P. 38.
5. *Veldhorst M. et al.* // Nature Nano. 2014. V. 9. P. 981.
6. *Korotkov A.N.* // eprint arXiv:cond-mat/9602165. 1996.
7. *Timler J., Lent. et al.* // J. App. Phys. 2002. V. 91. P. 823.
8. *Han, Jie. et al.* // Nature Nano. 2015. V. 10. P. 1011.
9. *Bose S.K. et al.* // Nature Nano. 2015. V. 10. P. 1048.
10. *Trifonov A.S. et al.* // Ultramicroscopy. 2017. V. 179. P. 33.
11. *Obst O. et al.* // Nano Com. Net. 2013. V. 4. P. 189.
12. *Beloglazkina E.K. et al.* // Polyhedron. 2016. V. 107. P. 27.
13. *Gerasimov Y.S. et al.* // J. Supercond. & Nov. Magn. 2015. V. 28. P. 781.
14. *Shorokhov V.V.* // MSU Phys. Bull. 2017. V. 72. P. 279.
15. *Valiev M. et al.* // Computer Phys. Comm. 2010. V. 181. P. 1477.
16. *Shorokhov V.V. et al.* // J. Comm. Techn. & Electronics. 2011. V. 56.
17. *Gerasimov Y.S. et al.* // J. Comm. Techn. & Electronics. 2011. V. 56.