ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Транспорт электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе с зарядовым центром на атомах Rh, Ru, Pt

А.А. Паршинцев, В.В. Шорохов,^а Е.С. Солдатов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Статья поступила 15.11.2017, принята к публикации 27.11.2017.

Используя метод параметризации электронного энергетического спектра молекул, теоретически исследованы особенности энергетического спектра семейства молекул монометаллического координационного соединения терпиридина с металлическими атомами Rh, Ru, Pt, а также электронные транспортные характеристики молекулярных одноатомных транзиторов на основе молекул этого семейства. Для рассматриваемых молекул получены коэффициенты, задающие параметрическую оболочечную модель энергетического спектра. Показано, что для выбранных атомов переходных металлов с близким количеством *d*-электронов электронные транспортные характеристики молекулярных одноатомных транзиторов на их основе имеют схожую форму и особенности.

Ключевые слова: молекулярный одноатомный одноэлектронный транзистор, одноэлектронное туннелирование, одноатомные зарядовые центры в молекулах, энергетический спектр электронов, метод параметризации энергетического спектра.

УДК: 538.915, 538.935, 539.194. PACS: 85.35.Gv, 73.63.Kv, 73.63.Rt, 71.55.-i, 31.15.В-.

введение

Наноэлектроные устройства на новых физических принципах вызывают повышенный интерес в связи с фундаментальными физическими ограничениями на размер базовых элементов современных электронных устройств [1], поскольку при предельно малых размерах элементов (менее 5 нм) нарушаются квазиклассические принципы протекания тока через нанопроводники из-за кулоновских эффектов и эффектов размерного квантования, сильно возрастающих при таких размерах. Создание наноэлектронных устройств, в которых эти эффекты являются основой их функционирования, прежде всего одноэлектронных, крайне привлекательно именно в этой области размеров, т.к. для таких устройств работает принцип «чем меньше, тем лучше». Особенно перспективными при этом являются одноатомные одноэлектронные элементы, реализованные, например, в твердотельной [2, 3] или молекулярной [4] среде. Одноатомный транзистор (ОАТ) — наноэлемент, туннельно связанный с электродами стока и истока, протекание тока через который определяется свойствами единственного центрообразующего атома, выделяющегося среди других атомов в силу строения и состава наноэлемента, (рис. 1). Протекание тока через такую наносистему управляется с помощью расположенного рядом электростатического затвора.

Одноатомный одноэлектронный элемент может содержать один или несколько выделенных атомных центров, на которых возможна локализация дополнительных электронов [2, 3]. К возможным применениям одноатомных одноэлектронных устройств можно отнести твердотельные квантовые биты на их основе [5], устройства, функционирующие на принципах зарядовых клеточных автоматов [6, 7], устройства с перестраиваемой нечеткой логикой [8, 9], а также сенсоры [10] и нейронные резервуарные сети [11].



Рис. 1. Модельное изображение одноэлектронного одноатомного транзистора на основе монометаллического координационного соединения терпиридина. Радиусы сфер, изображающих атомы молекулы, соответствуют их ковалентным радиусам. Туннельные и управляющий электроды отображены в большем масштабе, чем молекула

Одноатомные одноэлектронные устройства могут быть созданы как на основе твердотельных структур, так и на основе молекул металлсодержащих органических производных [4, 12]. Привлекательность таких молекул заключается в том, что в них также могут быть реализованы одноатомные зарядовые центры и в то же время, используя химические методы [13, 14], можно проектировать и синтезировать многоцентровые молекулы с необходимым пространственным расположением одноатомных зарядовых центров для последующего размещения в системе планарных наноэлектродов. Создание одноатомных одноэлектронных систем на основе металлсодержащих органических производных позволяет решить проблему создания/синтеза молекулярного электронного устройства и вплотную приблизиться к практической реализации концепции «готовая электронная вычислительная система на молекуле». Такая концепция подразумевает создание методами химического синтеза молекул с необходимой вычислительной или сенсорной функциональностью.

Теоретические вопросы разработки методов проектирования молекул с заданной функциональной структурой и описания процессов коррелированного туннельного электронного транспорта через одноатомные

^a E-mail: shorokhov@phys.msu.ru

центры внутри такой структуры остаются пока еще неизученными. Выбор оптимальных типов металлических атомов на роль одноатомного зарядового центра в органических молекулах является актуальной задачей. В этой работе сделана попытка на примере металлсодержащих органических производных произвести анализ, как выбор того или иного атома на роль одноатомного зарядового центра влияет на транспортные свойства одноэлектронного устройства на его основе. В работе рассмотрен одноэлектронный транзистор с таким центром для трех вариантов выбора атома — Rh, Ru, Pt.

1. МОДЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ

Для вычисления электрического тока через одноэлектронный транзистор на основе молекулы аурофильной производной терпиридина на основе родия (рутения, платины) [13] непосредственное использование одночастичного электронного энергетического спектра молекул затруднительно, т. к. в процессе электронного транспорта через молекулу возникают многочисленные возбужденные электронные конфигурации в различных зарядовых состояниях. Для их учета и расчета туннельного тока использована феноменологическая модель энергетического спектра, ранее предложенная в работах [4, 16, 19]. Преимущество этой модели при расчете туннельного тока в отказе от использования наборов одночастичных электронных спектров в различных зарядовых и возбужденных состояниях. Основой этой модели является набор параметров молекулярных оболочек молекулы, участвующих в электронном транспорте. Под молекулярной оболочкой, по аналогии с атомной оболочкой многоэлектронных атомов, в модели подразумевается набор одночастичных электронных состояний молекулы с близкими свойствами симметрии волновых функций и энергетическими свойствами, под которыми далее будем подразумевать одинаковую характерную кулоновскую энергию и химический потенциал соответствующих электронов. Модель и ее параметры определяются по результатам квантово-химических расчетов полной энергии и одночастичных электронных спектров молекулы в различных зарядовых состояниях [4, 16, 19]. Дополнительными критериями объединения одночастичных энергетических состояний в молекулярные оболочки является линейность удельной на электрон энергии электронядерного взаимодействия и удельной на электронную пару энергии электрон-электронного взаимодействия относительно добавления или удаления электронов из молекулы и близость значений коэффициентов разложения одночастичной электронной волновой функции по атомным базисным функциям молекулы.

Определим зарядовое состояние рассматриваемой молекулы через число дополнительных электронов $n = n_0 - n'$, где n' — полное число электронов в молекуле, n_0 — число электронов в нейтральной молекуле. Определим 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. По аналогии

с полным зарядовым состоянием молекулы определим зарядовое состояние *i*-й молекулярной оболочки как $n_i = n_{0,i} - n'_i$. Далее будем считать, что число молекулярных оболочек, участвующих в электронном транспорте, равно *L*. Полное зарядовое состояние молекулы связано с зарядовым состоянием каждой из молекулярных оболочек как

$$n = \sum_{i=1}^{L} n_i \,.$$

При туннельном переносе электронов в молекулярном одноэлектронном транзисторе должен выполняться закон сохранения полной энергии, которая включает полную энергию молекулы и работу источников напряжения или тока по компенсации зарядов на туннельных и управляющем электроде. Вклад каждой молекулярной оболочки в полную энергию можно представить в виде

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

где $E_{mb,i}$ — неизменяемая часть, которая определяется выбором уровня 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 3 слагаемых в выражении (1) определяют взаимодействие молекулярной оболочки с туннельными и управляющим электродами. Коэффициенты $C_{m,i}, C_{m,ij}, C_{ml,i}, C_{mr,i}, C_{mg,i} - ем$ костные. Значения коэффициентов μ_i , $C_{m,i}$ и $C_{m,ij}$ могут быть оценены непосредственно из результатов квантово-химических расчетов одночастичных электронных спектров и полной энергии молекул. Коэффициенты $C_{ml,i}, C_{mr,i}$ и $C_{mg,i}$ могут быть оценены на основе распределения электронной плотности одночастичных состояний рассматриваемой молекулярной оболочки и данных о геометрии туннельных и управляющего электрода.

Полная энергия рассматриваемого семейства молекул:

$$E(\{n_i\}, V_T, V_G) = \sum_{i}^{L} E_{m.i}(n_i, V_T, V_G).$$
(2)

Для дальнейшего использования удобно представить выражения (1) и (2) в виде

$$E(\{n_i\}, V_T, V_G) = \sum_{i=1}^{L} \left(A_i n_i^2 + B_i n_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} C_{ij} n_i n_j - en V_G + \frac{C_T V_T^2}{2} + C_G V_G^2.$$
 (3)

При расчете вероятностей туннелирования электронов через туннельные переходы слагаемые $C_T V_T^2/2$ и $C_G V_G^2$ в выражении (3) не изменяются, т.е. для определения изменения энергии молекулы в процессе туннелирования электронов достаточно вычислить коэффициенты A_i , B_i , C_{ij} . Для этого наиболее подходящим способом является анализ зависимостей удельной (на количество электронов) энергии электрон-ядерного взаимодействия, удельной (на число различных пар электронов) энергии электрон-электронных взаимодействий и положения верхних заполненных одночастичных электронных уровней энергии от зарядового состояния.

Определим зарядовую энергию, потенциал ионизации, химический потенциал и сродство к электрону уединенной молекулы в виде [21]:

$$\begin{split} E_{\rm ch}\left(\sum n_i = n, V_T, V_G\right) &= E\left(\sum n_i = n, V_T, V_G\right) - \\ &- E\left(\sum n_i = 0, V_T, V_G\right);\\ I(n, V_T, V_G) &= \mu(n, V_T, V_G) = E(n, V_T, V_G) - \\ &- E(n - 1, V_T, V_G);\\ A(n, V_T, V_G) &= E(-n + 1, V_T, V_G) - E(-n, V_T, V_G). \end{split}$$

Собственная дифференциальная емкость, определенная через зарядовую энергию для этой молекулы, определяется как

$$C_{\rm self}(n) = \frac{e^2}{\mu(n) - \mu(n-1)} = \frac{e^2}{I(n) - A(-n+2)}$$

По теореме Купманса разность потенциала ионизации и сродства к электрону рассматриваемой молекулы можно записать в виде

$$I(n) - A(-n+2) \approx \epsilon^{\mathrm{LU}}(n) - \epsilon^{\mathrm{HO}}(n),$$

где $\epsilon^{LU}(n)$ и $\epsilon^{HO}(n)$ — энергии нижней незанятой и верхней занятой электронных орбиталей. Используя эти величины, характерную кулоновскую энергию рассматриваемой молекулы можно представить в виде

$$\frac{e^2}{C(n)} \approx \epsilon^{\rm LU}(n) - \epsilon^{\rm HO}(n). \tag{4}$$

2. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Представленные ниже результаты расчета энергетических спектров полной энергии, полной энергии электрон-ядерного и электрон-электронного взаимодействий и одночастичных энергетических спектров электронов этих молекул получены в программе квантово-химических расчетов NWChem [15]. Методом Хартри—Фока в базисе DZP рассчитывался энергетический спектр молекул в основном и в возбужденных зарядовых состояниях.

На рис. 2 представлены зависимости зарядовой энергии этих молекул от номера зарядового состояния.

Представленные зависимости зарядовой энергии близки по своей форме к параболическим, но для некоторых зарядовых состояний можно видеть отклонение от параболической зависимости с разницей энергий



Рис. 2. Зависимость зарядовой энергии рассматриваемых молекул от номера зарядового состояния. В качестве нулевого отсчета энергии выбрано значении энергии в точке n = 0для каждой зависимости

порядка или больше разницы зарядовой энергии между двумя соседними зарядовыми состояниями. Например, для молекулы с выделенным атомным центром на основе атома Pt имеет перегибы в точках n = -1 и n = -2, наличие которых можно объяснить сменой порядка заполнения электронных одночастичных состояний атома Pt, дающих основной вклад в молекулярные орбитали. Различные электронные оболочки атомного центра имеют различный разрмер области локализации и, следовательно, различные емкостные свойства, что и приводит к такого рода скачкам.

Используя метод наименьших квадратов, можно аппроксимировать полученные зависимости зарядовой энергии от номера зарядового состояния с помощью полинома второго порядка $E_{\rm ch}(n) \approx a_2 n^2 + a_1 n + a_0$ и оценить величину собственной эффективной емкости, как ранее это было сделано в работах [21, 22]. Полученные оценки представлены в табл. 1. Можно видеть, что коэффициенты полиномов a_2 и a_1 , соответствующие молекулам с различными металлами, имеют близкое значение. Также можно видеть близость усредненных значений собственной эффективной электрической емкости рассматриваемых молекул. Близость значений усредненной собственной эффективной емкости для расссматриваемых молекул с выделенными атомными центрами разного вида говорит о том, что важные для одноэлектроники емкостные свойства таких атомных центров определяются прежде всего окружением, в котором находится выделенный атомный центр.

На рис. 3 представлены одночастичные электронные энергетические спектры аурофильного производного терпиридина на основе атомов родия, рутения и платины от номера зарядового состояния.

На представленных одночастичных электронных

Табл. 1. Коэффициенты аппроксимации зарядовой энергии молекул аурофильного производного терпиридина на основе родия, рутения и платины с помощью полинома второго порядка и оценка величины эффективной емкости на их основе

| Атом | <i>a</i> ₂ , эВ | <i>a</i> ₁ , эВ | <i>a</i> ₀ , эВ | $C_{ m эфф.},$ а Φ |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 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 |



Рис. 3. Одночастичные электронные энергетические спектры рассматриваемых молекул. Красные и синие линии соответствуют заполненным одночастичным состояниям со спинами вверх и вниз, пунктирные оранжевые и зеленые линии — незанятым одночастичным состояниям со спином вверх и вниз

спектрах можно видеть типичное увеличение количества заполненных одночастичных состояний и сдвиг щели HOMO-LUMO вверх при последовательном увеличении числа электронов в молекуле. У рассматриваемых молекул с Pt и Rh структура одночастичных электронных спектров в области щели HOLO-LUMO достаточно схожая, тогда как у молекулы с Ru отличается. На представленных диаграммах видно, что для атомов Pt и Rh максимально большая щель НОМО-LUMO соответствует зарядовому состоянию n = -2. Такое положение максимально возможной щели на шкале зарядовых состояний для этих молекул может свидетельствовать о том, что в таких молекулах соответствующие с центры на выделенных атомах проявляют свойства, аналогичные акцепторам в полупроводниках, т. е. в нейтральном зарядовом состоянии на таких центрах будет повышенная электронная плотность.

На рис. 4 представлены положения уровней энергии НОМО (сплошные линии), LUMO (пунктирные линии)



Рис. 4. Положения уровней энергии НОМО (сплошные линии), LUMO (пунктирные линии) и расстояние между ними (точечно-пунктирные линии) рассматриваемых молекул от номера зарядового состояния

и расстояние между ними (точечно-пунктирные линии) рассматриваемых молекул от номера зарядового состояния.

Положение уровней НОМО для молекул с выделенными атомными центрами на всех типах атомов совпадает для зарядовых состояний -2, 0, 1, 3 и 4. Положение уровней LUMO для этих молекул совпадает достаточно хорошо в зарядовых состояниях -4, -3, 1, 2, 3, 4. Несовпадение в положениях уровней НОМО и LUMO у рассматриваемых молекул в других зарядовых состояниях связано с разным порядком заполнения атомных орбиталей и соответствующих атомных оболочек выделенных атомных центров. Максимальное значение ширины энергетической щели, которая обратно пропорциональна эффективной дифференциальной собственной электрической емкости молекулы, для выделенных зарядовых центров на атомах Pt и Rh достигается в зарядовом состоянии n = 2, минимальное значение для n = -1 (4).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ОБОЛОЧЕК

На рис. 5 представлены зависимости удельной энергии электронных взаимодействий рассматриваемых молекул.

Константа сдвига зависимостей на этом рисунке подобрана таким образом, чтобы величины $u_{Ne}(-4)$ и $u_{ee}(4)$ были равны 0.

Используя представленные на рис. 5 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 для них 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. В более общем случае этот коэффициент вза-



Рис. 5. Зависимость удельной энергии электрон-ядерного на электрон (левая шкала) и электрон-электронного на электронную пару (правая шкала) 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

имного влияния молекулярных оболочек может быть определен по формуле

$$C_{ij} = \frac{1}{e^2 N_i N_j} \int \frac{\rho_i \rho_j dV_i dV_j}{r_{ij}}$$

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

$$u_i(N_i) = E(N_i + 1) - E(N_i) =$$

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

Тогда коэффициент квадратичной аппроксимации A может быть представлен как

$$A_{i} = \frac{\mu_{i}(N_{i}) - \mu(N_{i} - 1)}{2} = \frac{E(N_{i} + 1) - 2E(N_{i}) + E(N_{i} - 1)}{2}, \quad (5)$$

коэффициент квадратичной аппроксимации В может быть определить как

$$B_{i} = \frac{\mu_{i}(N_{i}) + \mu_{i}(N_{i}-1)}{2} - 2A_{i}N_{i} - \frac{1}{2}\sum_{j \neq i}^{L} C_{ij}N_{j}.$$
 (6)

Характерную кулоновскую энергию i-й молекулярной оболочки определим как коэффициент A

$$\frac{e^2}{2C_{\text{eff},i}} = A.$$
 (7)

В выражении (7) коэффициент $C_{\text{eff},i}$ определяет эффективную электрическую емкость соответствующей молекулярной оболочки [21]. Химический потенциал $\mu(n)$ может быть рассчитан на основе не только значений полной энергии $E_{\text{full}}(n)$ для различных зарядовых состояний, но и значений энергии верхних заполненных орбиталей $\epsilon_{\text{номо}}(n)$:

$$\mu(n) = -\frac{\epsilon_{\text{HOMO}}(n) + \epsilon_{\text{HOMO}}(n-1)}{2} \,. \tag{8}$$

Это полезно в случае, когда значения $\epsilon_{\text{номо}}(n)$ для выбранной молекулярной оболочки рассчитаны в разных базисах волновых функций для различных значений n.

Используя формулы (5) и (6), а также расчитанные 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.

Табл. 2. Коэффициенты параметрической модели молекулярных оболочек рассматриваемых молекул

| Атом | Номер | Макс. | A → B | <i>В</i> _{<i>i</i>} , эВ |
|------|----------|------------|--------------|-----------------------------------|
| | оболочки | электронов | n_i , D | |
| Pt | 1 | 2 | 2.2 | 0.3 |
| Pt | 2 | 2 | 1.45 | -0.8 |
| Pt | 3 | 5 | 3.4 | -14 |
| Rh | 1 | 2 | 2.5 | -0.85 |
| Rh | 2 | 2 | 1.05 | -0.45 |
| Rh | 3 | 5 | 3.4 | -12 |
| Ru | 1 | 2 | 2.65 | -0.9 |
| Ru | 2 | 2 | 3.3 | -5.25 |
| Ru | 3 | 5 | 3.3 | -12 |

Можно видеть, что значения коэффициентов A_i для соответствующих оболочек близки по значению, тогда как коэффиценты B_i существенно различаются от одного типа выделенного центра к другому. Это можно объяснить тем, что в основном значение коэффициентов A_i определяется размером области локализации электронов тех молекулярных орбиталей, в которые

ŀ

дает вклад атомные арбитали выделенных атомных центров рассматриваемых молекул. Большой разброс значений B_i можно объяснить энергией соответствующих одночастичных состояний выделенных атомов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В этом разделе представлены расчеты электронных транспортных характеристик молекулярного одноэлектронного транзистора на основе семейства рассматриваемых молекул. Для расчета туннельного тока в системе левый туннельный электрод — выделенный атом молекулы — правый туннельный электрод использовалась параметрическая оболочечная модель, представленная выше, и подход, аналогичные ранее изложенному в работе [16]. Транспортные характеристики представлены в виде диаграмм стабильности туннельного тока рис. 6.

На рисунке цветом отображены значения туннельного тока через транзистор для различных значений туннельного и управляющего напряжения. Нормировка темпов туннелирования $\Gamma_{ml(r),i}$ и взаимных емкостных коэффициентов $C_{ml(r),i}$ выполнена на основе экспериментальных данных. Представленные диаграммы стабильности имеют близкую структуру, что определяется схожим строением молекулярных оболочек, определенных выше. Диаграмма стабильности одноэлектронного молекулярного транзистора с выделенным зарядовым центром на основе атома Ru больше всего сдвинута влево, что определяется наличием более глубокого минимума полной энергии в области отрицательных зарядовых состояний. В то же время расстояние между двумя точками вырождения слева на диаграмме ста



Рис. 6. Токовые диаграммы стабильности одноэлектронного транзистора на основе рассматриваемых молекул, рассчитанные при $T \rightarrow 0$. Значения туннельного тока обозначены цветом

бильности для атома Ru минимально по сравнению с атомами Rh и Pt, что определяется более близкими значениями коэффициентов A_i и B_i для 1-й и 2-й молекулярных оболочек молекулы с Ru.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе для перспективных электронных элементов наноустройств на основе семейства молекул координационного соединения терпиридина с металлическими атомами Rh, Ru, Pt 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 емкостные характеристики молекулярных оболочек будут иметь близкие значения. Анализ рассчитанных одночастичных энергетических спектров электронов молекул с выделенными центрами на атомах Rh, Ru, Pt показал, что эти атомы в таких молекулах играют роль доноров, т. к. в нейтральном зарядовом состоянии их энергетический спектр имеет вид, характерный для отрицательных зарядовых состояний. Для атомов Pt и Ru величина избыточного электронного заряда равна -2e, для атома Rh эта величина находится между -2e и -3e. Также для рассмотренного семейства молекул рассчитаны электронные транспортные характеристики молекулярного одноатомного транзитора на их основе. Показано, что для выбранных атомов переходных металлов валентные электронные оболочки которых содержат близкое количество *d*-электронов, электронные транспортные характеристики молекулярных одноатомных транзисторов на их основе имеют схожую форму и особенности. Показано, что для рассмотренного семейства органических молекул формирование туннельного тока через транзистор на их основе определяются 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, а также подбирая нужные типы атомов, определять, будет ли соответствующий центр вести себя как донор или акцептор. 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 имеет крайне важное практическое значение для последующей реализации одноэлектронных устройств на основе таких молекул. Способ построения феноменологической модели энергетического спектра рассматриваемых молекул может быть использован также и для других молекул и нанокластеров [19] для изучения электронного транспорта через выделенные одноатомные центры [16], например через примесные атомы в полупроводниках.

Авторы благодарны профессору Е.К. Белоглазкиной за консультации по химическим и электронным свойствам семейства рассматриваемых молекул. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-12-00072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gargini P. // ITRS past, present and future (2015) [Online]. https://electroiq.com/wp-content/uploads/2015/05/ 1505_21_Paolo-Overview_Out_pptx.pdf. 2015 (accessed: Sep 20, 2017).
- 2. Shorokhov V.V., Presnov D.E., Amitonov S.V. et al. // Nanoscale. 2017. 9. P. 613.
- Dagesyan S.A., Shorokhov V.V., Presnov D.E. et al. // Nanotechnology. 2017. 28, N 22. 225304.
- Parshintsev A. A., Shorokhov V. V., Soldatov E. S. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. 81, N 1. P. 38.
- Veldhorst M., Hwang J., Yang C. et al. // Nat Nano. 2014. 9, N 12. P. 981. Letter.
- 6. Korotkov A. N. // eprint arXiv:cond-mat/9602165. 1996.
- Timler J., Lent C. S. // Journal of Applied Physics. 2002. 91, N 2. P. 823.
- 8. Han J. // Nat Nano. 2015. 10, N 12. P. 1011. News and Views.
- Bose S., Lawrence C., Liu Z. et al. // Nat Nano. 2015. 10, N 12. P. 1048. Letter.
- Trifonov A., Presnov D., Bozhev I. et al. // Ultramicroscopy. 2017. 179, N Supplement C. P. 33.
- 11. Obst O., Trinchi A., Hardin S.G. et al. // Nano Comm. Networks. 2013. 4, N 4. P. 189.

- Park J., Pasupathy A. N., Goldsmith J. I. et al. // Nature. 2002.
 417, N 6890. P. 722.
- Beloglazkina E. K., Manzheliy E. A., Moiseeva A. A. et al. // Polyhedron. 2016. 107. P. 27.
- Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Manzheliy E. A. et al. // Polyhedron. 2015. 85, N Supplement C. P. 800.
- Valiev M., Bylaska E., Govind N. et al. // Computer Physics Communications. 2010. 181, N 9. P. 1477.
- Шорохов В. В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 3. С. 60. (Shorokhov V. V. // Moscow University Physics Bulletin. 2017. 72, N 3. P. 279.)
- Shorokhov V. V., Johansson P., Soldatov E. S. // J. of Appl. Phys. 2002. 91, N 5. P. 3049.
- Shorokhov V., Soldatov E., Snigirev O. // Thin Solid Films. 2004. 464-465, N Supplement C. P. 445.
- Gerasimov Y. S., Shorokhov V. V., Snigirev O. V. // J. of Superconductivity and Novel Magnetism. 2015. 28, N 3. P. 781.
- Valiev M., Bylaska E., Govind N. et al. // Computer Physics Communications. 2010. 181, N 9. P. 1477.
- Shorokhov V. V., Soldatov E. S., Gubin S. P. // J. of Communications Technology 321 and Electronics. 2011. 56, N 3. P. 326.
- Gerasimov Y.S., Shorokhov V.V., Maresov A.G. et al. // J. of Communications Technology and Electronics. 2011. 56, N 12. P. 1483.

Electron Transport in a Single-Electron Molecular Transistor with an Rh, Ru, or Pt Single-Atom Charge Center

A. A. Parshintsev, V. V. Shorokhov^a, E. S. Soldatov

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia. E-mail: ^ashorokhov@phys.msu.ru

The method of parameterization of the electron energy spectrum of molecules is used to theoretically study the specific features of the energy spectrum of a family of molecules of the monometallic coordination compound of terpyridine with Rh, Ru, and Pt atoms and the electron transport properties of molecular single-atom transistors based on this family of molecules. The coefficients for the parametric shell model of the energy spectrum are obtained for the studied molecules. It is demonstrated that the electron-transport characteristics of molecular single-atom transistors with atoms of transition metals with similar numbers of d electrons have similar shapes and features.

Keywords: molecular single-atom single-electron transistor, single-electron tunneling, single-atom charge centers in molecules, energy spectrum of electrons, parameterization of the energy spectrum. PACS: 85.35.Gv, 73.63.Kv, 73.63.Rt,71.55.-i, 31.15.B-. *Received 15 November 2017.*

Received 15 November 2017.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2018. 73, No. 5. Pp. 493–500.

Сведения об авторах

- 1. Паршинцев Александр Александрович вед. инженер; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: parshincev@physics.msu.ru.
- 2. Шорохов Владислав Владимирович канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: shorokhov@phys.msu.ru.
- 3. Солдатов Евгений Сергеевич канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-59-35, e-mail: esold@phys.msu.ru.