

# РЕГУЛЮВАННЯ ТУНЕЛЬНОЇ ПРОВІДНОСТІ МОЛЕКУЛИ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ ЗАТВОРА

Є.В. ШЕВЧЕНКО, Е.Г. ПЕТРОВ

УДК 53.043, 537.312.7  
©2010

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

Розглянуто вплив потенціалу затворного електрода на формування тунельного струму в системі “електрод–молекула–електрод”, в якій внутрішня частина молекули являє собою лінійний місток із сильно делокалізованими молекулярними орбіталами, що енергетично добре відокремлені як від рівнів Фермі електродів, так і від електронних рівнів термінальних груп молекули. Показано, що потенціал затворного електрода, зсуваючи розташування електронних рівнів містка, дозволяє змінювати провідність молекули. Завдяки такому зсуву можливо керувати вольт-амперними характеристиками молекулярного пристрою в широкому діапазоні різниць потенціалів, що прикладаються.

## 1. Вступ

Перші дослідження провідних властивостей органічних наноструктур, таких як нанопровід, вуглецеві нанотрубки, молекулярні моношари та окремі наномолекули, почали проводитися більше 30 років тому [1, 2]. Нині у зв'язку з перспективою створення молекулярних наноелектронних пристроїв ці дослідження привернули особливу увагу [3–7]. Окреслились декілька основних теоретичних підходів до опису процесів транспорту заряду через молекулу чи молекулярний провід. Це формалізм нерівноважної функції Гріна [8–10], метод нерівноважної матриці густини відкритої квантової системи [11, 12], а також моделювання властивостей молекул за допомогою теорії функціонала густини [13–15]. Експерименти та чисельне моделювання показують, що молекулярні провідники демонструють багатий спектр властивостей, зокрема можуть відзначатися негативним диференціальним опором, а також здатні перемикати та випрямляти струм [8, 16, 17]. Особливу увагу приділено моделюванню залежності випрямних властивостей системи “електрод–молекула–електрод” [19, 22–25]. Нині вдається створювати мономолекулярні пристрої, які поведуть себе подібно до діода [26], транзистора [27] або комірки пам'яті [28, 29]. Завдяки новітній методиці вимірювання провідності молекулярних наноб'єктів за допомогою двоглокового скануючого тунельного

мікроскопа, що суміщений із скануючим електронним мікроскопом [30], стало можливим безпосередньо досліджувати струми, що проходять через молекулу.

Система, в якій на молекулу впливає керуючий електрод (затвор), становить значний інтерес. Цей електрод здатний змінювати розташування рівнів молекулярних орбіталей (МО), що беруть участь у перенесенні. Тому у здійсненні електронної трансмісії він відіграє значну керуючу роль, як і контакт між молекулою та електродами [18, 21, 23]. У цій роботі, спираючись на отримані раніше результати щодо пружного електронного транспорту крізь насичені вуглецеві ланцюжки з двома термінальними групами [31–33], здійснюється дослідження впливу затворного потенціалу на вольт-амперні характеристики системи “електрод–молекула–електрод” (ЕМЕ).

## 2. Модель та основні співвідношення

На рис. 1 наведено молекулярний пристрій, що працює по схемі транзистора. Він складається з лінійної молекули, правого  $R$  та лівого  $L$  електродів, а також затворного електрода  $G$ , поле якого діє на внутрішню регулярну частину молекули. Молекула являє собою ланцюжок із  $N + 2$  ланок, крайні з яких ( $0 - a$  та  $N + 1 - a$ ) перебувають у контакті з електродами  $L$  та  $R$  відповідно. Частина молекули, що залишилася – регулярний місток  $B$ , що складається з  $N$  внутрішніх ланок молекули. Завдяки сильній недиагональній взаємодії між сусідніми ланками містка (відповідний параметр  $\beta_c$ ), його електронні МО сильно делокалізовані. Енергія надлишкового електрона на місткових МО є високою порівняно з аналогічними енергіями крайніх ланок молекули та рівнями Фермі електродів. Тому ймовірність знайти електрон на містку можна вважати зникаюче малою. Затворний електрод  $G$  своїм потенціалом  $V_G$  впливає на розташування рівнів енергії МО містка, але практично не змінює енергії електронів, що попадають у процесі трансмісії зарядів на крайні ланки молекули. Ми також вважаємо, що затворний електрод є добре ізольо-

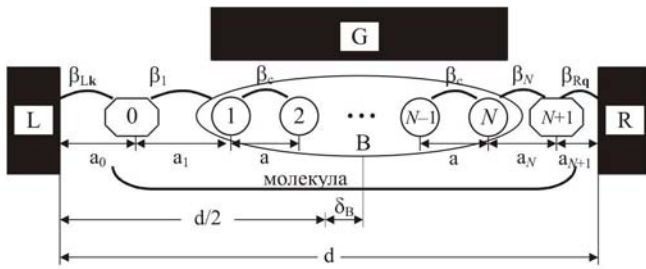


Рис. 1. Структурна схема молекулярного транзистора, що складається з транспортної системи “електрод–молекула–електрод” та додаткового електрода  $G$

ваним від молекули та не бере безпосередньої участі у трансмісії зарядів через молекулу. Взаємодію крайніх ланок молекули з  $k$ -м рівнем сусіднього електрода характеризують параметри  $\beta_{Lk}$  та  $\beta_{Rk}$ , а з 1-ю та  $N$ -ю ланками — параметри  $\beta_1$  та  $\beta_N$  відповідно.

Система ЕМЕ, що розглядається, аналогічна системі, що була досліджена раніше в роботі [31]. Однак тепер до системи ЕМЕ додано затворний електрод, що необхідно враховувати під час побудови гамільтоніана системи. Дотримуючись результатів робіт [31–33] для моделі широких зон електродів, отримуємо такий діагоналізований гамільтоніан системи ЕМЕ:

$$H = H_{LR} + H_M^{(eff)}. \quad (1)$$

Тут електродний гамільтоніан має вигляд

$$H_{LR} = \sum_{r=L,R} \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{r\mathbf{k}\sigma} a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{r\mathbf{k}\sigma}. \quad (2)$$

У ньому  $E_{r\mathbf{k}\sigma}$  – енергія електрона з проекцією спіну  $\sigma$  та хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , який перебуває в зоні провідності  $r$ -го електрода ( $r = L, R$ ),  $a_{r\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  та  $a_{r\mathbf{k}\sigma}$  – оператори народження та знищення вказаного стану відповідно.

Другим доданком в (1) є ефективний гамільтоніан молекули  $H_M^{(eff)}$ :

$$H_M^{(eff)} = \sum_{\sigma} \left[ \varepsilon_0(V) a_{0\sigma}^\dagger a_{0\sigma} + \varepsilon_{N+1}(V) a_{N+1\sigma}^\dagger a_{N+1\sigma} + \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu}(V, V_G) a_{\mu\sigma}^\dagger a_{\mu\sigma} \right], \quad (3)$$

де  $a_{\lambda\sigma}^\dagger$  та  $a_{\lambda\sigma}$  ( $\lambda = 0, 1, \dots, N+1$ ) – оператори народження та знищення електрона з проекцією спіну  $\sigma$

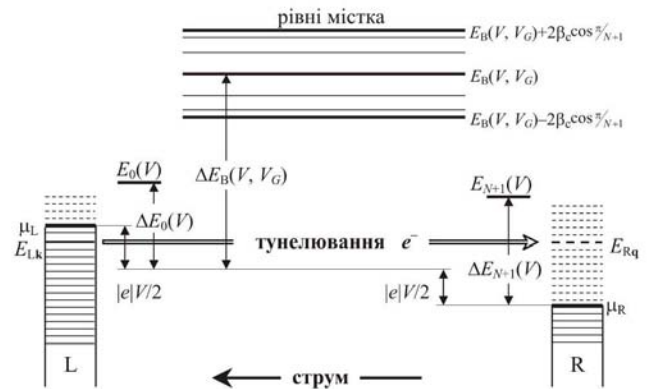


Рис. 2. Схема електронних енергій молекулярного транзистора з делокалізованими молекулярними орбіталями містка;  $\mu_L$  та  $\mu_R$  – хімічні потенціали лівого та правого електродів

на  $\lambda$ -й молекулярній орбіталі. Енергії МО термінальних груп виглядають так:

$$\varepsilon_{0(N+1)} = E_{0(N+1)}(V) - \frac{i}{2} \Gamma_{0(N+1)}. \quad (4)$$

Тут  $E_0(V)$  та  $E_{N+1}(V)$  – енергії надлишкового електрона, що знаходиться на 0-й та  $N+1$ -й ланці молекули відповідно (рис. 2). Ці енергії залежать від прикладеної до електродів  $L$  та  $R$  різниці електричних потенціалів  $V$ . Нижче будемо вважати, що потенціали правого та лівого електродів дорівнюють  $V/2$  та  $-V/2$  відповідно. Тоді маємо

$$E_0(V) = E_0 + \frac{|e|V}{2} (1 - 2\eta_0),$$

$$E_{N+1}(V) = E_{N+1} - \frac{|e|V}{2} (1 - 2\eta_{N+1}), \quad (5)$$

де  $|e|$  – елементарний заряд,  $E_0$  та  $E_{N+1}$  – відповідні енергії електрона при  $V = 0$ . Фактори  $\eta_0$  та  $\eta_{N+1}$  враховують геометричне положення крайніх ланок молекули відносно сусідніх до них електродів, причому  $\eta_{0(N+1)} = a_{0(N+1)}/d$  (див. рис. 1)

Величини  $\Gamma_0$  та  $\Gamma_{N+1}$  є уширеннями рівнів МО, на яких перебуває електрон, що транспортується. Уширення викликане взаємодією з електродами  $L$  та  $R$ . У наближенні широкої зони провідності металу ці величини не залежать від енергії електрона, що тунелює,  $E$  [8]:

$$\Gamma_{0(N+1)} \approx \Gamma_{0(N+1)}(E) = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} |\beta_{L(R)\mathbf{k}}|^2 \delta(E - E_{L(R)\mathbf{k}}), \quad (6)$$

Енергія кожної  $\mu$ -ї МО внутрішньої частини молекули має вигляд ( $\mu = 1, 2, \dots, N$ ):

$$\varepsilon_\mu(V, V_G) = E_B(V, V_G) - 2\beta_c \cos \frac{\pi\mu}{N+1}, \quad (7)$$

де  $E_B(V, V_G)$  є енергією електрона на окремій ланці містка за відсутності делокалізації. Ця величина залежить не лише від міжелектродної різниці потенціалів  $V$ , але і від потенціалу затвора  $V_G$ :

$$E_B(V, V_G) = E_B - |e|V\eta_B - |e|V_G. \quad (8)$$

У (8)  $\eta_B$  – відхилення “центра” містка від середини відстані між електродами  $\eta_B = \delta_B/d$ , а  $E_B$  – енергія електрона при нульових потенціалах.

Гамільтоніан (3) можна використовувати, якщо зовнішнє електричне поле  $V$  не руйнує делокалізацію МО містка, що можливо при виконанні умови [33]:

$$\left| \frac{eV}{8\beta_c} \right|^2 \left( \frac{a}{d} \right)^2 \frac{1}{(N+1)^2} \left| \frac{\sin \frac{\pi}{N+1} \sin \frac{2\pi}{N+1}}{\sin^3 \frac{3\pi}{2(N+1)} \sin^3 \frac{\pi}{2(N+1)}} \right| \ll 1. \quad (9)$$

### 3. Керований тунельний струм

За наявності затвора система ЕМЕ являє собою молекулярний транзистор. Оскільки енергетичні рівні МО містка розташовані на значній відстані від рівнів Фермі електродів, то переважним механізмом формування струму через молекулярний транзистор, що розглядається, буде тунельне перенесення електронів по суперобмінному механізму [31]. Для випадку немагнітної молекули та немагнітних електродів при додержанні умови (9) отримуємо такий вираз для струму:

$$\begin{aligned} I(V, V_G) &= I_0 \frac{\Gamma_0 \Gamma_{N+1}}{\beta_c^2} \beta_0^2 \beta_{N+1}^2 \times \\ &\times \int_{-\frac{|e|V}{2}}^{\frac{|e|V}{2}} \frac{d\varepsilon'}{\left[ (\varepsilon' - \Delta E_0(V))^2 + \left( \frac{\Gamma_0}{2} \right)^2 \right]} \times \\ &\times \frac{1}{\left[ (\varepsilon' - \Delta E_{N+1}(V))^2 + \left( \frac{\Gamma_{N+1}}{2} \right)^2 \right]} \times \\ &\times \frac{\text{sh}^2 \Lambda(\Delta E_B(V, V_G) - \varepsilon')}{\text{sh}^2 \left[ (N+1) \Lambda(\Delta E_B(V, V_G) - \varepsilon') \right]}, \quad (10) \end{aligned}$$

де величина

$$\Lambda(\varepsilon) = \ln \left[ \frac{\varepsilon}{2\beta_c} + \sqrt{\left( \frac{\varepsilon}{2\beta_c} \right)^2 - 1} \right] \quad (11)$$

характеризує суперобмінний зв'язок між крайовими ланками молекули 0 та  $N+1$ . У (10) введено одиницю струму  $I_0 \equiv |e|/\pi\hbar \approx 77,6$  мкА, а всі енергетичні величини відраховуються від рівня Фермі електродів  $E_F$  при  $V = 0$ :

$$\Delta E_0(V) = E_0(V) - E_F = \Delta E_0 + \frac{|e|V}{2} (1 - 2\eta_0),$$

$$\Delta E_{N+1}(V) = E_{N+1}(V) - E_F =$$

$$= \Delta E_{N+1} - \frac{|e|V}{2} (1 - 2\eta_{N+1}),$$

$$\Delta E_B(V, V_G) = E_B(V, V_G) - E_F =$$

$$= \Delta E_B - |e|V\eta_B - |e|V_G. \quad (12)$$

Величини  $\Delta E_0$  та  $\Delta E_{N+1}$  є енергетичними щілинами між рівнями Фермі електродів та крайовими ланками молекулярного ланцюжка, а  $\Delta E_B$  – щілина між рівнями та енергією електрона, що переноситься на ланках містка без урахування делокалізації при  $V = 0$ .

В отриманому виразі (10) для тунельного струму характеристики затвора містяться в параметрі  $\Lambda(\Delta E(V, V_G) - \varepsilon)$ . Як видно, завдяки наявності містка потенціал затворного електрода створює суттєвий вплив на ефективну суперобмінну взаємодію, що формується між крайніми групами молекули й, таким чином, на тунельний струм. Як випливає з рис. 3, залежність струму від потенціалу затвора подібна до експоненціальної, причому відхилення від експоненти підсилюються як при зростанні довжини молекули, так і при зменшенні ширини енергетичної щілини, що відокремлює місток від крайніх ланок молекулярного ланцюжка та електродів (що відбувається при зростанні позитивного потенціалу затвора). Внаслідок такої монотонної залежності додатковий електрод у системі ЕМЕ виявляється засобом керування величиною струму в межах декількох порядків (рис. 4)

Для системи, що розглядається, вплив електричного поля електродів  $L$  та  $R$  на суперобмінний зв'язок між електродами вважається слабким. Тому параметр дистанційного затухання струму  $\kappa$ , який є

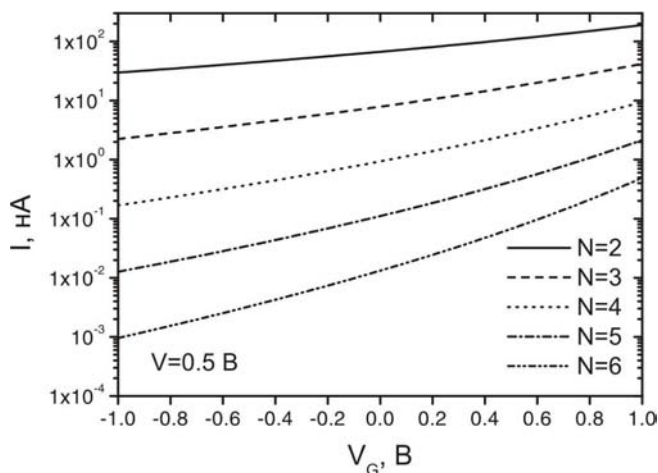


Рис. 3. Залежність тунельного струму через молекулярний транзистор від потенціалу затвора. Розрахунки за формулами (10)–(12) з параметрами  $\Delta E_B = 5$  eV,  $\Delta E_0 = \Delta E_{N+1} = 0,3$  eV,  $\beta_c = 1,5$  eV,  $\beta_0 = \beta_{N+1} = 0,4$  eV,  $\Gamma_0 = \Gamma_{N+1} = 0,4$  eV,  $\eta_B = 0$ ,  $\eta_0 = \eta_{N+1} = 0,15$

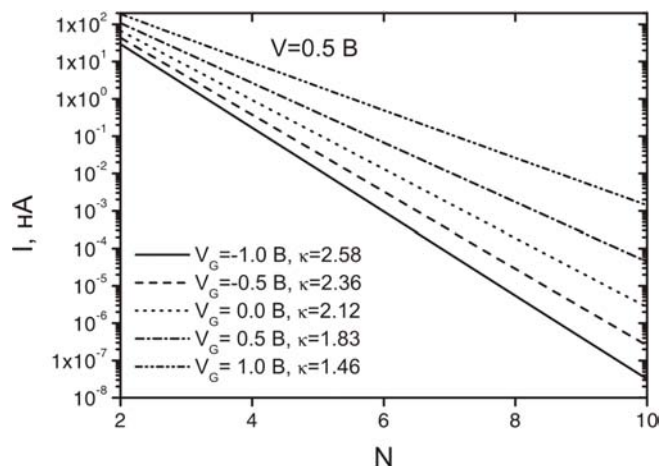


Рис. 5. Ефект ослаблення дистанційного загасання тунельного струму через молекулу при зростанні затворного потенціалу. Розрахунки за формулами (10)–(12) з тими самими параметрами, що і на рис. 3

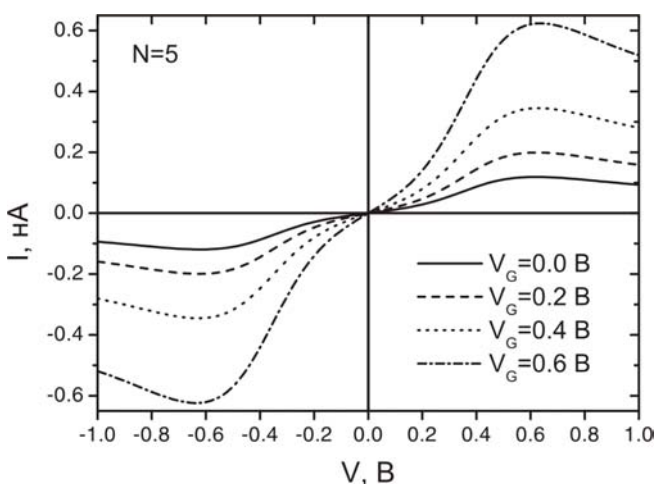


Рис. 4. Вплив затворного потенціалу на форму вольт-амперної характеристики молекули, що вмонтована між електродами. Розрахунки за формулами (10)–(12) з тими самими параметрами, що і на рис. 3

основною характеристикою падіння тунельного струму за законом  $I \sim \exp(-\kappa d)$ , зводиться до простого виразу

$$\kappa = \frac{2}{a} \Lambda(\Delta E_B(V_G)). \quad (13)$$

Як видно, потенціал затвора, який безпосередньо впливає на енергію електронних рівнів містка, модифікує коефіцієнт затухання шляхом зміни величини тунельного бар'єра  $\Delta E_B(V_G)$ . Цей ефект наглядно

продемонстровано на рис. 5: чим вищий потенціал  $V_G$ , тим ближче енергія містка (8) до рівнів Фермі електродів і тим повільніше відбувається падіння струму зі збільшенням довжини молекули.

#### 4. Висновок

У даній роботі запропоновано модель молекулярного транзистора, що є системою “електрод–молекула–електрод”, де лінійна молекула містить термінальні групи, які безпосередньо контактують з відповідними електродами, а внутрішня регулярна частина складається з  $N$  однакових ланок. Хімічний склад внутрішніх ланок такий, що стан надлишкового електрона на цих ланках є сильно делокалізованим, причому нижній рівень далеко стоїть як від рівня енергії електрона на Фермі-поверхнях електродів, так і від енергії надлишкового електрона на термінальних групах. Така ситуація можлива, якщо внутрішні ланки ланцюжка складаються з атомів, що з'єднані один з одним насиченими (одинарними) хімічними зв'язками (наприклад,  $\text{CH}_2$  групи) або одинарними та потрійними зв'язками, що чергуються. Можливі також містки, що складаються з п'яти- або шестичленних кілець, з'єднаних насиченими зв'язками [26]. Віддаленість енергії електрона на внутрішніх ланках молекули приводить до того, що перенесення електрона від одного електрода до іншого відбувається завдяки суперобмінному (тунельному) механізму, причому тунельний бар'єр формується головним чином внутрішніми ланками лінійної молекули. При виконанні

умови (9) електричне поле затвора змінює лише висоту вказаного бар'єра, але не його форму. Зміна висоти бар'єра приводить до помітної (на декілька порядків величини) зміни величини тунельного струму. Таким чином, затвор здійснює регуляцію струму через лінійну молекулу, а сама молекула виконує роль наномолекулярного транзистора.

Роботу підтримано програмою “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології”, проект 3/09-Н.

1. A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
2. F.L. Carter, in *Proceedings of BIOTECH'84 USA* (Online Publications, Pinner, UK, 1984), p. 127.
3. X.Y. Xiao, B.Q. Xu, and N.J. Tao, *Nano Lett.* **4**, 267 (2004).
4. M. Mayor and H.B. Weber, *Angew. Chem.* **43**, 2882 (2004).
5. M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, and J.M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
6. M.P. Anantram and F. Leonard, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 507 (2006).
7. N. Agrait, A.L. Yeyati, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
8. A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
9. S. Datta, *Electron Transfer in Mesoscopic Systems* (University Press, Cambridge, 1995).
10. M. Galperin and A. Nitzan, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1006**, 48 (2003).
11. E.G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **319**, 80 (2005).
12. E.G. Petrov, *Chem. Phys.* **326**, 151, (2006).
13. N.D. Lang and C.R. Kagan, *Nano Lett.* **6**, 2955 (2006).
14. Z. Li and D.S. Kosov, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9893 (2006).
15. B. Zou, Z.-L. Li, X.-N. Song, Y. Luo, and C.-K. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 69 (2007).
16. J. Chen and M.A. Reed, *Chem. Phys.* **281**, 127 (2002).
17. R.M. Metzger, *Introducing Molecular Electronic*, edited by G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter (Springer, Berlin, 2005), p. 313.
18. Z.H. Zhang, Z. Yang, J.H. Yuan, H. Zhang, X.Q. Ding, and M. Qiu, *J. Chem. Phys.* **129**, 094702 (2008).
19. X.C. Chen, Y. Xu, and Z.X. Dai, *Physica B* **403**, 3185 (2008).
20. P. Zhao, D.S. Liu, and S.J. Xie, *Physics Letters A* **372**, 5811 (2008).
21. A. Saraiva-Souza, F.M. de Souza, V.F.P. Aleixo, E.C. Girão, J.M. Filho, V. Meunier, B.G. Sumpter, A.G.S. Filho, and J.D. Nero, *J. Chem. Phys.* **129**, 204701 (2008).
22. H. Kondo, H. Kino, J. Nara, and T. Ohno, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7985 (2008).
23. N.A. Zimbovskaya and M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* **78**, 153105 (2008).
24. S. Hou, Y. Chen, X. Shen, R. Li, J. Ning, Z. Qian, and S. Sanvito, *Chem. Phys.* **354**, 106 (2008).
25. V. de Renzi, *Surf. Sci.* **603**, 1518 (2009).
26. I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M.A. Kozhushner, I.I. Oleynik, and N. Tao, *Nature Chemistry* **1**, 635 (2009).
27. Z.K. Keane, J.W. Ciszek, J.M. Tour, and D. Natelson, *Nano Lett.* **6**, 1518 (2006).
28. S. Ssenyange, H. Yan, and R.L. McCreer, *Langmuir* **22**, 10689 (2006).
29. J. Chen, J. Su, W. Wang, and M.A. Reed, *Physica E* **16**, 17 (2003).
30. P. Jaschinsky, J. Wensorra, M.I. Lepsa, J. Mysliveček, and B. Voigtländer, *J. Appl. Phys.* **104**, 094307 (2008).
31. E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, and V.I. Teslenko, *Ukr. J. Phys.* **53**, 900 (2008).
32. E.G. Petrov, Ye.V. Shevchenko, and V.I. Teslenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **467**, 59 (2007).
33. Э.Г. Петров, Е.В. Шевченко, В.И. Тесленко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **6**, 731 (2008).

Одержано 05.11.09

#### РЕГУЛИРОВАНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ ПРОВЕДИМОСТИ МОЛЕКУЛЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ЗАТВОРА

Е.В. Шевченко, Э.Г. Петров

#### Резюме

Рассмотрено влияние потенциала затворного электрода на формирование туннельного тока в системе “электрод–молекула–электрод”, в которой внутренняя часть молекулы представляет собой линейный мостик с сильно делокализованными молекулярными орбиталями, энергетически хорошо отделёнными как от уровней Ферми электродов, так и от электронных уровней терминальных групп молекулы. Показано, что потенциал затворного электрода, смещая положение электронных уровней мостика, позволяет менять проводимость молекулы. Благодаря такому сдвигу можно управлять вольт-амперными характеристиками молекулярного устройства в широком диапазоне прикладываемой разности потенциалов.

GATE ELECTRIC FIELD CONTROL OVER THE TUNNEL  
CONDUCTIVITY OF A MOLECULE

*Ye. V. Shevchenko, E. G. Petrov*

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(14b, Metrolohichna Str., Kyiv 03680, Ukraine;  
e-mail: shevchenko@bitp.kiev.ua)

S u m m a r y

The role of a gate potential on the formation of a tunnel current in the system “electrode–molecule–electrode” has been studied in

the configuration where the interior part of the molecule is a linear bridge with strongly delocalized molecular orbitals, the energies of which are assumed to be well separated from both the Fermi levels of electrodes and the electron levels of molecular end groups. It has been shown that the electric potential of the gate electrode governs the molecular conductivity by shifting the electron levels of the bridge. Hence, the current-voltage characteristics of such a molecular device can be controlled in a wide range of bias voltages.