

01;06

Одномерный квантовый транспорт в наноструктуре из молекул фталоцианина свинца

© Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, Д.И. Сагайдак,
А.И. Сягло, Г.Г. Федорук

Белорусский государственный университет, Минск
E-mail: Poklonski@phys.bsu.unibel.by

Поступило в Редакцию 3 октября 2000 г.

Предлагается модель электронной структуры нанообъекта (стопки с дефектом упаковки) из молекул фталоцианина свинца (PbPc). Расчет методом молекулярных орбиталей показывает перенос заряда $0.6e$ с атома Pb на макроциклическое кольцо молекулы и позволяет представить наноструктуру в виде заполненной металлом нанотрубки. Впервые количественно интерпретирован наблюдавшийся ранее эффект электрического переключения в пленках PbPc.

Металлофталоцианины ($MC_{32}N_8H_{16}$, где M — металл) — это хорошо изученный [1] класс органических веществ, близких аналогов биологически важных порфиринов [2]. Наноструктуры из молекул фталоцианина свинца (PbPc), формирующиеся в тонких пленках, являются интересными объектами для изучения транспорта заряда в низкоразмерных системах [3]. Молекула PbPc (рис. 1, *a*) представляет собой макроциклическое кольцо, стабилизированное на периферии четырьмя бензольными кольцами. Центральный атом Pb, соединенный с атомами азота координационными связями, находится не в плоскости кольца, как у других металлофталоцианинов, а на расстоянии порядка 0.1 nm от нее. Молекулы PbPc имеют форму воронки и могут кристаллизоваться в моноклинной фазе [4], элементарной структурной частью которой является стопка лежащих друг на друге молекул (рис. 1, *b*). По оси такой стопки располагается цепочка из отдельных атомов свинца, расстояние между которыми $a = 0.373\text{ nm}$ лишь ненамного больше расстояния между атомами в объеме металлического свинца (0.348 nm). Эта цепочка атомов является проводящим каналом (квантовой проволокой), что обуславливает металлическую проводимость PbPc [5].

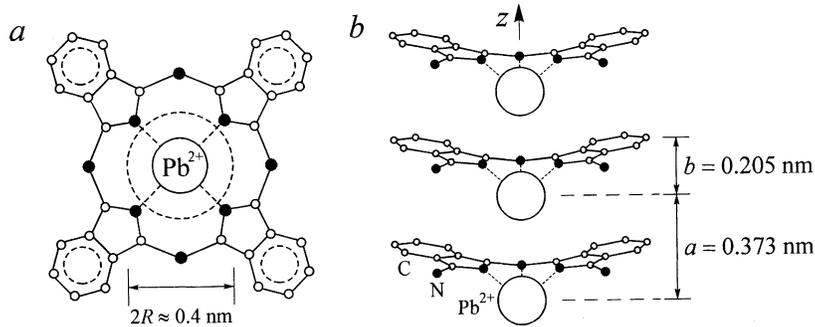


Рис. 1. Молекула фталоцианина свинца (*a*); наноструктура, состоящая из молекул PbPc (*b*); $2R$ — диаметр проводящего канала. Атомы водорода не показаны.

В поликристаллических пленках PbPc толщиной $\approx 0.6 \mu\text{m}$ экспериментально обнаружено [6,7] электрическое переключение (увеличение электропроводности примерно на 8 порядков при достижении критической напряженности электрического поля $\approx 4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$), которое до сих пор не имеет количественного объяснения.

Целью работы является теоретическое рассмотрение процессов переноса заряда (тока) в наноструктуре из молекул PbPc, помещенной между двумя идентичными металлическими электродами (рис. 2). Ниже предлагается модель электронной структуры данной системы, в которой эффект электрического переключения объясняется миграцией дефекта упаковки с стопке молекул PbPc.

При транспорте заряда через наноструктуру возможны два предельных случая. Если сопротивление контакта проволока–электрод много больше кванта сопротивления $2e^2/h$ (большой потенциальный барьер на границе, слабая связь наноструктуры с электродом), то реализуется режим кулоновской блокады [8] или резонансное туннелирование [9]. При этом транспорт заряда идет в две стадии: сначала возбуждается некоторое резонансное состояние наноструктуры, а затем оно распадается, что в среднем приводит к отличному от нуля току через наноструктуру при неравной нулю разности потенциалов между электродами. Мы будем рассматривать другой предельный случай транспорта заряда — бал-

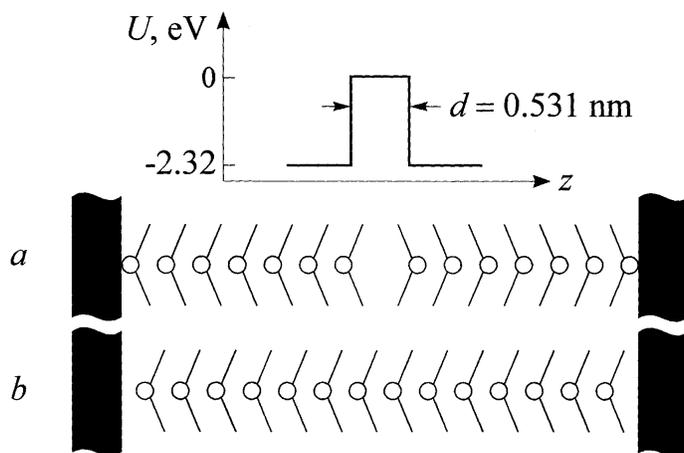


Рис. 2. Схематическое изображение стопки молекул PbPc, помещенной между двумя идентичными металлическими электродами: *a* — с дефектом упаковки (состояние "выключено"); *b* — без дефекта (состояние "включено"); $U(z)$ — потенциальная энергия электрона проводимости.

листический режим, когда сопротивление контакта проволока–электрод пренебрежимо мало.

Выполненные нами расчеты структуры молекулы PbPc полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей [10] (программа MORAC 7.0; параметризация PM3) показывают значительный перенос заряда ($-0.6e$, где e — модуль заряда электрона) с атома свинца на макроциклическое кольцо. Рассматриваемая стопка молекул имеет радиус проводящего канала $R \approx 0.2$ nm (рис. 1) и аналогична исследованной в [11] заполненной щелочным металлом углеродной нанотрубке. Оценки, аналогичные выполненным в [11], показывают, что при таком радиусе в приближении невзаимодействующих электронов имеется только один дискретный уровень поперечного движения электронов внутри нанотрубки (одна минizona). Рассматриваемая стопка молекул PbPc является одномерной квантовой системой, что позволяет при вычислении ее электропроводности σ на постоянном токе использовать одноканальную формулу

Ландауэра [12] для нулевой температуры:

$$\sigma = \frac{2e^2}{h} T(E_F) = \frac{T(E_F)}{12.9 \text{ k}\Omega}, \quad (1)$$

где $T(E_F)$ — коэффициент прохождения через стопку молекул электрона с кинетической энергией, равной энергии Ферми E_F .

Пусть в наноструктуре имеется только один дефект упаковки, как изображено на рис. 2, а. Дефект упаковки представляет собой полость между двумя кольцами молекул PbPc, не содержащую атома свинца. Протяженность дефекта d определяется периодом a наноструктуры и толщиной b молекулы PbPc. При учете радиуса иона свинца Pb^{2+} , равного 0.126 nm [13], протяженность дефекта упаковки $d = a + 2b - 2 \cdot 0.126 \text{ nm} = 0.531 \text{ nm}$.

Для расчета коэффициента прохождения $T(E_F)$ электрона через наноструктуру определим высоту потенциального барьера U_0 , создаваемого дефектом упаковки. Считаем, что положительный заряд внутри нанотрубки (проводящего канала) вдали от дефекта распределен равномерно по ее поперечному сечению. При этом линейная плотность отрицательного заряда на поверхности нанотрубки, согласно проведенному нами квантово-химическому расчету, равна $\chi = -0.6e/a < 0$. Такому распределению зарядов соответствует параболическая зависимость электростатического потенциала φ от расстояния r до оси нанотрубки [14]:

$$\varphi = \frac{\chi}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{r^2}{R^2} - 1 \right), \quad (2)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, R — радиус нанотрубки.

По (2) на оси нанотрубки вдали от дефекта упаковки потенциал равен $\varphi_0 = 0.6e/4\pi\epsilon_0 a = 2.32 \text{ V}$; так как в целом нанотрубка электронейтральна, то вне ее $\varphi(r \geq R) = 0$.

Поскольку в месте нахождения дефекта (в полости) нет электронов в состоянии равновесия, потенциал φ в центре полости полагаем равным нулю. Так что вдоль нанотрубки (на ее оси) потенциальная энергия электрона $U(z)$ изменяется от $-e\varphi_0$ вдали от дефекта до 0 внутри дефекта (рис. 2). Следовательно, для электронов проводимости образуется энергетический барьер высотой $U_0 = e\varphi_0$ в месте расположения дефекта упаковки.

Энергия Ферми одномерной электронной системы для одной мини-зоны поперечного движения при нулевой температуре есть [15]:

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8m}, \quad (3)$$

где n — одномерная концентрация электронов, m — продольная эффективная масса электрона проводимости внутри нанотрубки, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка.

У атома свинца 4 валентных электрона. Два электрона заполняют первую зону Бриллюэна (см. [15]). Во второй зоне Бриллюэна остается 1.4 электрона на каждый атом свинца, так как 0.6 электрона с каждого атома уходят на поверхность нанотрубки. Таким образом, одномерная концентрация электронов проводимости в нанотрубке $n = 1.4/a = 3.75 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$. Если $m > 0.6m_0$, где m_0 — масса покоя свободного электрона, то $E_F < U_0$.

Дефект упаковки в стопке молекул PbPc аппроксимируем прямоугольным потенциальным барьером шириной $d = 0.531 \text{ нм}$ и высотой $U_0 = 2.32 \text{ эВ}$. Коэффициент прохождения $T(E)$ электрона с кинетической энергией $E < U_0$ под прямоугольным барьером есть [16]:

$$T(E) = \frac{4k_1^2 \kappa_2^2}{(k_1^2 + \kappa_2^2)^2 \text{sh}^2(\kappa_2 d) + 4k_1^2 \kappa_2^2}, \quad (4)$$

где $k_1 = \hbar^{-1} \sqrt{2mE}$, $\kappa_2 = \hbar^{-1} \sqrt{2m(U_0 - E)}$.

Если в нанотрубке (стопке молекул PbPc) отсутствует дефект упаковки, то потенциал φ не изменяется вдоль нанотрубки, барьера для электронов проводимости нет и $T(E_F) = 1$.

В предлагаемой модели единственным свободным параметром является эффективная масса электрона проводимости m . Если $m \approx 5.7m_0$, то в соответствии с (3), (4) переход из состояния с одним дефектом упаковки в состояние без дефекта (рис. 2) приводит к увеличению коэффициента прохождения электрона $T(E_F)$ от 10^{-8} до 1. Это и обуславливает увеличение электропроводности пленок PbPc на 8 порядков, наблюдавшееся в [6]. Такое большое значение эффективной массы электрона согласуется с представлениями о поляризации электроном проводимости фталоцианиновых макроколец, что может приводить к образованию одномерного квантового полярона [17]. Поскольку в нашем случае энергия Ферми $E_F \approx 232 \text{ меВ}$, то учет того, что измерения

в [6,7] проводились при комнатной температуре (тепловая энергия ≈ 26 meV), не меняет существенно оценок по формуле (1).

Наши квантово-химические расчеты молекул PbPc методом молекулярных орбиталей, согласующиеся с оценками других авторов [6,7] и с экспериментальными данными [18], показывают, что барьер для туннелирования иона Pb^{2+} через макроциклическое кольцо молекулы фталоцианина составляет 2 eV, что соответствует критическому полю эффекта электрического переключения [6,7]. При разности потенциалов между электродами 2 V ион Pb^{2+} проходит свободно через фталоцианиновое кольцо, так что дефект упаковки мигрирует в стопке молекул PbPc. Когда дефект достигает электрода и исчезает, коэффициент прохождения электронов увеличивается скачком на 8 порядков.

Список литературы

- [1] *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Vols. 1–4 / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH, 1989–1996.
- [2] *The Porphyrin Handbook*. Vols. 1–10 / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, CA: Academic Press, 2000.
- [3] Roth S., Blumentritt S., Burghard M. et al. // *Synthetic Metals*. 1998. V. 94. N 1. P. 105–110.
- [4] Ukei K. // *Acta Cryst. B*. 1973. V. 29. N 11. P. 2290–2292.
- [5] Ukei K., Takamoto K., Kanda E. // *Phys. Lett. A*. 1973. V. 45. N 4. C. 345–346.
- [6] Hamann C., Hühne H.-J., Kersten F. et al. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1978. V. 50. N 1. P. K189–K192.
- [7] Frauenheim Th., Hamann C., Müller M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1984. V. 86. N 2. P. 735–747.
- [8] Averin D.V., Likharev K.K. // *J. low Temp. Phys.* 1986. V. 62. N 3/4. P. 345–373.
- [9] *Туннельные явления в твердых телах* / Под ред. Э. Бурштейна, С. Лундквиста. М.: Мир, 1973. 241 с. [Пер. с англ.: *Tunneling Phenomena in Solids* / Eds. E. Burstein, S., Lundquist. N.Y.: Plenum Press, 1969].
- [10] Stewart J.J.P. // *Journal of Computational Chemistry*. 1989. V. 10. N 2. P. 209–220; Stewart J.J.P. *MOPAC manual* (7th edn.), 1993.
- [11] Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Федорук Г.Г., Вырко С.А. // *ФТТ*. 2000. Т. 45. N 10. С. 1911–1916.
- [12] Londergan J.T., Carini J.P., Murdock D.P. *Binding and scattering in two-dimensional systems: applications to quantum wires, waveguides and photonic crystals*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 222 p.

- [13] *Физические величины*. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] *Батыгин В.В., Топтыгин И.И.* Сборник задач по электродинамике. М.: Наука, 1970. 504 с.
- [15] *Kagoshima S., Nagasawa H., Sambongi T.* One-Dimensional Conductors. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 235 p.
- [16] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. С. 106.
- [17] *Гоголин А.О., Иоселевич А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 9. С. 456–460.
- [18] *Strohmaier R., Ludwig C., Petersen J.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. N 2. P. 1079–1082.