

О когерентном электронном транспорте в наноконтактах «Nb – DNA – Nb»

Д.М. Сергеев^{1,2*}, Н.М. Тумьшев²

¹ Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова, пр. Молдагуловой, 34, 030000 Актюбе, Казахстан

² Военный институт Сил воздушной обороны им. Т.Я. Бегельдинова, пр. Молдагуловой, 39, 030012 Актюбе, Казахстан

(Получено 12.08.2018; в отредактированной форме – 24.10.2018; опубликовано online 29.10.2018)

В рамках полуэмпирического метода Хюккеля исследован когерентный электронный транспорт наносистемы «Nb – DNA – Nb». Расчет реализован в программе Atomistix ToolKit with Virtual NanoLab. Рассчитаны спектр пропускания, вольтамперная характеристика и дифференциальная проводимость наносистемы. Показано, что в интервале напряжения смещения $V_{bias} = -0,8 \div 0,8$ В фрагмент молекулы ДНК ведет себя как диэлектрик и через него не течет электрический ток, при этом на вольтамперной характеристике наноконтакта формируется разрыв напряжения с шириной 1,6 В. В области контактирования ядра наносистемы (фрагмента ДНК) с ниобием имеет место ограничение транспорта квазичастиц через нанокontakt, подобное кулоновской блокаде, но этот эффект вносит незначительный вклад в электротранспорт наносистемы. Полученные результаты могут быть полезными для расчетов перспективных элементов органической наноэлектроники.

Ключевые слова: Нанокontakt, Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), Электронный транспорт, Вольтамперная характеристика, Дифференциальная проводимость, Функция (спектр) пропускания.

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05027](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05027)

PACS numbers: 73.63. – b, 73.40. – c, 72.90. + y

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных задач современной электроники является миниатюризация электронных компонентов [1, 2]. Современная кремниевая электроника уже подошла к своему физическому пределу, обусловленному фундаментальными характеристиками кремниевых материалов. Поэтому в настоящее время для создания новых типов электронных приборов микро- и наноэлектроники все более актуальным становится освоение новых материалов с контролируруемыми электрофизическими свойствами. В этом плане особое внимание уделяется экзотическим наноматериалам, отличающимся принципиально новыми свойствами от традиционных полупроводниковых [3-6]. Одним из таких нанобъектов является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК, DNA).

После обнаружения электропроводности ДНК интенсивно началось исследование электронного транспорта в новом классе низкоразмерных наноструктур – в нанобиогридных комплексах с фрагментами нуклеиновых кислот (олигонуклеотидами). Повышенный интерес к таким структурам связан с возможным применением олигонуклеотидов для дальнейшей миниатюризации элементов электронных схем с более высокой энергоэффективной характеристикой и быстродействием [7]. Однако экспериментальные результаты, связанные с измерением электрических характеристик олигонуклеотидов, сильно расходятся, представляя его в виде полупроводникового или проводящего материала, а в интерфэйсе «ДНК – сверхпроводник» даже в виде индуцированного сверхпроводника [8]. Расхождение результатов связано с трудностью работы в наноразмерных масштабах, например, не всегда возможно четко контролировать расстояние между электродом и мо-

лекулой ДНК, характер туннельного барьера и т.п. Помимо этого, к результатам эксперимента по измерению электропроводности ДНК сильно влияют и другие специфические факторы, такие как, последовательность ДНК, длина молекулы, характер молекулы ДНК, окружающая среда, структура ДНК, межфазный характер и т.п. (см. например [9] и цитируемые в них работы). В связи с этим, для выяснения и описания механизмов квантового транспорта в рассматриваемых объектах необходимо разработать надежные теоретические модели. Обычно для решения подобных задач используются модели из первых принципов (ab initio), обладающие прогностической мощностью и часто дающие разумные результаты, при отсутствии предварительных экспериментальных данных. Например, в работе [10], в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием кода DMol³ (M06-L/DNP), были описаны слабые взаимодействия с учетом влияния длины ДНК-цепи на энергию, связанную как с водородными связями, так и с п-п-связями. Однако использование одночастичных состояний уравнения Кона-Шэма для систем с незанятыми уровнями энергии довольно плохо описывается в DFT. Кроме того, адекватное решение уравнений Кона-Шэма для электронных наноструктур с тысячами атомами возможно только на мощных параллельных компьютерах.

В данной работе в рамках расширенного метода Хюккеля предпринята попытка определить основные электротранспортные характеристики наноконтакта «ниобий – ДНК – ниобий» («Nb – DNA – Nb»).

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геометрия исследуемого наноконтакта приведена

* serdau@rambler.ru

на рис. 1 а-в. Исследуемая наносистема «Nb – DNA – Nb» состоит из 2236 атомов и имеет три области с общим размером $\sim 70,67 \text{ \AA}$: центральная область, левая и правая области электродов. Центральная область включает активные части наноустройства в виде фрагмента ДНК, состоящего из 642 атомов, где

происходит рассеяния квазичастиц в области $\sim 33,35 \text{ \AA}$. Электроды получены путем расширения центральной области по оси С на $\sim 9,335 \text{ \AA}$. Расстояние между электродами составляет $\sim 52 \text{ \AA}$, где размещена центральная область наносистемы из 1726 атомов.

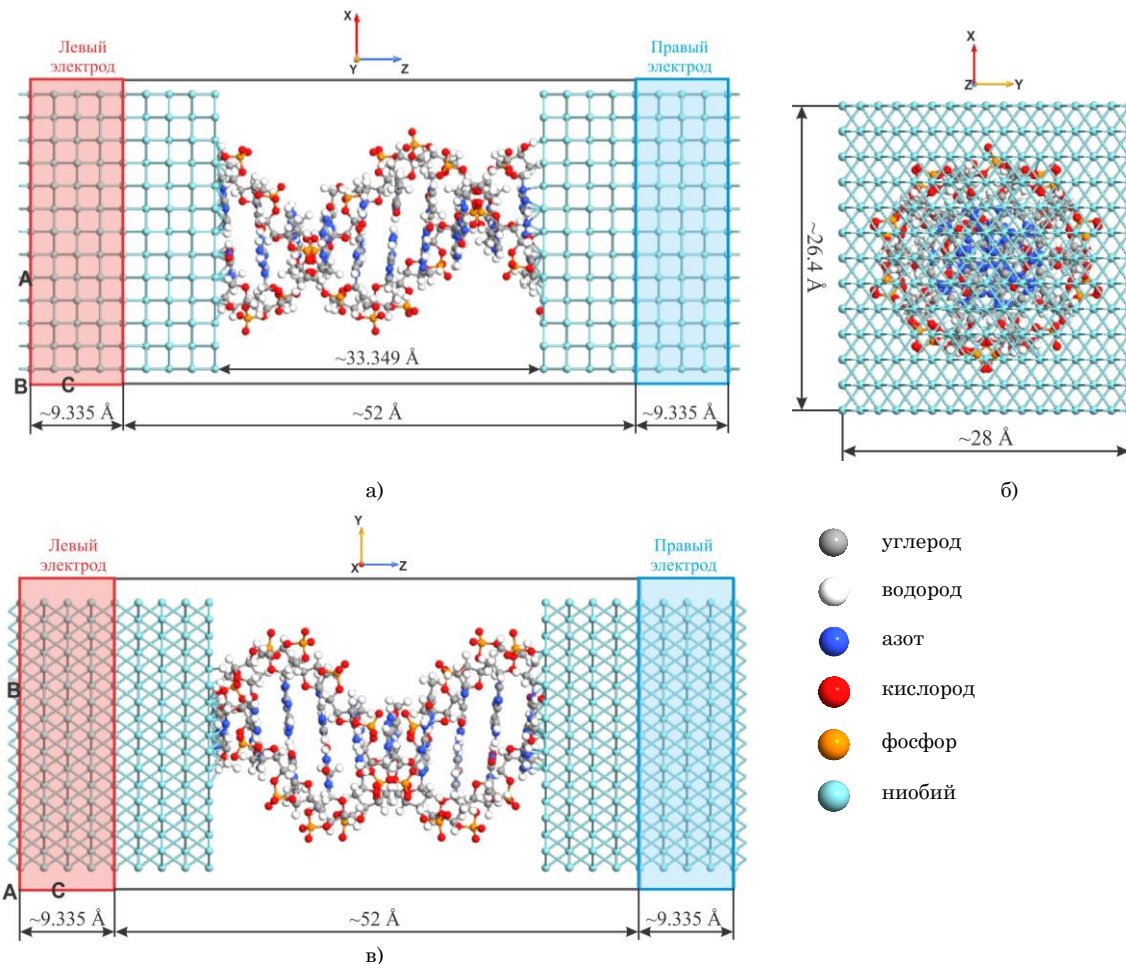


Рис. 1 – Геометрия наноконтакта Nb – DNA – Nb: а) ZX-plane; б) YX-plane; в) ZY-plane

Известно, что в подобных наносистемах процесс переноса заряда через молекулы ДНК осуществляется двумя механизмами: когерентный транспорт и некогерентный транспорт [9]. При когерентном транспорте происходит туннелирование квазичастицы от истока к стоку, при этом она не обменивается энергией с молекулой ДНК, т.е. не локализуется. В таком случае, скорость транспорта заряда квазичастиц определяет межэлектродное расстояние, т.е. она экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между истоком и стоком (рис. 2 а). Второй механизм электронного транспорта квазичастицы позволяет перемещать ее на большие расстояния. В отличие от когерентного транспорта при этом механизме квазичастица локализуется на молекуле ДНК, который способствует осуществлению прыжкового механизма заряда между дискретными молекулярными орбиталями (рис. 2 б). При таком скачкообразном механизме заряженная частица способна мигрировать на большие молекулярные расстояния. В рассматриваемой наносистеме Nb – DNA – Nb объем рассеяния квазичастиц составляет всего лишь

$\sim 22 \text{ nm}^3$, что показывает доминирование первого механизма – когерентного электронного транспорта, т.е. процессы рассеяния квазичастиц не изменяют фазу волновой функции. Когерентный электро-транспорт обычно описывается с помощью метода коэффициентов пропускания, в котором принято, что наноструктура соединена с контактами двумя идеальными электродами [11]. Основные уравнения данного метода приведены ниже (1-8).

Компьютерное моделирование наноконтакта производилось в рамках расширенного метода Хюккеля с применением метода неравновесных гриновских функций (NEGF – Non-Equilibrium Green's Functions) [12]. Расчет электротранспортных свойств наноконтакта состоит из двух этапов. В первом этапе производится самосогласованный расчет для ниобиевых электродов в направлении протекания тока. Во втором этапе определяются матрицы плотности, оценивается плотность реального пространства и вычисляется потенциал Хартри. Подробное описание данного метода см. в работах [13-15].

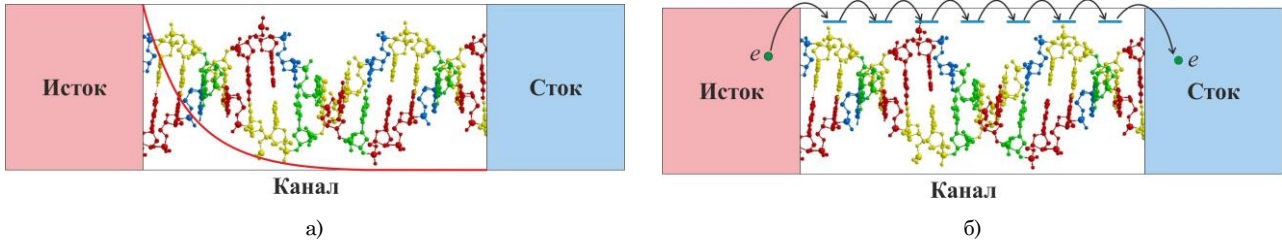


Рис. 2 – Основные механизмы электронного транспорта в наноконтакте Nb – DNA – Nb: а) когерентный транспорт; б) некогерентный транспорт

Для расчета матрицы плотности центральной области, сначала производится самосогласованный расчет левого и правого электродов и определяется соответствующие уровни Ферми: ε_L^F и ε_R^F . С учетом напряжения смещения между двумя ниобиевыми электродами V_{bias} определяем левый и правый химические потенциалы: $\mu_L = \varepsilon_L^F - eV_{bias}$ и $\mu_R = \varepsilon_R^F$. Приложенное напряжение смещение перемещает квазичастицы от левого электрода к правому, тем самым вызывая электрический ток слева направо. Матрица плотности рассматриваемой неравновесной системы представляется в виде суммы матриц плотностей состояний левого и правого электродов:

$$D = D^L + D^R, \quad (1)$$

где D^L , D^R – матрица плотности левого и правого электродов, соответственно.

$$D^L = \int \rho^L(\varepsilon) f\left(\frac{\varepsilon - \mu_L}{k_B T_L}\right) d\varepsilon, \quad (2)$$

где ε – энергия, $\rho^L(\varepsilon)$ – спектральная матрица, $f(\varepsilon)$ – фермиевская функция распределения квазичастиц по энергиям, k_B – постоянная Больцмана, μ_L – электрохимический потенциал, T_L – текущая температура левого электрода. Матрица плотности для правого электрода D^R находится аналогичным уравнением. Спектральная матрица определяется с применением гриновских функций:

$$\rho^L(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} G(\varepsilon) \Gamma^L(\varepsilon) G^\dagger(\varepsilon), \quad (3)$$

где $\Gamma^L(\varepsilon)$ – матрица уширения (функция уширения), $G(\varepsilon)$, $G^\dagger(\varepsilon)$ – запаздывающая и опережающая функции Грина. Матрица уширения левого электрода описывается следующим уравнением:

$$\Gamma^L(\varepsilon) = \frac{1}{i} \left(\sum^L - (\sum^L)^\dagger \right), \quad (4)$$

где i – мнимая единица, \sum^L – собственная энергия левого электрода. Аналогичное уравнение существует для матрицы плотности правого электрода. Запаздывающая функция Грина представлена в виде

$$G(\varepsilon) = \left[(\varepsilon + i\delta_+) S - H - \sum^L(\varepsilon) - \sum^R(\varepsilon) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где δ_+ – бесконечно малое положительное число, S – матрица интегралов перекрытия, H – гамильтонова матрица.

После получения самосогласованного одноэлектронного гамильтониана определяется функция пропускания рассматриваемого наноконтакта, которая применяется в дальнейшем для определения его вольтамперной характеристики (ВАХ) и дифференциальной проводимости. По амплитуде пропускания t_k определяется доля состояния рассеяния k , распространяющегося через структуру, тогда коэффициент пропускания при энергии ε определяется суммированием амплитуды пропускания t_k из всех состояний при этой энергии:

$$T(\varepsilon) = \sum_k t_k^\dagger t_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad (6)$$

где t_k – амплитуда пропускания, $\delta(\varepsilon)$ – дельта функция. Применяя формулы (4)-(6) спектр пропускания можно вычислить на основе выражения:

$$T(\varepsilon) = \text{tr} \left[\Gamma^L G \Gamma^R G^\dagger \right] = \text{tr} \left[\Gamma^R G \Gamma^L G^\dagger \right]. \quad (7)$$

Ток, протекающий сквозь наноконтакт, определяется на основе известного уравнения Ландауэра, указывающего фундаментальную связь электрического тока со спектром пропускания:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(\varepsilon) \left[f\left(\frac{\varepsilon - \mu_R}{k_B T_R}\right) - f\left(\frac{\varepsilon - \mu_L}{k_B T_L}\right) \right] d\varepsilon, \quad (8)$$

где e – заряд электрона, h – постоянная Планка, T_R , T_L – текущие температуры и μ_R , μ_L – химические потенциалы правого и левого электрода.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты компьютерного моделирования спектра пропускания, ВАХ, dI/dV -спектра наноконтакта «Nb – DNA – Nb» приведены на рис. 3, 4.

Особенности спектра пропускания наноконтакта (в виде максимумов) в отсутствии напряжения смещения наблюдается при энергиях $-3,2$ эВ, $-2,7$ эВ, $-2,4$ эВ, $-1,6$ эВ, -1 эВ и $3,4$ эВ (рис. 3 б). При $V_{bias} = -0,4$ В и $-0,8$ В особенности спектра пропускания, проявляющиеся при $-3,2$ эВ наблюдаются при -3 эВ, т.е. смещены на $0,2$ эВ. При напряжениях смещения в интервале $-1,2 \div 1,2$ В на спектре про-

пускания исчезают максимумы при энергиях $-3,2$ эВ и $-2,7$ эВ. Спектры пропускания рассматриваемой системы с отчетливыми максимумами напоминают

спектр резонансных туннельных структур [11]. Возможно, это обусловлено низкой размерностью центральной области наносистемы, состоящей из фрагмента ДНК с размером $\sim 33,35$ Å (рис. 1).

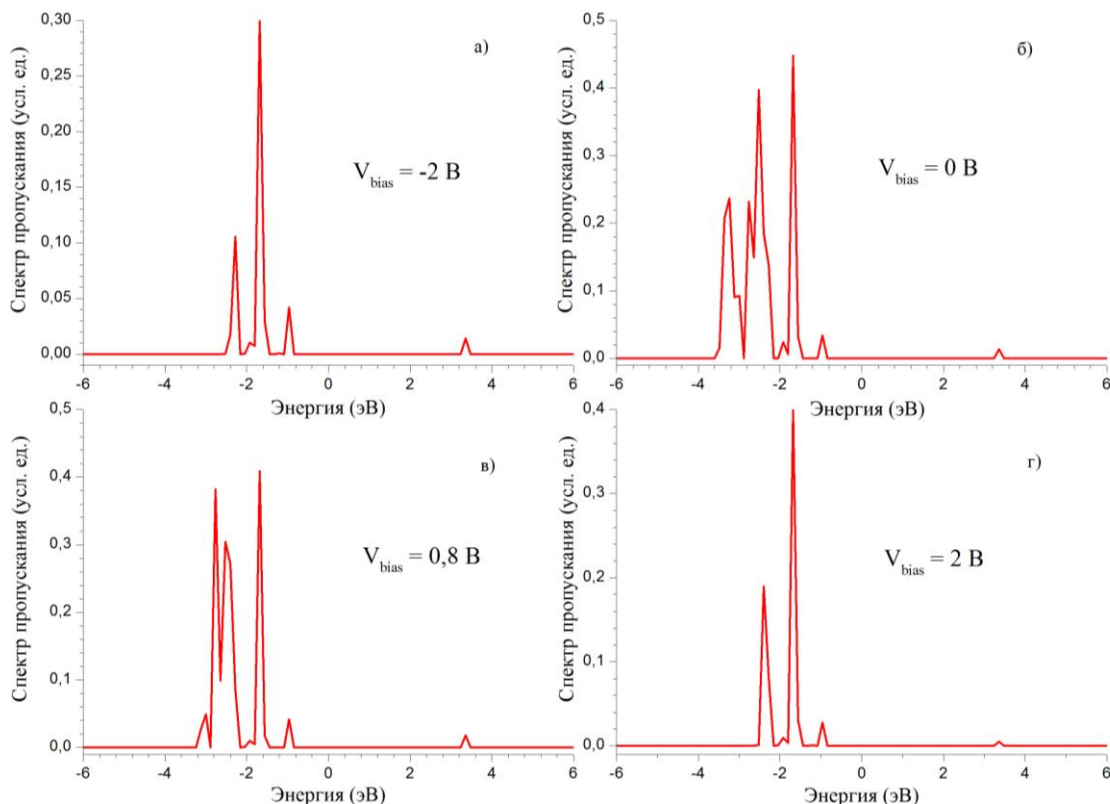


Рис. 3 – Эволюция спектра пропускания наноконтакта «Nb – DNA – Nb» с увеличением напряжения смещения V_{bias} от -2 В до 2 В

Результаты моделирования вольтамперных характеристик (ВАХ) и дифференциальной проводимости приведены на рис. 4. Как видно, ВАХ наноконтакта нелинейная и напоминает зависимость ток-напряжение двухтерминального переключающего устройства по постоянному току (рис. 4, пунктирная линия). В интервале напряжений $\approx -0,8 \div 0,8$ В ток через фрагмент ДНК практически не протекает ($I \sim 0$). Это показывает, что в этом интервале напряжений наносистема ведет себя как диэлектрик. В отличие от ВАХ двухтерминального устройства в интервалах напряжений $-1,6 \div -0,8$ В и $0,8 \div 1,6$ В наблюдается возмущение тока до 10 нА при отрицательных V_{bias} и до -5 нА при положительных V_{bias} . Такое искажение ВАХ возможно связана с кулоновской блокадой, так как в рассматриваемой системе при транспортировке электронов выполняются благоприятные для этого условия: энергия минимальной величины заряда $E_q = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T$; проводимость туннельного транспорта $G \ll G_0 = \frac{4e^2}{h}$. (Здесь C – емкость наносистемы, G_0 – квант проводимости). Переключение ВАХ с OFF режима в ON режим происходит в интервале напряжений $-1,6 \div 1,6$ В. Это показывает, что основной механизм переноса заряда в рассматриваемой наносистеме является туннелирование.

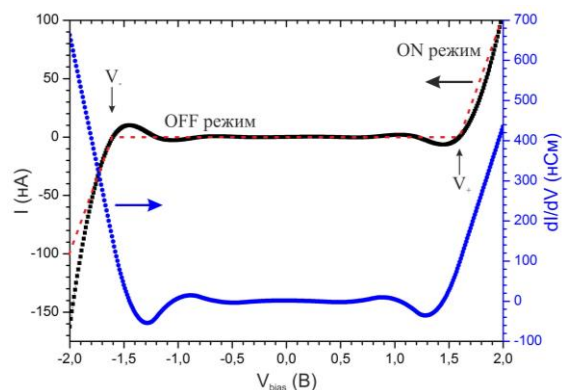


Рис. 4 – Вольт-амперная характеристика и дифференциальная проводимость наноконтакта Nb – DNA – Nb

Дифференциальная проводимость наносистемы имеет пиковую структуру, в интервале напряжений $-0,7 \div 0,7$ В принимает нулевое значение. Ее максимумы 675 нСм, 63 нСм, 25 нСм, 440 нСм проявляются при значениях напряжения смещения -2 В, $-0,9$ В, $0,9$ В, 2 В, соответственно. Минимумы dI/dV -спектра наносистемы -30 нСм и -20 нСм возникают в виде «провалов» при напряжениях смещения $-1,3$ В и $1,3$ В (рис. 4).

В работе [16] экспериментально исследованы ВАХ и дифференциальная проводимость наносистемы Pt – DNA – Pt с длиной $10,4$ нм, где показано, что ток через

ДНК не протекает в интервале пороговых напряжений $-0,7 \div 2$ В, а при последующих измерениях при тех же условиях получены сходные характеристики по форме, но с изменением ширины порогового напряжения $-0,7 \div 0,7$ В. В работе [17] численно вычислен электрический ток, протекающий через несколько типов последовательностей ДНК, описанных различными эвристическими моделями. В этой работе расчет тока осуществлялся путем интегрирования функции передачи в диапазоне энергий, разрешенных химическими потенциалами, и показано, что проявление диэлектрических свойств молекулы ДНК варьируется напряжением смещения в интервале от -1 В до 1 В. Как видно, результаты наших вычислений порогового напряжения удовлетворительно согласуются экспериментальными данными.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе в рамках полупирического расширенного метода Хюккеля исследованы основные электротранспортные характеристики (спектры пропускания при различных значениях напряжения смещения, ВАХ, дифференциальная проводимость) наноконтакта Nb – DNA – Nb. Показано, что при низком приложенном напряжении (в интервале $V_{bias} = -0,8 \div 0,8$ В) молекула ДНК ведет себя как

диэлектрик, и сквозь нее не течет электрический ток. В интервале напряжении $V_{bias} = -1,6 \div -0,8$ В и $V_{bias} = 0,7 \div 1,6$ В обнаружено ограничение транспорта квазичастиц через нанокontakt подобное кулоновской блокаде, и это объясняется выполнением благоприятного условия для проявления данного эффекта ($E_q \gg k_B T$, $G \ll G_0$). Однако, следует отметить, что кулоновская блокада вносит незначительный вклад в электротранспорт наносистемы. Выявлено, что рассматриваемая наносистема обладает относительно высокими показателями электротранспорта квазичастиц. Приведена эволюция спектра пропускания наноструктуры с увеличением напряжения смещения (от -2 В до 2 В), при этом поведение спектра пропускания с острыми резонансными пиками является доказательством эффекта резонансного туннелирования в рассматриваемых структурах. Полученные результаты могут быть полезными для расчетов новых перспективных электронных приборов органической наноэлектроники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект №4903/ГФ4).

About Coherent Electron Transport in Nanocontacts “Nb – DNA – Nb”

D. Sergeyev^{1,2}, N. Tumyshev²

¹ *Zhubanov Aktobe Regional University, 34, Moldagulova Ave., 030000 Aktobe, Kazakhstan*

² *Begeldinov Military Institute of Air Defence Forces, 39, Moldagulova Ave., 030012 Aktobe, Kazakhstan*

The coherent electronic transport of a nanosystem “Nb – DNA – Nb” was investigated, within the semi-empirical Hückel’s method. The calculation was implemented in the Atomistix ToolKit with Virtual NanoLab. The transmission spectrum, the current-voltage characteristic, and the differential conductivity of the nanosystem were calculated. It is shown that in the range of the bias voltage $V_{bias} = -0.8 \div 0.8$ V, the fragment of the DNA molecule behaves like a dielectric and through it does not flow electric current, while a volt-ampere characteristic of the nanocontact forms a voltage discontinuity with a width of 1.6 V. In the field of contacting the nucleus of the nanosystem (DNA fragment) with niobium, quasi-particle transport is restricted through nanocontacts, similar to the Coulomb blockade, but this effect makes a minor contribution to the electric transport of the nanosystem. The obtained results can be useful for calculations of promising elements of organic nanoelectronics.

Keywords: Nanocontact, Deoxyribonucleic Acid (DNA), Electronic transport, Current-Voltage characteristic, Differential conductivity, Transmission spectra.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Kanbur, M. Irimia-Vladu, E.D. Głowacki, G. Voss, M. Baumgartner, G. Schwabegger, *Org. Electron.* **13**, 919 (2012).
2. D. Sergeyev, *J. Nano- Electron. Phys.* **10**, 03018 (2018).
3. M.C. Petty, *Molecular Electronics: From Principles to Practice*, 544 (Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications, Wiley, 2008).
4. Y.S. Gerasimov, V.V. Shorokhov, A.G. Maresov, E. S. Soldatov, O.V. Snigirev, *J. Radio Electron.* **2**, 1 (2013).
5. D.M. Sergeyev, *Solid State Phenom.* **200**, 272 (2013).
6. D. Sergeyev, *Russ. Phys. J.* **59**, 456 (2016).
7. K. Wang, *J. Funct. Biomater.* **9** No 1, 8 (2018).
8. A.Yu. Kasimov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V.T. Volkov, D.V. Klinov, H. Bouchiat, *Science* **291**, 280 (2001).
9. S. Delaney, J.K. Barton, *J. Org. Chem.* **68**, 6475 (2003).
10. J. Gutiérrez-Flores, E. Ramos, C.I. Mendoza, E. Hernández-Lemus, *Biophys. Chem.* **233**, 26 (2018).
11. S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, 404 (Cambridge: Univ. Press: 2005).
12. K. Stokbro, D.E. Petersen, S. Smidstrup, A. Blom, M. Ipsen, *Phys. Rev. B* **82**, 075420 (2010).
13. M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
14. D. Sergeyev, K. Shunkeyev, *J. Nano- Electron Phys.* **9**, 06019 (2017).
15. D. Sergeyev, K. Shunkeyev, *Russ. Phys. J.* **60**, 1938 (2018).
16. D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker, *Nature* **403**, 635 (2000).
17. C.J. Paez, P.A. Schulz, N.R. Wilson, R.A. Romer, *New J. Phys.* **14**, 093049 (2012).