

05

## Об особенностях электронного транспорта в наноструктуре на основе молекулы, содержащей окислительно-восстановительный центр нитроамина

© Д.М. Сергеев

Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова,  
030000 Актюбе, Казахстан  
Военный институт Сил воздушной обороны им. Т. Бегельдинова,  
030012 Актюбе, Казахстан  
e-mail: serdau@mail.ru, serdau@rambler.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2019 г.

В окончательной редакции 3 марта 2019 г.

Принято к публикации 21 октября 2019 г.

В рамках теории функционала плотности в приближении локальной плотности и метода неравновесных гриновских функций (DFT + NEGF) исследован электронный транспорт в наноструктуре, состоящем из молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol, помещенного между электродами из золота. Рассчитаны вольт-амперные,  $dI/dV$ -характеристики, спектр пропускания и электронная плотность наноструктуры. Показано, что вольт-амперная характеристика рассматриваемого наноструктуры в интервале напряжений  $-0.8-0.9$  В приобретает  $N$ -образную форму, и на ней появляется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, обусловленный резонансным туннелированием квазичастиц. Эти же изменения наблюдаются и на  $dI/dV$ -характеристике. Полученные результаты могут быть полезными для расчетов новых перспективных электронных переключающих устройств.

**Ключевые слова:** электронный транспорт, нанокontakt, отрицательное дифференциальное сопротивление, вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.21883/JTF.2020.04.49083.79-19

### Введение

В последнее время интенсивно ведутся поиск новых материалов и модельное изучение их электрофизических свойств для расширения функциональных потребностей современной электроники [1,2]. Особенно данная проблема стала актуальной для получения наноматериалов с заданными электрофизическими характеристиками для миниатюризации электронных компонентов электроники [3–5].

В этом плане одними из перспективных объектов являются молекулярные наноконтакты, представляющие собой одинарную молекулу (или ее фрагмент) между двумя проводящими электродами [6,7]. Особенностью электрофизических свойств подобных наноконтактов является проявление на вольт-амперной характеристике (ВАХ) эффекта отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) [8–10]. Известно, что при экспериментальных измерениях на электрических характеристиках ультрамалых металлических наночастиц наблюдались серии равностоящих ОДС [11–13]. В настоящее время природа подобных эквидистантных ОДС до конца не установлена [14].

В работах [15,16] была рассмотрена ОДС в электронном устройстве на основе молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol, содержащей окислительно-восстановительный центр нитроамина. Подобное устройство в перспективе может

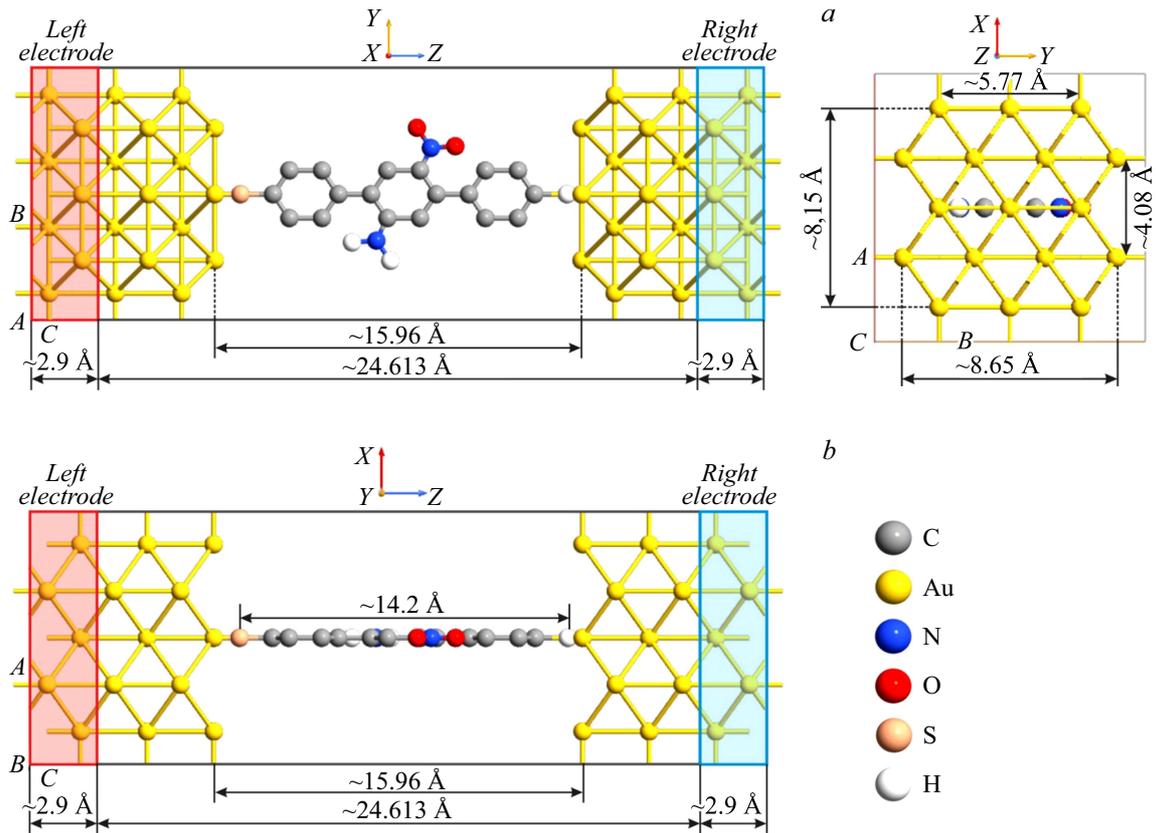
служить в качестве эффективного переключающего устройства нанoeлектроники.

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности произведены расчеты основных электрических характеристик молекулярного наноконтакта, состоящего из одной органической молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol, помещенного между двумя электродами из золота.

### Модель

Геометрия исследуемого наноконтакта приведена на рис. 1. Исследуемая наносистема состоит из 128 атомов и имеет три области с общим размером  $\sim 30.4$  Å: центральную, левую и правую области электродов. Центральная область включает активные части наноструктуры в виде молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol, состоящей из 26 атомов, где происходит рассеяние квазичастиц в области с размером  $\sim 14.2 \times 5.93$  Å. Электроды получены путем расширения центральной области по оси  $C$  на  $\sim 2.9$  Å. Расстояние между электродами, где размещена центральная область наносистемы из 94 атомов, составляет  $\sim 24.613$  Å.

Компьютерное моделирование электрических характеристик рассматриваемой наноструктуры производилось в рамках теории функционала плотности (DFT —



**Рис. 1.** Геометрия наноконтакта Au-2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol-Au: *a* — Z–Y-plane; *b* — Z–X-plane; *c* — X–Y-plane.

Density Functional Theory) с применением метода неравновесных гриновских функций (NEGF — Non-Equilibrium Green's Functions) в приближении локальной плотности (LDA — local-density approximation) [17]. Моделирование квантово-транспортных характеристик наноструктуры реализовано в программе Atomistix ToolKit with Virtual NanoLab [18] (основные уравнения данного метода подробно описаны в работах [19,20]). ВАХ наноструктуры рассчитывается на основе известного уравнения Ландауэра, указывающего фундаментальную связь электрического тока со спектром пропускания [21]:

$$I(V_L, V_R, T_L, T_R) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left[ f \left( \frac{E - \mu_R}{k_B T_R} \right) - f \left( \frac{E - \mu_L}{k_B T_L} \right) \right] dE, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная планка,  $E$  — энергия,  $T(E)$  — функция (спектр) пропускания,  $F(E)$  — фермиевская функция распределения квазичастиц по энергиям,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_R, T_L$  — текущие температуры и  $\mu_R, \mu_L$  — электрохимические потенциалы правого и левого электродов.

Для описания межатомного взаимодействия и оптимизации наноструктуры использовались потенциалы ReaxFF\_CHONS\_2010 [22] и EAM\_Au\_Sheng\_2011 [23],

хорошо оптимизирующие углеродосодержащие и золотосодержащие наноструктуры соответственно. При оптимизации структуры расстояния между атомами золота и ближе расположенными к ним атомами серы (к левому электроду) и водорода (к правому электроду) молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol принимают значения  $\sim 1.117$  и  $\sim 0.636$  Å соответственно.

## Результаты и обсуждение

Эволюция функции (спектра) пропускания рассматриваемого наноструктуры с увеличением напряжения смещения 0–3 V с шагом в 0.3 V представлена на рис. 2.

Особенности спектра пропускания наноконтакта при отсутствии напряжения смещения наблюдаются при значениях энергии –185, –1.2, –1.08, –0.8, –0.51, 0.7, 1.12, 1.51 eV. При приложении напряжения 0.3 V пики спектра пропускания сдвигаются и наблюдаются при энергиях –0.4, –0.11, 0.33 eV.

С увеличением напряжения смещения усложняется структура спектра пропускания наноконтакта, появляются новые пики в спектре, при этом существующие особенности спектра сохраняются. Так, например при  $V_{\text{bias}} = 3$  V, пики проявляются при –1.67, –1.5, –1.4, –1.18, –1.1, –0.82, –0.75, –0.61, –0.4, –0.11, 0.1,

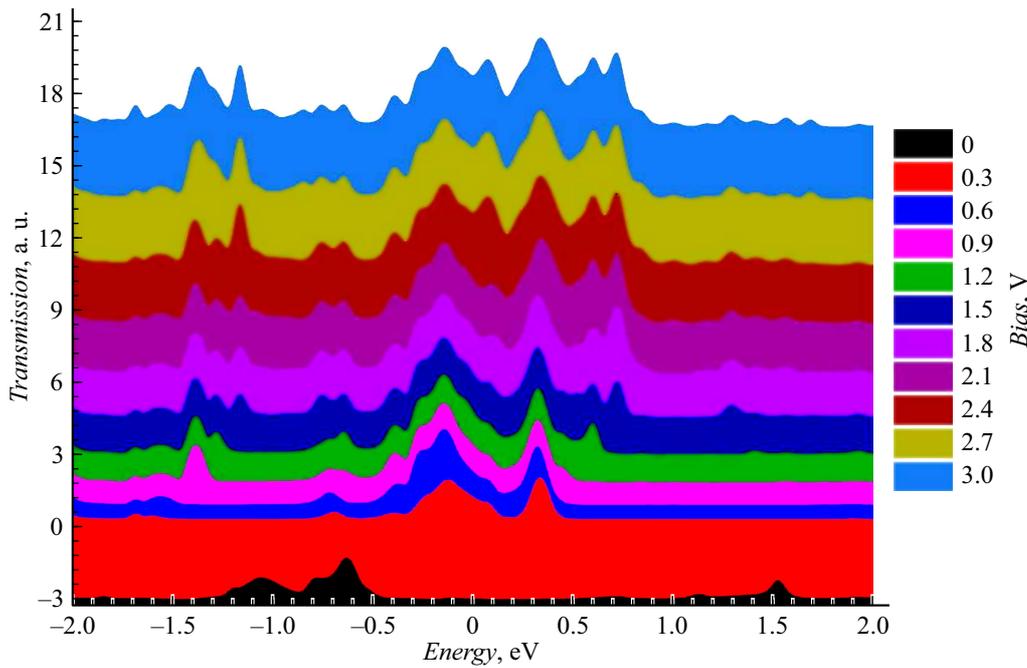


Рис. 2. Эволюция спектра пропускания наноструктуры с увеличением напряжения смещения  $V_{\text{bias}}$  (0–3 V).

0.33, 0.6, 0.71, 0.86, 1, 1.28, 1.41, 1.58, 1.7, 1.91 eV. Спектры пропускания наноструктуры с отчетливыми максимумами и минимумами напоминают спектр резонансных туннельных структур [24,25]. Полагаем, что возможное возникновение резонансного тунnelирования в таких структурах обусловлено низкой размерностью наноструктуры (рис. 1). Эффект резонансного тунnelирования отражается в основных электрических характеристиках рассматриваемых структур.

Результаты компьютерного моделирования ВАХ и дифференциальной проводимости в рамках DFT + NEGF приведены на рис. 3 (сплошные линии). В интервале напряжений  $-3$ – $-2.55$  V сквозь наноструктуры протекает малый ток  $-28.26$ – $30.58$   $\mu\text{A}$ . Далее в интервале  $-2.55$ – $-1.9$  V наблюдается возрастание тока до  $-1.9$  A. В интервале  $-1.9$ – $-0.82$  V ток претерпевает осцилляцию с амплитудой  $\sim 2$   $\mu\text{A}$ . В интервале напряжений  $-0.82$ – $-0.56$  V наблюдается значительный рост тока до  $19.5$   $\mu\text{A}$ . После чего при напряжении  $0.98$  V происходит резкое убывание тока до  $\sim 4.2$   $\mu\text{A}$ , формируя область ОДС. ВАХ наноконтакта в интервале  $-0.8$ – $-0.9$  V приобретает  $N$ -образную форму, типичную для туннельного диода.

Далее в интервале  $0.98$ – $2.33$  V происходит медленный рост величины тока до  $\sim 15$   $\mu\text{A}$ , после чего падает до уровня  $4.4$   $\mu\text{A}$ .

На рис. 3 штриховыми линиями представлены ВАХ наноконтакта (a) и ее производная (b), вычисленные в рамках ограниченного метода самосогласованного поля [26] на основе уравнения (2) с учетом уширения

$$\gamma = \begin{cases} 0.005 \text{ eV} & \text{при } \varepsilon > 0, \\ 0 & \text{при } \varepsilon < 0, \end{cases}$$

$$I_{1,2} = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \gamma_{1,2} [D(E-U)f_{1,2}(E) - n(E)], \quad (2)$$

где

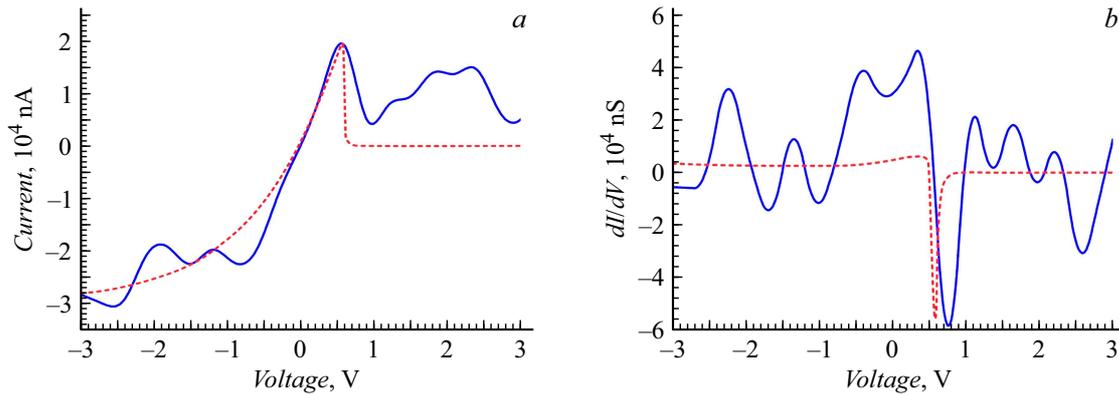
$$D(\varepsilon) = 2 \frac{\gamma/2\pi}{(E-\varepsilon)^2 + (\gamma/2)^2}$$

— плотность состояний (DOS),  $\varepsilon$  — энергия уровня,  $\gamma_{1,2}$  — уширение контактов,  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  — полное уширение,  $U$  — самосогласованный потенциал,  $n(E)$  — электронная плотность на единицу энергии. Электронная плотность на единицу энергии определяется по формуле [26]:

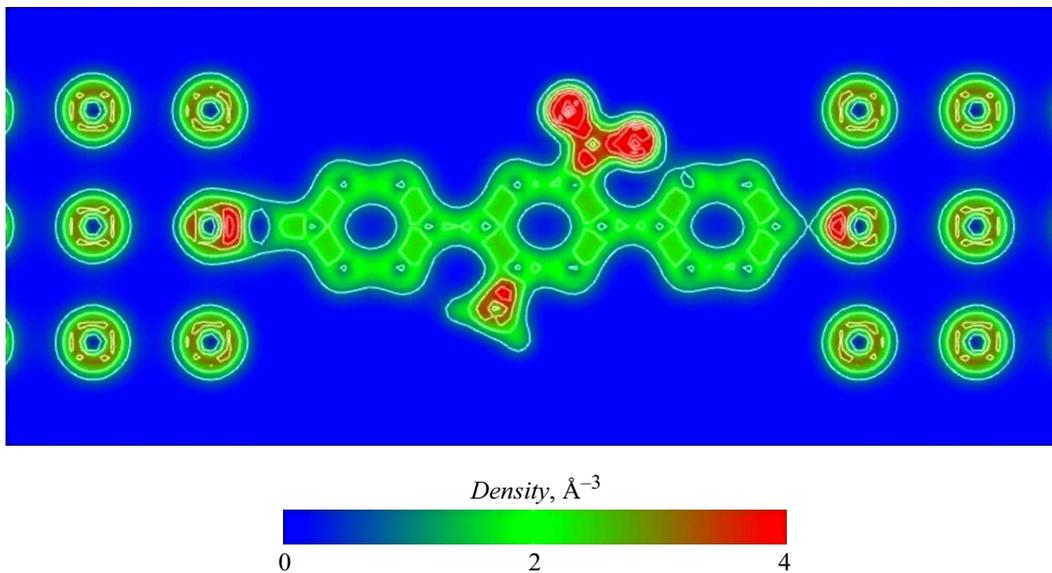
$$n(\varepsilon) = D(E-U) \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} f_1(E) + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} f_2(E) \right). \quad (3)$$

Как видно, ток, вычисленный в рамках ограниченного метода самосогласованного поля, в интервале напряжений от  $-3$  до  $0.56$  V растет по экспоненциальному закону. При напряжении  $0.57$  V ток достигает максимального значения  $\sim 19.5$   $\mu\text{A}$ , после чего резко убывает до нуля.

Дифференциальная проводимость, рассчитанная в рамках DFT + NEGF, имеет пиковую структуру (рис. 3, b, сплошная кривая). Ее пики 31.87, 12.73, 38.814, 46.52, 21.3, 18.13, 7.8  $\mu\text{S}$  проявляются при напряжениях смещения  $-2.23$ ,  $-1.34$ ,  $-0.41$ ,  $0.34$ ,  $1.12$ ,  $1.64$ ,  $2.2$  V соответственно. Особенности  $dI/dV$ -спектра в виде провалов  $-14.4$ ,  $-11.65$ ,  $29.13$ ,  $-58.57$ ,  $1.85$ ,  $-3.7$ ,  $-30.78$   $\mu\text{S}$  проявляются при напряжениях смещения  $-1.69$ ,  $-1.01$ ,  $-0.08$ ,  $0.76$ ,  $1.37$ ,  $1.97$ ,  $2.59$  V соответственно. Максимальное отклонение дифференциальной проводимости от нулевого значения



**Рис. 3.** ВАХ (а) и  $dI/dV$ -характеристика (b) наноконтакта „Au-2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol-Au“: сплошная линия — результаты моделирования в рамках DFT + NEGF, штриховая линия — результаты вычисления в рамках ограниченного метода самосогласованного поля.



**Рис. 4.** Электронная плотность наноконтакта.

в положительную сторону составляет  $46.52 \mu\text{S}$ , в отрицательную —  $-58.57 \mu\text{S}$ . Они проявляются в интервале напряжения, где ВАХ имеет  $N$ -образную форму.

Дифференциальная проводимость, вычисленная в рамках ограниченного метода самосогласованного поля, имеет особенность в виде провала  $-56 \mu\text{S}$  при напряжении  $0.6 \text{ V}$  (рис. 3, b, штриховая линия).

Пик ОДС, рассчитанный в рамках DFT+NEGF, наблюдается при напряжении  $0.76 \text{ V}$ , а в рамках метода самосогласованного поля —  $0.6 \text{ V}$  (разница напряжений, при котором проявляется максимальное ОДС, составляет  $0.16 \text{ V}$ ).

В работах [8–10] было обнаружено, что ОДС возникает лишь при одном знаке приложенного напряжения, а при другом знаке напряжения этот эффект отсутствует. Однако возможность проявления ОДС на обоих полуосях напряжений зависит от симметрии молекулы наноструктуры [25]. В нашем случае „основной пик“ ОДС наблюдается при положительном значении прило-

женного напряжения из-за асимметричного строения молекулы 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol. Это приводит к неравномерному распределению электронной плотности (Electron Density) наноструктуры (рис. 4). Плотность электронов большая в области интерфейса крайних атомов S и N органической молекулы с атомами золота (до  $4 \text{ \AA}^{-3}$ ). В центральной области наноструктуры плотность электронов равномерная и варьируется от  $\sim 1.25$  до  $\sim 2.4 \text{ \AA}^{-3}$ , лишь максимальная плотность  $4 \text{ \AA}^{-3}$  наблюдается на радикалах  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$ .

При положительном напряжении пики дифференциальной проводимости заметно появляются при  $0.56$ ,  $1.3$ ,  $1.87$ ,  $2.33 \text{ V}$ , что напоминает серию резонансных эквидистантных особенностей туннельных спектров ультрамалых наночастиц (см., например, [14]). Обычно эти серии равностоящих ОДС наблюдаются с периодами  $\Delta V$  от  $0.1$  до  $5.0 \text{ V}$ . В нашем случае значение  $\Delta V$  варьируется от  $0.46$  до  $0.74 \text{ V}$ . Полагаем, что природа данных

эквидистантных серий  $dI/dV$ -спектра рассматриваемого наноустройства связано с кулоновским взаимодействием квазичастиц.

## Заключение

Таким образом, в работе в рамках теории функционала плотности и метода неравновесных гриновских функций, а также ограниченного метода самосогласованного поля исследованы основные электрофизические характеристики (спектры пропускания при различных значениях напряжения смещения, ВАХ, дифференциальная проводимость, электронная плотность) наноустройства на основе молекулы, содержащей окислительно-восстановительный центр нитроамина, где основным компонентом является одна органическая молекула 2'-amino-4-ethynylphenyl-4'-ethynylphenyl-5'-nitro-1-benzenethiol.

Показано, что ВАХ рассматриваемого наноустройства имеет  $N$ -образную форму и демонстрирует эффект ОДС, возможно, обусловленную резонансным туннелированием квазичастиц. Выявлено, что на  $dI/dV$ -спектре проявляется эквидистантные серии ОДС „кулоновского“ происхождения. Приведена эволюция спектра пропускания наноструктуры с увеличением напряжения смещения, 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 переключающих устройств органической нанoeлектроники.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Geim A.K., Grigorieva I.V. // Nature. 2013. Vol. 499. P. 419–425. DOI: 10.1038/nature12385
- [2] Cuevas J.C., Scheer E. Molecular Electronics (An Introduction to Theory and Experiment). World Scientific, 2017. 848 p. DOI: <https://doi.org/10.1142/10598>
- [3] Agrait N., Yeyati A.L., van Ruitenbeek J.M. // Phys. Rep. 2003. Vol. 377. P. 81–279. DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00633-6
- [4] Fuechsle M., Miwa J.A., Mahapatra S., Ryu H., Lee S., Warschkow O., Hollenberg L.C.L., Klimeck G., Simmons M.Y. // Nat. Nanotechnol. 2012. Vol. 7. P. 242–246. DOI: 10.1038/nnano.2012.21
- [5] Сергеев Д.М. // Изв. вузов. Сер. физ. 2016. Т. 59. № 3. С. 122–130 [Sergeyev D. // Russ. Phys. J. 2016. Vol. 59. N 3. P. 456–465.] DOI: <https://doi.org/10.1007/s1118>
- [6] Солдатов Е.С., Ханин В.В., Трифонов А.С., Губин С.П., Колесов В.В., Преснов Д.Е., Яковенко С.А., Хомутов Г.Б., Коротков А.Н. // УФН. 1998. Т. 168. № 2. С. 217–219. DOI: 10.3367/UFN.0168.199802ab.0217 [Soldatov E.S., Khanin V.V., Trifonov A.S., Gubin S.P., Kolesov V.V., Presnov D.E., Yakovenko S.A., Khomutov G.V., Korotkov A.N. // Phys. Usp. 1998. Vol. 41. P. 202–204.] DOI: 10.1070/PU1998v041n02ABEH000364
- [7] Клавсюк А.Л., Колесников С.В., Смелова Е.М., Салецкий А.М. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2237–2241. [Klavysyuk A.L., Kolesnikov S.V., Smelova E.M., Saletsky A.M. // Phys. Solid State. 2011. Vol. 53. N 11. P. 2356–2360.] DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378341111014X>
- [8] Guisinger N.P., Greene M.E., Basu R., Baluch A.S., Hersam M.C. // Nano Lett. 2004. Vol. 4. P. 55–59. DOI: 10.1021/nl0348589
- [9] Guisinger N.P., Basu R., Greene M.E., Baluch A.S., Hersam M.C. // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. S452–S458. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/7/052>
- [10] Rakshit T., Liang G.Ch., Ghosh A.W., Datta S. // Nano Lett. 2004. Vol. 4. P. 1803–1807. DOI: 10.1021/nl049436t
- [11] Houbertz R., Weber U., Hartmann U. // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 66. P. S149–S152. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390051>
- [12] Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Докликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. Т. 8. С. 1696–1702. [Gatin A.K., Grishin M.V., Gurevich S.A., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kozhevnikov V.M., Kolchenko N.N., Rostovshchikova T.N., Kharitonov V.A., Shub B.R., Yavsin D.A. // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. P. 1696–1702.] DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0655-y>
- [13] Лапушина М.А., Филатов Д.О., Антонов Д.А., Баранцев Н.С. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 71–75.
- [14] Далидчик Ф.И., Балашов Е.М., Ковалевский С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. Вып. 7. С. 504–509. DOI: 10.1134/S0370274X18190098
- [15] Chen J., Reed M.A., Rawlett A.M., Tour J.M. // Science. 1999. Vol. 286. N 5444. P. 1550–1552. DOI: 10.1126/science.286.5444.1550
- [16] Chen J., Wang W., Reed M.A., Rawlett A.M., Price D.W., Tour J.M. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 1224–1226. DOI: 10.1063/1.1289650
- [17] Brandbyge M., Mozos J.-L., Ordejon P., Taylor J., Stokbro K. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 165401. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165401
- [18] Atomistix ToolKit. Manual Version 2015.1. 2015. QuantumWise A/S, 840.
- [19] Сергеев Д.М., Шункеев К.Ш. // Изв. вузов. Сер. физ. 2017. Т. 60. № 11. С. 80–86. [Sergeyev D., Shunkeyev K. // Russ. Phys. J. 2018. Vol. 60. P. 1938–1945.] DOI: <https://doi.org/10.1007/s1118>
- [20] Sergeyev D. // J. Nano. Electron. Phys. 2018. Vol. 10. P. 03018. DOI: 10.21272/jnep.10(3).03018
- [21] Landauer R. // Phil. Mag. 1970. Vol. 21. P. 863–867. DOI: 10.1080/14786437008238472
- [22] Mattsson T.R., Lane J.M.D., Cochrane K.R., Desjarlais M.P., Thompson A.P., Pierce F., Grest G.S. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 054103. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054103
- [23] Sheng H.W., Kramer M.J., Cadien A., Fujita T., Chen M.W. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 134118. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.134118
- [24] Datta S. Quantum Transport: Atom to Transistor. Cambridge: Univ. Press, 2005. 404 p.
- [25] Балашов Е.М., Буданов Б.А., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. Вып. 9. С. 717–722. DOI: 10.7868/S0370274X1509012X
- [26] Datta S. // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. S433–S451. DOI: 10.1088/0957-4484/15/7/051