

بررسی رسانش الکترونی در تبدیل یک چندپار پلی استیلن به پلی استیرن

حسن ربانی^۱، محمد مردانی^۲ و یوسف علیپور^۱

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

۲. مرکز پژوهشی فناوری نانو، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

پست الکترونیکی: rabani-h@sci.sku.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۷/۱۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۴/۱۶)

چکیده

در این مقاله توسط رهیافت تنگابست با استفاده از روش ماتریس انتقال و تقریب همسایه اول به بررسی رسانش الکترونی یک چندپار پلی استیلن محصور بین دو زنجیره ساده پرداخته؛ و با افزودن مولکول‌های بنزن به پلی استیلن رسانش سامانه را در تبدیل آن به چندپار پلی استیرن به دست می آوریم. نتایج نشان می دهد هر چه تعداد مولکول‌های بنزن در سامانه مرکزی بیشتر باشد، رسانش الکترونی در ناحیه تونل‌زنی پلی استیلن بهبود یافته و این ناحیه به ناحیه تشدید نزدیک می شود و در مقابل قسمتی از ناحیه تشدید مربوط به طیف رسانش چندپار پلی استیلن به ناحیه تونل‌زنی پلی استیرن تبدیل می گردد.

واژه‌های کلیدی: تنگابست، ماتریس انتقال، رسانش الکترونی، پلی استیلن، پلی استیرن

۱. مقدمه

کربنی، تلاش زیادی برای درک خواص رسانش الکترونی آنها به عمل آمده است [۳ و ۴]. این بسپارها که می توان از آنها به عنوان نانوسیم مولکولی یاد کرد، سنگ بناهای اصلی در طراحی قطعات الکترونیکی مولکولی هستند [۵]. روند ترابرد بار در این سامانه‌ها از پارامترهایی همچون طول مولکول، قدرت دوپاراش، اثرات زوج و فرد بودن تعداد اتم‌ها، شکل‌گیری سالیتون‌ها و وجود نقص‌ها و ناخالصی‌ها تأثیر می پذیرد [۶]. مثلاً وجود یک ناخالصی الکتریکی می تواند الکترون عبوری از سامانه را پراکنده ساخته و مقدار رسانش الکتریکی سامانه را به طور شدیدی تغییر دهد.

در دهه‌های اخیر تحقیق بر روی ترابرد الکترونی سامانه‌های مولکولی یک بعدی، یک زمینه مهم پژوهشی بوده است [۱]. پیشرفت در روش‌های اندازه‌گیری و ساخت قطعات نیمه هادی، منجر به ادامه کوچک کردن ادوات الکترونیکی شده تا جایی که آثار کوانتومی در آنها بسیار مهم شده‌اند [۲]. از طرفی استفاده از مولکول‌ها در نانو الکترونیک منجر به پدید آمدن شاخه جدیدی به نام الکترونیک مولکولی شده است که قادر است قطعاتی الکترونیکی به کوچکی مولکول‌ها را پیشنهاد کند. در این رهگذر با توجه به خواص منحصر به فرد بسپارهای همیوگ

۲. مدل و فرمول‌بندی

در این بخش، ابتدا روش ماتریس انتقال را برای محاسبه ضریب عبور الکترونی معرفی خواهیم کرد. پس از آن روش باز بهنجارش را که برای تقلیل مرتبه درجات آزادی هامیلتونی مسئله مفید است، توضیح خواهیم داد. یک سامانه شامل سه قسمت چپ، راست و مرکزی را در نظر بگیرید که اتم‌های (یا جایگاه‌های) آن را شماره‌گذاری کرده‌ایم. در رهیافت تنگابست و تقریب نزدیک‌ترین همسایه [۱۱]، معادله شرودینگر برای اتم i م چنین است

$$\varepsilon_i \varphi_i + \beta_{i,i+1} \varphi_{i+1} + \beta_{i,i-1} \varphi_{i-1} = \varepsilon \varphi_i, \quad (1)$$

که در آن φ_i تابع موج حالت پایه الکترون در اتم i م، ε انرژی الکترون ورودی، ε_i و $\beta_{i,i\pm 1}$ به ترتیب انرژی جایگاهی اتم i و انرژی پرش بین اتم‌های i و $i\pm 1$ م است. ماتریس انتقال T_i که تابع موج φ_{i+1} را به توابع موج دو همسایه قبلی خود مربوط می‌سازد؛ به صورت زیر به دست می‌آید

$$T_i = \frac{1}{\beta_{i,i+1}} \begin{pmatrix} \varepsilon - \varepsilon_i & -\beta_{i,i-1} \\ \beta_{i,i+1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

اگر حاصل ضرب ماتریس‌های انتقال T_i ، وقتی i شماره اتم‌های سامانه مرکزی و اتم‌های متصل به آن را اختیار کند، P تعریف شود، آنگاه برای یک سامانه مرکزی شامل N اتم متصل به دو هادی، خواهیم داشت:

$$P = T_{N+1} T_N T_{N-1} \dots T_1 T_0. \quad (3)$$

همچنین بین ضریب عبور الکترونی سامانه و درایه‌های ماتریس انتقال کل، P ، رابطه زیر برقرار است [۱۲]

$$T(\varepsilon) = \frac{\varepsilon \sin^2(\theta_L) |\det P|^2}{\left| P_{11} + e^{i\theta_L} (P_{12} - P_{21}) - P_{22} e^{i\theta_L} \right|^2}, \quad (4)$$

که در آن θ_L با رابطه پاشندگی مربوط به هادی‌ها، اصلی، محاسبه، مقایسه و فهم ساز و کار رسانش ساختارهای میانی در این تبدیل است. بنابراین در بخش بعد به معرفی مدل و فرمول‌بندی رسانش الکترونی مورد نیاز برای محاسبه رسانش این سامانه پرداخته، سپس نتایج حاصل از محاسبات عددی را آورده و در آخر نیز خلاصه‌ای از نتایج اصلی مقاله را ذکر می‌کنیم.

$$H = H_L + H_{LW} + H_W, \quad (5)$$

از دیدگاه نظری بررسی ترابرد الکترونی در سامانه‌های نانو مقیاس، در غیاب پدیده‌هایی مثل پراکندگی ناکشسان، برهمکنش الکترون - الکترون، الکترون - فونون، توسط روش لانداور به‌طور مطلوبی امکان‌پذیر است. این روش یک چارچوب کلی برای محاسبه جریان الکتریکی از طریق رساناهای مزوسکوپی است که از طرفین به نیم سیم‌های ایده‌آل متصل شوند. نکته کلیدی در درک ترابرد الکترونی براساس این مدل چنین بیان می‌شود: «در رژیم پاسخ خطی، رسانش متناسب با ضریب عبور الکترونی است» [۷]. روش‌های نظری محاسبه ضریب عبور الکترونی نیز معمولاً توسط روش‌های ماتریس انتقال [۸] و تابع گرین [۹ و ۱۰] صورت می‌پذیرد. با اینکه روش تابع گرین روشی بسیار قدرتمند بوده و در تمامی شرایط مسئله قابل استفاده است ولی در جایی که بتوان از روش ماتریس انتقال استفاده کرد، سرعت انجام محاسبات عددی نسبت به روش تابع گرین به‌طور محسوسی بیشتر است.

در این مقاله با استفاده از روش ماتریس انتقال در رهیافت تنگابست به بررسی رسانش الکتریکی یک سیم پلی‌استیلن متناهی متصل به یک یا چند مولکول بنزن می‌پردازیم. این سامانه از طرفین به دو نیم سیم فلزی متصل شده است. ابتدا رسانش موردی را که یک مولکول بنزن به اتم کربن مرکزی این سامانه اضافه شده است، محاسبه کرده و سپس تعداد این مولکول‌های بنزنی را در مرکز این سامانه به تدریج افزایش می‌دهیم، به طوری که اتم‌های کربن به‌طور یک در میان با مولکول‌های بنزن ارتباط برقرار کنند. در واقع در طی این فرایند فرض می‌شود که با اضافه شدن مولکول‌های بنزن، چندپار پلی‌استیلن به چندپار پلی‌استیرن تبدیل می‌شود. هدف اصلی، محاسبه، مقایسه و فهم ساز و کار رسانش ساختارهای میانی در این تبدیل است. بنابراین در بخش بعد به معرفی مدل و فرمول‌بندی رسانش الکترونی مورد نیاز برای محاسبه رسانش این سامانه پرداخته، سپس نتایج حاصل از محاسبات عددی را آورده و در آخر نیز خلاصه‌ای از نتایج اصلی مقاله را ذکر می‌کنیم.

پلی استیرن یک زنجیره کربنی است که مولکول‌های بنزن به‌طور یک در میان به اتم‌های کربن آن متصل هستند. در این زنجیره می‌توان مولکول‌های بنزن را به‌عنوان ناخالصی در نظر گرفت و تمامی روابط مربوط به وجود ناخالصی در یک زنجیره خطی را برای این مورد به‌کار گرفت. برای به‌کارگیری روش بازبهنجارش، ابتدا دسته معادله شرو دینگر مربوط به اتم‌های کربن بنزن را که اتم‌های آن مطابق شکل ۱ برچسب خورده‌اند، در نظر بگیرد:

$$\begin{cases} (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_1 - \beta_s\varphi_2 - \beta_d\varphi_6 = 0, \\ -\beta_s\varphi_1 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_2 - \beta_d\varphi_6 = 0, \\ -\beta_d\varphi_2 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_3 - \beta_s\varphi_4 = 0, \\ -\beta_s\varphi_3 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_4 - \beta_d\varphi_5 = 0, \\ -\beta_d\varphi_4 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_5 - \beta_s\varphi_6 = 0, \\ -\beta_s\varphi_5 + (\varepsilon - \varepsilon_0)\varphi_6 - \beta_d\varphi_1 = 0. \end{cases} \quad (11)$$

با حذف توابع موج اتم‌های ۲ تا ۶ به نفع اتم ۱، انرژی بهنجار شده این اتم (ε_{imp}) که مانند تک‌ناخالصی در محاسبات وارد می‌شود، با فرض $\varepsilon_0 = 0$ ، برحسب β_d ، β_s و ε به‌صورت زیر به‌دست می‌آید

$$\varepsilon_{imp} = -\frac{\varepsilon^2(\beta_d^2 + \beta_s^2) - (\beta_d + \beta_s)^2(\beta_d^2 - \beta_d\beta_s + \beta_s^2)}{\varepsilon(-\varepsilon^2 + \beta_d^2 + \beta_d\beta_s + \beta_s^2)}. \quad (12)$$

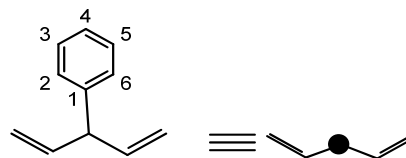
با تکرار همین روش می‌توان انرژی جایگاهی بهنجار شده کربن مقابل حلقه بنزنی برحسب پارامترهای β_s و ε_{imp} به شکل $\tilde{\varepsilon}_c = \beta_s^2 / (\varepsilon - \varepsilon_{imp})$ محاسبه کرد [۱۳]. بنابراین ترازهای انرژی یک بسپار پلی استیرن ایده‌آل با طول بی‌نهایت، با فرض $\varepsilon_0 = 0$ ، توسط حل معادله زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon^2(k) - \tilde{\varepsilon}_c(k)\varepsilon(k) - 4\beta_s^2 \cos^2 ka = 0, \quad (13)$$

حال مطابق شکل ۲ با اضافه کردن مولکول بنزن به پلی استیلن و نهایتاً تشکیل ساختاری نزدیک به ساختار پلی استیرن به مقایسه حالت‌های مختلف پلی استیلن شامل یک، سه، پنج و هفت حلقه بنزنی می‌پردازیم، تا تأثیر اضافه کردن حلقه‌های بنزنی را در رفتار رسانش سامانه بررسی کنیم.

۳. نتایج و بحث

نمودارهای مربوط به ساختار نوار انرژی بسپارهای پلی استیلن و



شکل ۱. با روش بازبهنجارش می‌توان اثر حلقه بنزنی را در انرژی جایگاهی اتم کربن مقابل آن لحاظ کرد.

که در آن H_W ، H_L به ترتیب هامیلتونی هادی‌ها و سیم مرکزی هستند، H_{LW} هامیلتونی برهمکنش سیم مرکزی با هادی‌ها است. در تقریب تنگابست هامیلتونی مربوط به سامانه مرکزی با رابطه زیر داده می‌شود

$$H_W = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| + \beta_d \sum_i |i-1\rangle \langle i-1| + \beta_s \sum_i |i\rangle \langle i+1| + \text{h.c.}, \quad (6)$$

که در آن β_d و β_s به ترتیب انرژی‌های پرش الکترون مربوط به پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن در مولکول پلی استیلن هستند. همچنین ε_i انرژی جایگاهی کربن i ام است. هامیلتونی هادی‌ها نیز در تقریب تنگابست دارای شکل زیر است

$$H_L = \varepsilon_L \sum_i |i\rangle \langle i| + \beta_L \sum_i |i\rangle \langle i+1| + \text{h.c.}, \quad (7)$$

که در آن ε_L و β_L به ترتیب انرژی جایگاهی و انرژی پرش الکترون در اتم‌های واقع در هادی‌ها است و بالاخره برای اتصال‌های سامانه به هادی‌ها داریم

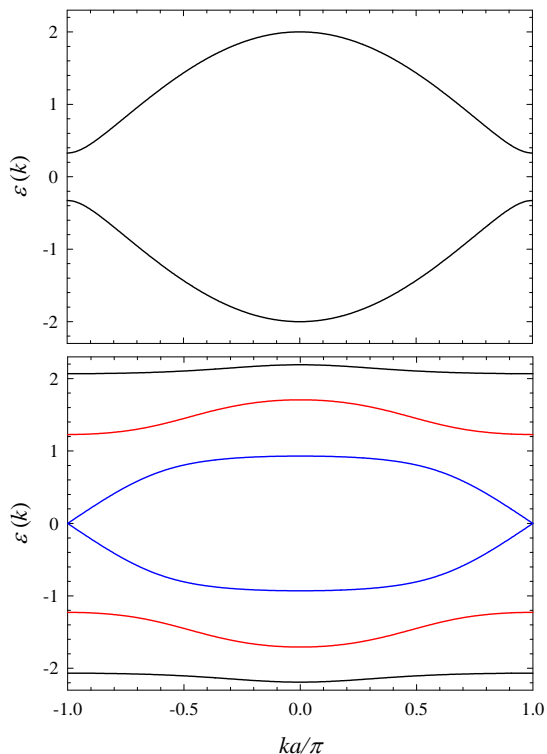
$$H_{LW} = \beta_{LW} (|0\rangle \langle 1| + |N\rangle \langle N+1|) + \text{h.c.}, \quad (8)$$

که در آن β_{LW} انرژی پرش الکترون برای اتصال بین مولکول و هر هادی است. در آخر متذکر می‌شویم که در رهیافت تنگابست به کمک قضیه بلوخ با توجه به رابطه (۶)، ترازهای انرژی و در نتیجه گاف انرژی یک بسپار پلی استیلن ایده‌آل با طول بی‌نهایت به‌صورت زیر به‌دست می‌آید

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\beta_d^2 + \beta_s^2 + 2\beta_d\beta_s \cos ka}, \quad (9)$$

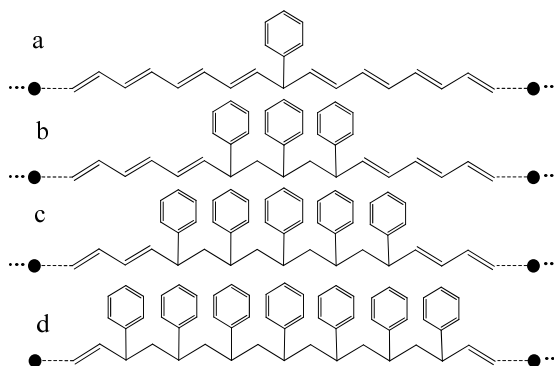
$$E_g = 2|\beta_d - \beta_s|, \quad (10)$$

که در آن a ثابت شبکه بسپار و k عدد موج الکترون (یک کمیت پیوسته) در آن است. در ادامه سعی خواهیم کرد که طیف انرژی بسپار پلی استیرن را به کمک روش بازبهنجارش بررسی نماییم.



شکل ۳. ساختار نوار انرژی یک بسپار (الف) پلی استیلن و (ب) پلی استیرن نامتناهی.

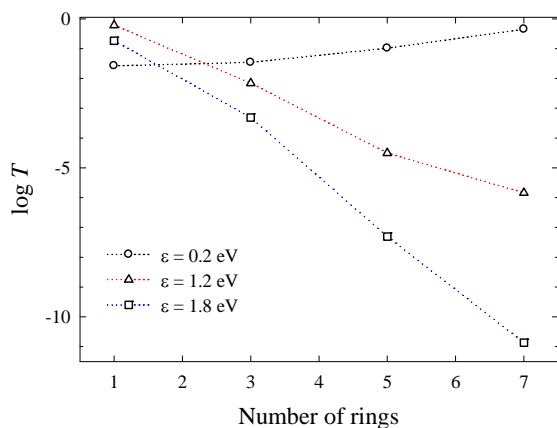
در شکل های ۴ (الف) و (ب)، به ترتیب، نمودارهای ضریب عبور و لگاریتم آن برحسب انرژی، برای پیکربندی های نشان داده شده در شکل ۲ رسم شده است. به دلیل اینکه نمودارها نسبت به انرژی صفر متقارن هستند، این نمودارها فقط برای انرژی های مثبت ترسیم شده است. مشاهده می شود که رسانش تونل زنی در گاف مرکزی پلی استیلن با افزایش تعداد حلقه های بنزنی افزایش یافته یا به عبارت دیگر ناحیه تونل زنی کم کم به ناحیه تشدیدی تبدیل می شود. در واقع وجود حلقه بنزنی در وسط چندپار پلی استیلن باعث ایجاد ترازهای انرژی جدید در وسط گاف مرکزی آن شده و با افزایش تعداد حلقه ها تعداد این ترازها حول انرژی جایگاهی اتم کربن افزایش یافته به طوری که رسانش در این ناحیه تقویت می گردد. در مقابل با افزایش تعداد حلقه های بنزنی، حول انرژی های $\pm 1.05 \text{ eV}$ و $\pm 1.85 \text{ eV}$ ، یا همان مرکز گاف های پلی استیرن، رسانش کاهش یافته و سریعاً تبدیل به رسانش تونل زنی می شود. در انرژی های



شکل ۲. یک بسپار پلی استیلن شامل یک تا هفت حلقه بنزنی که از دو طرف به هادی های فلزی یکسان و همگن متصل است.

پلی استیرن نامتناهی به ترتیب به کمک روابط (۹) و (۱۳) در شکل ۳ رسم شده اند. در این شکل و همچنین در ادامه انرژی جایگاهی همه اتم های کربن برابر صفر و انرژی های پرش الکترون در پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن به ترتیب $\beta_S = -1.826 \text{ eV}$ و $\beta_D = -1.164 \text{ eV}$ انتخاب شده اند [۱۴]. شکل ۳ (الف) گاف مرکزی پلی استیلن و شکل ۳ (ب) گاف های غیر مرکزی بسپار پلی استیرن را به روشنی نشان می دهند. نوار انرژی پلی استیلن نسبت به انرژی جایگاهی کربن متقارن بوده و حول این انرژی دارای یک گاف است که به آن گاف مرکزی (یعنی گافی که در مرکز نوار انرژی) است. برای بسپار پلی استیرن، دو گاف حول انرژی حدود $\pm 1.05 \text{ eV}$ و دو گاف دیگر حول انرژی حدود $\pm 1.85 \text{ eV}$ داریم.

حال با داشتن اطلاعات مربوط به ساختار نواری و به خصوص گاف های انرژی این بسپارها می توان به تجزیه و تحلیل نتایج عددی مربوط به رسانش سامانه های محدود شده بین دو هادی متناظر با شکل ۲ پرداخت. در اینجا سامانه مولکولی پایه (در غیاب حلقه های بنزن) را یک چندپار پلی استیلن شامل ۱۷ اتم کربن در نظر می گیریم که با پیوندهای دوگانه از طرفین به دو نیم سیم فلزی مشابه متصل شده است. همچنین انرژی جایگاهی همه اتم های کربن سامانه (مرکزی، هادی ها و بنزن ها) را برابر صفر و انرژی های پرش الکترون بین اتم ها در هادی ها و اتصال ها را به ترتیب برابر $\beta_L = -1 \text{ eV}$ و $\beta_{LW} = -0.8 \text{ eV}$ انتخاب می کنیم.

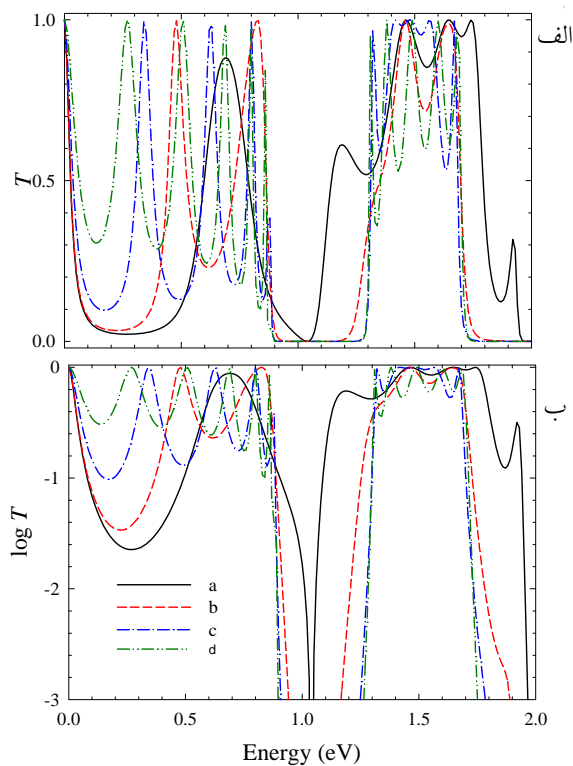


شکل ۵. نمودار لگاریتم ضریب عبور الکترونی برحسب تعداد بنزن‌های متصل به چندپار پلی استیلین در چند انرژی متفاوت.

رسانش متمایل با رسانش ساختار پلی استیلین است. در حالی که برای موارد بیشتر از سه حلقه ماهیت رسانش به رفتار رسانش ساختار پلی استیرین نزدیک می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله در رهیافت تنگابست به‌روش ماتریس انتقال رسانندگی الکترونی یک چندپار پلی استیلین متصل به دو سیم فلزی یک بعدی نیمه منتهای، در حضور تعدادی مولکول بنزن که در مرکز بسیار پلی استیلین قرار داده شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا با استفاده از روش بازبهنجارش اثر مولکول‌های بنزنی را بر اتم کربن مقابلش لحاظ کرده و انرژی جایگاهی مؤثر بهنجار شده آن را در روابط مربوط به یک زنجیره ساده وارد کردیم. سپس به کمک این رهیافت تعدادی بنزن را در مرکز بسیار پلی استیلین قرار داده تا جایی که به ساختاری نزدیک به ساختار بسیار پلی استیرین برسیم. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش تعداد مولکول‌های بنزن رسانش سامانه در گاف مرکزی بسیار پلی استیلین بهبود می‌یابد. به بیان دیگر اضافه کردن مولکول‌های بنزن به چندپار پلی استیلین و حرکت به سمت ایجاد یک چندپار پلی استیرین باعث می‌شود که رسانش در ناحیه تونل‌زنی بهبود پیدا کرده و این ناحیه به ناحیه تشدیدی تبدیل شود و در مقابل قسمتی از ناحیه تشدیدی که در گاف‌های پلی استیرین قرار می‌گیرند، به ناحیه تونل‌زنی نزدیک گردد.



شکل ۴. (الف) نمودار ضریب عبور الکترونی و (ب) لگاریتم آن، بر حسب انرژی برای پیکربندی‌های نشان داده شده در شکل ۲.

وجود اختلاف بین مقادیر انرژی پرش بین پیوندهای یگانه و دوگانه در حلقه‌های بنزنی باعث ایجاد تفاوت در مسیرهای حرکت الکترون‌ها شده که خود باعث تداخل‌های ویرانگر و در نتیجه منجر به ظهور یک دره ضد تشدیدی می‌گردد. مطابق شکل ۴ (ب) افزایش تعداد حلقه‌ها پهنای این دره ضد تشدیدی را بیشتر می‌کند. لازم به ذکر است که ظهور این دره‌های ضد تشدیدی در طیف رسانش، به‌وجود حلقه‌های بنزنی بر می‌گردد و مستقل از اندازه گاف‌ها است [۱۳].

برای درک بهتر ساز و کار رسانش در تبدیل چندپار پلی استیلین به چندپار پلی استیرین، در شکل ۵ نمودار لگاریتم رسانش را برحسب تعداد حلقه‌های بنزنی در سه انرژی متفاوت، یکی واقع در گاف مرکزی پلی استیلین و دو تا واقع در گاف‌های پلی استیرین رسم کرده‌ایم. افزایش رسانش در انرژی 0.2 eV و کاهش رسانش در انرژی‌های 0.7 eV و 1.8 eV بر تحلیلی‌های ذکر شده است. همان‌طور که دیده می‌شود تا حدود سه حلقه بنزن، ماهیت

مراجع

8. C Pacher and E Gornik, *Physica E* **21** (2004) 783.
9. S Datta, “*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*”, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
10. P Harrison, “*Quantum Wells, Wires and Dots*”, John Wiley, New York (2000).
11. D Qian, W K Liu, and Q Zheng, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **197** (2008) 3291.
12. M Mardaani, A A Shokri, and K Esfarjani, *Physica E* **28** (2005) 150.
13. M Mardaani, H Rabani, and A Esmaeili, *Solid State Commun.* **151** (2011) 928.
14. D Nozaki, H M Pastawski, and G Cuniberti, *New Journal of Physics* **12** (2010) 063004.
1. G Cuniberti and G Fagas, “*Introducing Molecular Electronics*”, edited by K Richter, Springer, Berlin and Heidelberg (2005).
2. N Agrait, A Levy-Yeyati, and van J M Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377** (2003) 81.
3. M Paulsson and S Stafstorm, *J. Phys. Cond. Matt.* **12** (2000) 9433.
4. R P Andres, *Science* **272** (1996) 1323.
5. C Joachim, J K Gimzewski, R R Schlitter, and C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2102.
۶. م مردانی و س انصاری، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۲، بهار (۱۳۹۱).
7. R Landauer, *Phys. Lett. A* **85** (1986) 91.