

ترابرد الکترونی نانوسیم‌های مولکولی با در نظر گرفتن انرژی پش الکترون بین همسایه‌های دوم

حسن ربانی^۱، محمد مردانی^۲ و مرضیه طالبی^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: ۱۳۹۲/۱۲/۱۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۹/۱۱)

چکیده

در این مقاله به کمک روش تابع گرین و در رهیافت تنگ‌بست به مطالعهٔ رسانش الکترونی نانو سیم‌های مولکولی با در نظر گرفتن پش الکترون بین همسایه‌های اول و دوم پرداخته‌ایم. ساختارهای مورد مطالعه شامل یک زنجیرهٔ خطی همگن، یک زنجیرهٔ خطی متناوب و یک چندپار پلی‌پارافینیل هستند که فرض شده است بین دو هادی سادهٔ فلزی محدود شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که در تقریب همسایهٔ دوم پدیده‌های تشدید، ضد تشدید و فانو در طیف رسانش این ساختارها رخ می‌دهند. همچنین در این تقریب یک گاف انرژی جدید در لبهٔ نوار انرژی هادی‌ها قابل مشاهده است که اندازهٔ آن به مقدار قدرت انرژی پش الکترون بین همسایه‌های دوم بستگی دارد. در سامانه‌های گاف‌دار نیز این انرژی پش باعث جابه‌جایی ناحیهٔ گاف در طیف انرژی می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: ترابرد الکترونی، تابع گرین، تنگ‌بست، همسایهٔ دوم

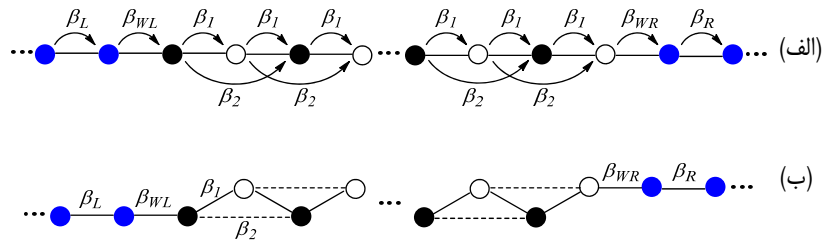
۱. مقدمه

همیوگ در قطعات الکترونیکی پیش می‌رود و هنوز هم چالش‌ها

و فرصت‌های زیادی پیش رو دارد [۱ و ۲].

بسپارهای رسانا یا همیوگ شامل واحدهای تکرار شونده از پیوندهای یگانه و دوگانه اتم‌های کربن (به صورت متناوب) هستند که دلیل اصلی شناور شدن الکترون‌ها در طول بسپار است [۳]. در این بسپارها، الکترون‌های پیوند π در مقایسه با الکترون‌های پیوندهای σ به راحتی می‌توانند از یک اتم به اتم دیگر جابه‌جا شوند که این امر معمولاً باعث بهبود رسانش

امروزه فناوری نانو به دلیل استفاده از خواص کوانتومی و ویژگی‌های نوظهور نانو ساختارها در صنایع مختلف از جمله صنعت الکترونیک، مرکز توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در این راستا توجه ویژه‌ای به نانوسیم‌ها و بسپارها به عنوان نانو ساختارهای شبه‌یک‌بعدی شده است. الکترونیک مولکولی با هدف بهبود پارامترهایی نظیر افزایش پایداری مکانیکی و رسانندگی الکترونیکی زنجیره‌های اتمی و بسپارهای



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) یک زنجیره خطی شامل جملات پرش بین همسایه‌های اول و دوم متصل به دو هادی شامل جملات پرش بین فقط همسایه‌های اول آنها. (ب) یک طرح دوبعدی معادل برای این زنجیره.

گرفتن برهمکنش الکترون بین همسایه‌های دوم پدیده‌های تونل‌زنی و ضدتشدیدی را بین چنین ساختارهایی مورد مطالعه و مقایسه قرار می‌دهیم. محاسبات در رهیافت تنگ‌بست و با استفاده از روش تابع گرین صورت گرفته است.

۲. فرمول‌بندی و محاسبات عددی

یک زنجیره خطی شامل N اتم را که بین دو هادی ساده محدود شده است، در نظر می‌گیریم (شکل ۱ الف)). در رهیافت تنگ‌بست، هامیلتونی این زنجیره را برحسب جملات پرش الکترون بین همسایه‌های اول و دوم فرض می‌کنیم. در حالی که هامیلتونی‌های مربوط به هادی‌ها و اتصالات را فقط شامل جمله پرش الکترونی نزدیک‌ترین همسایه در نظر می‌گیریم. می‌توان سامانه مرکزی را شامل دو نوع اتم متفاوت در نظر گرفت. برای تجسم بهتر طرح دو بعدی معادل این ساختار را در شکل ۱ (ب) آورده‌ایم. هامیلتونی این سامانه به صورت زیر است

$$H = H_L + H_{WL} + H_W + H_{WR} + H_R, \quad (1)$$

که در آن $H_{L(R)}$ و H_W و $H_{WL(R)}$ به ترتیب هامیلتونی‌های هادی سمت چپ (راست)، هامیلتونی نانو سیم مرکزی و هامیلتونی اتصال نانو سیم با هادی سمت چپ (راست) است. با توجه به مفروضات مسئله، این هامیلتونی‌ها در رهیافت تنگ‌بست به صورت زیر نوشته می‌شوند

$$H_{L(R)} = \epsilon_{L(R)} \sum_i |i\rangle\langle i| + \beta_{L(R)} \sum_i |i\rangle\langle i+1| + h.c., \quad (2)$$

$$H_W = \sum_{i=1}^N \epsilon_{W,i} |i\rangle\langle i| + \beta_1 \sum_{i=1}^{N-1} |i\rangle\langle i+1| + \beta_2 \sum_{i=1}^{N-2} |i\rangle\langle i+2| + h.c., \quad (3)$$

الکترونی در ساختار می‌شود. در دو دهه اخیر خواص الکترونیکی، نورشناختی و اسپینترونیکی بسپارهای رسانا مورد مطالعه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۴]. به روش‌های مختلفی از جمله اکسایش و کاهش نیز می‌توان بسپارهای نارسانا را رسانا و یا نیمه‌رسانا کرد. می‌توان به عنوان نمونه‌ای از بسپارهای رسانا، به پلی‌استیلن و ساختارهای آروماتیک اشاره کرد.

در مطالعه رسانش الکترونیکی سیم‌های مولکولی در رهیافت تنگ‌بست، معمولاً از تقریب نزدیک‌ترین همسایه بهره گرفته می‌شود. بدین معنی که از اثرات پرش الکترون بین همسایه‌های بعدی چشم‌پوشی می‌گردد. با توجه به این که اربیتال‌های p دارای جایگزیدگی کمتری نسبت به اربیتال s هستند، در نظر گرفتن پرش الکترون بین همسایه‌های دورتر از جمله همسایه‌های دوم می‌تواند مهم شود [۵]. به عنوان مثال مقایسه نتایج به دست آمده برای نوار انرژی گرافن در رهیافت تنگ‌بست با در نظر گرفتن تقریب همسایه‌های دوم و سوم با روش ابتدا به ساکن نشان می‌دهد که هرچه برهمکنش همسایه‌های دورتری در محاسبات مربوطه لحاظ شود، انطباق بیشتری با نتایج ابتدا به ساکن وجود خواهد داشت [۶]. همسایه بالاتر نیز مؤید این نکته در مقیاس نانو است [۷].

در این مقاله به محاسبه ترابرد الکترونی یک نانو سیم متصل به دو هادی ساده فلزی با در نظر گرفتن پرش الکترون بین همسایه‌های اول و دوم می‌پردازیم. بدین منظور با شروع از یک زنجیره خطی و سپس زنجیره متناوب، یک بسپار PPP حاوی مولکول‌های حلقوی بنزن را مورد بررسی قرار داده و با در نظر

۲.۱. زنجیره اتمی همگن

در ابتدا یک زنجیره اتمی ساده با اتم‌های یکسان شامل جملات پشش بین همسایه‌های اول و دوم را مورد بررسی قرار می‌دهیم. زنجیره را شامل 10 اتم فرض کرده و پارامترهای تنگ‌بست مسئله را به صورت $\varepsilon_W = \varepsilon_{L(R)} = 0$ ، $\beta_1 = \beta_{L(R)} = -1\text{eV}$ و $\beta_{WL(R)} = -0.78\text{eV}$ انتخاب می‌کنیم. شکل ۲ تغییرات ضریب عبور الکترونی را برای سه مقدار متفاوت β_1 نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود، نمودار ضریب عبور بدون در نظر گرفتن انرژی پشش الکترون بین همسایه‌های دوم در بازه مجاز انرژی متقارن و دارای ده قله است. در حضور این جمله پشش ($\beta_1 \neq 0$)، تقارن نمودار ضریب عبور از بین رفته و قله‌های آن به سمت انرژی‌های بیشتر جابه‌جا می‌شود و یک ناحیه تونل‌زنی در ابتدای نوار انرژی هادی‌ها ایجاد می‌شود. در این مورد افزایش β_1 باعث افزایش ناحیه تونل‌زنی و یا کاهش ناحیه تشدید می‌گردد. در مقادیر بزرگ β_1 تداخل‌های ویرانگر بین امواج الکترونی در حلقه‌های فرضی که در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است، باعث ایجاد پدیده ضد تشدید شده که منجر به ایجاد یک دره تیز در طیف رسانش در انرژی حدوداً $\varepsilon = 1.2\text{eV}$ می‌شود. می‌توان نشان داد که پهنای ناحیه تونل‌زنی از مرتبه $|\beta_1|$ است. همان طور که دیده می‌شود، در انرژی‌های $\varepsilon = \pm 1.4\text{eV}$ به شرطی که در این منطقه گاف ایجاد نشده باشد، نمودار مستقل از مقدار β_1 است. دلیل این موضوع را می‌توان از مقدار ویژه مقادیر انرژی سیم مرکزی فهمید. این ویژه مقادیر از رابطه

$$\varepsilon_n = \varepsilon_W + \beta_1 \cos k_n a_W + \beta_2 \cos 2k_n a_W \quad (8)$$

به دست می‌آیند که در آن a_W ثابت شبکه و k_n ویژه مقادیر عدد موج الکترونی در نانوسیم مرکزی هستند. ویژه مقادیر انرژی در صورتی که $k_n a_W = \pm \pi/4$ باشد، مستقل از مقدار β_1 اند. که در این صورت $\varepsilon_n = \varepsilon_W \pm \sqrt{2}\beta_1$ است. برای مقادیر انتخابی ما این انرژی ویژه برابر $\pm 1.4\text{eV}$ است. بدیهی است که وقتی انرژی الکترون ورودی با این انرژی برابر شود، رفتار

$$H_{WL(R)} = \beta_{WL(R)} (|i(N)\rangle \langle i(N+1)| + \text{h.c.}), \quad (4)$$

که در آن $\varepsilon_{W,i}$ و $\varepsilon_{L(R)}$ انرژی جایگاهی اتم‌های هادی سمت چپ (راست) و اتم i -ام در زنجیره اتمی و همچنین β_1 ، β_2 ، $\beta_{WL(R)}$ ، $\beta_{L(R)}$ الکترون بین اتم‌های الکتروود سمت چپ (راست)، بین الکتروودها و زنجیره، بین همسایه‌های اول، و بین همسایه‌های دوم در زنجیره هستند. i در جمع‌زنی‌های رابطه (۲)، از $-\infty$ تا 0 برای هادی سمت چپ و از $N+1$ تا ∞ برای هادی سمت راست تغییر می‌کند. لازم به ذکر است که $\varepsilon_{W,i}$ برای سیم همگن برابر مقدار ثابت ε_W و برای سیم متناوب به صورت $\varepsilon_W (-1)^{i+1}$ فرض می‌شود. تابع گرین نانو سیم مرکزی در حضور هادی‌ها توسط رابطه زیر به دست می‌آید [۸]

$$G(\varepsilon) = (\varepsilon - H_W - \Sigma_L(\varepsilon) - \Sigma_R(\varepsilon))^{-1}, \quad (5)$$

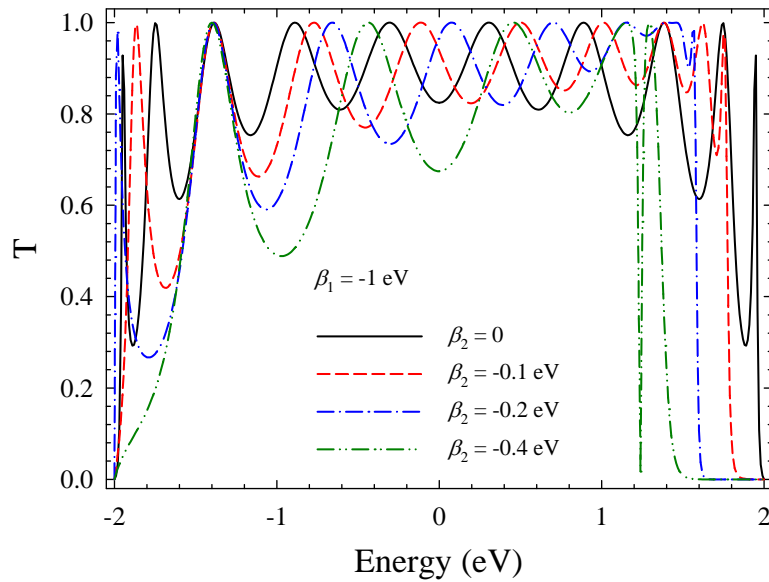
که در آن $\Sigma_{L(R)}(\varepsilon)$ خود انرژی نانوسیم مرکزی به دلیل وجود هادی سمت چپ (راست) و ε انرژی الکترون ورودی است. شکل خود انرژی برحسب انرژی چنین است [۹]

$$\Sigma_{L(R)} = \frac{\beta_{WL(R)}^2}{\beta_{L(R)}} \left(x + \sqrt{x^2 - 1} \right); \quad x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{L(R)}}{2\beta_{L(R)}}. \quad (6)$$

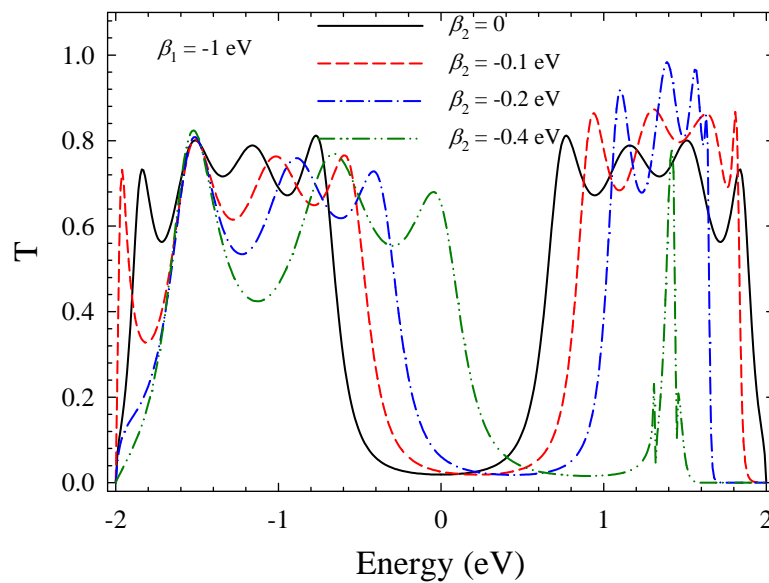
با دانستن خود انرژی‌ها و عناصر تابع گرین می‌توان ضریب عبور الکترونی را به صورت تابعی از انرژی الکترون توسط رابطه فیشر-لی به شکل زیر بیان کرد [۱۰]

$$T(\varepsilon) = 4 \text{Im} \Sigma_L \text{Im} \Sigma_R |G_{1N}|^2, \quad (7)$$

که در آن G_{1N} عنصر سطر اول و ستون آخر ماتریس تابع گرین سامانه است. باید توجه داشت که در حد دماهای پایین و در غیاب پراکندگی‌های ناکشسان، طبق فرمول‌بندی لاندائور رسانش الکترونی در رژیم پاسخ خطی متناسب با ضریب عبور الکترونی سامانه است، به طوری که معمولاً این دو کمیت معادل فرض می‌شوند. حال به بررسی ترابرد الکترونی سه ساختار متفاوت شامل یک زنجیره خطی ساده، متناوب و یک چندپار پلی‌پارافینیلن با در نظر گرفتن انرژی پشش الکترون بین همسایه‌های دوم می‌پردازیم.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات ضریب عبور الکترونی بر حسب انرژی در یک زنجیره شامل ۱۰ اتم با در نظر گرفتن تقریب همسایه دوم برای چند مقدار مختلف انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های دوم.



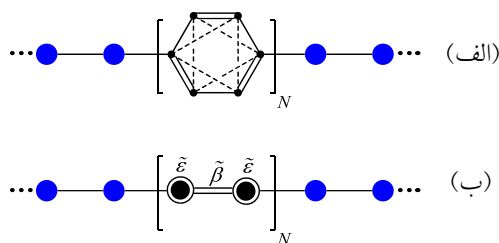
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات ضریب عبور الکترونی بر حسب انرژی یک زنجیره اتمی متناوب شامل ۱۰ اتم با انرژی‌های جایگاهی $\pm 0.5 eV$ برای چند مقدار انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های دوم.

منحنی رسانش مستقل از مقدار رسانش خواهد شد.

هادی فلزی نیمه منتهای متصل است، بررسی می‌کنیم. زنجیره اتمی متناوب را شامل ۱۰ اتم در نظر می‌گیریم که انرژی جایگاهی آن‌ها به صورت متناوب دارای مقادیر $0.5 eV$ و $-0.5 eV$ هستند. بقیه پارامترهای عددی مانند مورد قبل در نظر گرفته شده‌اند. شکل ۳ تغییرات ضریب عبور را بر حسب انرژی برای

۲.۲. زنجیره اتمی متناوب

در اینجا یک زنجیره متناوب را شامل اتم‌های A و B و حاوی جملات پرش بین همسایه‌های اول و دوم که از دو طرف به دو



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) طرح یک بسپار پلی‌پارا فنیلین با درجه بسپارش N . خط‌چین‌ها در مولکول بنزن نشان‌دهنده هم‌پوشانی اربیتال‌های اتم‌های همسایه دوم است. (ب) طرح بهنجار شده یک بعدی پلی‌پارافنیلین.

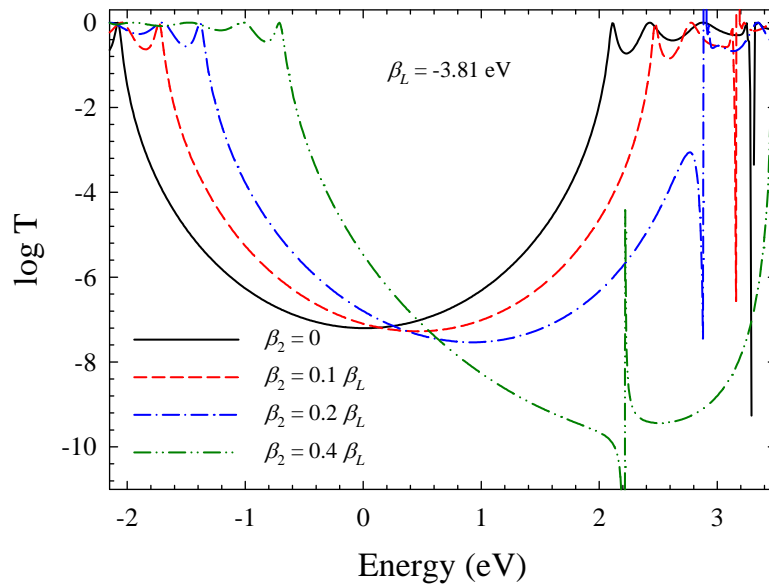
سمت راست و چپ خود هم‌پوشانی کرده، پیوند π تشکیل دهند. به طوری که در بنزن به جای سه پیوند دوگانه مجزا یک پیوند π مرکزی به صورت ابر الکترونی وجود دارد. الکترون‌ها درون مولکول در اربیتال‌هایی که میان چند اتم همسایه گسترده شده‌اند، شناورند و اینجاست که اهمیت در نظر گرفتن همسایه‌های دورتر مانند همسایه‌های دوم آشکار می‌شود [۱۱]. بنابراین ما در این قسمت به بررسی اثر پخش الکترون بین همسایه‌های دوم در مولکول بنزن بر رسانش الکترونی یک چندپار پلی‌پارافنیلین می‌پردازیم. لازم به ذکر است که رسانش این بسپار را در تقریب نزدیک‌ترین همسایه در مرجع [۱۲] مورد بررسی قرار داده‌ایم. بهتر است ابتدا با کمک راهکار بازبهنجارش این ساختار را به صورت یک بعدی تبدیل کنیم [۹ و ۱۳]. در این صورت می‌توان هر مولکول بنزن را با یک ساختار دو جایگاهی با پارامترهای تنگ‌بست مؤثر معادل دانست. بنابراین چندپار پلی‌پارافنیلین به یک زنجیره یک بعدی پلی‌استیلین مانند که در شکل ۴ (ب) نشان داده شده، تقلیل می‌یابد. برای محاسبات عددی انرژی جایگاهی تمام اتم‌های سامانه را برابر مقدار صفر و مقادیر انرژی پخش بین پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن به ترتیب برابر $\beta_s = -3.29 \text{ eV}$ و $\beta_d = -4.33 \text{ eV}$ ، همچنین سایر پارامترهای تنگ‌بست سامانه را به صورت $\beta_{L(R)} = (\beta_s + \beta_d)/2$ و $\beta_{WL(R)} = \beta_L/2$ نظر می‌گیریم.

شکل ۵ تغییرات لگاریتم ضریب عبور الکترونی را بر حسب انرژی برای یک ده‌پار پلی‌پارافنیلین محدود شده بین دو هادی فلزی ساده، برای چند مقدار انرژی پخش الکترون بین همسایه‌های دوم در مولکول بنزن نشان می‌دهد. لازم به ذکر

سه مقدار مختلف β_d در زنجیره متناوب مرکزی نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود نمودار ضریب عبور الکترونی مربوط به زنجیره متناوب بدون در نظر گرفتن تقریب همسایه‌های دوم حول انرژی صفر دارای یک گاف انرژی و کاملاً متقارن است. با لحاظ تقریب همسایه‌های دوم این تقارن از بین می‌رود به گونه‌ای که گاف انرژی به سمت انرژی‌های مثبت جابه‌جا می‌شود. همچنین گافی در لبه بازه مجاز انرژی هادی‌ها ایجاد می‌شود که مقدار آن به مقدار β_d بستگی دارد. در این مورد در حالت $\beta_d \neq 0$ نسبت به مورد سیم همگن اندازه قله‌های تشدید در برخی از موارد افزایش می‌یابد. در سیم متناوب قله‌های تشدید در غیاب β_d دارای مقداری کمتر از مقدار یک است و در تقریب همسایه دوم، مقادیر رسانش در این قله‌ها به مقدار یک نزدیک می‌شوند. دلیل این امر به افزایش تداخل‌های سازنده به دلیل وجود مسیرهای بیشتر تداخلی برای الکترون در حضور جملات پخش بین همسایه‌های دوم است (شکل ۱ (ب) را ببینید). با افزایش β_d ، در منحنی رسانش پدیده فانو قابل مشاهده است. افزایش و کاهش ناگهانی رسانش در انرژی‌های حدود 1.32 eV و 1.45 eV برای $\beta_d = -0.4 \text{ eV}$ ظهور این پدیده را به خوبی نشان می‌دهد. علت این امر را می‌توان در ساختار معادل حلقوی (شکل ۱ (ب)) و تفاوت انرژی جایگاهی اتم‌های سیم مرکزی جستجو کرد.

۳.۲. چندپار پلی‌پارافنیلین (ppp)

پلی‌پارافنیلین بسپاری متشکل از تک‌پارهای بنزن مانند شکل ۴ (الف) است که با استخلاف پارا به هم متصل شده‌اند. در مولکول بنزن اربیتال‌های هر اتم می‌توانند با اربیتال‌های اتم‌های



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات لگاریتم ضریب عبور الکترونی بر حسب انرژی در یک ده پار پلی پارافینیل محدود شده بین دو نیم سیم فلزی برای چند مقدار انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های دوم. در اینجا سعی شده بازه انرژی فقط گاف سامانه را در بر گیرد و از رسم نمودارها در خارج از آن به دلیل تراکم قله‌های تشدید صرف نظر شده است

نظر گرفتن انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های اول و دوم در رهیافت تنگ‌بست پرداختیم و سپس رسانش الکترونی ساختارهای زنجیره خطی یکنواخت، زنجیره متناوب و یک چند پار پلی پارافینیل را با جزئیات مورد بررسی قرار دادیم. نتایج نشان می‌دهند که در نظر گرفتن انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های دوم، باعث افزایش تعداد مسیرهای تداخلی برای توابع موج الکترونی می‌گردد که این امر منجر به از بین رفتن تقارن نمودار ضریب عبور و جابه‌جایی گاف مرکزی (برای سامانه‌های گاف‌دار) و قله‌های آن به سمت انرژی‌های بیشتر گشته و یک ناحیه تونل‌زنی نیز در لبه نوار انرژی هادی ایجاد می‌شود. همچنین وجود این مسیرهای تداخلی می‌تواند منجر به ظهور قله‌های تشدید و ضد تشدید در طیف رسانش شوند. در مورد سامانه‌های خطی ظهور پدیده‌هایی مانند تشدید فانو و ضد تشدید به علت وجود جمله پرش بین همسایه‌ای دوم است ولی در سامانه‌های شامل مولکول‌های حلقوی، این پدیده‌ها می‌تواند در تقریب همسایه اول نیز رخ دهد. افزایش مقدار انرژی پرش الکترون بین همسایه‌های دوم باعث افزایش احتمال رخ دادن این پدیده‌ها می‌گردد.

است که نمودارها در کل بازه مجاز انرژی هادی‌ها رسم نشده است و بر بازه‌ای که در آن گاف انرژی وجود دارد، متمرکز شده‌ایم. در مورد ناحیه تشدید فقط ذکر این نکته کفایت می‌کند که در تقریب همسایه اول در این ناحیه شاهد پدیده‌های ضد تشدید هستیم. پدیده ضد تشدید به علت تداخل ویرانگر توابع موج با عبور از مسیرهای مختلف مولکول بنزن است که یک کاهش شدید یا دره را در نمودار ضریب عبور موجب می‌شود (به عنوان مثال دره واقع در انرژی حدود 3.3 eV در نمودار مربوط به $\beta_2 = 0$). با افزایش β_2 ، تعداد مسیرهای تداخلی برای الکترون افزایش یافته و در نتیجه تعداد این دره‌ها زیادتر می‌شود. با در نظر گرفتن پرش الکترون بین همسایه‌های دوم گاف انرژی سامانه به سمت انرژی‌های بیشتر جابه‌جا می‌شود. علاوه بر آن در انرژی پرش‌های بالا شاهد ظهور پدیده فانو در ناحیه گاف انرژی هستیم.

۳. نتیجه‌گیری

در این مطالعه به کمک روش تابع گرین به بررسی تریاورد الکترونی یک نانو سیم متصل به دو هادی ساده فلزی با در

مراجع

8. S Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems" Cambridge University Press, Cambridge (1997).
9. M Mardaani, H Rabani and A Esmaeili, *Solid State Commun.* **151** (2011) 928.
10. D S Fisher and P A Lee, *Phys. Rev B*, **23** (1981) 6851.
11. I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Pearson Education., (2013).
12. M Mardaani and H Rabani, *J Magn. Magn. Mater.* **331** (2013) 28.
۱۳. ح ربانی، م مردانی و آ اسماعیلی، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۱، ۴ (۱۳۹۰) ۴۰۵.
1. M Ratner, *Nature Nanotechnology* **8** (2013) 378.
2. E. Bhushan, "Springer Hand book of Nanotechnology", Springer Berlin (2010).
3. G Strob, "The Physics of Polymers", Springer (2007).
4. S Jalili and H Rafii-Tabar, *Phys. Rev. B*. **71** (2005) 16.
5. C J Mewton and Z Ficek, *J. Phys. A: Math .Theor.* **41** (2008) 44.
6. S Reich, J Maultzsch, and C Thomsen, *Phys. Rev. B*. **66** (2002) 035412.
7. Y Wu and P A Childs, *Nanoscale Res Lett.* **6** (2011) 62.