مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۰

اثر قدرت دوپارش و انرژي پرش پيوندهاي شانه‌اي بر رسانش و چگالي حالت‌هاي الكتروني بسپارهاي پلي‌استيلن-مانند

حسن رباني[۱و۲]، محمد مرداني[۱و۲] و آذر اسماعيلي[۱]

۱. گروه فيزيك، دانشكدهٔ علوم پايه، دانشگاه شهركرد، شهركرد
۲. مركز پژوهشي فناوري نانو، دانشگاه شهركرد، شهركرد

(دريافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۰/۴ ؛ دريافت نسخهٔ نهايی: ۱۳۹۰/۱۰/۲۰)

چكيده

در اين مقاله به مطالعهٔ رسانش و چگالي حالت‌هاي الكتروني يك بسپار شانه-مانند با انرژي پرش متناوب متصل به دو زنجيرهٔ سادهٔ يك بعدي در رهيافت بستگي قوي پرداخته شده است. روابطي براي ضريب عبور الكتروني و چگالي حالت‌ها به كمك تابع گرين سامانه به صورت تحليلي ارائه شده‌اند. نتايج نشان مي‌دهند كه طيف رسانش الكتريكي بسپارهاي پلي‌استيلن-مانند در غياب انرژي پرش پيوند كربن-هيدروژن داراي يك گاف انرژي متناسب با قدرت دوپارش است. در حالي‌كه با در نظر گرفتن انرژي پرش پيوند كربن-هيدروژن باعث ايجاد سه گاف انرژي در طيف رسانش سامانه مي‌شود. تغيير قدرت دوپارش تنها بر روي دو گاف كناري طيف تأثير دارد و گاف مركزي را تغيير نمي‌دهد.

واژه‌هاي كليدي: نانوسيم، رسانش الكتريكي، تابع گرين، قدرت دوپارش، چگالي حالت‌ها، پلي‌استيلن

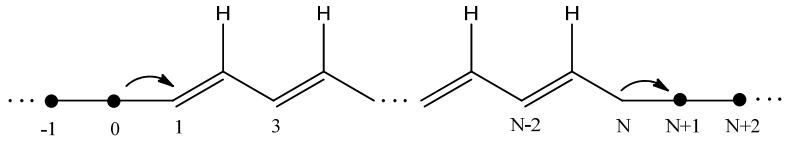
۱. مقدمه

مطالعه و تحقيق دربارهٔ سامانه‌های مولکولی یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در چند دههٔ اخیر بوده است [۱] و در میان این سامانه‌های مولکولی سامانه‌های یک بعدی، مانند سیم‌های مولکولی نقش مهمی را در پایه و اساس فن‌آوری نانو ایفا کرده‌اند [۲-۵]. سامانه‌های یک بعدی در مقابل تغییرات میدان خارجی یا ویژگی‌های ذاتی مانند مکان ناخالصی در یک سیم [۶و۷] و قدرت دوپارش (اختلاف قدرت پیوندهای یگانه و دوگانه) [۸] بسیار حساس هستند که موجب استفادهٔ آنها در قطعات مولکولی مانند حسگرهای زیستی و شیمیایی شده است [۹].

بسپارها یکی از مواد بسیار مهم در عرصهٔ رساناهای یک بعدی هستند، که موضوع رسانش آنها با کشف خواص رسانش بسپار پلی‌استیلن وارد عرصهٔ علم فیزیک شد، به این معنی که پلی‌استیلن اولین نسل بسپارهای رسانا به شمار می‌رود [۱۰] و تا کنون مطالعات زیادی بر روی این بسپار انجام شده است [۸، ۱۱و۱۲]. علی‌رغم تحقیقات زیادی که بر روی بسپارها انجام شده است، هنوز پرسش‌های اساسی زیادی دربارهٔ ویژگی‌های رسانش این مواد در ذهن دانشمندان وجود دارد. هدف این تحقیق مطالعهٔ تحلیلی ترابرد الکتریکی بسپار پلی‌استیلن با در نظر گرفتن اثر انرژی‌های پرش پیوند هیدروژن-کربن است. برای این منظور به مطالعهٔ تحلیلی رسانش الکتریکی یک نانوسیم شانه- مانند با انرژی پرش متناوب متصل به دو هادی

Archive of SID

www.SID.ir



شکل۱. نمایش طرح‌واره‌ای از یک بسپار شانه–مانند با انرژی پرش متناوب در شاخهٔ اصلی (پلی استیلن) که متصل به دو نیم‌سیم نیمه متناهی است.

یک‌بعدی ایده‌ال پرداخته و تأثیر طول بسپار و قدرت دوپارش را بر روی رسانش الکتریکی و چگالی حالت‌های انرژی این سامانه به طور تحلیلی بررسی می‌کنیم. مطالعهٔ رسانش الکتریکی براساس رابطهٔ لانداؤر در نظریهٔ پاسخ خطی است، که بیان می‌کند رسانش الکترونی سامانه با ضریب عبور الکترونی آن متناسب است [۱۳].

۲. مدل نظری

در این قسمت با استفاده از روش تابع گرین در رهیافت بستگی قوی به مطالعهٔ نظری یک سامانه شامل یک بسپار که بین دو هادی یک بعدی ایده‌آل قرار گرفته است، می‌پردازیم. مطابق شکل ۱ این بسپار دارای یک ساختار شانه–مانند شامل انرژی‌های پرش متناوب در شاخهٔ اصلی خود است. این مدل را می‌توان برای توصیف خواص ترابردی بسپارهای پلی‌استیلن–مانند به کار برد. هامیلتونی کل سامانه با فرض مشابه بودن دو هادی سمت چپ و راست، در تقریب همسایه‌های اول به صورت زیر است

$$H = H_L + H_{PL} + H_P + H_{PR} + H_R, \qquad (۱)$$

که در آن $H_P, H_{PL(R)}, H_{L(R)}$ به‌ترتیب هامیلتونی نیم‌سیم سمت چپ (راست)، هامیلتونی اتصال بسپار به نیم‌سیم سمت چپ (راست) و هامیلتونی بسپار منزوی است. هامیلتونی بسپار شانه–مانند منزوی به‌صورت زیر بیان می‌شود

$$H_P = \tilde{\varepsilon}_C \sum_{i=1}^{N} |i><i| + \beta_C \sum_{i=1}^{N-1} \left(1+\delta(-1)^{i+1}\right) \left(|i><i+1| + |i+1><i|\right) \qquad (۲)$$

که در آن $1+\delta(-1)^{i+1}$ ضریب انرژی پرش بین جایگاه‌های i و $i+1$ است و در واقع نشان دهندهٔ قدرت دوپارش است. بنابراین $\beta_C(1+\delta)$ و $\beta_C(1-\delta)$ به ترتیب انرژی پرش پیوند دوگانه و یگانه بین دو اتم متوالی در راستای محور بسپار را نشان می‌دهند ($\delta = 0$ معادل یکسان بودن تمام پیوندها است). N تعداد جایگاه‌های مؤثر (اتم‌های کربن) در بسپار است. همچنین $\tilde{\varepsilon}_C$ انرژی بازبهنجارش شدهٔ جایگاه‌ها است که به‌صورت زیر به دست می‌آید [۱۴]

$$\tilde{\varepsilon}_C = \varepsilon_C + \frac{\beta_{CH}^2}{\varepsilon - \varepsilon_H}, \qquad (۳)$$

که در آن β_{CH} انرژی پرش الکترون برای پیوند هیدروژن–کربن، ε_C و ε_H به‌ترتیب انرژی جایگاهی الکترون در اتم‌های کربن و هیدروژن هستند. هامیلتونی‌های هادی‌ها نیز به‌صورت زیر هستند [۱۵]

$$H_L = \varepsilon_L \sum_{i=-\infty}^{0} |i><i| + \beta_L \sum_{i=-\infty}^{-1} \left(|i><i+1| + |i+1><i|\right),$$
$$H_R = \varepsilon_R \sum_{i=N+1}^{\infty} |i><i| + \beta_R \sum_{i=N+1}^{\infty} \left(|i><i+1| + |i+1><i|\right), \qquad (۴)$$

که در آن $\beta_{L(R)}$ انرژی پرش بین جایگاه‌های متوالی و $\varepsilon_{L(R)}$ انرژی جایگاهی اتم‌ها در نیم‌سیم سمت چپ (راست) هستند. همچنین هامیلتونی‌های اتصال بسپار به هادی‌ها به این صورت هستند[۱۵]

$$H_{PL} = \beta_{PL}(|0><1| + |1><0|),$$
$$H_{PR} = \beta_{PR}(|N><N+1| + |N+1><N|), \qquad (۵)$$

که در آن $\beta_{PL(R)}$ انرژی پرش بین بسپار و هادی سمت چپ (راست) است. تابع گرین بسپار در حضور هادی‌ها به‌صورت زیر نوشته می‌شود [۱۶]

$$G_P = \frac{G_{0P}}{I - G_{0P}H_{PL}G_LH_{LP} - G_{0P}H_{PR}G_RH_{RP}}, \qquad (۶)$$

Archive of SID

www.SID.ir

که در آن $G_{\circ P}$ تابع گرین بسپار منزوی و $G_{L(R)}$ تابع گرین هادی چپ (راست) است.

می‌توان ضریب عبور الکتریکی و چگالی حالت‌ها (DOS) را بر حسب آخرین عنصر سطر اول ماتریس تابع گرین سامانه، $(G_P)_{1,N}$، به ترتیب توسط روابط زیر بیان کرد [۱۷-۱۹]

$$T(\varepsilon) = 4\,\mathrm{Im}\,\sigma_L\,\mathrm{Im}\,\sigma_R\,|(G_P)_{1,N}|^2, \qquad (۷)$$

و

$$\mathrm{DOS}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\frac{\partial \ln (G_P)_{1,N}}{\partial \varepsilon'}\bigg|_{\varepsilon'=\varepsilon}. \qquad (۸)$$

که در رابطهٔ (۷) $\sigma_{L(R)}$ خود انرژی بسپار به دلیل اتصال با هادی چپ (راست) بوده و دارای شکل زیر است [۱۵و۱۹]

$$\sigma_{L(R)} = \frac{\beta_{PL(R)}^2}{\beta_L}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_{L(R)}}{2\beta_L} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_{L(R)}}{2\beta_L}\right)^2 - 1}\right), \qquad (۹)$$

با فرض مشابه بودن هادی‌ها و اتصال‌های سمت چپ و راست $\sigma_L = \sigma_R$ خواهد بود که از این پس از نوشتن اندیس L و R برای آن خودداری می‌کنیم. با نگاهی به روابط (۷) و (۸) می‌توان فهمید که برای ارائهٔ فرمول‌بندی تحلیلی مسئله نیاز به شکل تحلیلی عنصر $(G_P)_{1,N}$ است. بدین منظور از رهیافت ذکر شده در مرجع [۲۰] استفاده می‌کنیم و داریم

$$(G_P)_{1,N} = \frac{(1-\delta^2)^{(N-1)/2}}{\beta_C \tilde{D}_N(\varepsilon,\sigma)}, \qquad (۱۱)$$

که در آن $\tilde{D}_N(\varepsilon,\sigma)$ دترمینان وارون ماتریس تابع گرین بسپار در حضور هادی‌ها است و به کمک بسط تابع دترمینان به ازای Nهای فرد به شکل زیر بیان می‌شود

$$\begin{aligned}(\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)\tilde{D}_N(\varepsilon,\sigma) &= \big((\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)-2\sigma\big)D_N(\varepsilon)\\ &+\sigma\Big(\sigma(\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)-2(1+\delta^2)\Big)D_{N-2}(\varepsilon),\end{aligned} \qquad (۱۲)$$

که در آن D_N دترمینان وارون ماتریس تابع گرین یک بسپار منزوی به طول N است و با رابطهٔ زیر داده می‌شود [۲۰]

$$D_N(\varepsilon) = \left(\frac{\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C}{\beta_C}\right)(1-\delta^2)^{(N-1)/2}\,\frac{\sin[(N+1)\phi/2]}{\sin(\phi/2)}, \qquad (۱۳)$$

که در آن

$$\cos\phi = \frac{(\varepsilon-\tilde{\varepsilon}_C)^2 - 2\beta_C^2(1+\delta^2)}{2\beta_C^2(1-\delta^2)}.$$

با مشخص شدن عنصر $(G_P)_{1,N}$، در قسمت بعد به کمک روابط تحلیلی (۸) و (۹) به بررسی رسانش و چگالی حالت‌های بسپار شانه-مانند با انرژی پرش متناوب در زنجیرهٔ اصلی (پلی‌استیلن) می‌پردازیم.

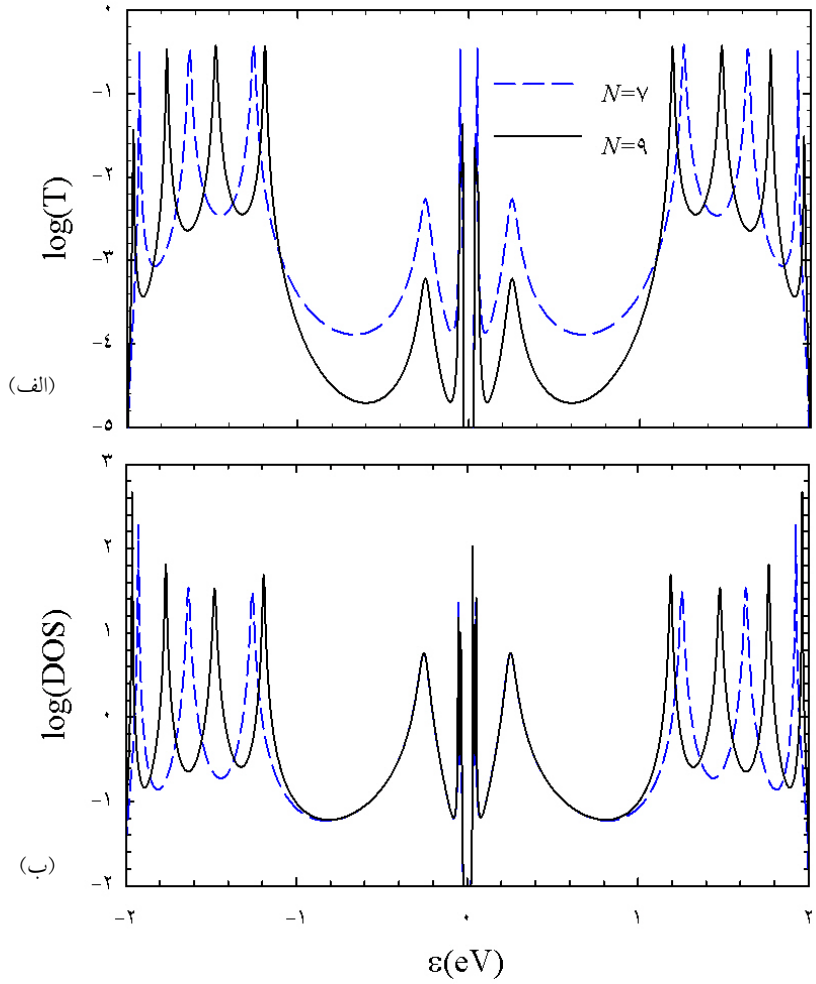
۳. بررسی اثر طول سیم بر رسانش یک بسپار پلی‌استیلن-مانند

در این بخش با استفاده از فرمول‌بندی قبل به بررسی ترابرد الکترونی از یک بسپار شانه-مانند با انرژی‌های پرش متناوب در شاخهٔ اصلی می‌پردازیم. لازم به ذکر است که این مدل لزوماً برای بررسی خواص ترابردی مولکول پلی استیلن نیست و برای تمام بسپارها یا نانو ساختارهای شانه مانندی که انرژی پرش آنها متناوب است قابل استفاده است. بنابراین در اینجا پارامترهای مورد نیاز برای انرژی‌های جایگاهی و پرش را به صورت نوعی انتخاب می‌کنیم که این امر در مقالات نظری نیز بسیار رایج است [۱۹ و ۲۰]. البته برای تحلیل و توجیه نتایج تجربی به صورت موردی توسط این رهیافت، دانستن دقیق این پارامترها ضروری است. با توجه به این توضیحات مقادیر انرژی‌های جایگاهی تمام اتم‌های ساختار شامل هادی‌ها را برابر صفر اختیار می‌کنیم. همچنین انرژی پرش بین اربیتال‌های اتمی در هادی‌ها را برابر ۱ eV، انرژی پرش برای پیوند کربن-هیدروژن را ۰/۲۵ eV و مقدار β_C در رابطهٔ (۲) را ۱ eV انتخاب می‌کنیم. انرژی پرش اتصال‌ها را نیز برابر ۰/۲۵ eV در نظر می‌گیریم.

نمودارهای شکل ۲ (الف) و (ب) رفتار رسانش و چگالی حالت‌های پلی‌استیلن را برحسب انرژی الکترون ورودی برای دو طول مختلف ($N = 2n+1 = 7, 9$) برای چند مقدار مختلف قدرت دوپارش نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود در درون پنجرهٔ انرژی بسپار، رفتار منحنی‌های چگالی حالت‌ها و رسانش، نوسانی بوده و خارج آن، رفتار رسانش نمایی یا تونل‌زنی است. در خارج از پنجرهٔ انرژی بسپار، تغییرات چگالی حالت‌ها برحسب انرژی مستقل از اندازهٔ بسپار است. در مورد منحنی رسانش در ناحیهٔ تشدیدی افزایش اندازه بسپار اندازهٔ

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۲. (الف) $\log(T)$ و (ب) $\log(\mathrm{DOS})$ بر حسب انرژی الکترون ورودی برای پلی‌استیلن–مانند دو طول متفاوت $(N = 2n+1 = 7,9)$ که متصل به دو سیم همگن و مشابه است. در اینجا همهٔ انرژی‌های جایگاهی برابر صفر در نظر گرفته شده است. انرژی پرش برای نیم‌سیم‌ها برابر $\beta_{L(R)} = 1\mathrm{eV}$، انرژی پرش برای بسپار: $\beta_{CH} = \beta_C = 1\mathrm{eV}$، انرژی پرش بین دو جایگاه j و $j+1$ به‌صورت $2/(1+(-1)^j)$ و جملهٔ انرژی پرش بین نیم‌سیم‌ها و بسپار $0/25\,\mathrm{eV}$ هستند.

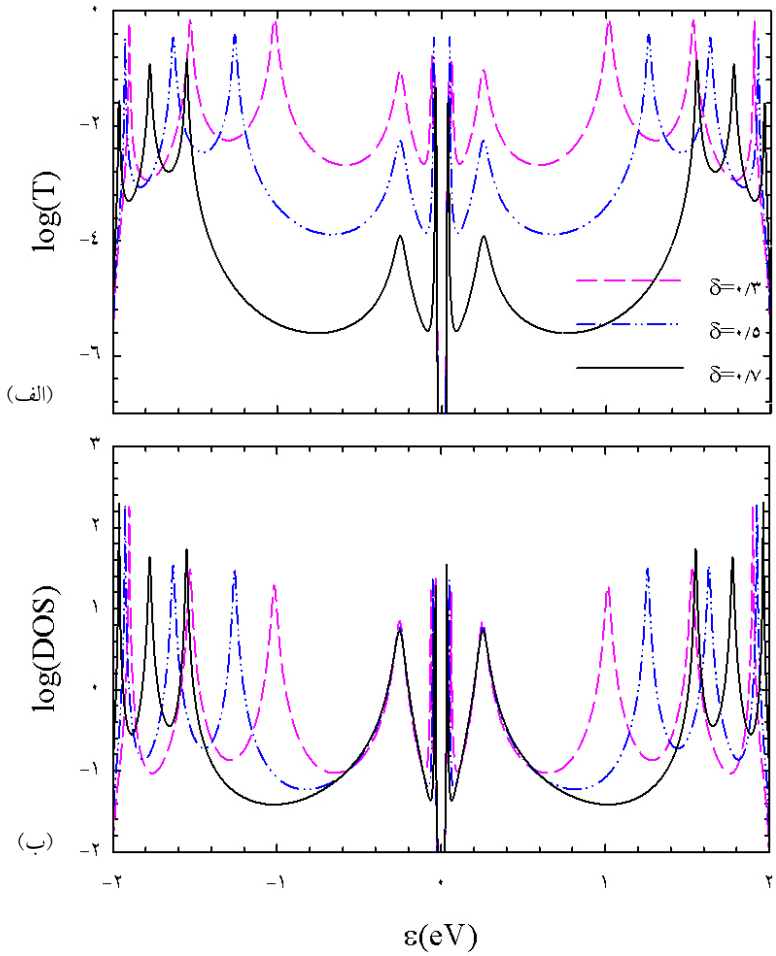
قله‌های تشدیدی را کاهش نداده و فقط تعداد آنها زیادتر می‌کند. مشاهده می‌شود که هرچه طول بسپار بیشتر شود رسانش تونل‌زنی در ناحیهٔ گاف کمتر می‌شود. این نمودار دارای سه گاف انرژی است، گاف میانی به‌دلیل ساختار شانه–مانند بسپار و گاف‌های سمت راست و چپ به دلیل ساختار متناوب این دستگاه است. بدیهی است با قرار دادن مقدار صفر برای انرژی پرش پیوند کربن–هیدروژن گاف مرکزی در دو گاف دیگر محو شده و بسپار تنها یک گاف از خود نشان می‌دهد. تونل‌زنی در گاف میانی بسیار ضعیف‌تر از دو گاف سمت راست و چپ است زیرا حول انرژی صفر در گاف میانی، انرژی جایگاهی بهنجار شدهٔ اتم کربن به بی‌نهایت میل می‌کند.

۴. بررسی اثر قدرت دوپارش بر رسانش بسپار پلی‌استیلن-مانند

در این قسمت سعی بر این است که با در نظر گرفتن انرژی‌های پرش متفاوت برای پیوندهای یگانه و دوگانه (قدرت دوپارش)، رسانش را بررسی کنیم. نمودارهای شکل ۳ (الف) و (ب) تغییرات $\log T$ و $\log(\mathrm{DOS})$ را برحسب انرژی الکترون وردی برای دو مقدار مختلف قدرت دوپارش (δ)، برای یک بسپار

Archive

www.SID.ir



شکل ۳. (الف) $\log(T)$ و (ب) $\log(\mathrm{DOS})$ برحسب انرژی الکترون ورودی برای یک بسپار پلی‌استیلن–مانند شامل هفت اتم کربن و متصل به دو هادی فلزی ایده‌آل برای چند مقدار متفاوت قدرت دوپارش ($\delta = ۰/۳, ۰/۵, ۰/۷$). در اینجا همهٔ انرژی‌های جایگاهی برابر صفر در نظر گرفته شده است. انرژی پرش برای نیم‌سیم‌ها برابر واحد ($\beta_{L(R)} = ۱\,\mathrm{eV}$)، انرژی پرش برای بسپار: $\beta_{CH} = \beta_C = ۱\,\mathrm{eV}$، و جملهٔ انرژی پرش بین نیم‌سیم‌ها و بسپار $۰/۲۵\,\mathrm{eV}$ است.

پلی‌استیلن– مانند شامل هفت اتم کربن نشان می‌دهد. نمودارها دارای سه گاف در طیف خود هستند که گاف مرکزی به‌دلیل ساختار شانه– مانند و دو گاف کناری به علت وجود تناوب در انرژی‌های پرش است، به همین دلیل تغییر قدرت دوپارش تنها بر اندازهٔ دو گاف کناری تأثیر خواهد گذاشت. با افزایش مقدار قدرت دوپارش از ۰/۳ به ۰/۷، درون این گاف‌هاتونل‌زنی الکترون سخت‌تر می‌شود. همچنین ناحیهٔ تشدیدی دارای قله‌های تیزتری می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری

در طیف رسانش و چگالی حالت‌ها برحسب انرژی برای نانوساختار شانه– مانند با انرژی پرش متناوب در شاخهٔ اصلی (پلی‌استیلن)، سه گاف انرژی مشاهده شد که گاف میانی به علت ساختار شانه–مانند این بسپار بوده و رسانش در این منطقه به صفر می‌رسد و دو گاف سمت راست و چپ به علت وجود پیوندها یگانه و دوگانه به‌صورت متناوب (دوپارش) در این بسپار است که با افزایش قدرت دوپارش گاف‌های وسیع‌تر و عمیق‌تری در طیف رسانش مشاهده شد و همچنین قله‌های منطقهٔ تشدیدی تیزتر شدند. با افزایش طول بسپار رسانش تونل‌زنی تضعیف شد، ولی چگالی حالت‌ها در خارج پنجرهٔ انرژی با افزایش طول بسپار هیچ تغییری نمی‌کند.

Archive of SID

www.SID.ir

سپاسگزاري

بدین وسیله از حمایت‌هـای مـالی معاونـت پژوهـشی دانـشگاه شهرکرد قدردانی می‌شود.

مراجع

1. G Cuniberti, G Fagas and K Richter, "*Introducing Molecular Electronics",* Berlin and Heidelberg: Springer (2005).
2. L De Cola, "*Molecular Wires: From Design to Properties",* Berlin Heidelberg: Springer (2005).
3. Y Calev, H Cohen, G Cuniberti, A Nitzan and D Porath, *Isr. J. Chem.* **44** (2004) 133.
4. N D Lang, *Phys. Rev. Lett*. **79** (1997) 1357.
5. E Shapir, J Yi, H Cohen, A Kotlyar, G Cuniberti and D Porath, *J. Phys. Chem.* B **109** (2005) 14270.
6. C K Chiang, C R Fincher Jr, Y W Park, A J Heeger, H Shirakawa, E-J Louis, S C Gau and A G MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*. **39** (1977) 1098.
7. C K Chiang, M A Dury, S C Gau, A J Heeger, E-J Louis, A G MacDiarmid, Y W Park and H Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc*. **100** (1978) 1013.
8. D Nozaki, H M Pastawski and G Cuniberti, *New Journal of Physics* **12** (2010) 063004.
9. Y Cui, Q Wei, H Park and C M Lieber, *Science* **293** (2001) 1289.
10. H Shirakawa, E J Louis, A G MacDiarmid, C K Chiang and A J Heeger, *J.C.S. Chem. Comm.* **16** (1977) 578.
11. W P Su, J R Schrieffer and A J Heeger, *Phys. Rev. Lett*. **42** (1979) 1698.
12. C Joachim and J F Vinuesa, *Europhys. Lett*., **33** (1996) 635.
13. R Landauer, *Phys. Lett*. A **85** (1981) 91.
14. م. مردانی، ح. ربانی و آ. اسماعیلی، کنفرانس فیزیک ایران (۱۳۸۹) ۲۸۲۸.
15. S Datta, "*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*", Cambridge University Press, Cambridge (1997).
16. P A Lee and D S Fisher, *Phys. Rev. Lett*. **47** (1981) 882.
17. D S Fisher and P A Lee, *Phys. Rev*. B **35** (1987) 979.
18. P D Kirkman and J B Pendry, *J. Phys*. C **17** (1984) 4327.
19. M Mardaani, H Rabbani and A Esmaeili, *Solid State Commun*. **151** (2011) 928.
20. M Mardaani and K Esfarjani, *Chem. Phys*. **317** (2005) 43.
21. D Nozaki, H M Pastawski and G Cuniberti, *New J. Phys*. **12** (2010) 063004.

Archive of SID

www.SID.ir