

## اثر حرکت نقص پیوندی بر رسانش الکترونی نانوساختارهای خطی و حلقوی

حسن ربانی<sup>۱</sup>، محمد مردانی<sup>۱</sup> و سمانه مقبل<sup>۱</sup>

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: ۱۳۹۴/۵/۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۰/۲۹)

### چکیده

در این مقاله مبتنی بر روش تابع گرین در رهیافت تنگابست، ترابرد الکترونی یک نانونوار گرافنی شامل یک نقص پیوندی و همچنین یک نانوسیم پلی استیلنی شامل یک پیوند اضافی، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که رسانش الکترونی نسبت به تغییر مکان نقص پیوندی در موارد تشدید و غیر تشدید، رفتاری متفاوتی از خود نشان می دهد. تنها در مواردی که پیوندهای دوگانه داریم، با تغییر مکان پیوند مقدار رسانش در انرژی صفر، تغییر می کند. به خصوص در نانوسیم پلی استیلنی این تغییرات بیشتر مشاهده می شود. میزان جابه جایی مکان ضد تشدیدها در طیف رسانش، نسبت به تغییر محل نقص پیوندی نیز قویاً به نوع و شکل ساختار سامانه مرکزی وابسته است.

واژه های کلیدی: نانونوار گرافن، پلی استیلن، حرکت پیوند، نقص، تنگابست، رسانش الکترونی

### ۱. مقدمه

دارد. این نوع پلیمرها اساساً از پلی استیلن تشکیل شده اند [۲]. در همین راستا بررسی خواص ترابردی الکترونی از درون سامانه های مولکولی متصل بین الکترودهای فلزی، از مهمترین موضوعات نانوفیزیک به شمار می رود [۳]. به طور کلی نانومواد با پایه های کربنی نظیر گرافن دوبعدی و نانونوارها نیز به دلیل خواص منحصر به فرد الکتریکی، نوری، گرمایی و مکانیکی در سال های اخیر بیش از پیش مورد توجه دانشمندان قرار گرفته اند [۴]. عوامل گوناگونی می توانند بر روی رسانش الکترونی نانولوله ها تأثیرگذار باشند که از مهمترین آنها می توان تغییر دما، ایجاد ناخالصی و یا نقص های هندسی را نام برد. نتایج این

یکی از جذابترین حیطه های تحقیقاتی در علوم نانو، استفاده از دستگاه های مولکولی به عنوان ابزارهای الکترونیکی است. بسپارها یکی از بهترین مواد برای فعالیت به عنوان رساناهای یک بعدی هستند [۱]. عایق بودن بسپارها<sup>۱</sup> به پیوند کووالانسی موجود بین اتم ها در زنجیرهای مولکولی ارتباط دارد. اما تحقیقات انجام شده در سال های اخیر نشان داد که امکان ایجاد خاصیت هدایت الکتریکی در امتداد محور مولکول ها وجود

### ۱. Polymers

$$H_{L_{(v)}} = v_{L_{(v)}} \sum_i d_i^\dagger d_i + S_{L_{(v)}} \sum_{\langle ij \rangle} d_i^\dagger d_j + \text{h.c.}, \quad (4)$$

که در آن  $v_i$  انرژی جایگاهی الکترون روی اتم  $i$  ام،  $N$  تعداد اتم‌های کربن در نانونوار،  $\langle ij \rangle$  به معنای جمع روی شماره جایگاه نزدیکترین همسایه‌ها و  $S_{ij}$  انرژی پرش الکترون بین دو جایگاه اتمی  $i$  و  $j$  است که برای پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن به ترتیب  $S_s$  و  $S_d$  اختیار می‌شود.  $c_i^\dagger$  و  $c_i$  به ترتیب عملگرهای خلق و فنا در جایگاه اتم  $i$  ام است. همچنین  $v_{L_{(v)}}$  و  $S_{L_{(v)}}$  به ترتیب انرژی‌های جایگاهی و پرش الکترون در هادی اول (دوم) است و نیز  $SW_{L_{(v)}}$  انرژی پرش الکترون در اتصال بین هادی اول (دوم) و نانونوار تعریف می‌شود. تابع گرین نانونوار در حضور هادی‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود

$$G = (vI - H_W - \Sigma_{L_1} - \Sigma_{L_r})^{-1}, \quad (5)$$

که در آن  $v$  انرژی الکترون و  $\Sigma_{L_{(v)}}$  خودانرژی سامانه، ناشی از حضور الکتروادهای اول (دوم) است که از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\Sigma_{L_{(v)}} = \frac{S_{WL_{(v)}}^\dagger}{S_{L_{(v)}}} \exp(ik_{L_{(v)}} a), \quad (6)$$

که در آن  $a$  ثابت شبکه و  $k_{L_{(v)}}$  عدد موج را نشان می‌دهد که از رابطه پاشندگی حاکم بر هادی‌ها چنین محاسبه می‌شود [۹]

$$k_{L_{(v)}} a = \cos^{-1}(v / \gamma S_{L_{(v)}}), \quad (7)$$

و در نهایت ضریب عبور الکترونی به شکل زیر به دست می‌آید

$$T(v) = \gamma \text{Im} \Sigma_{L_1} \text{Im} \Sigma_{L_r} |G_{1N}|^2, \quad (8)$$

که در آن  $G_{1N}$  عنصر سطر اول و ستون  $N$  ام از ماتریس تابع گرین است.

در ادامه به بررسی دو ساختار مولکولی، یکی یک نانونوار کربنی شامل یک نقص پیوندی (شکل ۱) و دیگری، یک نانو ساختار پلی‌استیلنی تا شده شامل یک پیوند کربن-کربن اضافی (شکل ۲) را مورد بررسی قرار می‌دهیم. بنزن‌های نانونوار را ساختاری (شکل ۱) تشدیدی (قسمت الف) یا غیرتشدیدی (قسمت ب) در نظر می‌گیریم. در این شکل، یک تهی‌جای از تک‌دیواره حلقه‌های بنزنی حرکت می‌کند. در این حالت، جابه‌جایی دیواره‌ها در راستای طول نانونوار گرافنی به گونه‌ای

تحقیقات نشان می‌دهد که یک نقص یا یک ناخالصی منفرد می‌تواند به طور جدی خواص تراپردی سامانه‌های شبه یک‌بعدی را تحت تأثیر قرار دهد [۴-۶].

وابستگی تراپرد الکترونی به وجود نقص‌های هندسی در سیم‌های مولکولی و استفاده از آن به صورت رئوستای مولکولی یکی از موضوعات مورد توجه در حوزه نانو فناوری به شمار می‌رود به طوری که کارهای تجربی و نظری زیادی بر خواص رسانندگی گرمایی و الکترونی نانونوارهای گرافنی در حضور نقص‌ها و در رفتگی‌های هندسی در مجلات معتبر علمی به چاپ رسیده است [۷]. به عنوان مثال کشف حرکت نسبی دیواره‌های پیوندی در نانولوله‌های چند جداره کربنی در دهه اخیر، بلافاصله این ایده را به دنبال داشت، که از دیواره‌های کربنی موجود در نانولوله‌ای می‌توان به عنوان یک پارامتر قابل تغییر در بررسی خواص سامانه‌های نانو الکترومکانیکی بهره جست [۸].

در این مقاله با استفاده از روش تابع گرین و رهیافت تنگابست به بررسی اثر حرکت نقص پیوندی بر رسانش الکترونی یک نانونوار گرافنی و همچنین اثر وجود یک پیوند اضافی کربن-کربن بر رسانش الکترونی یک نانوسیم پلی‌استیلن تا شده می‌پردازیم.

## ۲. مدل و فرمول‌بندی

همیلتونی تک‌ذره‌ای برای توصیف یک نانو نوار و الکتروادهای متصل شده به آن در رهیافت تنگابست با در نظر گرفتن تقریب نزدیکترین همسایه عبارت است از

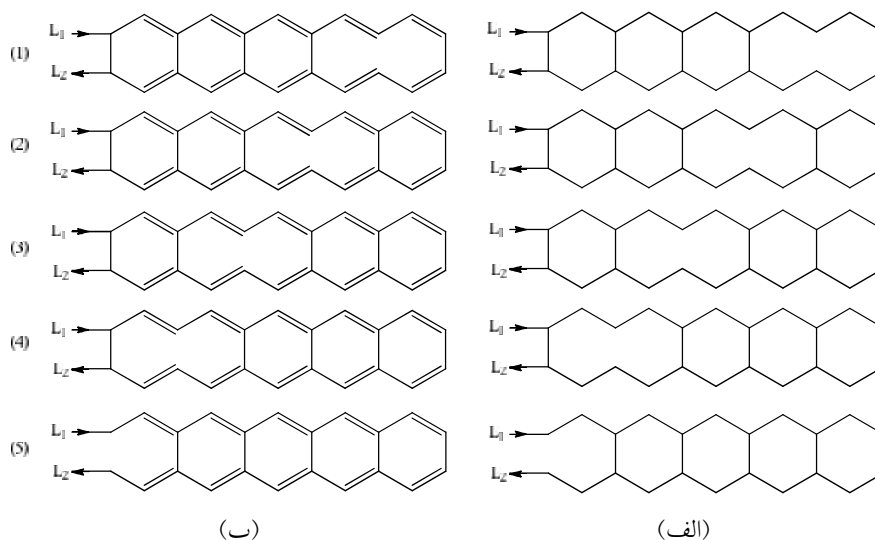
$$H = H_{L_1} + H_{L_r} + H_W + H_{WL_1} + H_{WL_r}, \quad (1)$$

که در آن  $H_{L_1}$ ،  $H_{L_r}$  و  $H_W$  به ترتیب همیلتونی هادی اول، هادی دوم و نانونوار و  $H_{WL_{(v)}}$  همیلتونی اتصال نانونوار به هادی اول (دوم) را نشان می‌دهند. این همیلتونی‌ها در نمایش عملگرهای خلق و فنا به شکل زیر تعریف می‌گردند

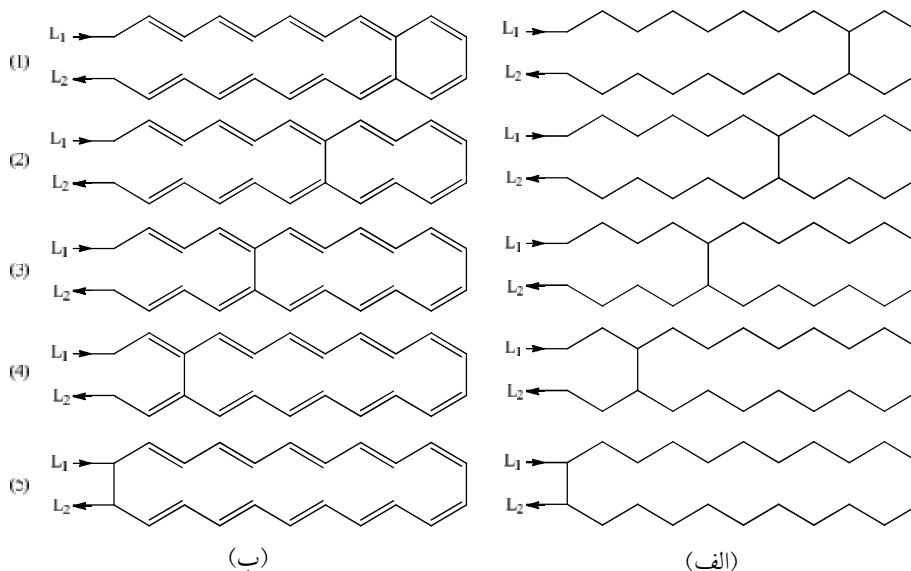
$$H_W = \sum_{i=1}^N v_i c_i^\dagger c + \sum_{\langle ij \rangle} S_{ij} (c_i^\dagger c_j + \text{h.c.}), \quad (2)$$

$$H_{WL_1} = S_{WL_1} c_1^\dagger d_0 + \text{h.c.}, \quad (3)$$

$$H_{WL_r} = S_{WL_r} c_N^\dagger d_{N+1} + \text{h.c.},$$



شکل ۱. یک نانونوار کربنی متصل به دو هادی ساده در غیاب یک پیوند در دو مورد (الف) تشدیددی و (ب) غیر تشدیددی.

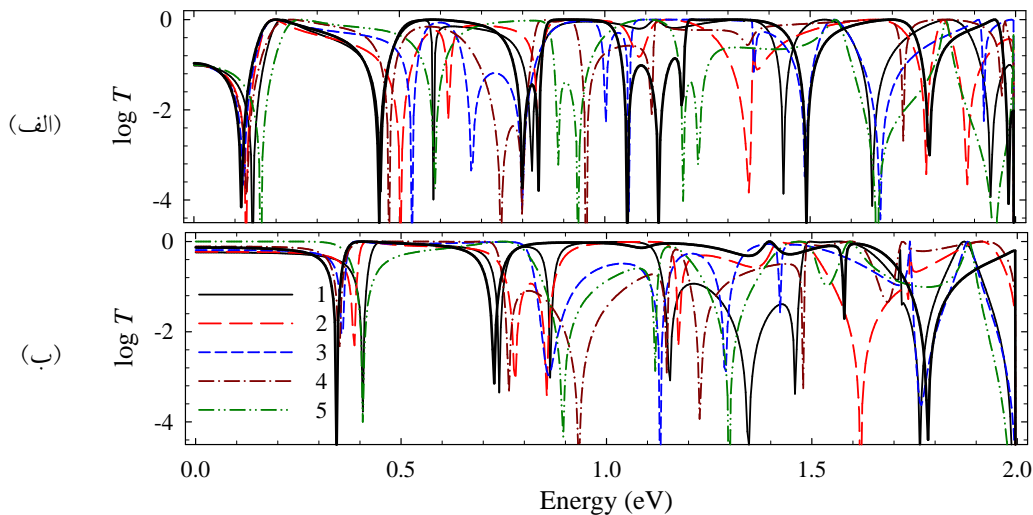


شکل ۲. یک چندپار پلی استیلنی متصل به دو هادی ساده در حضور یک پیوند کربن-کربن اضافی در دو مورد (الف) تشدیددی و (ب) غیر تشدیددی.

شکل فرض شده است.

در بخش بعد با استفاده از فرمول بندی ارائه شده، به محاسبه ضریب عبور الکترونی این ساختارها پرداخته و اثر حرکت نقص پیوندی را مورد مطالعه قرار خواهیم داد. لازم به ذکر است که در انجام محاسبات خود، انرژی های پرش الکترون در پیوندهای یگانه و دوگانه کربن-کربن را به ترتیب  $S_p = 0.8 \text{ eV}$  و  $S_d = 1.2 \text{ eV}$ ، انرژی پرش الکترون بین مولکول و الکتروود اول (دوم) برابر  $S_{WZ_{(1)}} = 0.8 \text{ eV}$  و انرژی الکترودهای متصل شده

است که به نظر می رسد یک جای خالی از این دیواره ها از سمت راست به چپ درون نانونوار گرافنی در حرکت است. در چنین حالتی اصطلاحاً می توان گفت که با جابه جایی تهی جای یک تک دیواره متحرک در راستای محور نانونوار و تغییر پیکربندی سامانه گرافنی، رفتار رسانش الکترونی سامانه تغییر خواهد کرد. چندپار پلی استیلن در شکل ۲ نیز برای دو حالت تشدیددی (قسمت الف) و غیرتشدیددی (قسمت ب) بررسی شده که در اینجا حرکت یک پیوند کربن-کربن اضافی مطابق



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار لگاریتم ضریب عبور الکترونی برحسب انرژی برای پیکربندی‌های نشان داده شده در، (الف) شکل ۱ (الف)، و (ب) شکل ۱ (ب). نمودارهای ضخیم متعلق به حالت ایده‌آل ساختار مربوطه هستند.

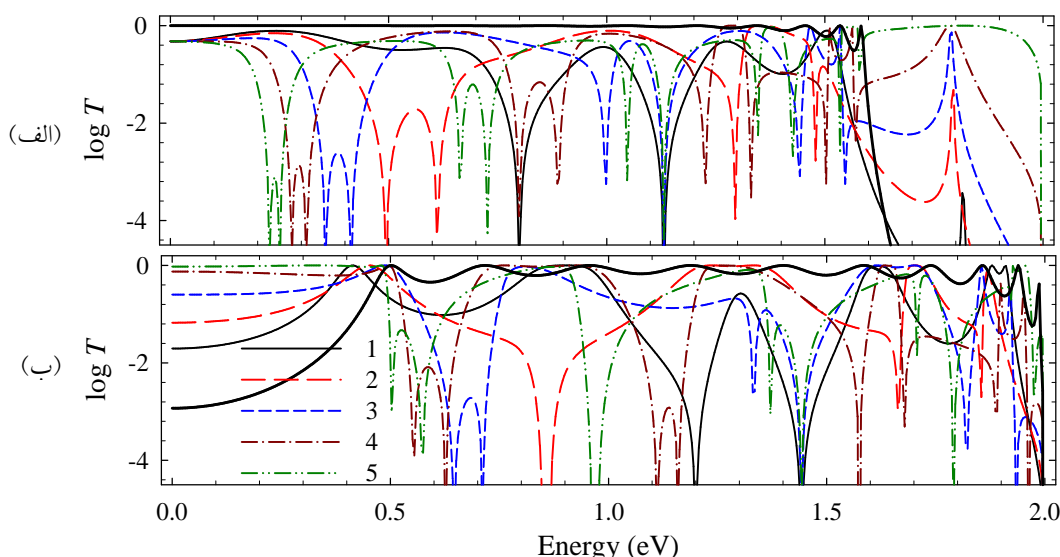
الکترونی به دلیل وجود مسیرهای متفاوت در حلقه‌های بنزنی است. بدیهی است که انرژی‌هایی که در آنها ضد تشدیدها اتفاق می‌افتند، بستگی به اندازه، مکان و تعداد حلقه‌ها دارد. از این رو است که جابه‌جایی مکان ضد تشدیدها در طیف رسانش را برای ساختارهای متفاوت شاهد هستیم.

شکل‌های ۴ (الف) و (ب) لگاریتم ضریب عبور الکترونی را برحسب انرژی به ترتیب برای ساختارهای نشان داده شده در شکل ۲ (الف) و ۲ (ب) نشان می‌دهد. در اینجا نیز به علت تقارن نمودارها حول انرژی صفر، تنها قسمت مثبت انرژی نمایش داده شده و همچنین نمودارهای مربوط به موارد ایده‌آل نیز با خط ضخیم برای مقایسه آمده است. از شکل ۴ (الف) مشاهده می‌شود که ضریب عبور الکترونی در انرژی صفر برای تمامی پیکربندی‌های شکل ۲ (الف) مقدار یکسانی اختیار می‌کند. ولی در مورد شکل ۲ (ب)، با توجه به اینکه سامانه ایده‌آل پلی‌استیلن است، ساز و کار رسانش در بازه  $[0, 4] \text{ eV}$  تونل زنی است. دیده می‌شود که هر چه پیوند کربن-کربن اضافی به سمت هادی‌ها نزدیک شود، مقدار رسانش بیشتر شده و در مورد ساختار شماره ۵، ضریب عبور به مقدار واحد می‌رسد. به عبارتی در این مورد حالت اتصال کوتاه رخ داده است. با توجه به این که حالت ایده‌آل شکل ۲ (الف)، یک زنجیره خطی است، بنابراین دره‌های ضد تشدید که ناشی

در نظر گرفته شده است. همچنین انرژی جایگاهی اتم‌های کربن و هادی‌ها صفر اختیار شده است.

### ۳. نتایج محاسبات عددی

در شکل‌های ۳ (الف) و (ب) تغییرات لگاریتم ضریب عبور الکترونی برحسب انرژی به ترتیب برای ساختارهای نشان داده شده در شکل‌های ۱ (الف) و ۱ (ب) رسم شده است. به منظور مقایسه، نمودار مربوط به موارد ایده‌آل نیز در شکل آمده است. با توجه به تقارن بودن رفتار رسانش الکترونی حول انرژی صفر، منحنی‌ها تنها در بازه مثبت انرژی  $[0, 2] \text{ eV}$  نمایش داده شده است. از نمودارهای شکل ۳ (الف) این نتیجه بر می‌آید که مقدار رسانش الکترونی در نزدیکی انرژی صفر برای تمامی مواردی که در آنها پیوندهای کربن-کربن یکسان است، میزان اندک و یکسانی را دارا است، در حالی که در نمودارهای شکل ۳ (ب) به ترتیب از ساختار شماره ۱ تا ۵ ضریب عبور الکترونی در ناحیه گاف انرژی، با افزایش همراه بوده و برای ساختار ۵ ضریب عبور برابر واحد است. اشاره به این نکته، ضروری به نظر می‌رسد که نمودارها شامل دره‌هایی هستند که رسانش در آنها به سمت صفر میل کرده است. وجود چنین دره‌هایی به حلقه‌ای بودن سامانه مرکزی بر می‌گردد و دلیل وقوع آنها به رخ دادن پدیده تداخل ویرانگر توابع موج



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار لگاریتم ضریب عبور الکترونی بر حسب انرژی برای پیکربندی‌های نشان داده شده در، (الف) شکل ۲ (الف)، و (ب) شکل ۲ (ب). نمودارهای ضخیم متعلق به حالت ایده‌آل ساختار مربوطه هستند.

رسانش الکترونی را با تغییر مکان پیوند اضافی کنترل کرد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش تابع گرین در رهیافت تنگابست به مطالعه رسانش الکترونی دو سامانه حلقوی و خطی که به ترتیب شامل فقدان یک پیوند و شامل یک پیوند اضافی بودند، پرداختیم و اثر تغییر مکان فقدان یا حضور پیوند را بر آن بررسی کردیم. نتایج نشان می‌دهد که مقدار رسانش الکترونی یک نانونوار گرافنی در نزدیکی انرژی صفر، در موارد تشدید و غیر تشدید، به مکان نقص پیوندی به ترتیب بستگی نداشته و دارد. از مقایسه بین نتایج مربوط به این دو نوع ساختار مورد مطالعه، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار رسانش در نزدیکی انرژی صفر، در سامانه‌های خطی نسبت به سامانه‌های حلقوی به تغییر مکان نقص پیوندی حساس‌تر است.

از وجود حلقه‌ها در سامانه مرکزی است، در نمودار ضریب عبور آن دیده نمی‌شود. در حالی که در حضور پیوند اضافه، تعدادی ضد تشدید در طیف رسانش دیده می‌شود. با توجه به تغییرات منظم ضریب عبور الکترونی سامانه نسبت به حرکت و جابه‌جایی پیوند کربن-کربن اضافی به طرف هادی‌ها می‌توان از این نقص ساختاری در کنترل رسانندگی الکترونی (رئوستای مولکولی) بهره گرفت.

با توجه به این که جابه‌جایی پیوند اضافی در این ساختار منجر به ایجاد حلقه‌هایی با اندازه متفاوت می‌شود، بدیهی است که جابه‌جایی مکان ضد تشدیدها در مورد شکل ۴، نسبت به شکل ۳ بیشتر است. مقایسه بین نتایج حاصل از شکل‌های ۳ و ۴، این واقعیت را بیان می‌کند که مقدار رسانش الکترونی حول انرژی صفر، در سامانه‌های خطی نسبت به سامانه‌های حلقوی به تغییر مکان جای خالی پیوند (یا پیوند اضافی) حساس‌تر است. به خصوص برای ساختار پلی‌استیلن، حول انرژی صفر، می‌توان

#### مراجع

1. S Roth and D Carroll, "One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes", John Wiley and Sons (2006).
2. J Lan, J S Wang, C K Gan, and S K Chin, *Physical Review B* **79** (2009) 115401.
3. A Nitzan and M A Ratner, *Science* **300** (2003) 1384.
4. M Mardaani and H Rabani, *Superlattices and Microstructures* **59** (2013) 155.
5. Y Aharonov and D Bohm, *Phys. Rev.* **115** (1959) 485.
6. D Nozaki, H M Pastawski, and G Cuniberti, *New J. Phys.* **12** (2010) 063004.

- Lozovik, and B V Potapkin, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 024703.
9. H Rabani and M Mardaani, *Solid State Communications* **152** (2012) 235.
7. C J Delerue and M Lannoo, “*Nanostructures Theory and Modeling*”, Springer Science and Business Media (2013).
8. A M Popov, I V Lebedeva, A A Knizhnik, Y E