ترابری الکترونی در اتصالات تایولی مولکولهای خانواده اسن

پیله ور شهری،راحله؛ شاه طهماسبی، ناصر

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه ،دانشگاه فردوسی، مشهد

چکیده

در این پژوهش خواص ترابری مولکولهای متعلق به سری اسن هارا با استفاده ازنظریه تابع چگالی به همراه دستاورد تابع گرین غیر تعادلی برای ترابرد الکترونی بررسی می کنیم.ضریب انتقال در بایاس صفر و منحنی جریان-ولتاژبرای مولکولهای n-acene از بنزن(۱-حلقه ای) تا هپتاسین(۷-حلقه ای)برای دو پیکربندی متفاوت محاسبه می شود. نشان داده می‌شود که گاف HOMO-LUMO با افزایش طول مولکول کاهش مییابد.محاسبات ترابری ما نشان می دهد که هندسه اتصال مولکول به الکترودها نقش مهمی در میزان هدایت یک اتصال دارد.همچنین در پیکربندیترانس ، هدایت در بایاس کم به صورت نمایی با افزایش طول کاهش مییابد، در حالیکه در پیکربندیسیس، هدایت با تغییر طول به صورت نامنظم نوسان می کند.

Calculations of the electronic transport in thiol-linked junctions of n-acene molecules

Pilevarshahri, Raheleh; Shahtahmasebi, Nasser

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

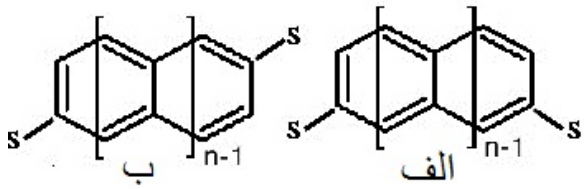
We investigate the transport properties of molecules belonging to the acenes series by using density functional theory combined with the non-equilibrium Green's function approach to electronic transport. We calculate transmission coefficient and IV curve for n-acene molecules ranging from benzene (n=1) to heptacene(n=7) for two different anchoring configurations. It is shown that the HOMO-LUMO gap is reduced when the molecule becomes longer. Our transport calculations show that the anchoring geometry of the molecule to the leads has an important effect on the conductance in a junction. The conductance in low bias decreases exponentially with length in trans configuration, whereas it oscillates irregularly with length in cis configuration.

PACS No. 72, 73, 81

مقدمه

مولکولهای خانواده اسن ها،C_{4n+2} H_{2n+4}،دسته مهمی از ترکیبات آلی هستندکه در گروه هیدروکربنهای معطر چند حلقه ای قرار گرفته اندو شامل حلقه های بنزن خطی میباشند.این مولکولها به صورت طرحوار در شکل ۱ نشان داده شدهاند.این مولکولها می توانند به عنوان نانونوارهای کوچک گرافن منتهی به هیدروژن نیز در نظر گرفته شوند. بررسی خواص الکترونیکی این مولکولها در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است[۱-6]. کوچکتریناسن ها با عنوان بنزن (n=1) ونفتالین(n=2)کاملاشناخته شده هستند. تتراسین(n=4)و پنتاسین (n=5)مواد نیمههادی هستند که در ترانزیستورهای آلی اثر میدان [7،2]، دیودهایآلینور گسیل [8و9]و سلولهای فوتوولتایی آلی [10] به دلیل تحرک بالای حاملهای بار مورد استفاده قرار می گیرند. به عنوان مثال برای تک بلورهای پنتاسین تحرک $35cm^2V^{-1}s^{-1}$ گزارش شده است [۳]که در مقایسه با نیمه هادی های آلی دیگربالاترین تحرک را دارا می باشد.اسن های بزرگتر در مجاورت نور و هوا بسیار ناپایدار هستند.

هدف این پژوهش بررسی هدایت الکتریکی این مولکولها است که توسط گروه تایول با دو هندسه متفاوت به طلا متصل شده اند.



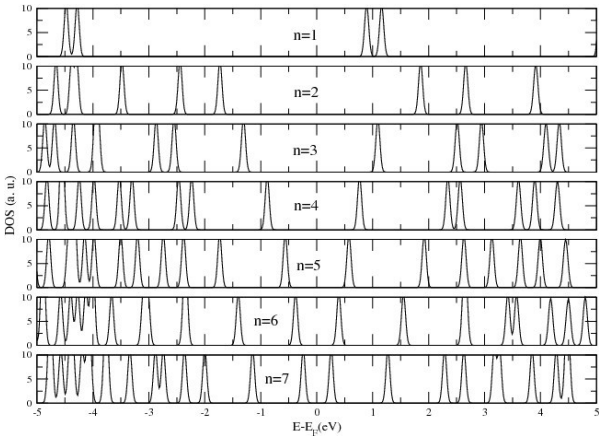
شکل1:توصیف شماتیک اتصال سریn-acene به Auتوسط گروههای تایول با دو هندسه متفاوت:الف) سیس ب)ترانس

روش محاسبه

خواص ترابری توسط کد SMEAGOL[13-11] که بر پایه تابع گرین غیر تعادلی است و از هامیلتونی کوهن شمSIESTA استفاده می کند، بدست می آید. در این کار از تابعی تبادل-همبستگیLDA [15]استفاده شده است. پایه دو گانه زتا برای الکترونهای ظرفیت مولکول و پایه تک گانه زتا برای الکترونهای sالکترودهای طلا در نظر گرفته می شود. برایتوصیف چگالی الکترونی،یک شبکه فضای حقیقی با انرژی قطع۳۰۰Ry استفاده شده است.مولکولهای خانواده اسن از طریق گروههای گوگرد با طول پیوندS-Au، ۱/۹ آنگستروم [14]به سطح fcc(111)طلا اتصال میابد.

نتایج

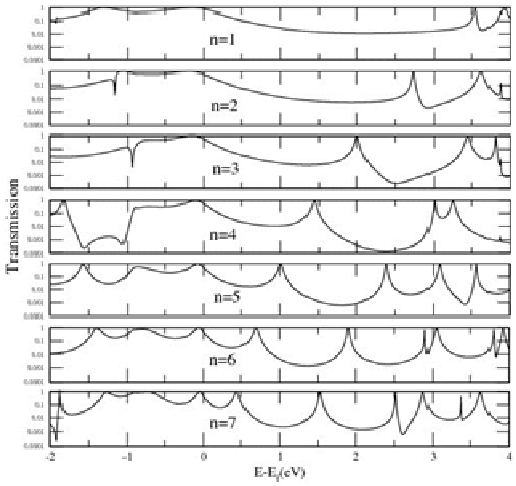
در این پژوهش ابتدائا ما ساختار الکترونیکی مولکولهای منفرد n-acenesبا طولهای متفاوت از یک حلقه (بنزن) تا هفت حلقه(هپتاسین)را مورد بررسی قرار می دهیم.علت انتخاب این محدوده این است که گزارش شده است مولکولهای اسن بزرگ دارای حالت پایه آنتی فرو مغناطیس می باشند[17،16] که نیاز به محاسبات پلاریزه اسپینی دارد و به آینده موکول می شود. چگالی حالات الکترونی این مولکولها در شکل ۲ نشان داده شده است.از شکل پیداست که وقتی تعداد حلقه های بنزن افزایش میابد گاف HOMO-LUMO کاهش میابد. بنابراین اگر جواب غیر مغناطیسی برای اسنهای بزرگ داشته باشیم، انتظار بسته شدن گاف را خواهیم داشت.



شکل2: چگالی حالات الکترونی مولکولهایn-aceneاز بنزن(n =1) تا هپتاسین(n=7)

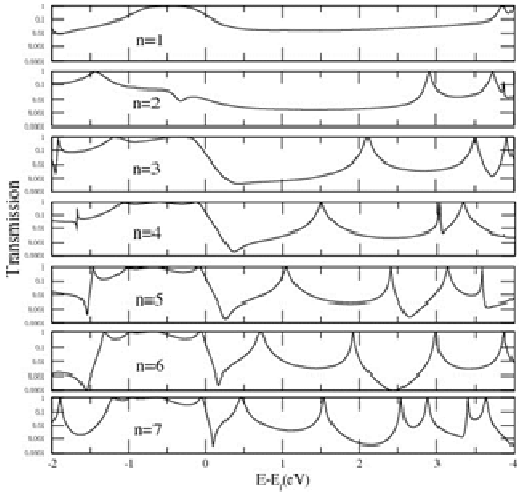
باید توجه شود که محدودیتهای تابعی تبادل-همبستگیLDA گاف HOMO-LUMO محاسبه شده را کمتر از مقدار تجربی نشان می دهد.به عنوان مثال گاف تجربی پنتاسین در فاز گازی5/54eV [18] می باشد در حالیکه محاسبات ما مقداری معادل1/2eV گزارش می دهد. با این وجوداز ویژه مقادیر کوهن- شمدر محاسبه ترابری با تابع گرین غیر تعادلی به عنوان ترازهای تک ذره استفاده می شود، چرا که وقتی مولکول به یک سطح فلزی متصل می شود، پتانسیل یونش (IP) معمولابه دلیل اثرات همبستگی کاهش میابد. مثلا در مورد لایه های نازک پنتاسین روی سطح طلا داده های تجربی [19] گاف HOMO-LUMO را ۲/۲eV می دهد.

پس از محاسبه ساختار الکترونی مولکولهای منفرداسن، میخواهیمخواص ترابری این مولکولها را که به سطح fcc(111) طلا،توسط گروههای تایول با دو هندسه متفاوت سیس و ترانس (شکل ۱) متصل شده است، بررسی کنیم.در پیکربندی ترانس (شکل ۱- ب)لبه پایینی سمت چپ و لبه بالایی سمت راست مولکول به الکترودها متصل شده اند، در حالیکه در پیکربندی سیس (شکل ۱- الف)دو انتهای زنجیره پایینی مولکول توسط گوگرد به طلا متصلشده است.

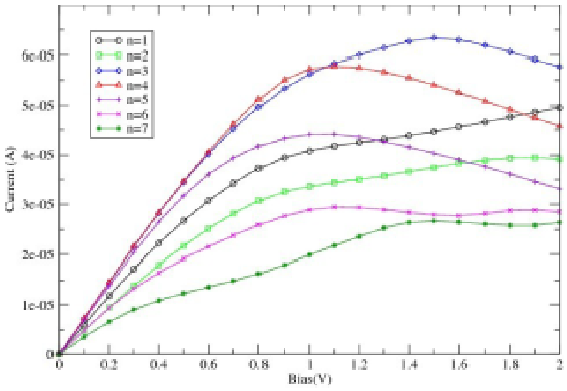


شکل3: ضریب انتقال در بایاس صفر برای مولکولهایn-acene از بنزن(n=1) تا هپتاسین(n=7) در پیکربندیترانس

ضریب انتقال در بایاس صفربرای طولهای متفاوت مولکول در شکل ۳ و ٤ به ترتیب برای پیکر بندیترانس و سیس رسم شده است. در این شکلها دیده می شود که طرح کلی ضریب انتقال از لحاظ محل قله ها بسیار شبیه نمودارهای مربوط به چگالی حالات الکترونی مولکول می باشد. همچنین واضح است که وابستگی ضریب انتقال به انرژی، تابع همواری نیست و قله های تشدیدی در آن دیده می شود.

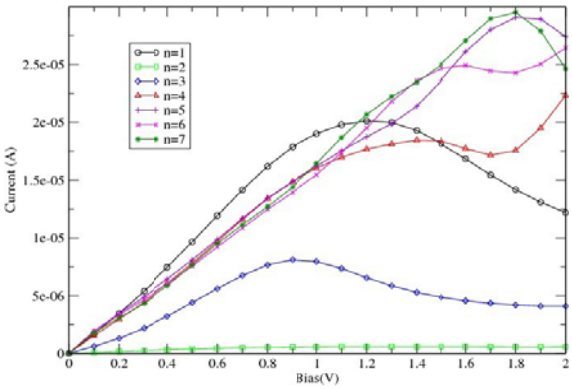


شکل4: ضریب انتقال در بایاس صفر برای مولکولهایn-acene از بنزن(n=1) تا هپتاسین(n=7) در پیکربندیسیس



شکل5: منحنیجریان-ولتاژ برای مولکولهایn-acene از بنزن(n=1) تا هپتاسین(n=7) در پیکربندیترانس

در شکلهای 5 و 6نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ اعمال شده به الکترودها محاسبه شده است. مشاهده می شود که نمودار جریان-ولتاژمربوط به هر مولکول، یک نمودار اهمی نیست و به ازای ولتاژهای خاصی مقاومت دیفرانسیلی منفی داریم.

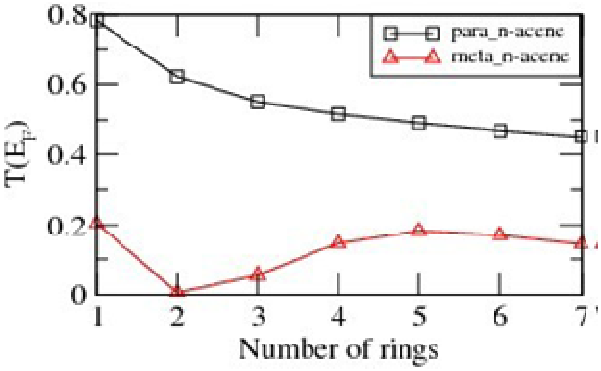


شکل6: منحنی جریان-ولتاژ برای مولکولهایn-acene از بنزن(n=1) تا هپتاسین(n=7) در پیکربندیسیس

میزان جریان در بعضی مولکولهای بلندتر بیشتر از مولکولهای کوچکتر می باشد.. از یک طرف بر طبق قانون هدایت نمایی Magoga [20] انتظار می رود با افزایش طول سیم مولکولی احتمال تونل زنی الکترون کاهش یافته و در نتیجه هدایت الکتریکی کم شود و از طرف دیگر همان طور که در نمودارهای چگالی حالات الکترونی مولکولها دیده می شود، به علت کاهش

گاف انرژی با افزایش طول مولکول، انتظار افزایش هدایت را داریم. از آنجا که این دو عامل در تقابل با یکدیگر هستند رابطه جریان باطول مولکول در یک ولتاژ معین، یک رابطه کاهشی یا افزایشی نیست و حالت نوسانی دارد. همچنین می توانیم جریان را در دو اتصال متفاوت مولکول به طلا،ترانس و سیس مقایسه کنیم. از شکلهای 5 و 6 مشخص است که در اتصال ترانس در مقایسه با سیس می توان به جریان های بالاتری دست یافت.

برای مقایسه بهتر هدایت در دو حالت سیس و ترانس ، ضریب انتقال بایاس صفر در انرژی فرمی، برای دو حالت ترانس و سیس در شکل 7 رسم شده است. دیده می شود در کمترین حالت این ضریب در حالت ترانس بیشتر از دو برابر حالت سیس می باشد که نشان می دهد نوع اتصال مولکول به الکترود بسیار با اهمیت است.در این شکل همچنین اثر افزایش طول مولکول روی$T(E_F)$ در دو پیکربندی ترانس و سیس قابل بررسی است. در حالت ترانس با افزایش طول مولکول، افت نمایی هدایت در بایاس صفر دیده می شود ولی در حالت سیس تغییرات منظمی مشاهده نمی شود.



شکل7: هدایت در بایاس کم برای مولکولهایn-acene به صورت تابعی از تعداد حلقه های بنزن برای دو پیکربندیترانس و سیس

نتیجه گیری

در این پژوهش ما ساختار الکترونیکی و خواص ترابری دسته مهمی از ترکیبات آلی، مولکولهایn-acene بین الکترودهای طلا را مورد بررسی قرار می دهیم. اتصال مولکول به طلا از طریق گوگرد در دو هندسه متفاوت سیس و ترانس انجام می شود. بر طبق نتایج حاصل برای مولکولهای اسن از ۱ تا ۷ حلقه هرچه طول مولکول زیادتر می‌شود گاف HOMO-LUMO کوچک‌تر شده است به گونه‌ای که در بازه مورد بررسی هپتاسین با هفت حلقه کوچکترین گاف را داراست. همچنین ضریب انتقال در بایاس صفر و نمودار جریان بر حسب ولتاژبرای این مولکولها با استفاده از کد SMEAGOL بر پایه تابع گرین غیر تعادلی و نظریه تابع چگالی محاسبه می شود. از نتایج دیده می شود که اولا هدایت به چگونگی اتصال مولکولها به الکترود وابسته است به طوری که هدایت در اتصال ترانس بیشتر از اتصال سیس می باشد. رابطه جریان–ولتاژ یک رابطه اهمی نیست و در بعضی ولتاژها مقاومت دیفرانسیلی منفی دیده می شود. هدایت مولکول در حالت ترانسدر ولتاژ کم با افزایش طول مولکول به صورت نمایی افت می کند، در حالیکه در حالت سیس تغییرات نامنظم دیده می شود.

مرجع‌ها

[1] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol 1, Academic Press,London, 1964.
[2] J. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed*. **47**, 452 (2008).
[3]O.D. Jurchescu, J. Baas and T.T.M. Palstra, *Appl. Phys.Lett*. **84**, 3061 (2004).
[4] H. Yanagisawa, T. Tamaki, M. Nakamura and K. Kudo,T*hin Solid Films*, **398** ,464(2004).
[5] A. El Amrani, B. Lucas and A. Moliton, *Eur. Phys. J.Appl. Phys*. **41**, 19 (2008).
[6] L. Diao, C.D. Frisbiea, D.D. Schroepfer and P.P. Ruden,J. *Appl. Phys*. **101**, 014510 (2007).
[7] S.K. Park, T.N. Jackson, J.E. Antony and D.A. Mourey,*Appl. Phys. Lett*. **91**, 063514 (2007).
[8] B.B. Jang, S.H. Lee and Z.H. Kafafi, *Chem. Mater***18**,499 (2006).
[9] M.A. Wolak, B.B. Jang, L.C. Palilis and Z.H. Kafafi, J.*Phys.Chem. B***108**, 5492 (2004).
[10] B.P. Rand, J. Genoe, P. Heremans and J.SPoortmans, *J.Prog. Photovoltaics***15**, 659 (2007).
[11] A.R. Rocha, V.M. Garcia-Suarez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer and S. Sanvito, *Nature Mater*. **4**, 335(2005).
[12] A.R. Rocha, V.M. Garcia-Suarez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer and S. Sanvito, *Phys. Rev.* B **73**, 085414(2006).
[13] I. Rungger and S. Sanvito, *Phys. Rev.* B **78,** 035407(2008).
[14] C. Toher, I. Rungger and S. Sanvito, *Phys. Rev. B***79**, 205427 (2009).
[15] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B***23,** 5075 (1981)
[16]Hachmann J, Dorando J J, Aviles M and Chan G K, *J. Chem. Phys.* **127**, 134309 (2007)
[17] Jiang D and Dai S , *J. Phys. Chem. A***112** 332 (2008)
[18]M. Yu. Dolomatov and G.R. Mukaeva, *J. Appl. Spectroscopy***53**,1286 (1991).
[19] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz,R.L. Johnson and A. Elschner, *Appl. Phys. Lett*. **82**, 70(2003).
[20]M. Magoga and C. Joachim, *Phys. Rev. B***56**, 4722 (1997).