مطالعه خواص الکترونی ترکیب دی تیول بنزن در اتصال به سطح M (P وHg, Au =M)

ازطریق پیوندهای تیولیت

پردل، اعظم[1]؛ شاه طهماسبی، ناصر[2]؛ بنام، محمد رضا[1]؛ شیرزاد طیبه[1]

[1] گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور مشهد

[2] مرکز تحقیقات نانودانشکده فیزیک،دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

یکی از مسائل مهم در الکترونیک مولکولی فهمیدن اتصال پایدار مولکول های جفت شده به الکترودهاست. در این تحقیق از Au,P,Hg به عنوان الکترود استفاده شده است. یکی از بیشترین روش های رایج برای اتصال مولکول به الکترودهای خارجی استفاده از پیوند های تیولیت است. این پژوهش مبتنی بر روش نظریه تابعی چگالی با استفاده از کد کامپیوتری siesta انجام شده است. در این پژوهش تغییرات انرژی گاف را در موقعیتهای مختلف بررسی می نماییم.کاهش انرژی گاف نشان دهنده افزایش رسانندگی در مولکول است.

Study of the electronic structure Di-thiol benzene coupled to M(M= Au,P and Hg) via thiolate bonds

Pordel,Azam; Shahtahmasebi, Nasser[2];,Benam,Mohammadreza[1];Shirzad, Tayebeh[1]

[1] *Department of Physics, University of payam noor,mashhad*
[2] *Department of Physics, ferdosi University*

Abstract

One of the most important problems in molecular electronics is to understand the contact resistance of the molecular coupling to the electrodes.One of the most common methods to attach molecules to external electrodes is to use thiolate bonds The method is based on density functional theory (DFT). we use the siesta program package .we calculate energy gap in deferent cases,.decrease the gap energy show condantance increas

PACS No. 70

مقدمه

امروزه الکترونیک مولکولی دانشی است که مبتنی بر فناوری نانو بوده و کاربردهای وسیعی در صنعت الکترونیک دارد، این مسئله به‌عنوان آینده و نسل بعدی صنعت الکترونیک سیلیکونی مطرح است. از جمله این مواد مولکول بنزن است، که محققان به‌تازگی توانستند با استفاده ازآن قادر به ساختن ترانزیستور شوند. یک مولکول بنزن متصل شده به اتصالات طلا دقیقا مانند یک ترانز-یستور سیلیکونی عمل می کند. برای استفاده از قطعات در ابعاد مولکول در مدارات کامپیوتری نیاز زیادی وجود دارد، زیرا ترانزیستورهای موجود نمی توانند در مقیاس مورد استفاده قرار بگیرند. ابعاد مولکولی پیشرفت بسیار بزرگی در زمینه تولید کامپیوترها ی مولکولی به حساب می آیند. بنزن متعلق به خانواده هیدروکربن هاست که هر اتم مولکول آن شش اتم کربن و شش اتم هیدروژن داردکه یک آرایش حلقوی را بوجود می آورند. و به جهت ترکیبات متعدد آن در صنعت اهمیت زیادی دارد. به همین دلیل بررسی خواص الکترونی اینگونه مواد را مورد مطالعه قرار

دهیم. علی رغم تلاش های فراوان در دهه های اخیرکه برای پیشرفت در زمینه نانوتکنولوژی صورت گرفته، قیمت ابزارها هنوز به صورت یک مشکل سد راه پیشرفت در این زمینه است. یکی از راه های کاهش قیمت ها، پیش‌بینی خواص فیزیکی مواد به کمک شبیه سازی و محاسبات نظری است. محاسبات با توجه به پیشرفت و توسعه کامپیوترهای پر سرعت، یکی از قابل اطمینان‌ترین ومعتبرترین روشها برای مطالعه خواص نانوذرات می باشد.

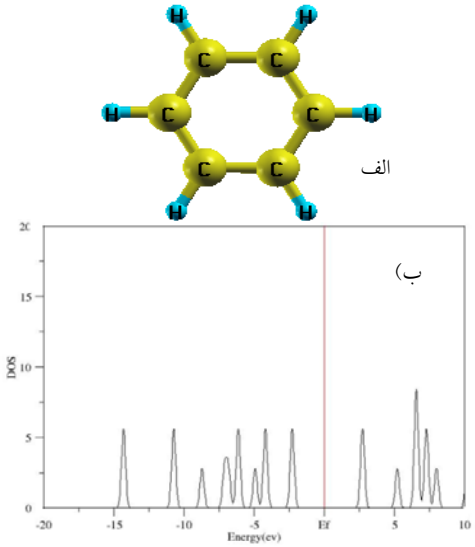
. یکی از موفق ترین نظریه ها، روش سایستا است که برپایه ی ابتکار اسپانیایی، برای شبیه سازی الکترونی با هزاران اتم به کار می رود. در این پژوهش به کمک محاسبات اصول اولیه در قالب نظریه تابعی چگالی (DFT) به روش تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به بررسی حالات الکترونی مولکول بنزن به منظورمحاسبه چگالی حالتها می پردازیم و رسانایی الکترونی سیستم‌های متفاوت فلز/مولکول/فلز را بصورت نظری مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

روش محاسبات

در این پژوهش با استفاده ازروش شبه پتانسیل بر پایه نظریه تابعی چگالی به بررسی حالات الکترونی مولکول بنزن به منظورمحاسبه چگالی حالتها می پردازیم و سپس با استفاده از آن سیم مولکولی که از مولکول های مختلف تشکیل شده را می سازیم. رسانایی الکترونی سیستم های متفاوت فلز/مولکول/فلز را به طور تجربی و نظری مورد مطالعه قرار می‌دهیم[1و2]. در این تحقیق برای انجام محاسبات و بررسی خواص الکترونیکی از نرم افزار SIESTA استفاده می‌کنیم [3و4]. سایستا هم یک روش و هم یک برنامه کامپیوتری کاربردی برای انجام محاسبات ساختار الکترونی و شبیه سازی ابتدا به ساکن دینامیک مولکولی جامدات و مولکول ها می باشد. SIESTA محاسبات را در قالب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای انرژی پتانسیل تبادلی – همبستگی انجام می دهد.

نظریه تابعی چگالی برپایه کار کوهن– هاهنبرگ[5] و کوهن- شام [6] می باشد و برای پتانسیل تبادلی –همبستگی تقریب چگالی موضعی بکارگرفته می شود. علاوه براین برای نمایش پتانسیل الکترون های مغزی و هسته از شبه پتانسیل ترولیر-مارتین[7و8] استفاده کردیم.

ابتدا مولکول بنزن مجزا را رسم وچگالی حالت های آن را محاسبه می نماییم که در شکل 1 آورده شده است. در واقع اختلاف بین انرژی HOMO(بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده)وLUMO(بالاترین اربیتال مولکولی اشغال نشده)[10,9] .که همان گاف نواری است حدودا 4/4eV تخمین زده می شود. گاف نواری اختلاف انرژی بین پایین ترین نقطه نوار رسانش و بالاترین نقطه نوار ظرفیت است. پایین ترین نقطه نوارسانش را لبه نوار رسانش می نامند; بالاترین نقطه در نوار ظرفیت به لبه نوار ظرفیت موسوم است. انرژی فرمی به عنوان انرژی بالاترین اربیتال پر در صفر مطلق است.

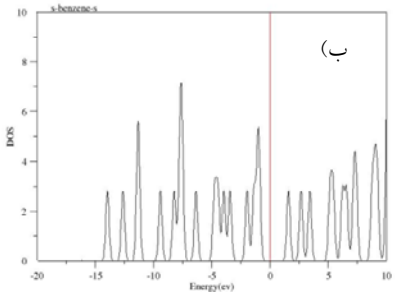


شکل1- الف)سلول اولیه ب)نمودار چگالی حالتهای بنزن

با جایگزینی دو اتم گوگرد به جای دوتا از اتم های هیدروژن در موقعیت شکل 2 انرژی گاف را محاسبه می کنیم .

یکی از مهم‌ترین روش‌های رایج برای اتصال مولکول به الکترودهای خارجی استفاده از پیوند تیولیت است گروه تیول ترکیبی است پایدار که دارای یک گروه عاملی به شکل(SH-) است. و در موقع اتصال پایدار مولکول های جفت شده به الکترودها به عنوان واسط مورد استفاده قرار می گیرد.

الف)

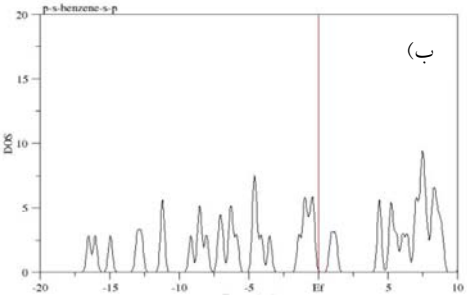


ب)

شکل2 الف) شکل ساختاری ب) چگالی حالتهای محاسبه شده برای 1و4 دی تیول بنزن

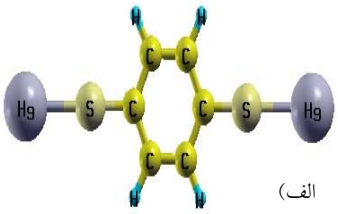
در ادامه دو گروه تیول به الکترود خارجی متصل می شوند. عموما الکترود مورد استفاده طلاست یکی از فواید این روش این است که بیشتر سیستم‌های آلی با یک گروه انتهایی تیول تشکیل تک لایه خودسامانی (SAM)روی سطح طلا را می‌دهند. زیر لایه به عنوان الکترود مورد استفاده قرار می گیرد. ولی در این تحقیق از دوعنصر دیگر نیز بعنوان الکترود استفاده شد:1- عنصر فسفر از گروه دهنده با عدد اتمی 15 2-اتم جیوه از عناصر واسط با عدد اتمی 80 که جزو فلزات است. شکل ساختاری و چگالی حالت‌ها با اتصال عناصر فسفر و جیوه به ترتیب در شکل 3 و شکل 4 آمده است.

الف

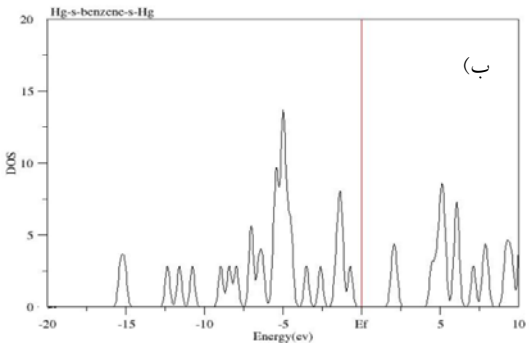


ب)

شکل3-الف) شکل ساختاری ب) چگالی حالتهای محاسبه شده برای مولکول بنزن با اتصال دو اتم فسفر به گوگرد



الف)

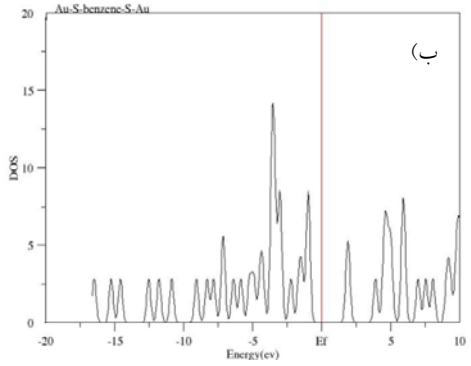


ب)

شکل **4-** الف)شکل ساختاری ب)چگالی حالت های محاسبه شده برای مولکول بنزن با اتصال دو اتم جیوه به اتم های گوگرد

در شکل 5 نیز شکل ساختاری و چگالی حالت برای مولکول Au/benzene-1,4-dithiol/Au جهت بررسی رسانایی سیستم فلز/مولکول/فلز آورده شده است.

الف)



ب)

شکل- الف) شکل ساختار ی ب)چگالی حالت های محاسبه شده برای مولکول Au/benzene-1,4-dithiol/Au

نتایج محاسبات

وقتی به مطالعه مواد با ابعاد در حدود نانومتر می پردازیم، قوانین حاکم بر این سیستم نیز از قوانین مکانیک کوانتومی تبعیت می کند. همان طور که می دانیم دراین محدوده برای مقادیر کوانتومی در فضای k تنها حالت های گسسته برای مقادیرKx، Ky، Kz مجاز است و در نهایت هم تنها ترازهای انرژی گسسته مجازهستند در این حالت همانطورکه مشاهده کردیم باندهای انرژی به ترازهای انرژی اتمی شبیه می‌شوندودرنمودار DOS هم پیک‌های دلتا شکل دیده می‌شوند.

گاف انرژی در مولکول بنزن مجزا مقدار قابل توجهی (حدود eV 4/5) است که این مقدار با جانشین نمودن دو اتم گوگرد به جای هیدروژن کاهش می یابد. تفاوت انرژی پایین ترین باند اشغال شده و بالاترین باند خالی راانرژی گاف،Eg(bulk)،می نامیم. و این مقدار با اضافه نمودن اتم های دیگر به گوگرد به عنوان الکترود بازهم کاهش می یابد چنانکه می بینیم در مورد عنصر فسفر این مقدار به 5eV/. نیز می رسد. کم شدن انرژی گاف افزایش رسانندگی را نشان می دهد. بنابراین از ترکیباتی نظیر 1و4 دی تیول بنزن به همراه الکترود طلا، فسفر و یا جیوه می توان در ساخت ترانزیستورها استفاده نمود. و البته در بین این سه عنصر، فسفر مقدار انرژی گاف کمتری را نشان می دهد. یعنی رسانایی در آن بیشتر است.

روش صحیح افزودن ناخالصی، به صورت قرار دادن آن نزدیک سیستم و ایجاد همپوشانی با اتم های مجاور است.

بطور کلی محاسبات ما در زمینه چگالی حالتهای مولکول بنزن در حضور ناخالصی های مختلف در حد امکانات موجود در توافق خوبی با سایر پژوهشهای نظری است. شایان ذکر است در این پژوهش اثر افزودن ناخالصی های فسفر و جیوه روی خواص مولکول به کمک نرم افزارSIESTA برای اولین بار انجام گرفته است.

سپاس گذاری

در پایان بر خود لازم می دارم از زحمات اساتید گرانقدرم دکتر شاه طهماسبی ودکتر بنام کمال تشکر را به جا آورم.

مراجع

[1] M.A. Reed et al, Science 278 _1997. 25
[2] V. Mujica, M. Kemo, M.A. Ratner, J. Chem. Phys. 1011994.6856
[3] J. M. Soler & etal, J. Phys.: Condens Matter 14(2002) 2745
[4] P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B53 (1996 .R10441
[5].1- Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136(1964) B864 []
[6] .2 W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140(1965) A1133]
[7].N. Troullier and J.L. Martins, Solid State Comm. 74 (1990)6132
[8]N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B43 (1991)1[6] H. Shang, Z. Li,
[9] Paulsson, M.; Datta, S. Phys. ReV. B 2003, 67, 241403
[10] Baheti, K.; Malen, J. A.; Doak, P.; Reddy, P.; Jang, S.-Y.; Tilley,