

اثر هندسه‌ی تماس بر رفتار جریان-ولتاژ در اتصالات تک-مولکولی

سعیده رضانی اکبرآبادی | حمید رحیم‌پور سلیمانی*

آزمایشگاه محاسباتی نانو فیزیک، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان

چکیده

در این مقاله ترابرد الکترون در یک سیستم مولکولی فلز/مولکول/فلز شامل مولکول بای فنیل دی سیئول و الکترودهای طلا، برای سه هندسه‌ی اتصال مختلف بررسی شده است. در این پژوهش هامیلتونی مولکول با استفاده از روش هاگل محاسبه شده است. فرمول‌بندی مورد استفاده بر پایه روش تابع گرین غیرتعدالی و در چارچوب فرمول‌بندی لاندائو و بوتیکر است. نمودارهای ضریب عبور و جریان-ولتاژ، برای سه ساختار هندسی گوناگون محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهند که انتقال الکترون به شدت تحت تأثیر اثر تداخل کوانتومی امواج گذرنده و هندسه فصل مشترک مولکول و الکترودها است. دامنه جریان در حالت متقارن بیش‌تر از دو حالت غیرمتقارن می‌باشد که دلیل این امر اثر تداخل کوانتومی امواج الکترونی گذرنده از شاخه‌های گوناگون مولکول است.

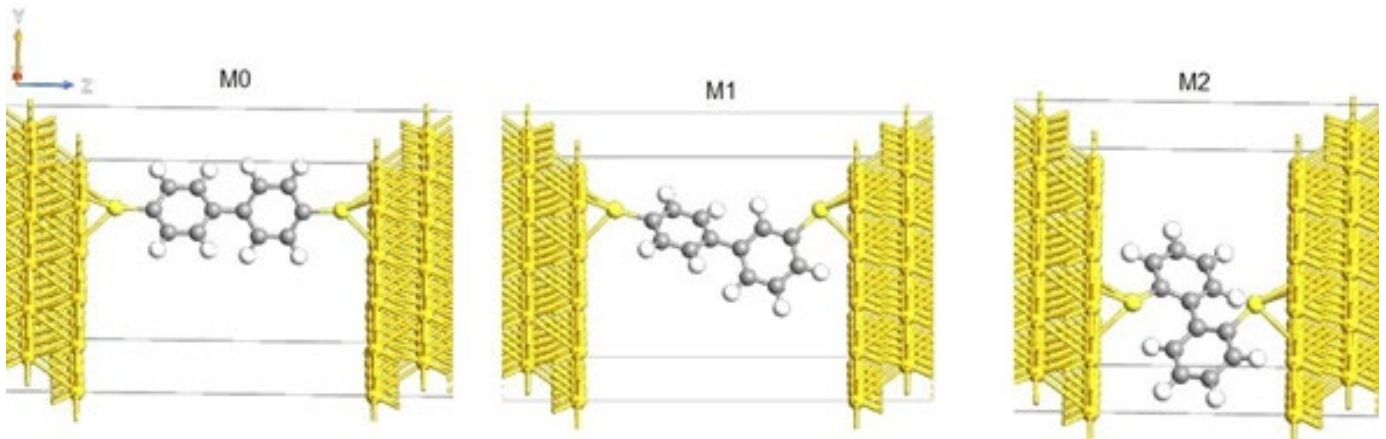
واژگان کلیدی: اتصالات مولکولی، تابع گرین غیرتعدالی، نظریه هاگل گسترش یافته، هندسه اتصالات.

نانو الکترونیک تحت عنوان الکترونیک مولکولی شده است [۱]. یکی از دلایل استفاده از مولکول‌ها گسسته بودن سطوح انرژی مولکولی است، که امکان گذار گزینشی الکترون‌ها از سطوح انرژی مولکولی را فراهم می‌آورد [۲]. علاوه بر این، کوچک شدن هر چه بیشتر، تولید کم هزینه‌تر و آسان‌تر ادوات الکترونیکی می‌تواند از دلایل توجه بسیار فراوان به این بخش باشد. یک از موارد مهمی که هنوز نیازمند تحقیق و مطالعه فراوان می‌باشد، فیزیک اتصالات مولکول‌ها به الکترودهای فلزی است. در این مقاله، اثر موقعیت‌های مختلف اتصال یک مولکول منفرد به الکترودهای فلزی مورد بررسی قرار می‌گیرد. موقعیت‌های مختلف اتصال، می‌تواند به تغییرات قابل توجهی در نمودارهای ضریب عبور و جریان-ولتاژ، منجر شود که به دلیل تغییر در هم‌ترازی مرز، سطوح اوربیتال مولکولی و انرژی فرمی است [۳]. در این بررسی مولکول در نظر گرفته شده بای فنیل دی سیئول (BPDT) [۴-۷] است که به الکترودهای فلزی سه بعدی نیمه بی‌نهایت طلا متصل است. در شکل ۱ سه ساختار متفاوت اتصال که در سه حالت M0، M1 و M2 نامگذاری شده است، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود. در هر سه حالت اتصال دهنده، گروه تیول است. وجود پیوند قوی بین گوگرد و طلا باعث انتخاب گروه ترمینال تیول و حضور گروه آروماتیک که ضامن پایداری مولکول‌ها است، باعث انتخاب گروه فنیل به عنوان مولکول مورد بررسی است. برای هر سه حالت در نظر گرفته شده، بهینه‌سازی هندسی شکل مولکول در پایه مناسب با استفاده از نرم افزار Gaussian [۸] انجام شده است. اساس مدل محاسباتی، استفاده از ترکیبی از روش هاگل گسترش یافته [۹] و روش تابع گرین غیرتعدالی [۱۰-۱۲] برای محاسبه ضریب عبور، چگالی حالت‌ها و در نهایت منحنی جریان-ولتاژ می‌باشد.

۱ مقدمه

با توجه به گسترش نانو الکترونیک استفاده از مواد جایگزین به جای مواد متداول نیم‌رسانا همواره مورد توجه و تحقیق بوده است. استفاده از مولکول‌ها به عنوان عناصر سازنده ادوات الکترونیکی، در سال‌های اخیر منجر به ظهور بخش جدیدی از

1. Bi Phenyl Dithiol (BPDT)



شکل ۱ | سه پیکربندی متفاوت اتصال مولکولی فلز/ مولکول/ فلز در حالت های M0، M1 و M2 با الکترودهای سه بعدی است.

۲ مدل سازی

در مولکول های غیراشباع یعنی مولکول هایی که پیوندهای چندگانه را بین همان اتم ها نگه می دارند، پیوندها به وسیله دو حالت متفاوت از هم پوشانی اوربیتال های اتمی تشکیل می شوند. دو نوع هم پوشانی وجود دارد: هم پوشانی هم محور در پیوند σ و هم پوشانی جانبی که در پیوند π نتیجه می شود. اغلب خواص چنین مولکول هایی ناشی از حضور پیوند π است. به همین دلیل در چنین مولکول هایی سهم پیوندهای σ و π قابل جداسازی است. برای سیستم های اشباع نشده پالایش عبارت هامیلتونی را می توان به وسیله تقریب الکترون π انجام داد. این روند، مختص روش هاگل گسترش یافته است. در چنین مواردی هامیلتونی الکترون های σ و π مولکول ها جداسازی شده و از سهم مشارکت σ صرف نظر می شود. هامیلتونی برای هر الکترون π محاسبه شده و جمع تمام این توابع هامیلتونی مولکولی را نتیجه می دهد. هامیلتونی کل سیستم از سه قسمت اصلی تشکیل می شود، $H = H_C + H_T + H_m$ که در آن H_C هامیلتونی الکترودها را توصیف می کند، H_T نشان دهنده تونل زنی بین الکترودها و مولکول و H_m هامیلتونی مولکول است. با استفاده از روش هاگل گسترش، هامیلتونی مولکول به صورت زیر نوشته می شود [۹]:

$$H_m = H_{ij} = \frac{C}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}), \quad (1)$$

که H_{ij} هامیلتونی مولکول، C ضریب هاگل، S_{ij} هم پوشانی مولکول و H_{ii} و H_{jj} انرژی یونش قطر اصلی هستند. با محاسبه هامیلتونی مولکول می توان تابع گرین غیرتعدالی تاخیری را محاسبه کرد [۱۰]:

$$G(\varepsilon) = (\varepsilon I - H_m - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1}, \quad (2)$$

در محاسبه عبارت بالا، اثر اتصال بین مولکول و الکترودها به وسیله خودانرژی رابطه (۳) توصیف می شود [۱۰]:

$$\Sigma_{L/R} = -\frac{i}{2} (\Gamma_{L/R}), \quad (3)$$

که $\Gamma_{L/R}$ ماتریس پهن شدگی الکترودها چپ و راست است. به کمک تابع گرین غیرتعدالی تاخیری می توان ضریب عبور و با استفاده از فرمول بندی لاندائو و بوتیکر، می توان جریان را محاسبه کرد [۱۳، ۱۴]:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (4)$$

و ضریب عبور است.

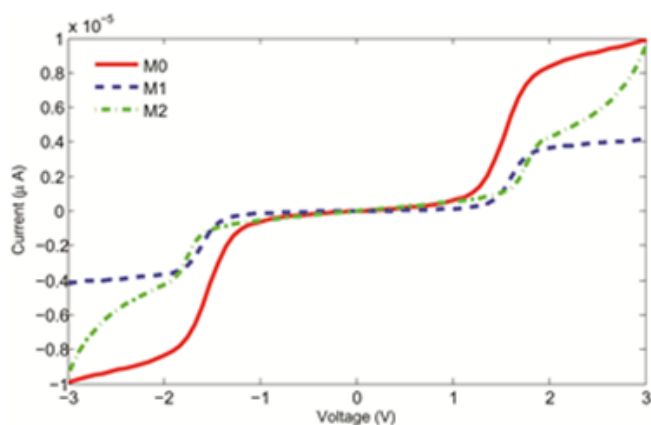
۳ نتایج و بحث

در حالت تجربی به طور کلی الکترودها با طلا (Au) و اتصال دهنده گروه تیول (SH) طراحی می شوند که به وسیله روش های جذب شیمیایی به هم پیوند داده می شوند به طوری که اتم های H حذف شده و اتم های S باقی می ماند [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۲، نمودار چگالی حالت مولکول BPDT برحسب انرژی برای ساختارهای هندسی مختلف شکل ۱ قبل از اتصال به الکترودهای طلا رسم شده است. چگالی حالت مولکولی در ساختار هندسی M1 گاف انرژی بیش تری نسبت به ساختارهای هندسی M0 و M2 دارد. به عبارت دیگر موقعیت های مختلف اتصال دهنده گروه تیول می تواند به تغییرات درخور توجه ای در چگالی

تغییرات ضریب عبور برای ساختار هندسی M2 بیش تر است، که به دلیل اثر تداخل کوانتومی امواج الکترونی گذرنده از بازوهای بالاتر و پایین تر است، که این اثر نتیجه ای از جفت شدگی غیرمتقارن می باشد. به عبارت دیگر در این حالت تقارن کمتری برای اتصال دهنده گروه تیول نسبت به دو حالت دیگر وجود دارد. ضریب عبور در حالت M0 و M1 پیکربندی مشابهی دارد [۱۹]. همانطور که دیده می شود، خواص انتقال مولکولی بسیار به هندسه فصل مشترک الکترودهای چپ و راست و مولکول حساس است.

نمودار جریان بر حسب ولتاژ برای اتصال مولکولی BPDT برای ساختارهای متفاوت در شکل ۴ رسم شده است. جریان با اعمال ولتاژ به صورت پیوسته تغییر می کند. با توجه به شکل ۴ می توان وابستگی دامنه جریان به هندسه اتصال را مشاهده کرد.

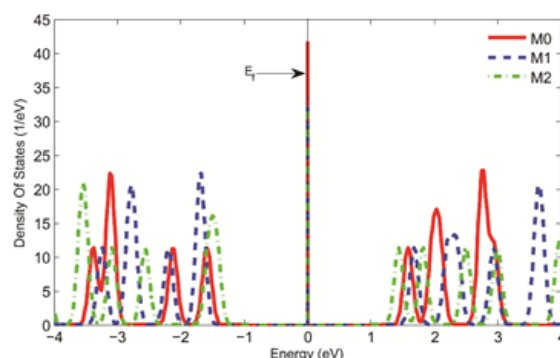


شکل ۴ نمودار جریان بر حسب ولتاژ برای فلز/مولکول/فلز با ساختارهای مختلف M0، M1 و M2 با الکترودهای سه بعدی است.

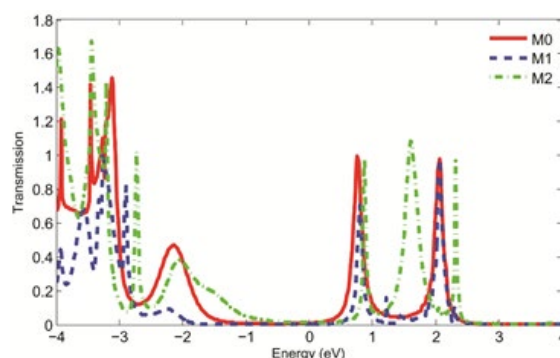
دامنه جریان در حالت متقارن M0 بزرگ تر از حالت های غیرمتقارن M1 و M2 است و همچنین گاف انرژی کمتری دیده می شود. این امر می تواند نتیجه ای از اثر تداخل کوانتومی امواج الکترونی عبوری از شاخه های گوناگون مولکول BPDT باشد.

با اعمال ولتاژ بایاس، اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی در دو الکتروده چپ و راست افزایش پیدامی کند. با افزایش این اختلاف، پنجره عبور گسترش یافته و در نهایت الکترون های سطوح انرژی مولکولی یکی پس از دیگری اجازه عبور پیدا می کنند. به این ترتیب کانال جریان باز شده و در منحنی جریان-ولتاژ جهشی مشاهده می شود. وابستگی اتصال مولکول جفت شده به الکترودهای چپ و راست، رفتار پله ای ایجاد می کند که در جفت شدگی ضعیف این پله ها شدیدتر ظاهر می شوند. اما با افزایش قدرت جفت شدگی به

حالت مولکول منجر شود. چگالی حالت برای مولکول M0 در بسیاری از انرژی ها مقدار بیشینه دارد. دلیل این امر یکسان بودن طول بازوهای بالاتر و پایین تر، در حالت متقارن M0 است [۱۷]. در شکل ۳، نمودار ضریب عبور بر حسب انرژی برای مولکول BPDT متصل به الکترودهای سه بعدی طلا، برای ساختارهای هندسی گوناگون شکل ۱، نشان داده شده است. نقاط تشدید را در بعضی از انرژی ها مشاهده می کنیم که در سایر انرژی ها از بین می رود. در این نقاط تشدید احتمال عبور به حداکثر مقدار خود می رسد. نقاط اوج ضریب عبور مرتبط با ویژه انرژی مولکول BPDT است، که می توان گفت که طیف عبوری یک اثر یا مشخصه از ساختار الکترونی مولکول است [۱۶ و ۱۷]. هنگامی که الکترون از الکتروده چپ به الکتروده راست، از درون مولکول BPDT، منتقل می شود، امواج الکترونی در امتداد دو شاخه از دو حلقه بنزن، دچار تغییر فاز نسبی می شوند. در نتیجه امکان بروز تداخل سازنده یا تداخل ویرانگر، با توجه به برهم نهی توابع موج الکترونی گذرنده در امتداد مسیرهای گوناگون وجود دارد. با در نظر گرفتن این اثر، احتمال عبور در ساختارهای متفاوت در نظر گرفته شده، تغییر خواهد کرد [۱۸].



شکل ۲ نمودار چگالی حالت مولکول بر حسب انرژی برای مولکول BPDT با ساختارهای مختلف M0، M1 و M2 است



شکل ۳ نمودار ضریب عبور بر حسب انرژی، فلز/مولکول/فلز با ساختارهای مختلف M0، M1 و M2 با الکترودهای سه بعدی است.

سمت ماهیت پیوسته خود می‌روند. علاوه بر این دامنه جریان در حالت جفت‌شدگی قوی افزایش می‌یابد [۲۰۱۷].

۴ نتیجه‌گیری

با استفاده از روش هاگل گسترش یافته، تابع گرین غیرتبادل‌ی و فرمول‌بندی لاندائو و بوتیکر برای ساختار مولکولی فلز/مولکول/فلز به بررسی اثر ساختارهای هندسی گوناگون اتصال مولکول-الکتروود بر کمیت‌های مهم ضریب عبور و جریان-ولتاژ پرداختیم. به وضوح مشاهده می‌شود که انتقال الکترونی در سیستم‌های مولکولی وابسته به هندسه فصل مشترک مولکول و الکتروودها است. نکته مهم مشاهده بیشتر بودن تغییرات ضریب عبور در حالت‌های غیرمتقارن نسبت به حالت متقارن است. علت این پدیده اثر تداخل کوانتومی در دو شاخه مسیر عبوری امواج الکترونی از الکتروودها به مولکول در نظر گرفته شد. اثر تداخل امواج الکترونی شاخه‌های گوناگون همچنین اثر مشخصی در نمودار جریان-ولتاژ دارا است. این اثر افزایش دامنه جریان در حالت متقارن نسبت به حالت‌های نامتقارن می‌باشد. در این مقاله اثر دما نادیده گرفته شده است که می‌توان به عنوان کار پیش رو، تأثیر آن را نیز در نظر گرفت.

مراجع

- [1] T. Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, Molecular electronic-structure theory. Wiley, 2013.
- [2] E. Scheer, Molecular electronics: an introduction to theory and experiment. *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology: Volume. 1*, 2010.
- [3] M. Bürkle, L.A. Zotti, J.K. Viljas, D. Vonlanthen, A. Mishchenko, T. Wandlowski, M. Mayor, G. Schön and F. Pauly, "Ab initio study of the thermopower of biphenyl-based single-molecule junctions," *Physical Review B*. vol. 86, no. 11, pp. 115304-115312, 2012.
- [4] A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I.V. Pobelov, A. Bagrets, J.K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor and T. Wandlowski, "Influence of conformation on conductance of biphenyl-dithiol single-molecule contacts," *Nano Letters*. vol. 10, no. 1, pp. 156-163, 2010.
- [5] A. Mishchenko, L.A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Bürkle, F. Pauly, J.C. Cuevas, M. Mayor and T. Wandlowski, "Single molecule junctions based on nitrile-terminated biphenyls: a new and robust anchoring group," *Journal of the American Chemical Society*. vol. 133, no. 2, pp. 184-187, 2011.
- [6] D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuburger, T. Wandlowski and M. Mayor, "Chemically controlled conductivity: torsion-angle dependence in a single-molecule biphenyldithiol junction," *Angewandte Chemie International Edition*. vol. 48, no. 47, pp. 8886-8890, 2009.
- [7] J. Rotzler, D. Vonlanthen, A. Barsella, A. Boeglin, A. Fort and M. Mayor, "Variation of the backbone conjugation in NLO model compounds: torsion-angle-restricted, biphenyl-based push-pull-systems," *European Journal of Organic Chemistry*. vol. 2010, no. 6, pp. 1096-1110, 2010.
- [8] M.J. Frisch, Gaussian revision, Gaussian Incorporation, Wallingford, 2004. The optimization of molecular structure performed by Gaussian package.
- [9] F. Zahid, M. Paulsson and S. Datta, Electrical Conduction through Molecules. Chapter published in *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques*, edited by H. Morkoc, Academic Press, 2003.
- [10] S. Datta, Quantum transport: atom to transistor. Cambridge University Press, 2005.
- [11] N. Sergueev, D. Roubtsov and H. Guo, "Ab initio analysis of electron-phonon coupling in molecular devices," *Physical Review Letters*. vol. 95, no. 14, pp. 146803-146807, 2005.
- [12] N. Sergueev, A.A. Demkov and H. Guo, "Inelastic resonant tunneling in C60 molecular junctions," *Physical Review B*. vol. 75, no. 23, pp. 233418-233422, 2007.
- [13] S. Datta, Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge University Press, 1997.
- [14] M. Modarresi, M.R. Roknabadi, N. Shahtahmasbi, D. Vahedi and H. Arabshahi, "Evaluation of electronic and transport properties of a nano-scale device in the presence of electric field," *Physica E*. vol. 43, no. 1, pp. 402-404, 2010.
- [15] A.W. Holleitner, R.H. Blick, A.K. Hüttel, K. Eberl and J.P. Kotthaus, "Probing and controlling the bonds of an artificial molecule," *Science*. vol. 297, no. 5578, pp. 70-72, 2002.
- [16] P. Dutta, Santanu K. Maiti and S.N. Karmakar, "Multi-terminal electron transport through single phenalenyl molecule: a theoretical study," *Organic Electronics*. vol. 11, no. 6, pp. 1120-1128, 2010.
- [17] M. Dey, S.K. Maiti and S.N. Karmakar, "Effect of dephasing on electron transport in a molecular wire: Green's function approach," *Organic Electronics*. vol. 12, no. 6, pp. 1017-1024, 2011.
- [18] A. Ahmadi and S. A. Ketabi, "Influence of quantum interference on the tunnel magnetoresistance in a molecular junction in the presence of in-plane electric field," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. vol. 27, no. 4, pp. 1105-1110, 2014.
- [19] Z. Golsanamlou, M. Bagheri Tagani, and H. Rahimpour Soleimani, Thermoelectric properties of single molecule junction in presence of dephasing and different coupling geometries," *Communications in Theoretical Physics*. vol. 64, no. 3, pp. 361-366, 2015.
- [20] S.K. Maiti, "Quantum transport through polycyclic hydrocarbon molecules," *Physics Letters A*. vol. 366, no. 1, pp. 114-119, 2007.

Contact Geometry Effect on Current–Voltage Behavior in Single-molecule Junctions

S. Ramezani Akbarabadi | H. Rahimpour Soleimani*

Computational Nanophysics Laboratory (CNL), Department of Physics, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract

In this paper, electron transport in a metal/molecule/metal molecular system. Includes biphenyl-dithiol molecule and three-dimensional gold electrodes for three different types of contact geometry, are investigated. The Hamiltonian of the molecule is calculated based on the Hückel method and the current is computed by the non-equilibrium Green's function method in the framework of Landauer–Büttiker formalism. Transmission coefficient and current-voltage characteristics are calculated for three different geometric structures. The results show that electron transport is strongly affected by quantum interference of electron waves and the geometry of the molecule-electrode interface. The current amplitude for symmetric coupling is larger than two other asymmetric couplings because of the quantum interference effects of the electron waves traveling through the different paths.

Keywords

Molecular junctions, Extended Huckel theory, Non-equilibrium Green's function, Junction geometry.