

Research Paper

Ab-Initio Simulation of the I-V Curve of Polyphenylene-Based Molecular Diodes: The Role of Electrode¹

Mansoure Ilkhani^{*2}, Reza Faghih Mirzaee³ and Shadi Sadeghian⁴

Received: 2025.02.08

Revised: 2025.03.16

Accepted: 2025.05.10

1. Introduction

Molecular electronics were first identified in 1971 during investigations into the interactions between fatty acids and cadmium salts by two German chemists. As a modern branch of nanotechnology, this field aims to overcome dimensional limitations in nanoelectronics and reach the molecular scale. Since then, numerous studies have focused on designing and constructing electronic circuits at the molecular level using active organic molecules. Although several advantages have been reported for using such molecules at the nanoscale, establishing effective connections between them and metal electrodes remains one of the primary challenges. This research focused on polyphenylene (C₆H₄)_n-based molecular electronic wires that have a current density ten times that of carbon nanotubes by employing Density Functional Theory (DFT). We consider the effect of electrodes in molecular circuits.

2. Methodology

Recent studies have examined the conductivity of small molecules such as polyphenylenes and their performance as molecular wires or switches. Continuing in this direction, the present research analyzes the electron transport characteristics of the benzene-based structures containing donor and acceptor functional groups such as -NH₂ and -NO₂ in heterogeneous configurations. These structures align with the molecular rectification model proposed by Aviram and Ratner. In this study, electronic wires based on

¹ <https://doi.org/10.22051/ijap.2025.50094.1447>

² Associate Professor, Department of Physics, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. (Corresponding Author). Email: m.ilkhani@qodsiau.ac.ir

³ Associate Professor, Department of Computer Engineering, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. Email: r.f.mirzaee@iau.ac.ir

⁴ M. Sc. Graduated, Department of Computer Engineering, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. Email: shadisadeghian1400@gmail.com

polyphenylenes (C_6H_4)_n, which have been reported to exhibit higher current densities than carbon nanotubes, were selected and simulated by using the ab-initio code based on the Density Functional Theory as well as the non-equilibrium Green's function (NEGF) computational methods. In these simulations, three types of molecules were placed in the central region of the circuit and connected to gold or platinum electrodes via sulfur anchoring groups (Figure 1). In circuit (a) two polyphenylene molecules are connected to gold electrodes with sulfur clips (2DTB-Au), in circuit (b) two polyphenylene molecules are connected to platinum electrodes with sulfur clips (2DTB-Pt), in circuit (c) two polyphenylene molecules with -NO₂ (nitrobenzene $C_6H_5NO_2$) and -NH₂ (aniline $C_6H_5NH_2$) with an acetylene between them are connected to gold electrodes with sulfur clips (NB-An-Au), and in circuit (d) two nitrobenzene and aniline molecules with an acetylene between them are connected to platinum electrodes with sulfur clips.

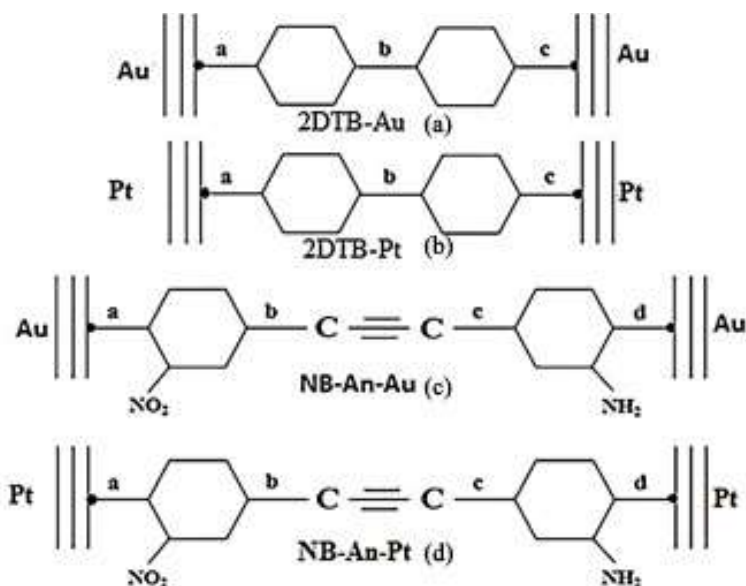


Fig. 1 Introduction of the studied configurations.

First, the structure of polyphenylene (C_6H_4)_n, nitrobenzene $C_6H_5NO_2$, and aniline $C_6H_5NH_2$ molecules were created and relaxed using the SIESTA code. Then, the circuits were simulated and relaxed by using sulfur alligator-clips with two different types of gold or Platinum electrodes. The effect of these two types of electrodes on conductance was investigated, and due to experimental limitations, theoretical approaches were adopted as analytical tools to predict device behavior. The passing flow through each circuit was



calculated in the voltage range from -2V to +2V to investigate the probability of rectification. The calculations considered the spin polarization effect of electrons (spin mode), and also without considering this effect (non-spin mode). We employed the TranSIESTA code to investigate the electronic transfer properties. Calculations were performed using the Generalized GGA-PBE approximation for the exchange-correlation function in the electron-electron interaction. SZP molecular orbitals were assumed for carbon atoms, and DZP molecular orbitals were assumed for hydrogen, sulfur, nitrogen, and oxygen atoms. The cutoff energy was set to 200 Ry. A vacuum layer of 20 Å was used to optimize the structure, and also to calculate the electronic density of states (DoS). The structure was relaxed to the point where the interatomic forces were reduced to 0.05 Ang/eV. In Figure 2, we presented a three-dimensional view of the studied configurations.

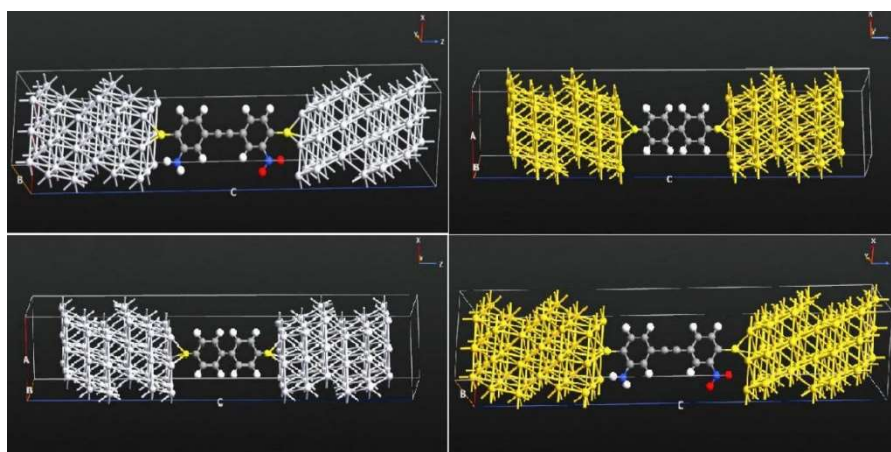


Fig. 2 Three-dimension view of studied structure.

3. Results and Discussion

After structural relaxation, current-voltage (I-V) analyses, transmission functions, and rectification ratios were obtained for each circuit. It was observed that the type of electrode significantly impacts the conductivity; gold electrodes led to reduced electrical resistance compared to platinum (Figure 3). As we see in this figure, at large bias, almost a linear behavior is observed for all 4 structures, then at low bias, only the 2DTB-Pt structure shows a linear behavior.

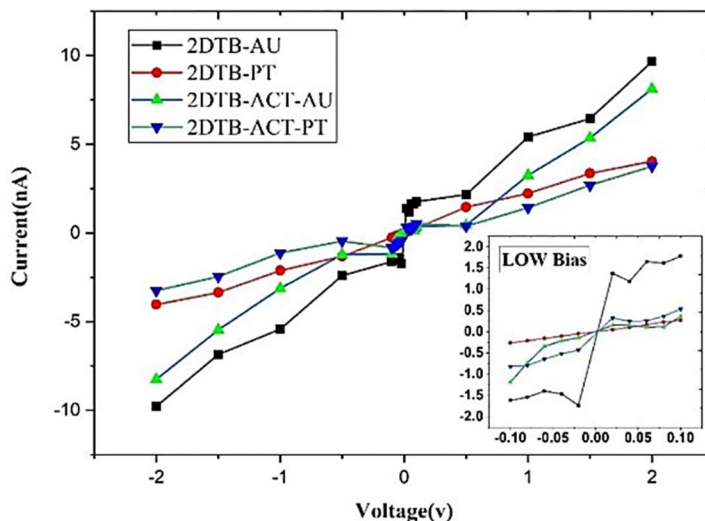


Fig. 3 I-V characteristic without considering spin effects for Studied Structures.

4. Conclusion

Based on the results, structures involving nitrobenzene and aniline connected to gold electrodes exhibited the best performance in terms of conductivity and rectification. In contrast, a significant decrease in current intensity was observed in the presence of platinum electrodes. These findings suggest that electrode selection can play a critical role in the effective design of molecular diodes. Examination of the spin polarization, in terms of upper and lower spins, showed that there was no significant difference in the conduction of electrons with up or down spins.

Keywords: Polyphenylene Devices, Molecular Electronics, Density Functional Theory, Electronic Transport, SIESTA & TranSIESTA.

References

- [1] Mann, B. and Kuhn, H., "Tunneling through fatty acid salt monolayers", *Journal of Applied Physics* 42(11), 4398-4405, 1971. <https://doi.org/10.1063/1.1659785>.
- [2] Khan, M.B. and Khan, Z.H., "Nanodiamonds: synthesis and applications", *Nanomaterials and their applications*, 1-26, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-6214-8_1.
- [3] Geng, H., Yin, S., Chen, K.Q. and Shuai, Z., "Effects of Intermolecular Interaction and Molecule– Electrode Couplings on Molecular Electronic Conductance", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25), 12304-12308, 2005. <https://doi.org/10.1021/jp050650v>.



- [4] Aviram, A. and Ratner, M.A., "Molecular rectifiers", *Chemical physics letters*, 29(2), 277-283, 1974. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1).
- [5] Min, Y., Zhong, C.G., Yang, P.P. and Yao, K.L., "Low bias negative differential resistance in tour wires predicted by first-principles study", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 238-241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.005>
- [6] Lo, W.Y., Bi, W., Li, L., Jung, I.H. and Yu, L., "Edge-on gating effect in molecular wires", *Nano Letters*, 15(2), 958-962, 2015. <https://doi.org/10.1021/nl503745b>.
- [7] Ratner, M., "A brief history of molecular electronics", *Nature nanotechnology*, 8(6), 378-381, 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.110>.
- [8] van der Molen, S.J. and Liljeroth, P., "Charge transport through molecular switches", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(13), 133001, 2010. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/13/133001>.
- [9] Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. and Guo, X., "Molecular-scale electronics: from concept to function", *Chemical reviews*, 116(7), 4318-4440, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- [10] Bagherloo, F., Ilkhani, M. and Faghieh Mirzaee, R., "How Alligator-Clip Compounds Affect the IV Characteristic of Molecular Devices, A DFT Approach", *Iranian Journal of Applied Physics*, 12(3), 34-46, 2022. <https://doi.org/10.22051/ijap.2022.40137.1275>.
- [11] Liu, S., Nurbawono, A. and Zhang, C., "Density functional theory for steady-state nonequilibrium molecular junctions", *Scientific reports*, 5(1), 15386, 2015. <https://www.nature.com/articles/srep15386>.
- [12] Khosravi, S.V.H., Ilkhani, M. and Pashangpour, M., "Ab initio study of structural, electronic, and optical properties of the anti-perovskite compound Na3OCN", *Chinese Journal of Physics*, 89, 1841-1851, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2023.05.015>.
- [13] Ghaffari, V., Ilkhani, M., Pashangpour, M. and Bagheri, Z., "Investigating the effect of slip and strain on electron transport in bilayer hydrogenated graphene-like borophene", *Computational Materials Science*, 229, 112390, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112390>.
- [14] Ilkhani, M., "Half-metallic behavior, thermodynamic stability and thermoelectric performance of new CoXMnSi (X=Rh, Tc) quaternary Heuslers", *Journal of Research on Many-body Systems*, V. 11, N. 3, 2021. <https://doi.org/10.22055/jrmbms.2021.17055>
- [15] Kim, W.Y., Kwon, S.K. and Kim, K.S., "Negative differential resistance of carbon nanotube electrodes with asymmetric coupling phenomena", *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(3), 033415, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033415>.

- [16] Engel, E., Höck, A. and Varga, S., "Relativistic extension of the Troullier-Martins scheme: Accurate pseudopotentials for transition-metal elements", *Physical Review B*, 63(12), 125121, 2001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125121>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



شبیه‌سازی ابتدا به ساکن تأثیر جنس الکتروود در بهبود مشخصه جریان - ولتاژ دیودهای مولکولی با پایه پلی‌فنیلین^۱ منصوره ایلخانی^{۲*}، رضا فقیه میرزایی^۳ و شادی صادقیان^۴

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال پانزدهم، پیاپی ۴۱، تابستان ۱۴۰۴

صص ۵۲ - ۶۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۲۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۲۰

چکیده:

در این مطالعه تمرکز روی سیم‌های الکترونیک مولکولی با پایه پلی‌فنیلین $(C_6H_4)_n$ است که دارای چگالی جریانی ده بار بزرگ‌تر از نانولوله‌های کربنی می‌باشند. به این منظور، با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن بر پایه نظریه تابعی چگالی و با بکارگیری تابع گرین غیرتعادلی، ویژگی‌های ترابرد در افزاره‌های مولکولی پلی‌فنیلین با دو الکتروود از دو جنس متفاوت شبیه‌سازی شده‌اند. ابتدا ساختار مولکول‌های پلی‌فنیلین $(C_6H_4)_n$ ، نیتروبنزن $C_6H_5NO_2$ و انیلین $C_6H_5NH_2$ ایجاد و با استفاده از کد سیستم ساختارها ریلکس شدند. سپس مدارهای مورد مطالعه با الکترودهایی از جنس دو فلز متفاوت طلا و نقره و با استفاده از گیره گوگردی شبیه‌سازی و ریلکس شدند. با هدف بررسی ویژگی‌های ترابرد، جریان عبوری از هر مدار در بازه ولتاژ ۲- ولت تا ۲+ ولت با در نظر گرفتن اثر اسپین الکترون‌ها و نیز بدون وارد نمودن اثر اسپین، با استفاده از کد ترنسیستا محاسبه شد. بررسی نتایج بدست آمده نشان داد که استفاده از الکتروود طلا موجب افزایش جریان عبوری از مدار می‌شود. در بررسی اسپین‌های بالا و پایین مشاهده شد که تفاوت محسوس در رسانش الکترون‌های با اسپین بالا (Up) و پایین ($Down$) وجود ندارد.

واژگان کلیدی: افزاره‌های پلی‌فنیلین، الکترونیک مولکولی، نظریه تابعی چگالی، ترابرد الکترونی، سیستم و ترنسیستا.

^۱ <https://doi.org/10.22051/ijap.2025.50094.1447>

^۲ دانشیار، گروه فیزیک، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. (نویسنده مسئول) Email: m.ilkhani@qodsiau.ac.ir

^۳ دانشیار، گروه مهندسی کامپیوتر، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. Email: r.f.mirzaee@iau.ac.ir

^۴ دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی کامپیوتر، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. Email: shadisadeghian1400@gmail.com



۱. مقدمه

الکترونیک مولکولی در سال ۱۹۷۱ توسط دو شیمیدان آلمانی به نام‌های برناردمان^۱ و هانس کان^۲ درحالی که بر روی اسیدهای چرب و نمک کادمیوم مطالعه می کردند، شناخته شد [۱]. الکترونیک مولکولی یکی از جدیدترین رویکردها برای از بین بردن محدودیت‌های نانوالکترونیک و نزدیک شدن به مقیاس بسیار کوچک مولکول‌ها می‌باشد. الکترونیک مولکولی موضوعی میان‌رشته‌ای از فناوری نانو است که در رشته‌های شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و علم مواد گسترش یافته و به منظور ایجاد یک دستگاه الکترونیکی کاربردی با استفاده از یک مولکول کوچک طراحی شده است. با اینکه به کارگیری یک مولکول به عنوان مولکول فعال در دستگاه‌های نانو مزایای زیادی دارد، ولی روش اتصال مولکول به الکتروود فلزی در یک مدار هنوز به عنوان یک چالش عمده باقی مانده است و با روش‌های تماس لیتوگرافی معمولی نمی‌توان تماس یک مولکول واحد با یک فلز را برقرار کرد [۲]. نظر به اینکه امروزه کوچک‌سازی مدارهای الکترونیکی و منطقی یکی از چالش‌های مهم صنایع الکترونیکی به شمار می‌رود، پژوهش‌های زیادی در راستای بهبود ساخت قطعات مدارهای مولکولی چون سیم‌های تور^۳، دیودها و ترانزیستورهای مولکولی^۴ با بکارگیری مولکول‌های ارگانیک بنزن انجام می‌شود. نتایج آزمایشگاهی و تجزیه و تحلیل نظری مرتبط نشان می‌دهد که مولکول‌های کوچک دارای ویژگی‌های الکتریکی هستند و می‌توان از آن‌ها برای طراحی و ساخت افزارها و مدارهای الکترونیکی استفاده کرد. سیم‌های مولکولی پلی‌فینیل و سویچ‌های مولکولی شامل زنجیره‌ای از حلقه‌های آروماتیک بنزن هستند. تا همین اواخر، این تردید وجود داشت که آیا چنین مولکول‌های کوچکی وقتی به صورت انفرادی به کار گرفته می‌شوند، رسانایی قابل ملاحظه‌ای دارند یا خیر. با این حال، طی چند سال گذشته چندین گروه پژوهشی به صورت تجربی نشان دادند که مولکول‌های پلی‌فینیل می‌توانند جریان‌های الکتریکی کوچک را هدایت کنند [۱ و ۳-۵]. پیوندگاه مولکول و الکتروود نقش مهمی در مدارهای مولکولی دارد و روی ویژگی‌های ترابرد دستگاه‌های مولکولی تاثیر می‌گذارد. در حقیقت، ماهیت جفت‌شدگی مولکول ارگانیک و الکتروود غیرارگانیک در طراحی افزارهای مولکولی نقش مهمی ایفا می‌کند. سوال مهم این است که چگونه اتم یا مولکول محل اتصال را انتخاب کنیم. تا کنون مطالعات زیادی روی انتخاب مناسب این اتصالات انجام شده است [۶-۹] و همچنان پژوهش‌های روی یافتن الکتروودهای مناسب‌تر در جریان است.

¹ Bernard Mann

² Hans Cohen

³ Tour Wires

⁴ Molecular Transistors

باقربل و همکاران، تأثیر گیره‌های آهن و نیکل را بر ترابرد الکترونی و احتمال یکسوسازی در سیم‌های مولکولی بر پایه بنزن بررسی نموده‌اند. این گروه بروز مقاومت تفاضلی منفی را در حضور این گیره‌ها را گزارش کرده‌اند [۱۰].

در این پژوهش به مطالعه ویژگی‌های انتقال الکترونی پیوند مولکولی بر پایه بنزن ولی با ساختار ناهمگن می‌پردازیم. این ساختارها توسط دو بنزن به وجود می‌آیند که یکی از آن‌ها دارای گروه دهنده ($-NH_2$) و دیگری دارای گروه گیرنده ($-NO_2$) است و با پیشنهاد اولیه آویرام و رانتنر^۱ برای یکسوسازی مولکولی سازگار می‌باشد [۵].

تمرکز ما بر روی سیم‌های الکترونیک مولکولی با پایه پلی‌فنیلن $(C_6H_4)_n$ است که دارای چگالی جریان ده بار بیشتر از نانولوله‌های کربنی^۲ هستند. این مدارها شامل یک ناحیه مرکزی هستند که به آن ناحیه پراکندگی نیز می‌گوییم و باید با یک اتصال مناسب به الکتروودها متصل شوند. جنس این اتصال تأثیر قابل توجهی بر ترابرد الکترونی دارد. در حالی که آزمون و خطا در ساخت آزمایشگاهی این اتصالات نیازمند صرف هزینه‌های گزاف است، می‌توان با شبیه‌سازی این مدارها بسیاری از نتایج را پیش‌بینی کرد. محاسبات مکانیک کوانتومی بستر مناسبی را برای ارزیابی خواص الکتریکی سوئیچ‌های دیود مولکولی فراهم می‌کنند. تا کنون طرح‌های ساختاری روشن برای دروازه‌های OR، AND و XOR بر پایه سیم‌های مولکولی و سوئیچ‌های دیود مولکولی ارائه شده‌اند. در این راستا، گیت‌های منطقی الکترونیک مولکولی مبتنی بر دیود برای طراحی یک نیم‌رسانا در مقیاس مولکولی و یک پردازشگر^۳ کامل الکترونیکی در مقیاس مولکولی ترکیب شده‌اند. دیودهای مولکولی بر پایه پلی‌فنیلن، ساختار مناسبی برای ساده سازی طراحی این دروازه‌های منطقی الکترونیک مولکولی هستند.

تاکنون پژوهش‌های بسیاری روی سیم‌های پلی‌فنیلنی انجام شده است و هنوز هم می‌توان مدارهای فعلی را بهبود بخشید. در این بین، موضوعی که در این پژوهش بر آن تمرکز خواهیم کرد، جنس الکتروود است. ویژگی‌های ترابرد پلی‌فنیلن، نیتروبنزن^۴ ($C_6H_5NO_2$) و آنیلین^۵ (C_6H_7N) در حضور الکتروود طلا و الکتروود پلاتین بررسی شده و الکتروود مناسب برای بهبود ویژگی‌های ترابرد را پیشنهاد می‌شود. بنابراین، با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۶ و محاسبات ابتدا به ساکن^۷،

¹ Aviram-Ranter

² Carbon Nanotube

³ Compiler

⁴ Nitrobenzene

⁵ Aniline

⁶ Density Functional Theory

⁷ Ab-initio calculations



نانوسیم‌های پلی‌فینلی را شبیه‌سازی می‌شود. به این منظور، از مولکول‌های پلی‌فینل، نیتروبنزن و آنیلین در ناحیه مرکزی مدار استفاده می‌شود و آن‌ها با گیره‌ای از جنس گوگرد به الکتروود طلا یا الکتروود پلاتین اتصال داده می‌شوند، به گونه‌ای که در زنجیره پلی‌فینلی نقش اوربیتال‌های PZ در رسانش مختل نشود و در نتیجه نمودار I-V بهبود یابد. در ادامه، ابتدا مدارهای مورد مطالعه را معرفی می‌شود. سپس در بخش دوم، جزئیات روش محاسباتی بررسی می‌شود. پس از آن، در بخش سوم، نتایج بدست آمده از محاسبات را ارائه و خروجی‌های بدست آمده از محاسبات جریان-ولتاژ و عبور الکترون‌ها را بررسی می‌شود. در پایان، بخش چهارم، نتیجه گیری بدست آمده از پژوهش اخیر ارائه می‌شود.

۲. روش محاسبات

در این پژوهش، کلیه محاسبات با استفاده از روش اصول اولیه^۱، مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و با به کارگیری تابع گرین غیرتعدالی^۲ انجام شده‌اند. سیم‌های مولکولی را با استفاده از کدهای محاسباتی سیستا و ترنسیستا^۳ شبیه‌سازی کرده ایم. کد سیستا یک بسته محاسباتی در سامانه عامل لینوکس و ابزاری قدرتمند در شبیه‌سازی جامدات با تعداد اتم‌های بسیار زیاد است. این کد در راستای محاسبات ساختار الکترونیکی و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکول‌ها و جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد و بر پایه نظریه تابعی چگالی خودسازگار با استفاده از شبه‌پتانسیل‌های استاندارد کار می‌کند. ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی منجر به ایجاد مجموعه پایه عددی و ثابتی می‌گردد. در راستای بهبود نتایج می‌توان شرط قطبیده بودن اوربیتال‌ها را نیز لحاظ کرد. به صورت معمول، در حل معادلات کان-شام^۴ از تقریب تقریب چگالی موضعی (LDA) یا تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) برای تابعی تبدلی-همبستگی^۵ استفاده می‌شود. لازم به یادآوری است که DFT^۶ در حالت پایدار [۱۱-۱۴] می‌تواند شرح مناسبی از اثر مقاومت تفاضلی منفی^۷ در بایاس پایین و فیلتراسیون اسپین در ویژگی‌های انتقال مولکولی ارائه دهد. جهت جریان در امتداد محور Z خواهد بود و مش بندی فضای k در جهات x، y و z به ترتیب 30×1×1 می‌باشد. مجموعه مبنای پلاریزاسیون تک-ζ برای تمامی اتم‌ها انتخاب گردیده است [۱۵]. الکترون‌های هسته با استفاده از

¹ First Principles

² Non-equilibrium Green's Function (NEGF)

³ SIESTA & TranSIESTA

⁴ Cohen-Sham

⁵ Exchange-Correlation Functional

⁶ DFT: Density Functional Theory

⁷ Negative Differential Resistance (NDR)



شبه پتانسیل‌های غیرموضعی ترویلر-مارتین^۱ مدل‌سازی شده [۱۶] و معیار همگرایی برای انرژی کل سامانه برابر 10^{-5} Ry است. محاسبات جریان در دمای ۳۰۰ کلوین انجام می‌شود. سامانه مورد مطالعه به سه ناحیه جداگانه تقسیم می‌شود: الکتروود سمت چپ (LE)، الکتروود سمت راست (RE) و ناحیه مرکزی (CR) که ناحیه پراکندگی شامل مولکول و دو لایه از اتم‌های فلزی می‌باشد. برای سامانه در حالت تعادل، رسانایی G از راه تابع انتقال $T(E)$ در سطح فرمی (E_f) می‌باشد. برای سامانه محاسبه می‌گردد:

$$G = G_0 T(E_f) \quad (۱)$$

که در آن، $G_0 = 2e^2/h$ واحد کوانتومی رسانش است (h ثابت پلانک و e بار الکترون). انرژی فرمی (E_f) همان پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروود چپ یا راست در دمای صفر کلوین است. پتانسیل الکتروشیمیایی هر الکتروود به صورت اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی در صفر کلوین با ولتاژ بایاس اعمال شده (V) داده می‌شود:

$$\mu_L = \mu(0) - eV/2 \quad (۲)$$

$$\mu_R = \mu(0) + eV/2 \quad (۳)$$

$$\mu_{L/R}(0) = E_f \quad (۴)$$

۳. نتایج و بحث

۱.۳. آرایش ساختارها

در این پژوهش، رفتار ترابرد الکترونیکی سیم‌های مولکولی پلی‌فینلی با آرایش‌های مختلف، متصل شده به الکتروودهای طلا و پلاتین از راه گیره‌های گوگردی، به وسیله شبیه‌سازی‌های محاسباتی مورد بررسی قرار گرفته است. با اعمال ولتاژ در محدوده -2 تا $+2$ ولت، جریان عبوری محاسبه شده و نمودارهای جریان-ولتاژ و چگالی حالات الکترونی رسم شده‌اند. افزون بر این، تاثیر عوامل مختلفی از جمله حضور مولکول استیلن، اثر اسپین و جانشینی گروه‌های عاملی NH_2 و NO_2 به جای اتم هیدروژن در مولکول بنزن، بر روی ویژگی‌های ترابرد بررسی شده است. محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته PBE-GGA برای تابعی تبادل-همبستگی و با بکارگیری پایه SZP برای اتم‌های کربن و پایه DZP برای اتم‌های هیدروژن، گوگرد، نیتروژن و اکسیژن انجام پذیرفته است. انرژی قطع در سطح 200 Ry تنظیم و یک لایه خلاء به ضخامت ۲۰ آنگستروم

^۱ Troullier-Martins



برای بهینه‌سازی ساختار و محاسبه چگالی حالات الکترونی در نظر گرفته شده است. بهینه‌سازی ساختار تا رسیدن نیروهای بین اتمی به $0.05 \text{ eV/\AA}$ ادامه یافت. محاسبات ترابرد الکتریکی با استفاده از کد ترنسیتا مبتنی بر الگوی تابع گرین غیرتعادلی انجام شد. مدارهایی با آرایش‌های مختلف از مولکول‌های پلی‌فنیلنی در شرایط یکسان، بدون اعمال اسپین (NSP) و با اعمال اسپین (SP) بررسی و نتایج بدست آمده از آن‌ها تجزیه و تحلیل شده است. در شکل (۱)، نمایش شماتیک ساختارهای مورد مطالعه و در شکل (۲) ساختارهای مولکولی شبیه‌سازی شده نشان داده شده‌اند. هدف ما طراحی ساختار پلی‌فنیلنی با دو الکترود از جنس‌های مختلف (الکترود طلا Au و الکترود پلاتین Pt) به منظور مقایسه تأثیر جنس الکترود در بهبود ترابرد الکتریکی دیودهای مولکولی بر پایه پلی‌فنیلن بوده است.

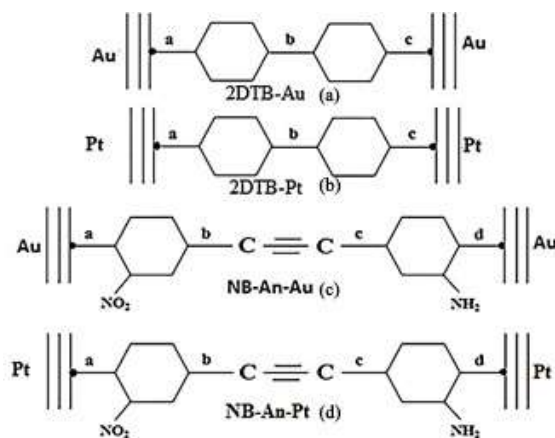


Fig. 1 Introduction of the Configurations Studied.

شکل ۱ نمایش شماتیک پیکربندی‌های مورد مطالعه.

پیکربندی‌های مورد نظر با استفاده از بسته محاسباتی ATK^۱ شبیه‌سازی شد. با استفاده از کد محاسباتی سیستم‌ها را یکبار بدون اعمال اسپین (NSP) و یکبار با اعمال اسپین (SP) با کمک دستور زیر ریلکس (آسایش ساختار) شد:

^۱ Atomistic ToolKit

| tee نام فایل خروجی. out f fd > نام فایل ورودی. Mpirun -np 32 siestas

در هر مرحله پس از پایان مرحله ریلکس فایل خروجی (OUT) و فایل با پسوند xyz ذخیره شد و تغییرات هر ترکیب در مرحله بعد از ریلکس با حالت بعد از ریلکس بررسی و نتایج بدست آمده در قالب جدول زیر آماده شد:

جدول ۱. مقایسه فاصله‌های تعادلی قبل و بعد از ریلکس برای ساختارهای مورد مطالعه.

Table 1. Comparison of Equilibrium Distances Before and After Relaxation for Studied Structures.

Structure	Before Relaxation				After Relaxation			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)
2DTB-Au	1.75	1.06449	-	1.75	1.61207	1.16254	-	1.61207
2DTB-Pt	1.75	1.06449	-	1.75	1.7127	1.14258	-	1.7127
NB-An-Au	1.75	1.06449	1.06449	1.75	1.01125	1.5237	1.56387	1.01125
NB-An-Pt	1.75	1.06449	1.06449	1.75	1.02164	1.62145	1.62478	1.02164

که مطابق با آنچه که در شکل (۱) نشان داده شده است، a، b، c و d فاصله قسمت‌های مختلف مدار مولکولی از یکدیگر می‌باشد.

۲.۳ بررسی جریان - ولتاژ

پس از اینکه مدارها با کد ATK شبیه‌سازی و با سیستم ریلکس شد، جریان عبوری از هر مدار را در بازه ۲- تا ۲+ ولت با ترنسیست محاسبه شد. مشاهده شد که اعمال اسپین روی سامانه بنزنی تأثیری روی جریان عبوری از مولکول ندارد. بنابراین کلیه اجراها بدون در نظر گرفتن اسپین انجام شد. در شکل (۲) نمودار جریان - ولتاژ محاسبه شده برای تمام ساختارها را بدون در نظر گرفتن حالت اسپینی رسم شده است.



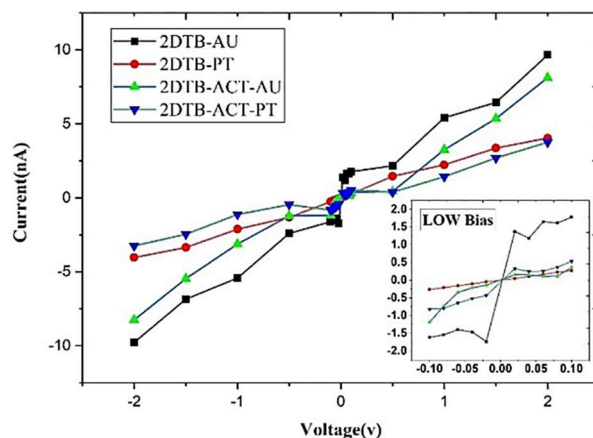


Fig. 2 I-V characteristic without considering spin effects for Studied Structures.

شکل ۲ مقایسه نمودار جریان-ولتاژ ساختارهای مورد مطالعه بدون اعمال اثر اسپین.

همانطور که می‌دانیم شیب نمودار جریان-ولتاژ، برابر است با عکس مقاومت الکتریکی. بررسی نمودار جریان-ولتاژ چهار ساختار مورد مطالعه در بازه ولتاژی -2 تا $+2$ ولت نشان می‌دهد: شیب نمودار جریان-ولتاژ در مدار 2DTB-Au از سایر ساختارها بیشتر است. در نتیجه این مدار کمترین مقاومت الکتریکی را در بین ساختارهای مورد مطالعه دارد. پس از آن ساختار NB-An-Au مقاومت الکتریکی کمتری دارد با توجه به اینکه تعداد اتم‌های این ساختار از ساختار 2DTB-Pt بیشتر است ولی بر خلاف انتظار مقاومت کمتری نسبت به آن دارد. می‌توان با توجه به داده‌های موجود نتیجه گرفت که بکارگیری الکتروود طلا (نسبت به پلاتین) موجب کاهش مقاومت مدار و عبور جریان بیشتری می‌شود. در ولتاژهای بالا^۱، رفتار کمابیش خطی برای هر چهار ساختار مشاهده می‌شود. در حالی که در ولتاژهای پایین^۲ (کمتر از 0.1 ولت) تنها ساختار 2DTB-Pt رفتار خطی از خود نشان می‌دهد. در تمامی ساختارها با افزایش ولتاژ، شدت جریان نیز افزایش می‌یابد، بنابراین در این چهار ساختار مقاومت تفاضلی منفی بروز نمی‌کند.

¹ Large Bias

² Low Bias

۳.۳ بررسی نمودارهای عبور

برای تمامی ساختارهای مورد مطالعه نمودارهای عبور در ولتاژهای انتخابی ۰.۰۴، ۰.۰۸، ۱.۵ ولت محاسبه و در شکل (۳) رسم شده است.

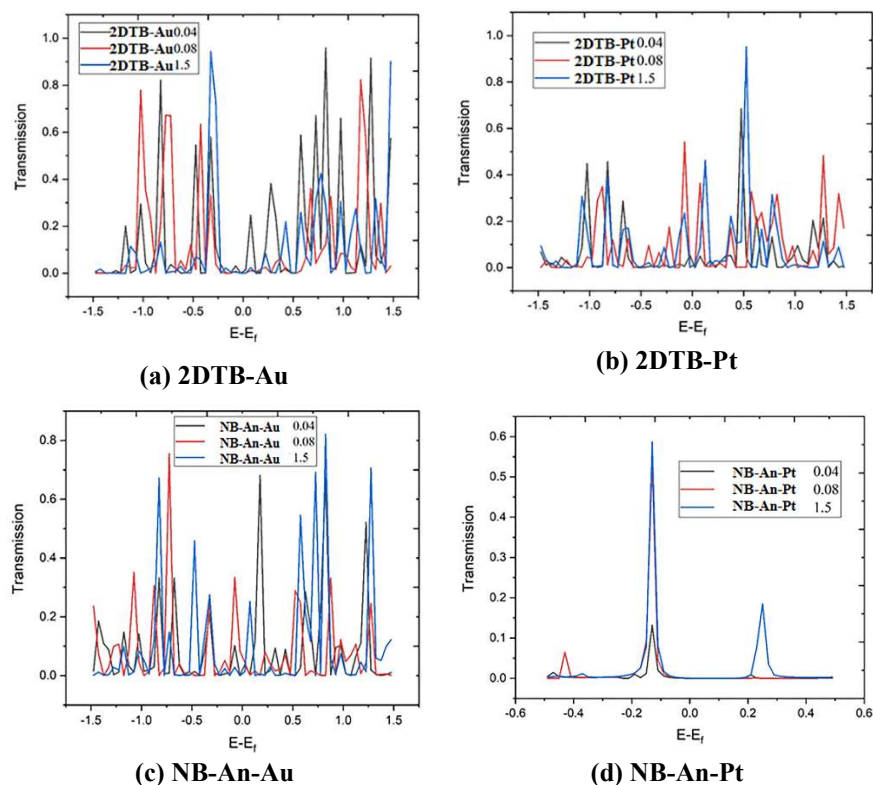


Fig. 3 Transmission for studied Structures at Selected Voltages 0.04, 0.08, and 1.5 V.

شکل ۳ نمودارهای عبور 2DTB-Au، 2DTB-Pt، NB-An-Au و NB-An-Pt در ولتاژهای انتخابی ۰/۰۴، ۰/۰۸ و ۱/۵ ولت.

۴.۳ نمودار ضریب یکسوسازی^۱

برای بررسی میزان تقارن در مشخصه جریان-ولتاژ، ضریب یکسوسازی به صورت زیر تعریف و محاسبه می‌شود:

^۱ Rectification Ratio



$$R(V) = \left| \frac{I(+V)}{I(-V)} \right| \quad (5)$$

در این رابطه، $I(+V)$ جریان عبوری در بایاس مثبت است، و $I(-V)$ جریان عبوری متناظر همان ولتاژ در بایاس منفی است. هرگاه $R(V)=1$ باشد، یکسوسازی نداریم، و $R(V)>1$ نیز به این معنا است که جریان در جهت مثبت بزرگ‌تر از جریان در جهت منفی است.

شکل (۴) نشان‌دهنده نسبت یکسوسازی برای همه ساختارهای مورد مطالعه است. در این شکل ساختار 2DTB-Au را با نماد M1، ساختار 2DTB-Pt را با نماد M2، ساختار NB-An-Au را با نماد M3 و ساختار NB-An-Pt را با نماد M4 نشان داده شده است. از این شکل در می‌یابیم که M4 (NB-An-Pt) دارای کوچک‌ترین نسبت یکسوسازی، در حدود مقدار یک و در نتیجه ناحیه تماس متقارن است. این در حالی است که بزرگ‌ترین مقدار نسبت یکسوسازی برای M3 (NB-An-Au) در ولتاژ $V_{1.7}$ به عدد ۳.۰ می‌رسد، که متناظر با سامانه نامتقارن گروه‌های لنگر دهنده $(-NH_2)$ و گیرنده $(-NO_2)$ است.

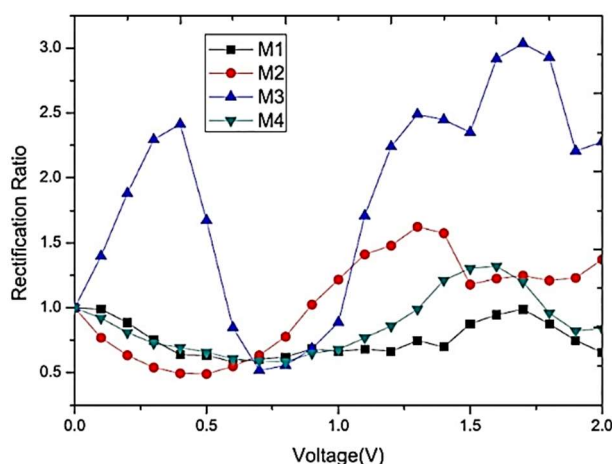


Fig. 4 Comparison between rectification ratio for Studied Structures.

شکل ۴ مقایسه نسبت یکسوسازی در ساختارهای مورد مطالعه.

۴. نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش بررسی تاثیر جایگزینی الکتروود پلاتین به جای الکتروود طلا روی ویژگی‌های ترابرد مدارهای مولکولی ساخته شده از نیتروبنزن ($C_6H_5NO_2$) و انیلین ($C_6H_5NH_2$) بود. در این پژوهش، ساختارهای دیتول بنزن- طلا (2DTB-Au)، دیتول بنزن- پلاتین (2DTB-Pt)،

نیتروبنزن-انیلین-طلا (NB-An-Au)، نیتروبنزن-انیلین-پلاتین (NB-An-Pt) را با استفاده از کد ATK ایجاد نموده و با به کارگیری کد سیستا و محاسبات ابتدا به ساکن ریلکس کردیم. سپس با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با بکارگیری تابع گرین غیرتعادلی، ویژگی‌های ترابرد آن‌ها را با دو جنس مختلف از الکتروود (طلا و پلاتین) با استفاده از کد ترنسیستا شبیه‌سازی شد. محاسبات جریان در بازه ولتاژ -2V تا $+2\text{V}$ انجام و اثر آن نیز بررسی شد. بررسی نتایج بدست آمده نشان داد که شیب نمودار جریان-ولتاژ در مدار 2DTB-Au از سایر ساختارها بیشتر است، در نتیجه این مدار کمترین مقاومت الکتریکی را در بین ساختارهای مورد مطالعه داراست. پس از آن ساختار NB-An-Au مقاومت الکتریکی کمتری دارد با توجه به اینکه تعداد اتم‌های این ساختار از ساختار 2DTB-Pt بیشتر است ولی بر خلاف انتظار مقاومت کمتری نسبت به آن دارد. می‌توان با توجه به داده‌های موجود نتیجه گرفت که استفاده از الکتروود طلا (نسبت به پلاتین) موجب کاهش مقاومت مدار و عبور جریان بیشتری می‌شود. در ولتاژهای بالا، رفتار کمابیش خطی برای هر چهار ساختار مشاهده می‌شود. در حالی که در ولتاژهای پایین (کمتر از 0.1V) تنها ساختار 2DTB-Pt رفتار خطی از خود نشان می‌دهد. در تمامی ساختارها با افزایش ولتاژ، شدت جریان نیز افزایش می‌یابد. بنابراین در این چهار ساختار مقاومت تفاضلی منفی بروز نمی‌کند. بررسی ما نشان می‌دهد تفاوت محسوسی در رسانش الکترون‌های اسپین بالا و پایین مشاهده نمی‌شود. یکسوسازی قابل توجهی در ساختارها مشاهده نمی‌شود جز در مورد ساختار NB-An-Au نسبت یکسوسازی آن در بیشتر ولتاژها به شکل قابل توجهی بزرگتر از یک است.

۵. تقدیر و تشکر

از رئیس محترم آزمایشگاه شبیه‌سازی کوانتومی مستقر در واحد شهر قدس برای تأمین دسترسی به سرورهای محاسباتی کمال تشکر را داریم.

منابع

- [1] Mann, B. and Kuhn, H., "Tunneling through fatty acid salt monolayers", *Journal of Applied Physics* 42(11), 4398-4405, 1971. <https://doi.org/10.1063/1.1659785>.
- [2] Khan, M.B. and Khan, Z.H., "Nanodiamonds: synthesis and applications", *Nanomaterials and their applications*, 1-26, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-6214-8_1.
- [3] Geng, H., Yin, S., Chen, K.Q. and Shuai, Z., "Effects of Intermolecular Interaction and Molecule- Electrode Couplings on Molecular Electronic Conductance", *The Journal of*



- Physical Chemistry B*, 109(25), 12304-12308, 2005. <https://doi.org/10.1021/jp050650v>.
- [4] Aviram, A. and Ratner, M.A., "Molecular rectifiers", *Chemical physics letters*, 29(2), 277-283, 1974. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1).
- [5] Min, Y., Zhong, C.G., Yang, P.P. and Yao, K.L., "Low bias negative differential resistance in four wires predicted by first-principles study", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 238-241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.005>
- [6] Lo, W.Y., Bi, W., Li, L., Jung, I.H. and Yu, L., "Edge-on gating effect in molecular wires", *Nano Letters*, 15(2), 958-962, 2015. <https://doi.org/10.1021/nl503745b>.
- [7] Ratner, M., "A brief history of molecular electronics", *Nature nanotechnology*, 8(6), 378-381, 2013. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.110>.
- [8] van der Molen, S.J. and Liljeroth, P., "Charge transport through molecular switches", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(13), 133001, 2010. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/13/133001>.
- [9] Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. and Guo, X., "Molecular-scale electronics: from concept to function", *Chemical reviews*, 116(7), 4318-4440, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- [10] Bagherloo, F., Ilkhani, M. and Faghih Mirzaee, R., "How Alligator-Clip Compounds Affect the IV Characteristic of Molecular Devices, A DFT Approach", *Iranian Journal of Applied Physics*, 12(3), 34-46, 2022. <https://doi.org/10.22051/ijap.2022.40137.1275>.
- [11] Liu, S., Nurbawono, A. and Zhang, C., "Density functional theory for steady-state nonequilibrium molecular junctions", *Scientific reports*, 5(1), 15386, 2015. <https://www.nature.com/articles/srep15386>.
- [12] Khosravi, S.V.H., Ilkhani, M. and Pashangpour, M., "Ab initio study of structural, electronic, and optical properties of the anti-perovskite compound Na3OCN", *Chinese Journal of Physics*, 89, 1841-1851, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2023.05.015>.
- [13] Ghaffari, V., Ilkhani, M., Pashangpour, M. and Bagheri, Z., "Investigating the effect of slip and strain on electron transport in bilayer hydrogenated graphene-like borophene", *Computational Materials Science*, 229, 112390, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112390>.
- [14] Ilkhani, M., "Half-metallic behavior, thermodynamic stability and thermoelectric performance of new CoXMnSi (X=Rh, Tc) quaternary Heuslers", *Journal of Research on Many-body Systems*, V. 11, N. 3, 2021. <https://doi.org/10.22055/jrmbs.2021.17055>
- [15] Kim, W.Y., Kwon, S.K. and Kim, K.S., "Negative differential resistance of carbon nanotube electrodes with asymmetric coupling phenomena", *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(3), 033415, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033415>.
- [16] Engel, E., Höck, A. and Varga, S., "Relativistic extension of the Troullier-Martins scheme: Accurate pseudopotentials for transition-metal elements", *Physical Review B*, 63(12), 125121, 2001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125121>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

