تونل‌زنی، گذارهای غیرمجاز را ظاهر می‌سازد

ك. و. هیپس

طیف‌بینی تونل‌زنی ناکشسان الکترون اطلاعات بی‌نظیری دربارهٔ گذارهای الکترونی و ارتعاشی که در فرایندهای القائی فوتونی مجاز نیستند، در اختیار می‌گذارد.

طیف بینی تونل زنی ناکشسان الکترون (IETS)[1] ابتدا توسط لامب[2] و جك لویك[3] در سال ۱۹۶۶ ابداع شد. از آن زمان به بعد این فن پیشرفت زیادی کرده است به طوری که هم‌اکنون کاربردهای آن از بررسی مواد زیست شیمیایی گرفته تا مطالعهٔ کمپلکسهای فلزات واسطه گسترش یافته‌است. مقالات و کتب چندی در این زمینه موجود است. IETS یك روش غیر نوری برای اندازه‌گیری طیفهای الکترونی وارتعاشی است. این فن بسیار حساس برای طیف نمونه‌ای است که حاوی کمتر از 10^{13} مولکول باشد. روش مذکور به‌طور وسیعی برای مطالعهٔ گونه‌های جذب شیمیایی شده، به‌عنوان مکمل طیف‌بینی مولکولی زیرقرمز (IR) و رامان، و برای بررسی گذارهایی که درطیف‌بینی فوتونی«ساکت» (غیرمجاز)اند، به‌کار گرفته شده است. جنبهٔ غیرعادی تکنیك این است که نمونهٔ موردنظر باید با یك فیلم نازك‌فلز-عایق-فلز، یعنی وسیله‌ای که آن را دیود تونلی می‌نامند یکپارچه شده باشد. لذا، تهیهٔ نمونه در این روش در مقایسه باطیف‌بینی IR و رامان جنبهٔ هنری بیشتری دارد. بحثی که در زیر می‌آید، کاربرد IETS را برای مشاهدهٔ گذارهای غیرمجاز نوری شرح می‌دهد.

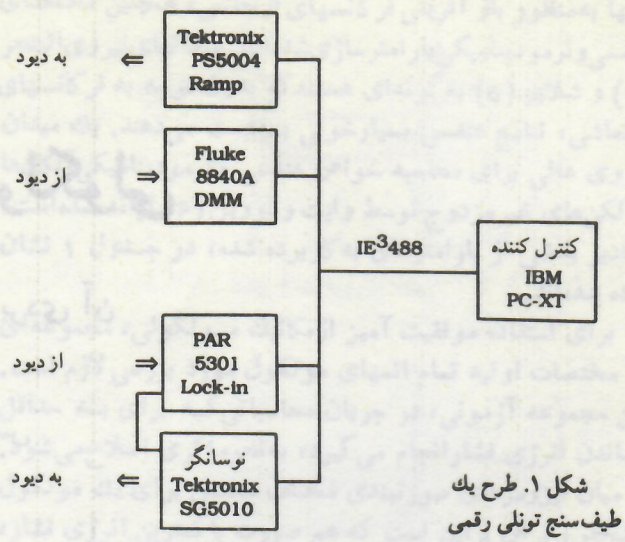
آشنایی بیشتر با روش

چنانچه دو ورقهٔ فلزی توسط عایقی ضخیم (بیشتر از ۵۰ nm) از هم جدا شوند، یك خازن به دست می‌آید و اعمال یك اختلاف پتانسیل ثابت بین دوصفحه، عبور جریان ثابتی را تولید نمی‌کند. مع‌ذالك، چنانچه ضخامت عایق به‌کمتر ازتقریباً ۵ nm کاهش یابد، جریان عبورمی‌کند و وسیلهٔ مزبور یك رسانایی قابل اندازه‌گیری خواهد داشت. این جریان مربوط به‌یك پدیدهٔ کوانتوم مکانیکی به نام تونل‌زنی است. عبورالکترون از درون عایق طوری است که انرژی کل الکترون ازانرژی پتانسیل آن درناحیهٔ عایق (سد) کمتر است. بدین ترتیب، به نظر می‌رسد که الکترونها از درون سد پتانسیل، «تونل می‌زنند». چنانچه الکترون ازفلز اول به‌فلز دوم بدون اتلاف انرژی کل تغییرمکان دهد، فرایند را تونل‌زنی کشسان می‌نامند. این فرایند مکانیسم رسانش اولیه در دیودهای تونلی است. فرایند ناکشسان نیز ممکن است اتفاق افتد. دراین حالت، بخشی از انرژی انتقالی الکترون به صورت تحریك الکترونی یا ارتعاشی ازدست می‌رود و به‌ناحیهٔ سد داده می‌شود. چنین فرایند تونل‌زنی ناکشسان اساس فیزیکی IETS را تشکیل می‌دهد.

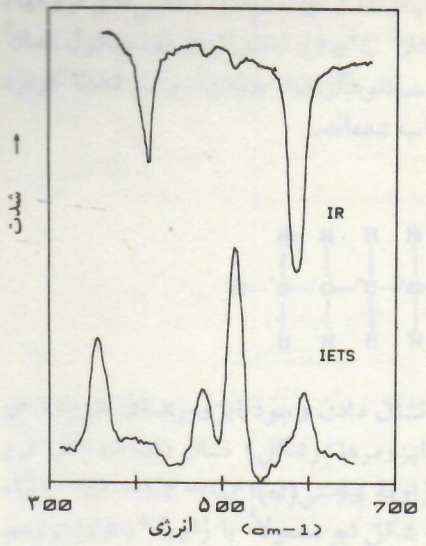
چنانچه I را به عنوان جریانی درنظر بگیریم که در اثر ولتاژ بایاس اعمال شده V در اتصال عبور می‌کند، رسم (d^2I/dV^2) برحسب V طیف تونلی را تشکیل می‌دهد. پیکها در انرژیهای ($1\ volt = 8{,}066\ cm^{-1}$) مربوط به گذارهای الکترونی و ارتعاشی مشاهده می‌شوند. پهنای نوارها قویاً به‌دما وابسته‌است و نوعاً در حدود $15\ cm^{-1}$ در $4{,}2\ K$ است. بنابراین، اکثر طیفهای تونلی را در دمای هلیم مایع یا زیر این دما می‌گیرند. شدت طیفهای مشاهده شده به برهم‌کنشهای الکترون- مولکول بستگی دارد و به‌خوبی شناخته نشده‌است. به‌طورتجربی معلوم‌شده است که گذارهای‌فعال رامان، فعال دوقطبی الکتریکی‌و مغناطیسی، و غیر مجاز نوری را می‌توان مشاهده کرد. گذارهای با $\Delta S = 0$ و $\Delta S = \pm 1$ نیز مشاهده می‌شوند.

درحال‌حاضرهیچگونه طیف‌سنج تونلی به‌بازارعرضه نشده‌است. با این حال، طرحهای مختلفی درنوشتارها آمده است. جدیدترین مجموعه‌ای که به سهولت سوار می‌شود یك طیف سنج تمام رقمی است که در آن از یك میانجی IEEE-488 و یك کنترل‌کننده IBM-PC-XT استفاده می‌شود. این طیف سنج درشکل ۱ آمده است. علاوه برطیف‌سنج، یك سیستم رسوبگیری درخلأ زیاد نیز برای تهیهٔ دیود تونلی موردنیاز است. اکثردیودها به طریق زیر تهیه می‌شوند. ابتدا یك فیلم فلزی (۱mm × ۲۰mm × ضخامت ≈۱۰۰nm) روی یك سوبسترای هموار رسوب داده می‌شود. سپس یك مادهٔ عایق را روی فلز می‌رویانند تا سدی با ضخامت

1. inelastic electron tunnelling spectroscopy (IETS)
2. Lambe 3. Jaklevic



شکل ۱. طرح یك
طیف‌سنج تونلی رقمی



شکل ۲. طیفهای
زیر قرمز و تونلی
$K_4Fe(CN)_6$

تقریباً ۱٫۵ nm تشکیل دهد. گونهٔ مورد نظر را روی عایق قرار می‌دهند تا پوششی درحدود یك تك لایه درست کند. مرحلهٔ آخری را می‌توان هم از فاز گازی وهم از محلول انجام‌داد. سپس الکترود فلزی دوم را رسوب می‌دهند تا اتصال تونلی کامل شود. سیمهای الکتریکی را به‌الکترودهای فلزی وصل می‌کنند واتصال راتا ۴K یا پایینترسردکرده، طیف را اندازه گیری می‌کنند.

گذارهای غیرمجاز

درمورد گونه‌های مولکولی یا یونی که تقارن C_{3v} یا بالاتردارند، معمولاً یك یاچند مد ارتعاشی[1] وجود داردکه با هیچیك از دوطیف بینی IR و رامان به طور مستقیم رؤیت پذیر نیست. چون تعداد پارامترهای مورد نیاز تعیین کنندهٔ تابع پتانسیلی درجهٔ دوم برای حرکت اتمی، ازتعداد ارتعاشات مشاهده شده دراین سیستمها بسیار بیشتراست، لذا، شناسایی این فرکانسهای ناپیدا می‌تواند تا حد زیادی درك ما را در بارهٔ نیروهای بین مولکولی افزایش دهد. طیف‌بینی تونلی را می‌توان برای مشاهدهٔ مستقیم بسیاری از این مدهای «ساکت» به‌کار گرفت.

شکل ۲ قسمت کم‌انرژی طیف تونلی تقارن هشت وجهی یون فروسیانید را نشان می‌دهد. طیف عبور IR نمك پتاسیم همین یون نیزدرشکل نشان داده شده‌است. طیف IETS ازنظرنوارهای قوی، غنی‌تراست وپهناهای نواری مشابهی دارد. نوارهای واقع در $354\ cm^{-1}$ و $474\ cm^{-1}$ مورد توجه خاص‌اند. این نوارها مربوط به‌حرکتهای اصلی یون هستندکه درطیف‌بینی IR یا رامان رؤیت پذیر نیستند، مثال دیگری در این زمینه تقارن D_{3h} یون تری‌سیانومتانید $[C(CN)_3^-]$ است. دراین حالت، یك تك حرکت درصفحه وجود داردکه هم در IR وهم در رامان ساکت‌است. این حرکت به صورت نواری نسبتاً پر رنگ در IETS در $402cm^{-1}$ ظاهر می‌شود.

IETS را همچنین می‌توان برای مطالعهٔ گذارهای الکترونی که درناحیهٔ طیفی زیرتقریباً ۲٫۵eV ($20000cm^{-1}$) انجام می‌شوند به‌کار گرفت. دراین‌مورد نیز همانند گذارهای ارتعاشی، هم گذارهای الکترونی مجاز و هم غیرمجاز نوری را می‌توان مشاهده کرد. امروزه با استفاده از IETS می‌توان کاوش حالتهای الکترونی را آغاز کرد، حالتهایی که از لحاظ نظری پیش بینی شده ولی هرگز مشاهده نشده‌اند. این امر درك پدیده‌هایی مانند تأثیر پذیری مغناطیسی، خواص گرمایی، فوتوشیمی و تشکیل پیوند را فزونی بسیار خواهد بخشید.

مسائل چندی وجود داردکه کاربرد طیف‌بینی تونلی را محدود می‌کند، ولی این مسائل قابل حل‌اند و درآینده حل خواهند شد. درواقع نیازمبرم، گزینش وسیعتری ازمواد سدسازاست که به‌عنوان سوبسترا در IETS به‌کاربرده می‌شود. عایقهای آلومینیم اکسید ومنیزیم اکسیدکه به‌سهولت رویانده می‌شوند و اکثراً درمطالعات تونلی مصرف دارند، عوامل اکسایشی کاهشی سمی هستند، ولی هم‌اکنون روشهایی برای تهیهٔ عایقهای فرانازك و بی‌اثر شیمیایی توسط چندگروه محقق در دست تهیه است.

یك نظریهٔ قابل اجرا در مورد شدتهای IETS نیز مورد نیاز است. درحال حاضر حتی این امکان وجود ندارد که بتوان نسبت شدتهای دوگونه‌ای راکه تنها دراستخلاف ایزوتوپی باهم تفاوت دارند، به طور صحیح پیش‌بینی کرد. بالاخره کمال مطلوب آن است که بتوان مرحلهٔ رسوبگیری فلز بالایی را حذف کرد. درآیندهٔ نزدیك این امکان وجود خواهدداشت که بتوان روشهای طیف‌بینی تونلی را با IETS درآمیخت و طیفهای تونلی را برحسب تابع مکان روی سطح نمونه، تهیه کرد.

ترجمهٔ عبدالرضا سلاجقه

1. mode of vibration

• tunnelling reveals forbidden transitions
K. W. Hipps
Nature, March 1987