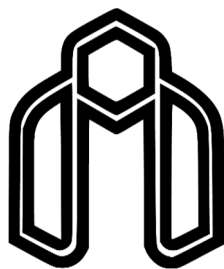


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی برق و رباتیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی افزارهای میکرو و نانوالکترونیک

شبیه سازی رسانایی دیود C_{60} با مدل نقطه کوانتومی

نگارنده: مجید ملک

استاد راهنما:

دکتر احسان رحیمی

تیر ۱۳۹۷



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای مجید ملک با شماره دانشجویی

۹۴۱۶۹۲۴ رشته مهندسی برق- الکترونیک گرایش افزاره تحت عنوان: شبیه سازی رسانایی دیود C۶۰ با

مدل نقطه کوانتومی که در تاریخ ۱۳۹۷/۰۴/۲۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار

گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: <u>خوب</u>)	☒ مردود
نوع تحقیق: ☒ نظری ☐ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	احسان رحیمی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم	—	—	—
۳- استاد مشاور	—	—	—
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	عمار ابراهیمی	استاد	
۵- استاد ممتحن اول	محمد بهارزنگ	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	علی فتاح	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تیمبره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به: مهربان فرشتگانم

آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است...

آنان که ناتوان شدند تا به توانایی برسم...

موهایشان سپید شد تا روسفید شوم...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجودم و روشن‌گر راهم باشند...

به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

به دلیل بودنم، همسر مهربانم که نشانه لطف الهی در زندگی من است.....

از استاد عزیزم جناب دکتر احسان رحیمی که در تمامی این مسیر سخت در کنار
راهنمایی‌های علمی فراوان، راهنمای راه زندگی بودن تشکر ویژه دارم و از خداوند منان
آرزوی طول عمر باعزت برایشون دارم.

از دوست خوبم جناب آقای حمیدرضا نادعلی خیلی خیلی متشکرم که در انجام این پژوهش
از هیچ کمکی دریغ نکردن و آرزوی سلامتی و موفقیت‌های روزافزون برایشون دارم....

تعهد نامه

اینجانب مجید ملک دانشجوی دوره کارشناسی ارشد مهندسی افزارهای میکرو و نانوالکترونیک دانشکده مهندسی برق و رباتیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تحت عنوان: شبیه سازی رسانایی دیود C60 با مدل نقطه کوانتومی تحت راهنمایی دکتر احسان رحیمی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

با توجه به توان مصرفی زیاد و روش‌های ساخت پرهزینه افزارهای سیلیکونی نانومقیاس، استفاده از مولکول‌ها به دلیل کوچک بودن و داشتن خواص قابل تنظیم، به عنوان مولفه اصلی در افزارهای الکترونیکی جایگزین شده‌اند. یکی از موضوعاتی که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، دیود مولکولی تک مولکول است که مولکول مسئولیت انتقال الکترون‌ها از یک الکتروود به الکتروود دیگر را بر عهده دارد.

در این پژوهش دیود تک‌مولکول، با استفاده از روش‌های تئوری تابع چگالی (DFT) و میدان خودسازگار (SCF)، به منظور محاسبه تزویج و بررسی رسانایی، شبیه‌سازی شده است. در این شبیه سازی ابتدا بر طبق روش DFT و با استفاده از نرم‌افزار گوسین، افزاره شبیه‌سازی و حالت‌ها و انرژی‌های مولکول در ولتاژ صفر به دست آمده است. سپس با استفاده از همیلتونی الکتروودها و مولکول به دست آمده از روش هوکل و تبدیل سایت به حالت و فرمول طلایی فرمی، تزویج الکتروود-مولکول محاسبه شده است.

نتایج نشان می‌دهد که تزویج مولکولی وابسته به نوع الکتروود و نوع مولکول، هندسه الکتروود و همچنین فاصله الکتروود و مولکول است. تزویج $\text{Au-B}80$ ، $\text{Au-C}60$ ، $\text{Ag-B}80$ و $\text{Ag-C}60$ برای یک الکتروود تک بعدی و تعداد 50 اتم و به ازای فاصله 5 آنگستروم به ترتیب برابر 105 ، 29 ، 26 و 6 میلی الکترون‌ولت است. همچنین به ازای تزویج الکتروود مولکول $\text{B}80$ -طلا با افزایش تعداد اتم‌های طلا از 1 به 100 تزویج از 50 به 105 میلی الکترون‌ولت افزایش یافت. ساختار هندسی الکتروود در تزویج مؤثر است، به گونه‌ای که افزایش بعدهای الکتروود موجب افزایش تزویج می‌گردد. همچنین نوع الکتروود نیز در تزویج مؤثر است به گونه‌ای که تزویج در الکتروود طلا بیشتر از نقره است. تزویج الکتروود-افزاره با فاصله رابطه دارد به نحوی که با افزایش فاصله از 5 آنگستروم به $5/5$ آنگستروم، تزویج از $0/4$ الکترون‌ولت به $0/02$ کاهش یافته است. بعد از آنکه تزویج الکتروود مولکول محاسبه شود از این

تزویج که یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در انتقال الکترون محسوب می‌شود، در به دست آمدن منحنی های جریان- ولتاژ افزاره و رسانایی استفاده می‌گردد. شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد که میدان اعمالی خارجی می‌تواند بسته به نوع مولکول موجب کاهش و یا افزایش تزویج و در پی آن کاهش و یا افزایش جریان و رسانایی شود.

واژه‌های کلیدی: میدان خودسازگار (SCF)، دیود مولکولی، تزویج مؤثر، رسانایی، نقطه کوانتومی

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ ضرورت انجام تحقیق
۴	۳-۱ روش تحقیق
۴	۱-۳-۱ روش میدان خودسازگار (SCF)
۵	۴-۱ ساختار پایان نامه
۷	فصل ۲ مروری بر منابع
۸	۱-۲ مقدمه
۱۱	۲-۲ سیم‌های مولکولی
۱۱	۳-۲ زنجیره‌های اشباع شده
۱۳	۴-۲ مولکول‌های مزدوج
۱۵	۵-۲ افزاره‌های دو سر
۱۵	۱-۵-۲ دیودهای مولکولی
۱۸	۲-۵-۲ اثر مقاومت تفاضلی منفی (NDR)
۱۹	۳-۵-۲ سوئیچ‌های مولکولی دو سر
۲۲	۶-۲ افزاره‌های سه سر
۲۲	۱-۶-۲ گیت پشت
۲۴	۲-۶-۲ گیت الکتروشیمیایی
۲۴	۳-۶-۲ گیت‌های دیگر
۲۶	۷-۲ آزمایش‌های عملی
۲۷	۱-۷-۲ شکستن اتصال‌ها
۳۱	۲-۷-۲ اتصال‌های بیرونی افزاره: میکروسکوپ پراب پوششی
۳۳	۳-۷-۲ بیان اتصال‌های دیگر
۳۵	۸-۲ مسائل و چالش‌ها
۳۵	۱-۸-۲ ارتباط مولکول و الکتروود
۳۶	۲-۸-۲ ارتعاش‌های اتفاقی
۳۷	۳-۸-۲ جریان ناشی از بی‌ثباتی و حرارت محلی
۳۷	۴-۸-۲ ابزارهای توصیفی

۳۸.....	۵-۸-۲ چالش‌های نظری.....
۳۹.....	۶-۸-۲ پژوهش‌های صورت گرفته بر اساس مولکول‌های فولرن.....

فصل ۳ روش تحقیق ۵۵

۵۶.....	۱-۳ مقدمه.....
۵۹.....	۲-۳ تزویج الکترو-مولکول در پیوندهای مولکولی.....
۶۰.....	۱-۲-۳ مدل.....
۶۴.....	۳-۳ جریان در یک مدل تک‌سطحی.....
۶۷.....	۴-۳ جریان ورودی/جریان خروجی.....
۶۹.....	۵-۳ رسانایی کوانتومی.....
۷۸.....	۲-۵-۳ روش میدان خودسازگار (SCF).....
۸۰.....	۶-۳ خازن کوانتومی.....
۸۲.....	۲-۶-۳ رابطه بین C_Q و چگالی حالات.....

فصل ۴ نتیجه‌ها و تفسیرها ۸۵

۸۶.....	۱-۴ مقدمه.....
۸۷.....	۲-۴ بررسی تزویج الکترو-مولکول.....
۸۷.....	۱-۲-۴ الکترو-یک بعدی.....
۹۱.....	۲-۲-۴ الکترو-دو بعدی.....
۹۳.....	۳-۲-۴ الکترو-سه بعدی.....
۹۴.....	۴-۲-۴ اثر میدان اعمالی بر تزویج مولکول.....
۹۶.....	۳-۴ منحنی جریان-ولتاژ و رسانایی-ولتاژ افزاره.....
۹۹.....	۲-۳-۴ اثر هم‌ترازی.....
۱۰۲.....	۳-۳-۴ مشخصه افزاره طلا-مولکول-نقره.....
۱۰۳.....	۴-۳-۴ دیودهای مرسوم.....

فصل ۵ جمع‌بندی و پیشنهادها ۱۰۵

۱۰۶.....	۱-۵ جمع‌بندی.....
----------	-------------------

۱۰۹ مرجع‌ها

۱۱۳ پیوست‌ها

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) الف) افزاره Au-C₆₀-Au ب) افزاره Au-B₁₈O-Au ۲
- شکل (۲-۱) الگوریتم SCF ۵
- شکل (۱-۲) تصویر یک تک مولکول که به دو الکتروود متصل شده و به عنوان جزء اصلی در الکترونیک مولکولی نشان داده شده است ۱۰
- شکل (۲-۲) وابستگی طولی رسانایی G برای زنجیره‌های اشباع شده (آلکان‌ها و پپتید) و مولکول‌های مزدوج (کاروتنوئیدها) ۱۲
- شکل (۳-۲) یک دیود مولکولی متشکل از یک تک مولکول ۱۷
- شکل (۴-۲) نمایش کلیدزنی مولکولی دو اوربیتال در سه سامانه مختلف ۲۱
- شکل (۵-۲) کنترل جریان از طریق یک مولکول با استفاده از گیت‌های مختلف ۲۳
- شکل (۶-۲) کنترل انتقال الکترون از طریق یک مولکول ردوکس، PTCDI، توسط کلیدزنی ردوکس مولکول با استفاده از گیت الکتروشیمیایی ۲۵
- شکل (۷-۲) شماتیک اصل MCBJ با یک سلول مایع و تصویر میکروسکوپ الکترونی اسکن (SEM) از قسمت میانی اتصال طلا میکروساختار. PO یک لایه عایق پلیمری است ۲۸
- شکل (۸-۲) تصویر SEM از الکتروودهای فلزی که توسط لیتوگرافی تابشی الکترون و تکنیک شکستن اتصال با مهاجرت الکتریکی ساخته شده است ۳۰
- شکل (۹-۲) رسانایی تماس طلا بین نوک STM طلا و یک بستر طلا ۳۲
- شکل (۱۰-۲) تشکیل الکترودهای نانوشکاف نانولوله تک جداره (SWNT) ۳۴
- شکل (۱۱-۲) مدل ترانزیستور تک‌الکترون با مولکول C₆₀ ۴۰
- شکل (۱۲-۲) نمودار جریان J در صفحه (U,UG) برای $d/L = -0.2$ در دمای صفر کلین ۴۲
- شکل (۱۳-۲) مشخصات I-V یک افزاره Cu-C₆₀-Cu قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت ۵ دقیقه ۴۶
- شکل (۱۴-۲) افزاره نانولوله-C₆₀-نانولوله ۴۷

- شکل (۲-۱۵) ساخت و مشخصه‌های انتقال شکاف‌های نانوبی فلزی در دمای ۴/۲ درجه کلون ۴۹
- شکل (۲-۱۶) الف) وابستگی دمایی به مشخصه انتقال C۶۰ گیرافاده در شکاف نانو. ب) نمونه‌ای از مشخصه جریان-ولتاژ هیستریزس..... ۵۱
- شکل (۲-۱۷) افت میکروویو به صورت تابعی از دما برای K_xC_{۶۰} در یک میدان ثابت..... ۵۲
- شکل (۲-۱۸) وابستگی مقاومت الکتریکی به دما در K_xC_{۶۰} با ضخامت ۹۶۰ آنگستروم..... ۵۳
- شکل (۳-۱) اعمال ولتاژ مثبت V_D به درین که کاهش پتانسیل الکتروشیمیایی در درین نسبت به سورس به اندازه $\mu_2 = \mu_1 - qV_D$ اتفاق افتاده است ۵۷
- شکل (۳-۲) نمایش شماتیک تبدیل فضای اتمی به به فضای انرژی افزاره الکتروود-مولکول-الکتروود..... ۶۱
- شکل (۳-۳) عناصر ماتریس تزویج بین اوربیتال‌های مولکول و اوربیتال‌های الکتروودها ۶۳
- شکل (۳-۴) جاری شدن الکترون‌ها به داخل و خارج از افزاره تک سطحی با پایانه‌های سورس و درین..... ۶۶
- شکل (۳-۵) هدایت الکترون و حفره در کانال ۶۷
- شکل (۳-۶) الف) افزاره با یک ولتاژ اعمالی کوچک ۶۹
- شکل (۳-۷) وجود سطح تیز در کانال و الکتروودهای سورس و درین با حالات پیوسته..... ۷۱
- شکل (۳-۸) پهن‌شدگی تراز مدل شده با تابع لورنزی ۷۱
- شکل (۳-۹) افزاره یک سطحی با پتانسیل الکتروشیمیایی ۷۴
- شکل (۳-۱۰) قرارگیری پتانسیل الکتروشیمیایی کانال وسط پتانسیل‌های الکتروشیمیایی سورس و درین .. ۷۵
- شکل (۳-۱۱) اتصال پتانسیل کانال به سورس و قرار نگرفتن آن تحت تاثیر پتانسیل درین..... ۷۶
- شکل (۳-۱۲) مدل مداری خازنی ساده برای پتانسیل لاپلاس..... ۷۷
- شکل (۳-۱۳) الگوریتم میدان خودسازگار برای محاسبه جریان ۷۹
- شکل (۳-۱۴) گسترش شبکه‌های خازنی که خازن کوانتومی را شامل شده است..... ۸۱
- شکل (۴-۱) الف) مولکول C۶۰ ب) مولکول B۸۰..... ۸۷
- شکل (۴-۲) افزاره مولکولی با الکتروود تک‌بعدی الف) افزاره با مولکول C۶۰ ب) افزاره با مولکول B۸۰..... ۸۹
- شکل (۴-۳) تزویج الکتروود-مولکول برحسب مقادیر ویژه الکتروود..... ۸۹

- شکل (۴-۴) اثر طول الکتروود بر تزویج مؤثر در الف) افزاره‌های مولکولی با الکترودهای تک‌بعدی پژوهش ما،
 ۹۰ (ب) افزاره مولکولی $Au-C_{60}-Au$ با الکتروود تک‌بعدی مرجع [۲۲]
 شکل (۵-۴) افزاره مولکولی با الکتروود دوبعدی در امتداد هم ۹۱
 شکل (۶-۴) افزاره مولکولی با الکتروود دوبعدی مماس ۹۲
 شکل (۷-۴) افزاره مولکولی با الکتروود سه‌بعدی ۹۳
 شکل (۸-۴) بررسی اثر طول الکتروود در جهت‌های X,Y,Z بر تزویج مؤثر افزاره‌های الف) $C_{60}-Au$ ، ب) $Ag-C_{60}$
 ۹۴ (ج) $B_{80}-Au$ ، د) $B_{80}-Ag$ با الکتروود سه‌بعدی
 شکل (۹-۴) بررسی اثر میدان الکتریکی خارجی در الف) منحنی جریان-ولتاژ افزاره مولکولی، ب) منحنی
 ۹۶ رسانایی-ولتاژ افزاره مولکولی
 شکل (۱۰-۴) بررسی اثر طول الکتروود در الف) منحنی جریان-ولتاژ افزاره مولکولی، ب) رسانایی افزاره (ج)
 ۹۷ مقایسه منحنی جریان-ولتاژ در این پژوهش و مرجع [۹]
 شکل (۱۱-۴) منحنی چگالی حالت و پنجره انتقال ۹۹
 شکل (۱۲-۴) اثر هم‌ترازی در الف) منحنی جریان-ولتاژ، ب) منحنی رسانایی-ولتاژ ۱۰۰
 شکل (۱۳-۴) اثر انحراف مولکول از نقطه‌ی میانی دو الکتروود بر روی الف) منحنی جریان-ولتاژ افزاره
 ۱۰۱ مولکولی، ب) رسانایی افزاره مولکولی، ج) اثر انحراف مولکول بر جریان در ولتاژ ۲/۷ ولت
 شکل (۱۴-۴) افزاره طلا-مولکول-نقره ۱۰۲
 شکل (۱۵-۴) اثر نوع الکتروود ۱۰۲
 شکل (۱۶-۴) منحنی جریان-ولتاژ افزاره‌های مولکولی با دو بخشی در نظر گرفتن سطح فرمی مولکول .. ۸۱۰۲
 شکل (۱-۵) همیلتونی C_{60} ۱۲۰
 شکل (۲-۵) همیلتونی B_{80} ۱۲۱
 شکل (۳-۵) همیلتونی الکتروود تک‌بعدی ۱۲۱
 شکل (۴-۵) همیلتونی الکتروود دوبعدی ۱۲۲
 شکل (۵-۵) همیلتونی الکتروود سه‌بعدی ۱۲۲

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۴) انرژی اوربیتال‌های مولکولی..... ۸۷
- جدول (۲-۴) توزیع مؤثر الکترو- مولکول در افزاره مولکولی با الکترو-دوبعدی بر حسب الکترون‌ولت ۹۲
- جدول (۳-۴) اثر میدان الکتریکی بر توزیع مؤثر..... ۹۵
- جدول (۱-۵) مختصات اتم‌های مولکول C_{60} ۱۱۴
- جدول (۲-۵) مختصات اتم‌های مولکول B_{80} ۱۱۷

فهرست علائم اختصاری

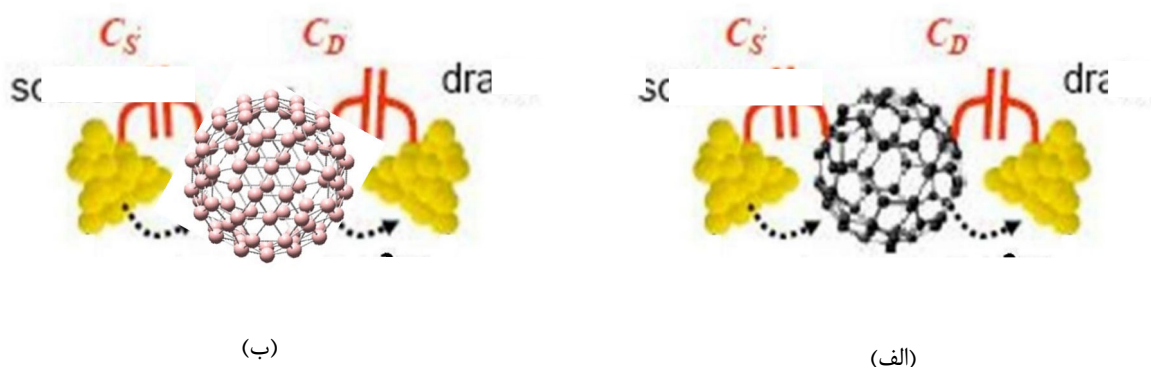
<i>DFT</i>	نظریه تابع چگالی
<i>HOMO</i>	بالا ترین اوربیتال پر از الکترون
<i>LUMO</i>	پایین ترین اوربیتال خالی از الکترون
<i>T(E)</i>	ضریب انتقال
<i>f(E)</i>	تابع فرمی دیراک
<i>N</i>	تعداد الکترون ها
<i>e</i>	بار الکترون
Γ	توزیع الکتروود - مولکول
<i>DOS</i>	چگالی حالت
β	جهش
<i>m</i>	جرم الکترون
μ	پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروود
K_B	ثابت بولتزمن
<i>U</i>	انرژی پتانسیل
<i>C</i>	خازن
<i>T</i>	دما
<i>G</i>	رسانایی
<i>h</i>	ثابت پلانک
<i>I</i>	جریان

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ مقدمه

در پژوهش ما درواقع دو الکتروود رسانا که می‌تواند از مواد مختلف باشد، در سطح کوانتومی مولکول C_{60} و B_{180} را احاطه کرده‌اند و تشکیل یک دیود می‌دهند. مهم‌ترین عاملی که در این ساختار باید مورد بررسی قرار گیرد انتقال الکترون تحت پدیده‌های فیزیکی مختلف در ابعاد نانو است؛ که در این پژوهش به شبیه‌سازی رسانایی در این گونه دیودها و عوامل و پارامترهای مؤثر بر آن می‌پردازیم. برای اینکه رسانایی را در ابعاد نانو مدل کنیم، نیازمند این است تا چگونگی انتقال الکترون بین الکتروود و مولکول و همین‌طور انتقال الکترون را در خود مولکول بررسی کنیم.



شکل (۱-۱) الف) افزاره $Au-C_{60}-Au$ ب) افزاره $Au-B_{180}-Au$.

الکترون زمانی از یک ماده به ماده دیگر در مقیاس اتمی منتقل می‌شود که حداقل یک تراز بین این دو قرار گیرد و شرط به وجود آمدن جریان این است که ترازهای فرمی دو الکتروود با هم اختلاف داشته باشند. حال آنکه در مقیاس اتمی برای بررسی انتقال الکترون بسیاری از پدیده‌های فیزیکی

مانند پهن‌شدگی تراز، تونل‌زنی و غیره را نیز باید مدنظر قرار دهیم. درنهایت در این پایان‌نامه یک مدل ساده‌شده برای رسانایی، از طریق مولکول C₆₀ و B₈₀ ارائه می‌کنیم.

برای بررسی دقیق‌تر مسئله باید شناخت کافی از مولکول داشته باشیم. مولکول C₆₀ و نظایر آن، فولرن^۱ نامیده می‌شوند. این مواد، انقلابی در جهان شیمی ایجاد کرده‌اند و از نظر شیمیایی، زیستی و غیره حائز اهمیت هستند. این مولکول‌ها، مولکول‌هایی قفس مانند هستند. فولرن‌ها را با توجه به تعداد اتم‌های موجود در ساختمانشان شناسایی می‌کنند. برای نام‌گذاری فولرن‌ها از حرف اول لاتین اتم تشکیل‌دهنده آن استفاده می‌شود که بیانگر اتم موجود در ساختار آن‌هاست. بعد از حرف اول لاتین تعداد اتم‌های موجود در واحد شبکه‌ی کروی فولرن ذکر می‌شود. مثلاً مولکول C₆₀ دارای ۶۰ اتم کربن است. تعداد اتم‌ها در فولرن‌های تولیدشده تاکنون از ۲۸ عدد تا صدها اتم است [۱-۲].

۲-۱ ضرورت انجام تحقیق

استفاده از مواد آلی در افزاره‌های الکترونیکی در ابعاد نانو روزبه‌روز در حال افزایش است و فهم دقیق از چگونگی کارکرد این افزاره‌ها، نقش مهمی در پی بردن به عملکرد این افزاره‌ها دارد. با توجه به فناوری‌های نوین و با توجه به خواص منحصر به فرد مواد آلی در این پژوهش سعی بر آن داریم تا با ارائه مدلی از نحوه رسانایی دیود در ابعاد نانو با مولکول‌های C₆₀ و B₈₀ پی ببریم. امید است نتایج حاصل از این پژوهش با استفاده از روابط کوانتومی به فهم دقیق‌تر پارامترهای دیود منجر شود و مورد استفاده سایر محققین در این حوزه قرار گیرد.

^۱ fullerene

۱-۳ روش تحقیق

در این پایان‌نامه جریان و رسانیی افزاره دو سر را بررسی خواهیم کرد. بدین منظور ابتدا یک افزاره دو سر که مولکول به عنوان نقطه کوانتومی در آن عمل می‌کند را شبیه‌سازی خواهیم کرد. ساختار هندسی مولکول و الکترودها را در نرم‌افزار GAUSSIAN شبیه‌سازی نموده و با استفاده از روش DFT^1 اوربیتال‌های مولکولی را محاسبه خواهیم کرد. سپس با استفاده از نتایج حاصل از این بخش و فراخوانی آن‌ها در نرم‌افزار MATLAB و استفاده از روش طلایی فرمی^۲، تزویج الکترودها و مولکول حاصل بدست خواهد آمد. هنگامی که مولکول C60 و B80 را به تنهایی و به طور مجزا در نظر می‌گیریم، ترازها کاملاً تیز هستند اما هنگامی که یک الکتروود فلزی، که خود تعداد حالات انرژی بسیار زیادی دارد، به آن نزدیک شود در اثر تزویج از یک طرف بخشی از توابع موج به داخل آن نشت می‌کند و از طرفی دیگر تراز داخل مولکول دچار پهن‌شدگی می‌شود؛ که به آن اثر پهن‌شدگی تراز می‌گویند. شکل پهن‌شدگی به هر صورت می‌تواند باشد، اما ساده‌ترین شکل آن را در این پژوهش به صورت تابعی به نام لورنتزین در نظر می‌گیریم.

۱-۳-۱ روش میدان خودسازگار (SCF^۳)

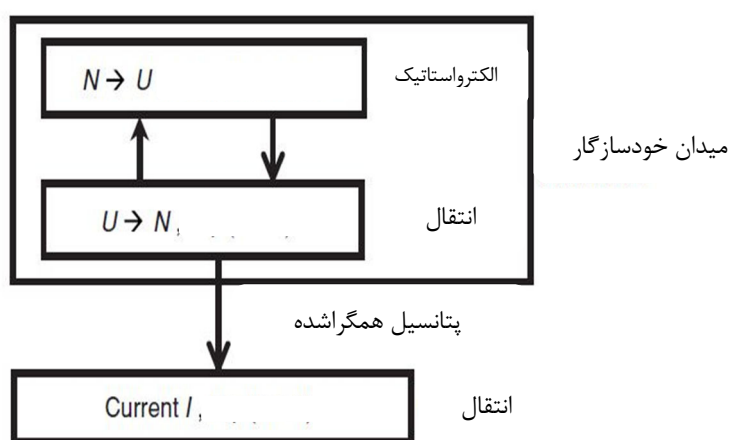
برای محاسبه جریان از مدل ساده خازنی مبتنی بر پتانسیل لاپلاس کانال استفاده می‌کنیم و انرژی الکترواستاتیک کانال را مورد بررسی قرار می‌دهیم. برای به دست آوردن جریان باید دو معادله‌ی انتقال و الکترواستاتیکی را حل کنیم و در نهایت به محاسبه‌ی منحنی‌های جریان-ولتاژ و تعداد الکترون‌های کانال بر حسب ولتاژ و در ادامه‌ی آن به محاسبه‌ی رسانیی دیود می‌پردازیم.

¹ Density Functional Theory

² Fermi golden rule

³ Self Consistent Field

در شکل (۲-۱) الگوریتم SCF به صورت خلاصه نشان داده شده است. در این الگوریتم ابتدا به صورت پیش فرض مقادیری به سامانه نسبت داده می‌شود. سپس با استفاده از تکرارهای متعدد این مقادیر اصلاح شده و سامانه به همگرایی می‌رسد (پتانسیل لاپلاس کانال که به عواملی چون الکترواستاتیکی و بارگذاری وابسته است، مدنظر است). در ادامه با استفاده از مقادیر همگرا شده از قبیل چگالی حالات سیستم و پتانسیل لاپلاس کانال، جریان و رسانایی محاسبه خواهد شد [۳].



شکل (۲-۱) الگوریتم SCF [۳].

۴-۱ ساختار پایان‌نامه

در این پایان‌نامه در فصل دوم به بررسی افزاره‌های مولکولی پرداخته و افزاره‌های دو سر و سه سر را مورد بررسی قرار خواهیم داد. همچنین دیودهای مولکولی و سوئیچ‌های مولکولی را مورد بررسی قرار خواهیم داد و در ادامه این فصل به افزاره‌های مولکولی که مولکول C60 در آن کاربرد داشته است، خواهیم پرداخت. پژوهش‌های صورت گرفته در این حوزه و چالش‌های موجود، بیان خواهد شد.

در فصل سوم به روش ارائه شده در این پایان‌نامه پرداخته و به تزویج الکتروُد- مولکول به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترهای انتقال خواهیم پرداخت. بیان خواهد شد که چگونه در فضای هیلبرت و استفاده از روابط کوانتومی و به‌کارگیری روش طلایی فرمی، تزویج الکتروُد- مولکول حاصل خواهد شد. در ادامه این فصل به بررسی پارامترهای دیگر انتقال از جمله پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروودها، چگالی حالات مولکول و پتانسیل بارگذاری و الکترواستاتیک خواهیم پرداخت و نقش آن‌ها را در انتقال بیان خواهیم نمود و سپس روش SCF را در جهت کسب مشخصه‌های افزاره از قبیل منحنی چگالی حالت، منحنی جریان- ولتاژ و رسانایی بیان خواهیم کرد.

در فصل چهارم با استفاده از پارامترهای حاصل شده در روابط نظری به شبیه‌سازی این روابط خواهیم پرداخت و نتیجه‌های حاصل از این شبیه‌سازی‌ها و تحلیل این نتیجه‌ها را بیان خواهیم نمود. در این فصل بیان خواهد شد که دیودهای مولکولی شامل مولکول‌های C۶۰ و B۸۰ دارای چه خواصی در منحنی جریان- ولتاژ و رسانایی خود هستند و عواملی چون شکل هندسی الکتروودها و مولکول، نوع الکتروودها و فاصله الکتروودها و میدان چگونه در مشخصه‌های افزاره اثرگذار هستند. در فصل پنجم نیز به جمع‌بندی نتیجه‌ها خواهیم پرداخت.

فصل ۲

مروری بر منابع

۲-۱ مقدمه

در سال ۱۹۵۶ گوردون مور، بنیانگذار اینتل، تحلیلی ارائه کرد که بر طبق آن هر ۱۸ ماه تعداد ترانزیستورهای به کار رفته در ریزپردازنده‌های اینتل دو برابر می‌شود. نصف شدن ابعاد گیت ترانزیستورها با شرط ثابت بودن اندازه تراشه سیلیکونی در آن، می‌تواند نتیجه این قوانین باشد. این قاعده به قانون مور^۱ موسوم شد [۴].

این نصف شدن ابعاد در واقع پیام‌آور بعد اقتصادی بود. یعنی هر چه گیت کوچک‌تر می‌شد ترانزیستور می‌توانست سریعتر سوئیچ کند و در نتیجه انرژی کمتری مصرف می‌شد و بنابراین تعداد بیشتری ترانزیستور در یک تراشه سیلیکونی جای می‌گرفت. افزایش تعداد ترانزیستورها و بازدهی آن‌ها، باعث کاهش هزینه‌ها می‌شد. بنابراین مقرون به صرفه‌تر این بود که هر ترانزیستور تا حد امکان کوچک شود. این کوچک‌سازی بالاخره در نقطه‌ای متوقف می‌شود. چرا که کوچک‌تر شدن ابعاد ترانزیستورها در ساختار ماسفت‌ها^۲ دارای مشکلاتی است که از آن جمله می‌توان به بروز جریان‌های نشتی ایجاد شده در اثر کوچک شدن ابعاد، اشاره نمود. بنابراین برای ادامه رشد صنعت الکترونیک باید به فکر فناوری‌های جایگزین بود. فناوری‌هایی که مشکلات گذشته را حل کرده و توجیه اقتصادی داشته باشد. نانو یکی از امیدهای نوظهور در صنعت الکترونیک است که توجه پژوهشگران را در دهه گذشته به خود معطوف کرده است [۴].

نانوتکنولوژی یک رشته وابسته به ابزار است. ابزارهایی که به مرور در حال بهتر شدن هستند. نانو تکنولوژی و شاخه‌های کاربردی آن مانند نانوالکترونیک در واقع تولید کارآمد عناصر، افزارها و

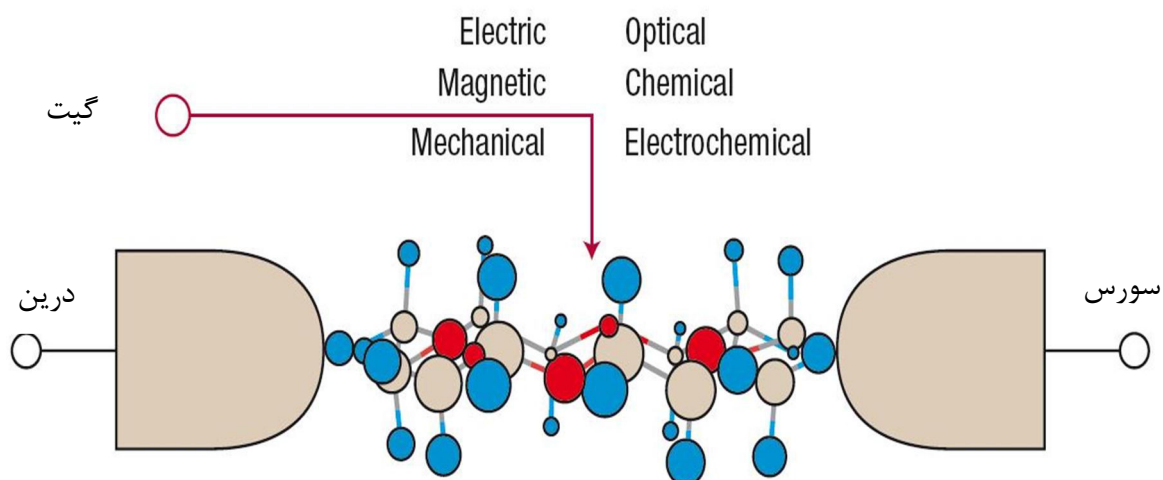
¹ Moore's Law

² MOSFETs

سیستم‌ها با کنترل ماده در مقیاس طولی نانو و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های نوظهوری است که در این مقیاس توسعه یافته‌اند.

ساخت یک افزاره الکترونیکی با استفاده از تک مولکول‌ها یکی از اهداف نهایی در فناوری نانو است. برای رسیدن به این هدف، نیاز به اندازه‌گیری، کنترل و درک انتقال الکترون بر طبق مولکول‌های متصل به الکتروود است. پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در دهه گذشته صورت گرفته است و ما در اینجا یک مرور کلی از برخی از پیشرفت‌های اخیر را ارائه می‌دهیم. مباحثی شامل سیم‌های مولکولی، سوئیچ‌های دو سر و دیودها، ترانزیستور سه سر و سامانه‌های ترکیبی که از انواع مختلف سیگنال‌ها (نور، میدان‌های مغناطیسی، و سیگنال‌های شیمیایی و مکانیکی) برای کنترل انتقال الکترون در مولکول‌ها استفاده می‌کنند را مورد بررسی قرار می‌دهیم. همچنین در مورد مسائل بیشتر، از جمله تماس مولکول با الکتروود، گرمای محلی و ناپایداری‌های ناشی از جریان، نویزهای اتفاقی و توسعه ابزارهای توصیفی بحث می‌کنیم [۵].

اگرچه الکترونیک مولکولی به عنوان یک جایگزین بجای سیلیکون در افزاره‌های CMOS پیشنهاد شده است، اما مولکول‌ها با توابع منحصر به فرد ممکن است کاربردهایی داشته باشند که مکمل میکروالکترونیک مبتنی بر سیلیکون هستند. تا به امروز، بسیاری از مولکول‌ها با خواص الکترونیکی فوق العاده شناسایی شده است و بیشتر آن‌ها با خواص مورد نظر در آزمایشگاه شیمی ترکیب می‌شوند. علاوه بر خاصیت الکترونیکی، خواص نوری، مغناطیسی، ترموالکتریکی، الکترومکانیکی و دیگر خواص شناخته شده مولکولی، شناسایی شده که ممکن است منجر به ساخت افزاره‌های جدیدی شوند که استفاده از آن‌ها در روش‌های مرسوم ممکن نیست (شکل (۱-۲) [۶].



شکل (۱-۲) تصویر یک تک مولکول که به دو الکترود متصل شده و به عنوان جزء اصلی در الکترونیک مولکولی نشان داده شده است. انتقال الکترون از طریق مولکول به طور الکتریکی، مغناطیسی، نوری، مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی کنترل شده که منجر به کاربردهای مختلف افزاره می‌شود. برای رسیدن به هدف نهایی کاربردی افزاره، بایستی تکنیک‌های تجربی برای ساخت افزاره الکترود-مولکول-الکترود و روش‌های نظری برای توصیف مشخصه‌های انتقال الکترون توسعه یابد. هر دو روش چالش برانگیز هستند، اما در سال‌های اخیر پیشرفت‌هایی به سرعت صورت گرفته است [۶].

علی‌رغم بسیاری از مسائل حل نشده در الکترونیک مولکولی، پیشرفت‌های مهم و جامعی در دهه گذشته صورت گرفته است. این پیشرفت‌ها عبارتند از: (۱) نمایش توابع افزاره مولکولی ساده (۲) توسعه بسیاری از روش‌های مختلف تجربی برای اندازه‌گیری انتقال الکترون در تک مولکول‌ها و روش‌های نظری برای توصیف مشخصه انتقال الکترون (۳) ظهور تکنیک‌های جدید که به تئوری‌ها و آزمایش‌ها کمک می‌کند (۴) افزاره‌های مرکب مانند سنسورهای مولکولی که به طور مؤثری در افزاره‌های الکترونیکی به کار گرفته شده است [۶].

این بخش مرور کلی از این پیشرفت‌ها را ارائه می‌دهد و در مسائل باقی‌مانده که باید برای رسیدن به رویای افزاره‌های کاربردی حل شود، بحث شده است. الکترونیک مولکولی متنوع و به

سرعت در حال رشد است. محدودیت فضا و مرجع، به طور قابل توجهی بررسی در این حوزه را کم‌رنگ کرده است. خوشبختانه، بسیاری از بررسی‌های بسیار خوب شامل جنبه‌های مختلف الکترونیک مولکولی وجود دارد که این کمبود را جبران می‌کند [۶].

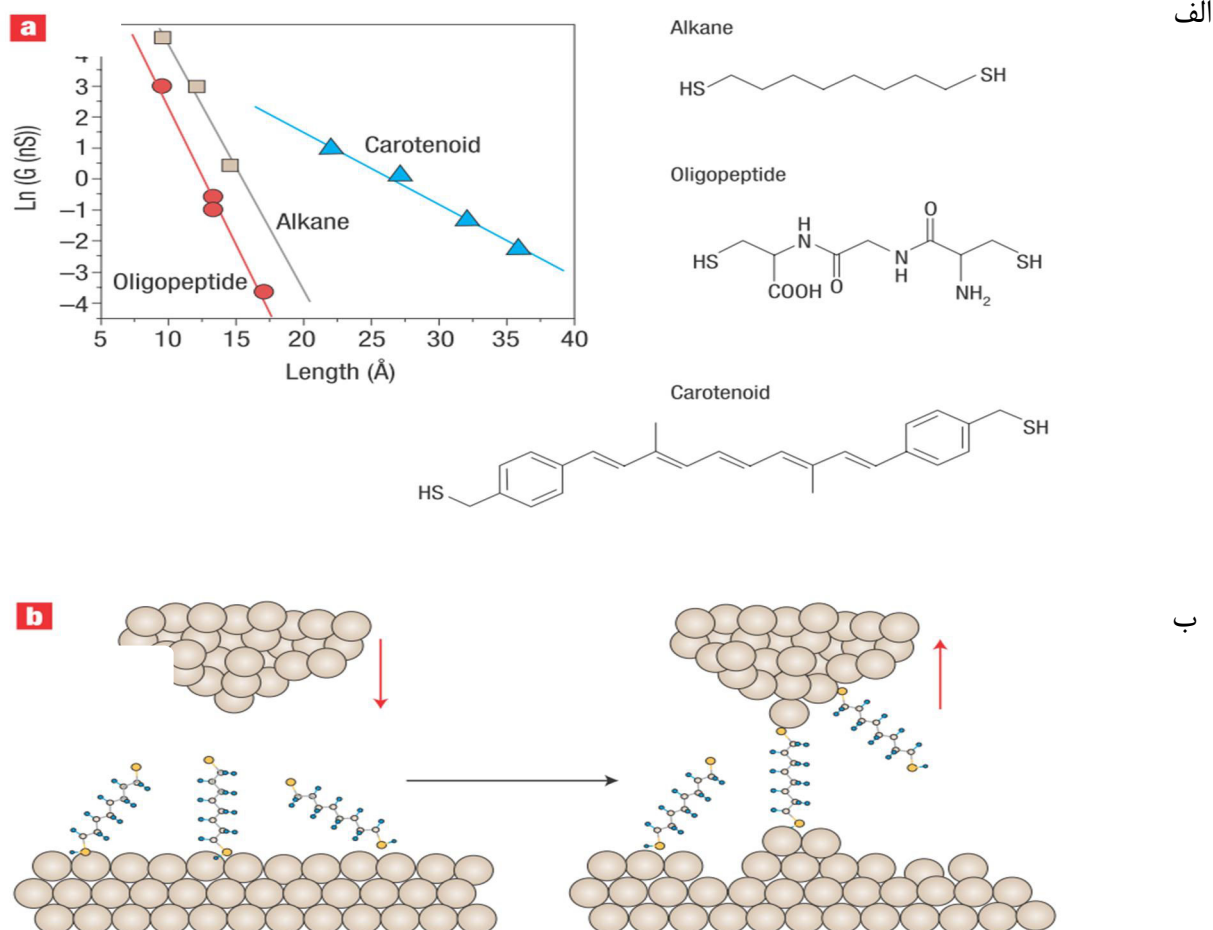
۲-۲ سیم‌های مولکولی

سیم مولکولی که می‌تواند بار را به طور قابل توجهی انتقال دهد و رابط افزاره مولکولی باشد، به صورت جدی مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به این می‌توان به ارتباط نزدیک به انتقال بار در سامانه‌های بیولوژیکی مانند فتوسنتز، DNA و هدایت پلیمرها پی برد. چنین مولکولی اغلب به عنوان یک سیم مولکولی نام‌گذاری شده است، ولی این تعریف هنوز جای بحث دارد. تا به امروز، بسیاری از سیم‌های مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که می‌توانند به دو دسته تقسیم شود: زنجیره‌های اشباع شده و زنجیره‌های مزدوج شده [۶].

۳-۲ زنجیره‌های اشباع شده

افزاره مولکولی مورد مطالعه، آلکانی از پیوندهای انتهایی C-C اشباع شده است که به وسیله رابط‌هایی به الکترودها متصل شده است. این مولکول‌ها شکاف انرژی بزرگی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) دارند و سیم‌های رسانای ضعیفی به حساب می‌آیند. با این حال، از آن‌ها به عنوان یک مدل سامانه برای آزمایش هم در تکنیک‌های تجربی و هم محاسبات نظری استفاده می‌شود. آزمایش‌ها نشان داده است که رسانایی (G) آلکان‌ها به طور نمایی با طول مولکولی (L) کاهش می‌یابد، و می‌توان با رابطه $G =$

شکل (۲-۲) توصیف کرد که A یک ثابت و β یک فاز کاهشی بین 0.7 الی 0.9 ($1/A^0$) است (شکل (۲-۲)).



شکل (۲-۲) وابستگی طولی رسانایی G برای زنجیره‌های اشباع شده (آلکان‌ها و پپتید) و مولکول‌های مزدوج (کاروتنوئیدها). الف) رسانایی در هر سامانه به طور نمایی و با شیب متفاوت، با طول کاهش می‌یابد. ب) تکنیک تجربی در اندازه‌گیری رسانایی تک‌مولکول استفاده شده است. یک الکترود طلا توسط یک الکترود طلای دیگر به طرف تماس حرکت کرده است که مولکول‌های نمونه انتهایی به طور متناسب ارتباط برقرار کرده است. زمانی که اولین الکترود عقب رفته است، مولکول‌های پل دوباره با یکی از دو الکترود تماسش را می‌شکنند. هر شکستگی به عنوان یک گام در رسیدن به رسانایی نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل آماری از ردیابی تکی تکی اجازه تعیین رسانایی مولکول را می‌دهد [۶].

مشابه کاهشی که در زنجیره‌های پتیدی یافت شده است. کاهش نمایی، همراه با منحنی‌های مشخصه جریان-ولتاژ و دمای مستقل، تونل‌زنی الکترون را به عنوان مکانیزم هدایت این مولکول‌ها نشان می‌دهد. اگرچه کاهش نمایی رسانایی با طول، مشابه بیشتر آزمایش‌ها است اما مقایسه مقادیر مطلق رسانایی از آزمایش‌های مختلف ساده نیست. آزمایش‌ها بخش بخش هستند زیرا برخی از آزمایش‌ها، بسیاری از مولکول‌ها را اندازه می‌گیرند و برخی تک مولکول‌ها را اندازه می‌گیرند. حتی در مورد اندازه‌گیری‌های تک مولکول، ممکن است با توجه به هندسه تماس الکترو-مولکول، دو یا چند مقدار هدایت برای همان مولکول بدست آید [۶].

۴-۲ مولکول‌های مزدوج

به دلیل کاهش سریع سرعت تونل‌زنی با فاصله، در بیشتر آزمایش‌ها هدایت اندازه‌گیری شده برای زنجیره‌های آلکانی بلندتر از ۲-۳ نانومتر است. برای انتقال بار در فاصله زیاد، مولکول‌های متصل با پیوندهای متناوب تکی و دوتایی و یا الکترون‌های غیرمتمرکز π بهترین انتخاب هستند. این مولکول‌ها شکاف‌های انرژی HOMO-LUMO بسیار کوچک‌تر در مقایسه با آلکان‌ها دارند و بنابراین باید انتقال بیشتری داشته باشند. با این حال، تونل‌زنی بدون تشدید در مولکول با فاصله کوتاه، هنوز هم به سازوکار هدایت پای‌بند است. با افزایش طول، تصور می‌شود که تونل‌زنی توسط جهشی که بارها از یک نقطه به سمت دیگر در امتداد مولکول حرکت می‌کند، جایگزین شود. جهش به طور حرارتی فعال است و وابستگی طولی ضعیفی نسبت به روند تونل‌زنی دارد [۶].

مولکول‌های مزدوج با اندازه‌گیری نرخ انتقال بار بر طبق پل‌های مولکولی بین گروه دهنده و گروه گیرنده و یا بین یک گروه مرکز اکسایش-کاهش و یک الکترو-مورد مطالعه قرار گرفته شده است. این آزمایش‌ها ثابت کرده‌اند که: (۱) انتقال بار می‌تواند در فاصله بسیار بیشتری در مولکول‌های مزدوج

نسبت به آلکان‌ها انجام گیرد. (۲) در زمان تغییر ناحیه تونل‌زنی به ناحیه جهش وقتی که طول مولکول افزایش می‌یابد، یک همپوشانی اتفاق می‌افتد [۶].

اگرچه در مطالعات تئوری وابستگی هدایت به طول پل تک مولکول مزدوج بین دو الکتروود، نسبتاً نادر است، با این حال اندازه‌گیری‌های هدایت مستقیم مولکول‌های مزدوج با استفاده از روش‌های متنوع گزارش شده است و پدیده‌های جالبی دیده شده است. یک چنین اندازه‌گیری در ترکیب‌های کاروتنوئید، با طول‌های مختلف و با استفاده از شکستن پیوند ترکیب شده و روش تجزیه و تحلیل آماری انجام شده است (شکل (۲-۲)). β اندازه‌گیری شده $0.22 \pm 0.04 \text{ Å}^{-1}$ است که با مقدار حاصل از شبیه‌سازی اصول اولیه مطابقت دارد ($0.22 \pm 0.01 \text{ Å}^{-1}$) (شکل (۲-۲-الف)). مقدار کم از β نشان می‌دهد که هدایت به آرامی با زنجیره طولی افت می‌کند که تایید کننده این است که زنجیره‌های مزدوج کاروتنوئیدی سیم‌های مولکولی نسبتاً خوبی هستند. انتقال بار در oligothiophenes با سه و چهار دفعه تکرار اندازه‌گیری شده است که هدایت مولکول بلندتر بیشتر از مولکول کوتاه‌تر است. این هدایت غیرمعمول وابسته به طول، به شکاف کوچک HOMO-LUMO و قرارگیری HOMO در نزدیکی سطح فرمی الکترودهای پروب برای مولکول طولانی‌تر نسبت داده شده است. این نتیجه‌گیری توسط جذب نور مرئی ماوراء بنفش، اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، و نیز وابستگی هدایت به گیت الکتروشیمیایی انجام گرفته است که HOMO را نسبت به سطح فرمی تغییر می‌دهد. در مقایسه با اندازه‌گیری نرخ انتقال بار، اندازه‌گیری‌های هدایت مستقیم هنوز در مراحل اولیه هستند. به طور مثال، آزمایش‌های نرخ انتقال بار نقش مهمی را در تزویج الکترون به مختصات هسته مولکول و مولکول‌های حل‌کننده اطراف آن ایفا می‌کنند. اندازه‌گیری نرخ همچنین همپوشانی از تونل‌زنی به جهش را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این اثرات تاکنون مطالعات و بررسی‌هایی در اندازه‌گیری‌های هدایت تک مولکول انجام شده است. در نهایت باید به این نکته که نرخ انتقال بار و اندازه‌گیری روش هدایت مستقیم، با اندازه‌های متفاوت وابسته به هم هستند، توجه شود. اندازه‌گیری هدایت مستقیم برای یک

مولکول نیاز به مولکول و دو الکتروود دارد که به صورت یک مدار پیوسته، به منبع تغذیه متصل هستند [۶].

با اینکه دو الکتروود مانند یک دهنده و گیرنده عمل می‌کنند، سطوح انرژی الکترودها به صورت پیوسته است، در حالی که سطوح انرژی دهنده‌ها و گیرنده‌ها در اندازه‌گیری‌های انتقال بار، گسسته می‌باشد. رابطه بین نرخ انتقال بار و رسانایی توسط آقای نیزتان کار شده است، که نیاز به پارامترهای ویژه مانند تزویج بین مولکول و دو الکتروود دارد [۶].

۲-۵ افزاره‌های دو سر

نیاز عملکرد افزاره به مولکول‌ها نه تنها به عنوان یک سیم بلکه به عنوان یک عنصر فعال نیز است که می‌تواند یک یا مجموعه‌ای از عمل کنترل را انجام دهند. الکترونیک مبتنی بر سیلیکون به شدت به افزاره‌های سه سر مانند ترانزیستورها، متکی است. با این حال، تا به امروز به دلیل سخت بودن قرارگیری الکتروود گیت نزدیک به یک مولکول، اکثر مطالعات در الکترونیک مولکولی بر روی افزاره دو سر متمرکز شده است. علاوه بر این، افزاره دو سر می‌تواند رفتار جالب و مهمی از خود نمایش دهد که برای عملکردهای افزاره شامل یکسوسازی، مقاومت تفاضلی منفی و عملکرد به عنوان کلیدزنی هدایت مفید است [۶].

۲-۵-۱ دیودهای مولکولی

یک دیود یا یکسوساز یک جزء مهم در الکترونیک است که اجازه می‌دهد جریان الکتریکی در یک جهت جریان یابد و از جاری شدن آن در جهت مخالف ممانعت می‌کند. با توجه به فعالیت‌های بسیار

زیاد اویرام^۱ و راتنر^۲، دیودهای ساخته شده با استفاده از تک مولکول‌ها، توسط بسیاری از گروه‌ها دنبال شده است. ساختار اصلی دیودهای مولکولی اولیه شامل یک دهنده و یک گیرنده است که توسط پل σ جدا شده که σ رابط دهنده و گیرنده برخی از پیوندهای کووالانسی اشباع شده است و یک سد تونلی بین آن‌ها ایجاد می‌کند. در ساختار دهنده- σ -گیرنده، رفتار دیود ناشی از ولتاژهای بایاس آستانه متفلوت در بایاس مثبت و منفی است. دیودهای مولکولی اویرام-راتنر (AR) با استفاده از لایه‌های لانگمایر-بلوچت^۳ و بلوک کوپلیمرز^۴ نشان داده شده است که بین دو الکترود مسطح قرار دارند.

هنگام استفاده از خود آرایایی برای ساخت یک دیود، جهت‌گیری مولکول‌ها باید کنترل شود. یکی از راه‌های دستیابی به این هدف، ایجاد مولکول‌هایی است که در هر سر آن یک تیول قرار دارد که هر دو با گروه‌های متفاوت محافظت می‌شوند. ابتدا یکی از گروه‌های محافظ برداشته می‌شود، به این ترتیب تیول در آن سر به یک الکترود متصل شده و سپس با حذف گروه محافظ دوم، سر دیگر به الکترود دوم متصل می‌شود [۶].

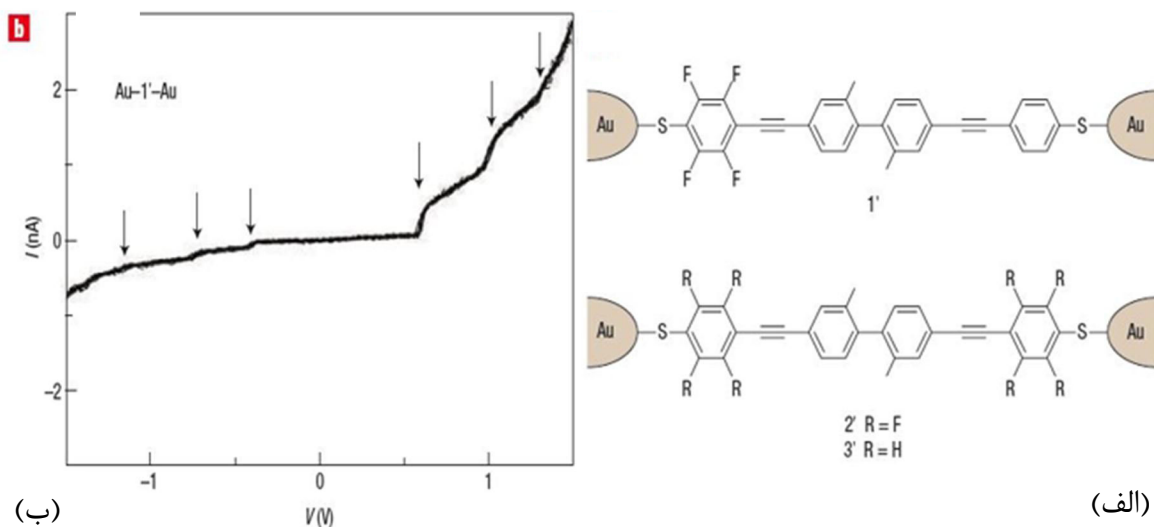
آزمایش‌های شرح داده شده در بالا متشکل از تعداد زیادی مولکول است. دیود تک مولکول در یک مولکول شامل دو تزویج ضعیف مزدوج همراه با استفاده از یک روش شکستن پیوند مکانیکی کنترل شده، نشان داده شده است (شکل (۲-۳)). دو واحد مزدوج شده متفاوت هستند- یکی از آن‌ها با فلئور ترکیب شده است و دیگری نشده است- و این تقارن اتصال مولکولی را از بین می‌برد [۶].

¹ aviram

² ratner

³ Langmuir- Blodgett films

⁴ Block copolymers



شکل (۲-۳) الف) یک دیود مولکولی متشکل از یک تک مولکول (۱) که به صورت کووالانسی به دو الکترود طلا با شکستن پیوند مکانیکی کنترل شده، متصل شده است. مولکول متشکل از دو تزویج مزدوج ضعیف است که یکی از آن‌ها با فلزات ترکیب شده و دیگری نشده است که منجر به از بین رفتن تقارن پیوند مولکولی شده است. مولکول‌های متقارن (۲) و (۳)، هر کدام شامل دو بخش مزدوج یکسان به عنوان کنترل کننده هستند. ب) منحنی I-V از مولکول (۱)، یکسوسازی برای پیوند طلا- (۱)- طلا را نشان می‌دهد، که فلش‌ها افزایش مرحله به مرحله جریان را نشان می‌دهد [۶].

زمانی که ولتاژ بایاس را اعمال می‌کنیم، سطح انرژی هر دو بخش نسبت به یکدیگر تغییر می‌کند. هر زمان که یک سطح خالی اشغال شود، یک کانال انتقال اضافی باز می‌شود و جریان به مقدار معین و به صورت پله‌ای افزایش می‌یابد. ارتفاع هر پله بستگی به قطبش بایاس دارد و منحنی جریان-ولتاژ دیود به مانند آنچه که در شکل (۲-۳) نشان داده شده، به دست آمده است.

با کشف گروه‌های دهنده و گیرنده، پیوندهای مولکولی غیر متقارن معرفی شد. به طور کلی، ممکن است یکسوسازی از مولکول‌های غیرمتقارن که لزوماً حاوی یک جفت گروه پذیرنده و دهنده نیستند، قابل انتظار باشد. در واقع، منحنی جریان-ولتاژ افزاره با استفاده از اتصال‌های متفاوت الکترود-مولکول در یک سمت از اتصال الکترود و مولکول غیرمتقارن و یا اتصال‌های متفاوت در هر دو سمت، رفتاری دیود را نشان می‌دهد. با این حال، اگر ولتاژ بایاس به طور کامل در رابط الکترود-مولکول افت

کند تنها عدم تقارن برای دستیابی به اثر دیود کامل، مناسب نیست. نوع دیگری از دیود مولکولی که مبتنی بر تغییرات ساختاری وابسته به قطبش بایاس در مولکول است، پیشنهاد شده است. این عملکرد ناشی از تغییر ساختار کاملاً متفاوت از اصول دیودهای نیمه‌رسانا است.

۲-۵-۲ اثر مقاومت تفاضلی منفی (NDR)^۱

ناحیه کاهش جریان با افزایش ولتاژ در منحنی مشخصه جریان-ولتاژ یک افزاره به عنوان یک مقاومت منفی (NDR) شناخته می‌شود. اثر NDR در ابتدا در دیود ایساکي^۲ کشف شد که یک راه جدید در بسیاری از مسائل کاربردی مانند حافظه کم مصرف را باز کرد. در دیود ایساکي چون که باند هدایت در طرف n با باند ظرفیت در طرف p تنظیم شده است در ابتدا جریان با بایاس به واسطه تونل‌زنی الکترون از طریق سد اتصال p-n افزایش می‌یابد. افزایش زیاد ولتاژ، باند هدایت و ظرفیت را بدون تنظیم می‌کند و جریان افت می‌کند، منجر به NDR می‌شود. سایر افزاره‌هایی که NDR را نشان می‌دهند، نیمه‌رسانا با ساختار نامتجانس هستند که در آن تونل‌زنی الکترون‌ها از یک چاه کوانتومی توسط دو سد تونلی تشکیل شده است. وقتی که سطح انرژی از یک طرف چاه کوانتومی به سطح انرژی از یک چاه کوانتومی وصل شود، در ابتدا جریان افزایش می‌یابد. بعد از رسیدن به حداکثر رزونانس، جریان کاهش می‌یابد و NDR افزایش می‌یابد. وجود NDR در افزاره‌های مولکولی، موجب علاقه‌مندی زیاد به بررسی اثرات آن شده است.

تونل‌زنی بین باندها در دیود ایساکي و تونل‌زنی تشدیدي در نیمه‌رسانا چاه کوانتومی با ساختار نامتجانس، مبنای فیزیکی NDR است. اگر چه مشاهدات NDR در میکروسکوپ تونلی اسکن (STM)^۳

¹ negative differential resistance

² Esaki diode

³ scanning tunnelling microscopy

به ویژگی‌های چگالی حالات محلی از نوک اتم آپکس^۱ که مشابه نیمه‌رسانا با ساختار نامتجانس است، نسبت داده شده است اما احتمالاً مکانیزم‌های NDR در افزاره‌های مولکولی شامل فرآیندهای متفاوتی هستند. در مطالعات وسیع از مولکول (nitro-substituted oligo(phenylene ethynylene) (OPE) که یک مولکول مزدوج متشکل از سه حلقه بنزن است که توسط پیوندهای تک-سه‌گانه-تک متصل شده‌اند، NDR به کاهش الکتروشیمیایی گروه NO₂ نسبت داده شده است. همبستگی عالی بین پتانسیل الکتروشیمیایی و اولین پتانسیل آستانه منفی برای هدایت الکتریکی مشتقات OPE، مشاهده شده است. به علاوه شواهدی از همبستگی بین کاهش الکتروشیمیایی و اثر NDR در اندازه‌گیری انتقال الکترونی تک مولکول‌های نیترو-OPE در یک سلول الکتروشیمیایی یافت شد. این نتایج نظریه‌هایی از NDR که شامل بارگذاری یا تغییر ساختاری است را تایید می‌کند. رفتار NDR یا شبیه NDR در چندین افزاره مولکولی گزارش شده است و شواهد نشان می‌دهد که رفتار NDR مانند، شامل واکنش‌های شیمیایی و ترکیبات است. با اینکه سوال برانگیز است که آیا قله نامنظم یا گذرا در منحنی جریان-ولتاژ باید به NDR نسبت داده شود یا نه، ولی کاهش مشخصه جریان با افزایش ولتاژ باید برای عملکرد افزاره کم و قابل بازیابی باشد و درک بهتر فرآیندها برای توسعه بیشتر ضروری است [۶].

۲-۵-۳ سوئیچ‌های مولکولی دو سر

یک افزاره دو سر که در آن رسانایی می‌تواند با یک ولتاژ اعمالی بین دو حالت برگشت‌پذیری داشته باشد، برای استفاده در حافظه مولکولی و دستگاه منطقی مفید است. یک گروه از این افزاره‌ها مبتنی بر مجموعه‌های دوپای مکانیکی متصل شده هستند، مانند کاتن‌ها^۲ و روتاکسان‌ها^۳ که از لایه‌های

¹ apex atom

² catenanes

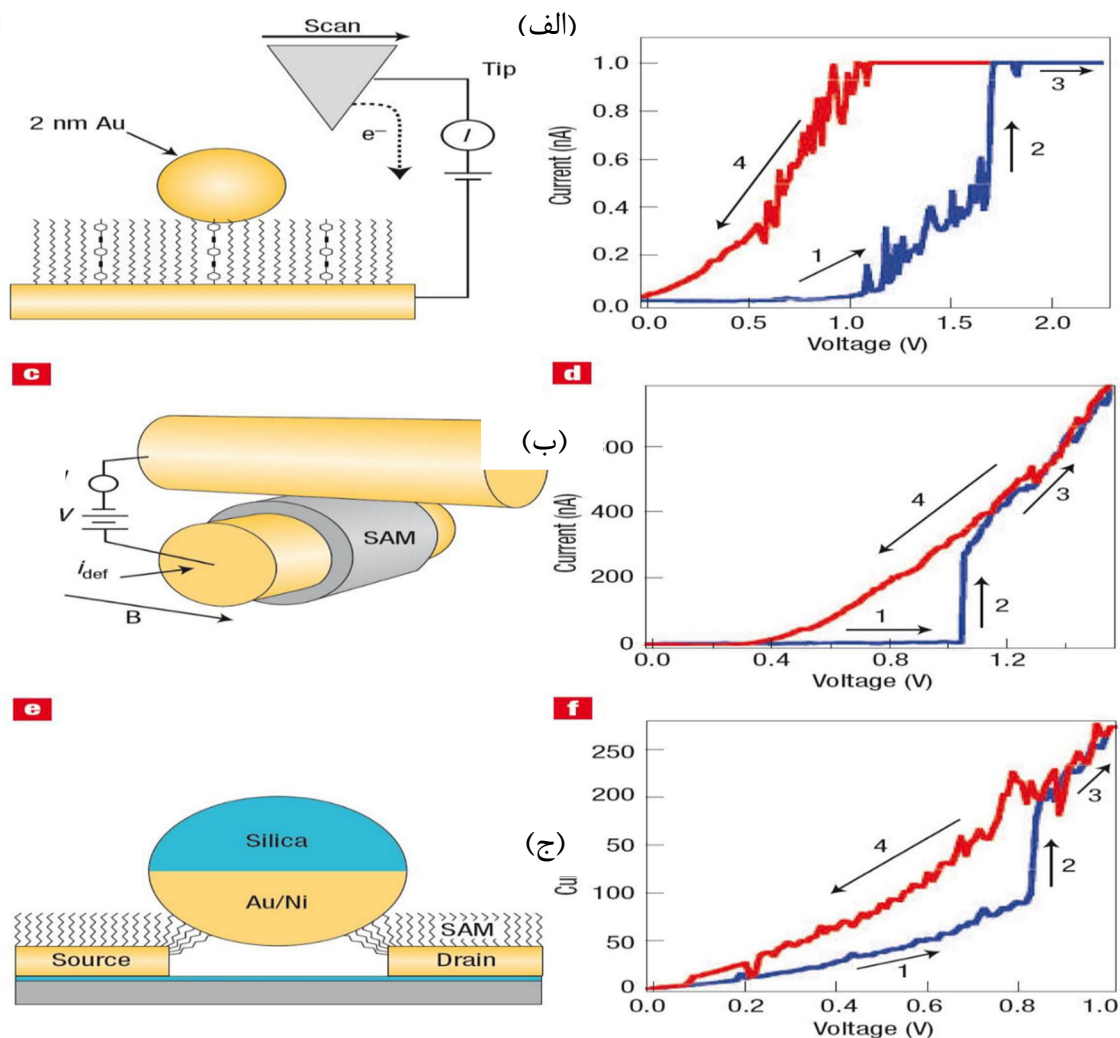
³ rotaxanes

لانگمیر-بلادگت^۱ استفاده کرده‌اند. در حالی که تغییر آرایش ولتاژ گیت در مولکول‌ها به عنوان مکانیزم کلیدزنی پیشنهاد شده بود، آزمایش‌های اخیر مکانیزم جایگزین را نشان می‌دهد. علی‌رغم وجود پیچیدگی‌ها، خواص زیاد کلیدزنی کاتن‌ها و روتاکسان‌ها در شبیه‌سازی الکتروشیمیایی و الکتریکی، این مولکول‌ها را کاندیدای جالبی برای افزاره‌های مولکولی می‌سازد [۶].

سامانه‌های دیگر که می‌توانند برای سوئیچ‌های مولکولی کاندید باشند، مشتقات OPE هستند که برای NDR، عملکرد آن‌ها در بالا مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از سه روش متفاوت - STM، اتصال سیم متقاطع و اتصال مهره مغناطیسی - کلیدزنی برگشت‌پذیر در سامانه را نشان می‌دهد که تاییدکننده یک سوئیچ مولکولی دو سر است (شکل (۲-۴)). اعتقاد بر این است که گیر افتادن بار، تغییرات ساختاری در مولکول‌ها و اثر متقابل بین آن‌ها احتمالاً پاسخ پدیده کلیدزنی است [۶].

یک مکانیزم کلیدزنی متفاوت مبتنی بر تغییرات بایاس در ترکیب مولکول-الکتروود یا زاویه پیوند نیز پیشنهاد شده است. سوئیچ‌های مولکولی دو سر در آزمایشات STM کاملاً مشخص شامل تغییرات ساختاری ناشی از جریان در مولکول جذب شده بر روی سطح، گزارش داده شده است. کلیدزنی دو حالتی در porphyrin-Zn(II) گزارش شده است که به علت میدان الکتریکی ناشی از تغییر ساختار در مولکول‌ها است. این نوع آزمایش برای ارائه راه‌کاری اساسی برای ساخت افزاره‌ها ادامه خواهد داد [۶].

¹ Langmuir-Blodgett films



شکل (۲-۴) نمایش کلیدزنی مولکولی دو اوربیتال در سه سامانه مختلف. الف) دیاگرام و منحنی I-V از آزمایش STM که جریان از طریق یک مولکول OPE بین بستر طلا و نوک STM اندازه گیری شده است. ب) نمودار و منحنی I-V از اتصال تونل‌زنی شده از سیم‌های متقاطع است، که در آن یک تک لایه خودآرایی (SAM) از مولکول بین دو سیم متقاطع قرار دارد. جداسازی سیم‌ها با عبور یک جریان، I_{def} ، از طریق سیم در یک میدان مغناطیسی، B، کنترل شده است. ج) نمودار و منحنی I-V اتصال با نقطه مغناطیسی. توجه داشته باشید که در این روش دو اتصال مولکولی شکل می‌گیرد، یکی بین سورس و نقطه و دیگری بین نقطه و درین. در هر یک از منحنی‌های I-V زمانی که ولتاژ به طور مثبت تغییر می‌کند (منحنی‌های آبی ۱، ۲ و ۳ که در شکل‌ها مشخص شده) نشان دهنده افزایش ناگهانی جریان است (برچسب ۲) و زمانی که ولتاژ به صورت منفی تغییر کند، جریان به تدریج به مقدار اولیه بر می‌گردد (منحنی‌های قرمز که با ۴ نشان داده شده) [۶].

۲-۶ افزاره‌های سه سر

افزاره‌های دو سر جالب هستند و می‌توانند مفید باشند، اما افزاره ترانزیستور اثر میدان سه سر مانند (FET)^۱ بسیار مورد توجه است. مدل‌های نظری پیش بینی کرده‌اند که رسانیی تک مولکول را می‌توان با یک الکتروود گیت مانند یک FET متعارف، مدل کرد. نمایش تجربی، این رفتار FET در تک مولکول‌ها را نشان می‌دهد، با این حال، به دلیل نیاز به قرار گرفتن الکتروود گیت در نزدیکی مولکول برای کنترل مؤثر گیت، کاری دشوار است. چندین پیکربندی مختلف از گیت پیشنهاد شده و در سال‌های اخیر نشان داده شده است [۶].

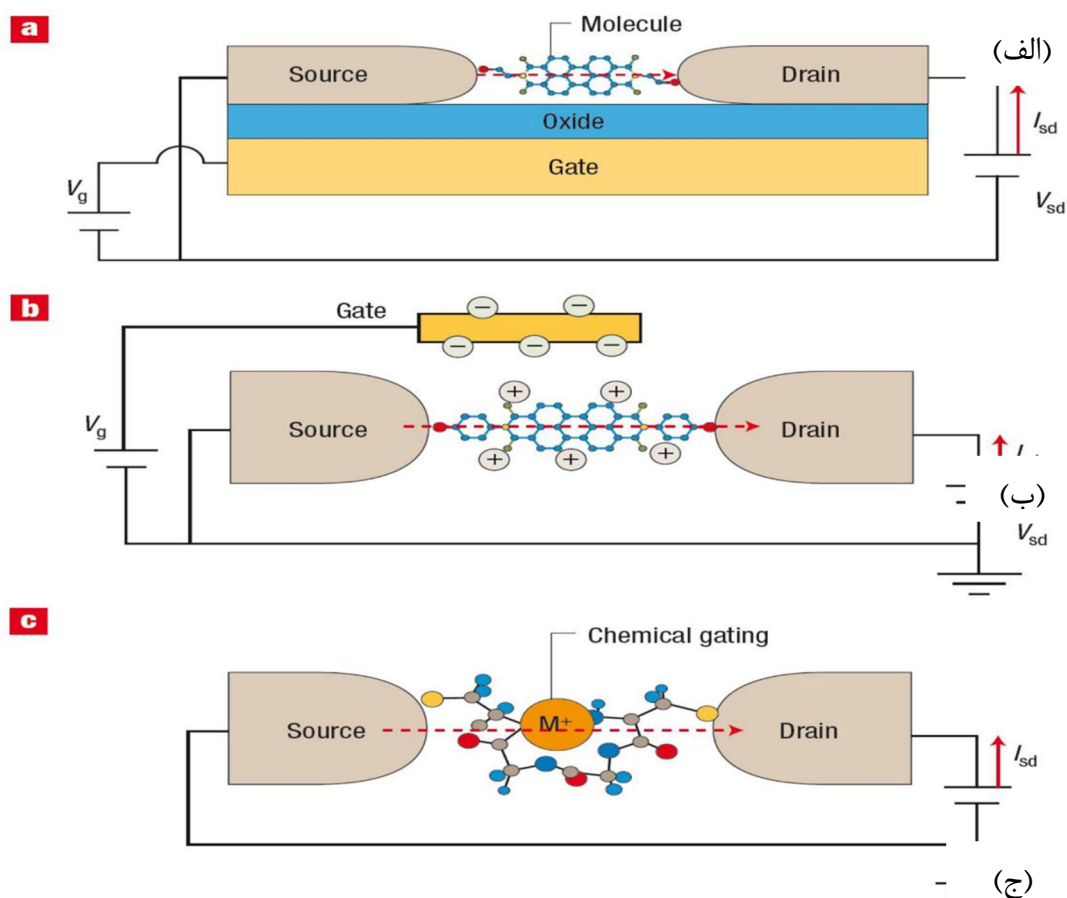
۲-۶-۱ گیت پشت

یک پیکربندی ممکن از گیت، روش گیت پشت است که متشکل از یک جفت الکتروود-سورس و درین-بر روی بستر جامد، مانند بستر سیلیکونی (Si) یا آلومینیمی (Al) است (شکل (۲-۵-الف)). بستر سیلیکونی با ناخالصی بسیار سنگین به عنوان یک گیت پشت مورد استفاده قرار گرفته است و یک لایه اکسید نازک Si یا Al، آن را از الکتروود سورس و درین جدا می‌کند. این پیکربندی برای نشان دادن رفتار FET مشابه در نانولوله‌های کربنی استفاده شده است. برای اکثر مولکول‌ها، جداسازی سورس و درین باید چند نانومتر و یا کمتر باشد. برای ایجاد چنین جداسازی کوچکی، تکنیک‌های غیرمتعارف، مانند الکترومغناطیسی، الکتروشیمیایی و دیگر روش‌های جدید، توسعه یافته است. با استفاده از روش گیت پشت، ترانزیستور جالب تک الکترونی و اثر کندو^۲ مشاهده شد. روش گیت پشت به محققان اجازه‌ی مطالعه پدیده‌های مختلف در تک مولکول‌ها یا تعداد کمی از مولکول‌ها را داده

^۱ Field effect transistor

^۲ Kondo effect

است، اما نیاز به امکانات پیشرفته ساخت و عملکرد پایین این افزارها مانع از تبدیل شدن به یک شیوه گسترده شده است. تحقیق در این زمینه از بهترین مشخصه‌های ساختاری اتصالات مولکولی تشکیل شده توسط تکنیک‌های مختلف بهره خواهد برد. در نهایت این ترانزیستور تک مولکول با گیت پشت تا حد زیادی بی شباهت به ترانزیستور تک الکترون نیست. مدل‌سازی میدان بزرگ و پیوسته، مانند FET متعارف هنوز نشان داده نشده است.



شکل (۲-۵) کنترل جریان از طریق یک مولکول با استفاده از گیت‌های مختلف. (الف) گیت پشت: یک مولکول بر روی یک فلز اکسید شده و یا گیت سیلیکونی با ناخالصی زیاد (بستر) به الکترودهای سورس و درین متصل شده است. (ب) گیت الکتروشیمیایی: یک مولکول بین الکترودهای سورس و درین در یک الکترولیت قرار گرفته که الکتروود سوم که در الکترولیت قرار داشت، یک میدان الکتریکی اعمال می‌کند. برای کنترل نسبی پتانسیل، یک الکتروود اضافی، به نام الکتروود شمارنده اغلب استفاده می‌شود (رسم نشده). (ج) گیت شیمیایی: جریان از طریق مولکول با یک رویداد شیمیایی برگشت‌پذیر مانند پیوند، واکنش، دوپینگ یا پیچیدگی، کنترل می‌شود [۶].

۲-۶-۲ گیت الکتروشیمیایی

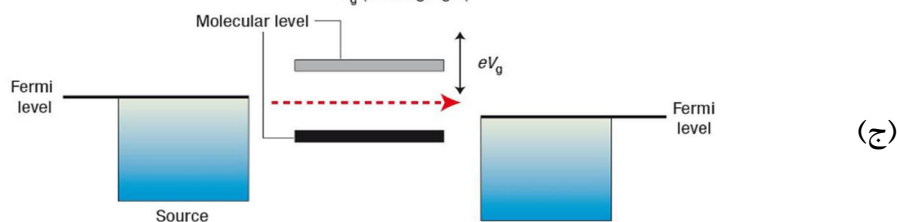
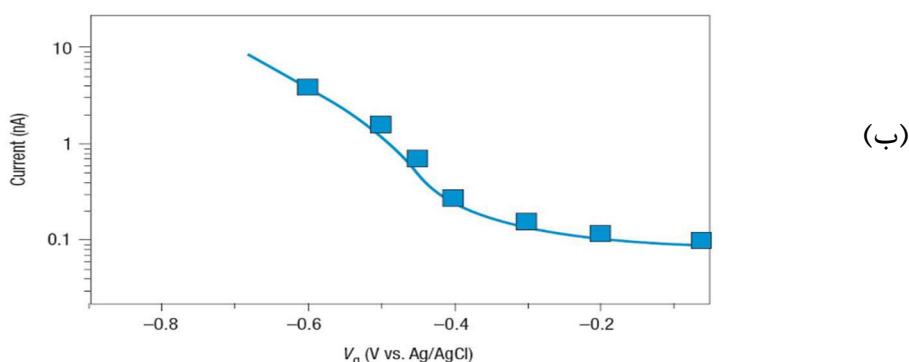
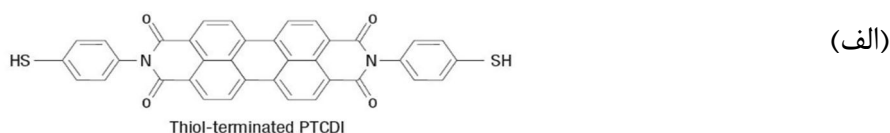
چندین گروه [۶] اخیراً مدل‌سازی دقیقی از FET را در تک مولکول‌ها با استفاده از گیت الکتروشیمیایی نشان داده‌اند (شکل (۲-۵-ب)) که در آن ولتاژ گیت بین الکتروود سورس و الکتروود گیت قرار داده شده در الکتروولیت، اعمال شده است. از آنجا که ولتاژ گیت در لایه‌های دوگانه در رابط الکتروود-الکتروولیت قرار می‌گیرد، ضخامت مؤثر ضخامت منظم از یون‌های حل شده است که منجر به میدان گیت بزرگی می‌شود. این میدان بزرگ اجازه می‌دهد که الکتروشیمیایی‌ها، مولکول‌های ردوکس بین حالت اکسید شده و کاهش یافته را به طور برگشت‌پذیر سویچ کنند. بیشتر این اثرات گیت که تاکنون دیده شده است نسبتاً کوچک هستند. مطالعه اخیر از دی متان تتراکاربوکیلی پروپیلن (PTCDI)، که یک مولکول ردوکس است، نشان داده است که جریان می‌تواند از طریق مولکول به طور قابل ملاحظه‌ای بیش از سه برابر شود (شکل (۲-۶)). در ترم‌های دیاگرام انرژی (شکل (۲-۶-ج))، کاهش تغییرات ولتاژ گیت، LUMO مولکول ردوکس را به طرف سطوح فرمی الکتروودها جابه‌جا می‌کند که باعث افزایش زیاد جریان از طریق مولکول می‌شود. برای درک کامل اثر گیت الکتروشیمیایی، نظریه‌ای باید برای در نظر گرفتن تزویج الکترون‌ها با حالت ارتعاش مولکول‌ها و مولکول‌های حل شده اطراف توسعه یابد. دانستن هر دو نظریه انتقال الکترون از مولکول‌های ردوکس (اکسایش-کاهش) مهم است [۶].

۲-۶-۳ گیت‌های دیگر

برقراری جریان از طریق تک مولکول می‌تواند توسط یک اتصال شیمیایی حاصل شود (شکل (۲-۵-ج)). چنین مفهومی در تک لایه‌های خود آرایی الکترون دهنده، tetraethyl xylyl dithiol (TMXYL)، نشان داده شده است. اندازه‌گیری رسانایی توسط STM نشان می‌دهد که TMXYL از

رفتار عایقی به اهمی به مانند نتیجه واکنش با یک گیرنده الکترون، tetracyanoethylene(TCNE)، تغییر می‌کند. تغییرات رسانایی ناشی از اتصال شیمیایی برگشت‌پذیر در مطالعه اتصال Cu^{+2} و Ni^{+2} به الیگوپتیدها با استفاده از روش شکستن پیوند STM، مشاهده شده است. به طور کلی، مکانیزم گیت‌های شیمیایی شامل فرایندهای بسیاری از جمله اثر میدان، انتقال بار، واکنش شیمیایی و تغییرات ساختاری است [۶].

تغییر رسانایی کنترل شده با میدان در مولکول‌های مشتق شده از استایرن روی هیدروژن با صفحه انتهایی Si (۱۰۰) با استفاده از STM خلاء فوق‌العاده مشاهده شده است که میدان گیت از بار نقطه ثابت در نزدیکی پیوند ناشی شده است. اگرچه این یک آزمایش دو سر است اما قدرت تفکیک STM، نمایش واضحی از مفهوم اثر میدان تک مولکول‌ها فراهم کرده است. باید توجه داشته باشیم که بار می‌تواند یون‌ها یا ناخالصی‌ها باشند، که این نیز اصل گیت‌گذاری الکتروشیمیایی می‌باشد که بار اطراف مولکول با تنظیم توزیع یون‌ها کنترل می‌شود [۶].



شکل (۲-۶) کنترل انتقال الکترون از طریق یک مولکول ردوکس، PTCDI، توسط کلیدزنی ردوکس مولکول با

استفاده از گیت الکتروشیمیایی. الف) تصویر ساختار PTCDI. ب) جریان درین- سورس برحسب ولتاژ گیت (V_g) با توجه به الکتروود مرجع ($Ag/AgCl$) برای پیوند کوالانسی PTCDI با دیتیول انتهایی به الکترودهای سورس و درین طلا در محلول آبی 0.1 M از $NaClO$ را نشان می‌دهد. مربع‌ها در داده‌های تجربی از موقعیت قله هیستوگرام رسانایی تعیین شده و وقتی ولتاژ گیت را به طور پیوسته تغییر می‌دهیم، خط آبی با ثبت جریان به دست آمده است. ج) تنظیم ولتاژ گیت سطوح انرژی مولکولی را نسبت به سطوح انرژی فرمی سورس و درین جابه‌جا می‌کند که موجب تغییر در جریان انتقال از طریق مولکول می‌شود [۶].

۷-۲ آزمایش‌های عملی

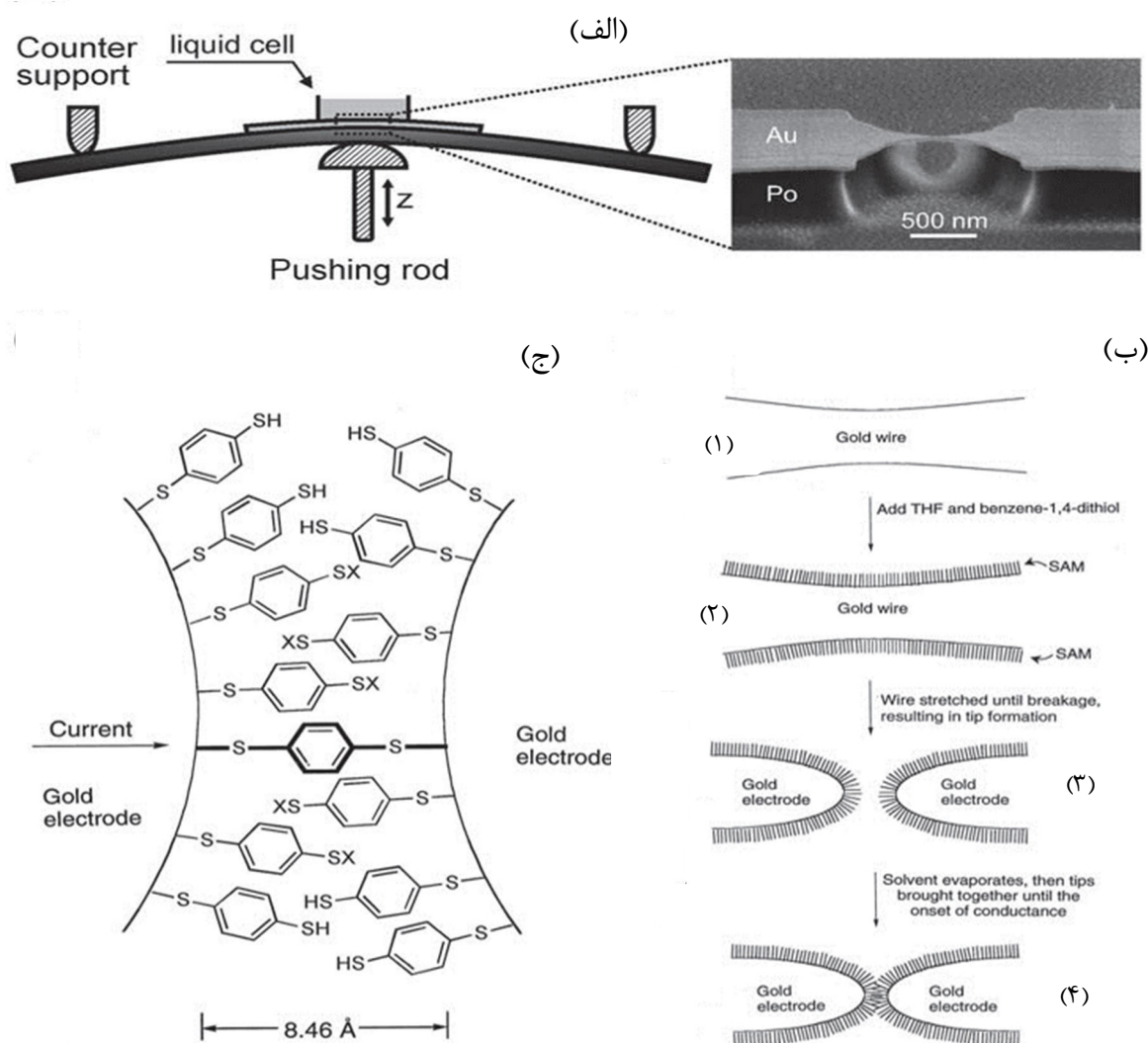
ساخت افزارهای تک مولکولی یک کار بسیار چالش برانگیز است. لیتوگرافی مرسوم هنوز از رسیدن به مقیاس مولکولی ناتوان است و این موضوع ورای قابلیت تکنولوژی‌های میکروساختار مرسوم است. با وجود این، گروه‌هایی با حوزه گسترده یک تعداد تکنیک‌های آزمایشگاهی پیچیده و ماهر اختراع کرده‌اند. برای گسترش بحث، به چندین آزمایش عملی افزارهای مولکولی که توسط گروه تحقیقاتی چن، آکرمان، ام‌سی کری و لی به انجام رسیده، رجوع شده است. در اینجا، به‌طور مختصر بیشترین روش‌های استفاده شده به صورت گسترده شرح داده شده است. مفهوم مشترک در این روش‌ها توانایی تشکیل شکاف الکتروود با اندازه نانومتری (نانوشکاف) هست. تک مولکول‌ها گاهی اوقات می‌توانند یک پل شکاف بین الکتروودها بسازند، بنابراین ایجاد اتصال‌های مولکولی قابل اطمینان اجازه اندازه‌گیری انتقال بار از طریق تک مولکول‌های سازنده را می‌دهد [۷].

۲-۷-۱ شکستن اتصال‌ها

شکستن اتصال‌ها می‌تواند به دو دسته تقسیم شود: شکستن اتصالات به طور مکانیکی قابل کنترل و شکستن اتصال‌ها از طریق مهاجرت الکتریکی. شکستن اتصال‌ها به طور مکانیکی قابل کنترل (MBCJs)^۱ توسط مورلند و همکاران و مولر و همکاران معرفی شده است. این تکنیک شامل معرفی لیتوگرافی، پل آزاد فلزی معلق یا یک سیم شکاف‌دار بالای شکاف لایه‌نشانی شده بر روی لایه عایق (پلیمر یا اکسید)، و در نهایت بر روی یک بستر قابل خم شدن، ثابت شده است. بستر قابل خم در بیشتر موارد از صفحه فسفر-برنز به دلیل خاصیت تغییر شکل مکانیکی بیشتر آن تهیه می‌شود. از آنجایی که بستر از طریق فشار کنترل شده مؤثر یک میله خم شده است، این بستر یا زیرلایه در سه نقطه هندسی، مورد خمش قرار می‌گیرد (در شکل ۲-۷ شرح داده شده است). وقتی که بستر خم شد، سیم فلزی کشیده می‌شود و در نهایت فلز منقبض شده می‌شکند و دو سطح جدید از الکتروود ایجاد می‌شود. مولکول‌ها می‌توانند بین شکاف الکتروودهای مجزا از طریق روش‌های مختلف مونتاژ شوند. برای مثال، یکی می‌تواند الکتروودها را بشکند در حالی که، مولکول‌ها در هر یک از محلول یا فاز شکاف یا از طریق اضافه کردن یک محلول با مولکول‌های خواسته شده بعد از شکستن سیم فلزی حضور دارند [۷].

نخستین مثال برای روش شکستن اتصال‌ها از طریق مهاجرت الکتریکی برای ایجاد اتصالات مولکولی توسط رید و همکاران در سال ۱۹۹۷ شرح داده شد (به شکل ۲-۷-ب و ج) مراجعه کنید). در این مطالعه، یک سیم طلا با یک تک لایه خود آرایی (SAM) از ۱-۴-بنزن دیتیول (BDT) که قابلیت اتصال به دو الکتروود طلا را از طریق گروه‌های تیول داشته، پوشیده شد. سپس سیم طلا در محلول مولکولی تا شکستن امتداد داده شد. در یکی از سیم‌های شکسته شده، حلال تبخیر شده بود و سیم‌ها تا شروع یک مقدار رسانایی به هم نزدیک شده بودند [۷].

¹ Mechanically controllable break junctions



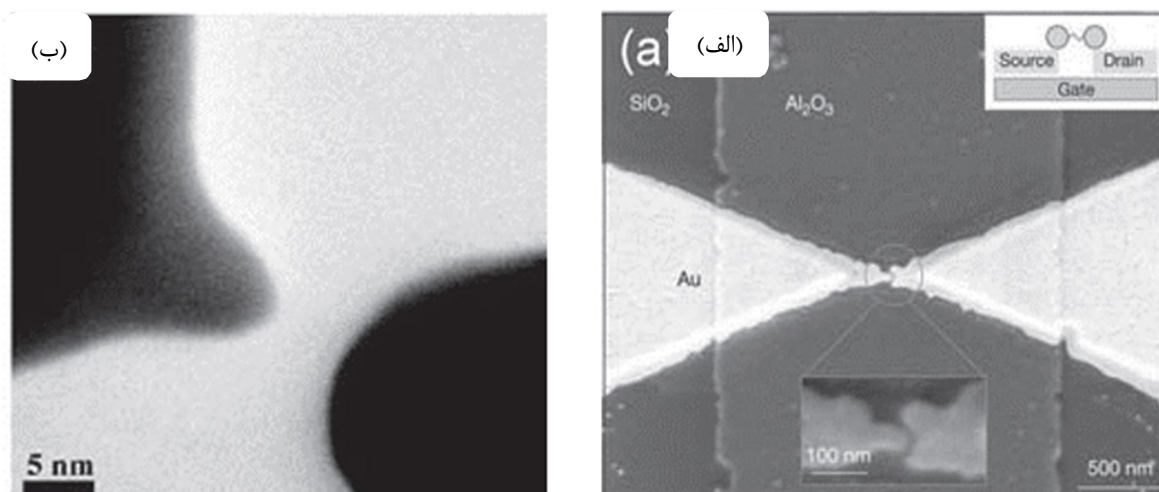
شکل (۲-۷) الف) شماتیک اصل MCBJ با یک سلول مایع و تصویر میکروسکوپ الکترونی اسکن (SEM) از قسمت میانی اتصال طلا میکروساختار. PO یک لایه عایق پلیمری است. ب) شماتیک فرایند اندازه‌گیری. (۱) سیم طلا برای شکستن اتصال قبل از شکستن و نوک شکل. (۲) بعد از افزودن ۱-۴-بنزندیئول، SAMها روی سطوح سیم طلا شکل می‌گیرند. (۳) شکستن مکانیکی سیم در محلول تشکیل دو تماس متفاوت طلا که با SAM پوشیده شده را می‌دهد. (۴) پس از آن که حلال تبخیر شد، تماس‌های طلا به آرامی به سمت هم حرکت می‌کنند تا زمانی که رسانایی حاصل شود. مراحل (۳) و (۴) (بدون راه حل) می‌تواند چندین بار برای آزمایش در ساخت و تولید تکرار شود. ج) یک شماتیک از ۱-۴-بنزندیئول SAM بین الکترودهای طلای نزدیک به هم که در اثر MCBJ تشکیل شده است. بعد از لایه‌نشانی، تیولت به طور معمول به صورت هیدروژن انتهایی است. گروه‌های انتهایی مانند X می‌توانند H یا Au باشند، که با Au به طور بالقوه از یک حادثه انقباض یا تماس قبلی ایجاد می‌شود. این مولکول‌ها تقریباً عمود بر سطح طلا

می‌باشند و ساخت جهت‌گیری‌های مولکولی دیگر بعید است [۷].

با کنترل مناسب آزمایش (که به طور یکسان انجام گردیده بود اما بدون مولکول‌ها)، مقدار رسانایی اندازه‌گیری شده می‌تواند به تعداد خیلی کمی (به‌طور ایده آل یک) از مولکول‌های ۱ و ۴- بنزن دیتیول اتصال دهنده در شکاف نسبت داده شود. یکی از مزیت‌های مهم روش شکستن اتصالات از طریق مهاجرت الکتریکی این است که اندازه اتصال به طور پیوسته تحت کنترل دقیق جزء پیروالکتریک، بدون آلوده کردن اتصال قابلیت تنظیم شدن را دارد. علاوه بر این، توانایی تکرار خم‌شدن به عقب و جلو در بستر انعطاف‌پذیر اجازه شمارش برای به دست آوردن یک تعداد خیلی زیاد از اندازه‌گیری‌های مولکول هدف را می‌دهد. به‌علاوه، بعد از اینکه مولکول هدف بین شکاف محکم گردید، فشار مکانیکی می‌تواند کنترل شود. اگرچه، پیکربندی محل دقیق اتصالات ناشناخته است، اما از مطالعات تئوری آشکار است که شکل دقیق، پیکربندی و فشار مکانیکی اتصال فلز-مولکول در تأثیر بر نتایج تجربی در تک مولکول‌ها بسیار اهمیت دارد.

روش شکستن اتصالات از طریق مهاجرت الکتریکی (EBJs) نخستین بار توسط پارک و همکاران در سال ۱۹۹۹ توسعه داده شد. عبور کنترل شده یک چگالی جریان زیاد یا اعمال جریان-ولتاژ مسقیم زیاد به سیم فلزی نازک پیوسته از پیش تعریف شده با لیتوگرافی پرتوی الکترونی، مهاجرت الکتریکی اتم‌های فلز و شکستن احتمالی سیم فلزی را سبب می‌شود (شکل (۲-۸)). اگر به درستی اجرا شود، یک جفت الکتروود مجزا با فاصله تقریباً ۱ تا ۲ نانومتر ایجاد می‌شود در نتیجه مولکول‌های هدف می‌توانند تقریباً در شکاف الکتروودهای شکسته شده نقش پل را ایفا کنند. برای داخل کردن مولکول‌ها در روش شکستن اتصالات از طریق مهاجرت الکتریکی، دو رویکرد مختلف وجود دارد. یک روش لایه‌نشانی مولکول‌ها در روی سطح الکتروود بعد از فرایند شکستن است، یا ابتدا شکستن و سپس مونتاژ مولکول‌ها بر روی الکتروودهای مجزا را شامل می‌شود. به‌دلیل اینکه قبل از فرایند شکست از طریق مهاجرت الکتریکی، الکتروود گیت به آسانی روی بستر ساخته می‌شود، روش شکستن اتصالات از

طریق مهاجرت الکتریکی به طور ویژه‌ای در ساخت پیکربندی دستگاه‌های سه‌سر مفید است (شکل ۲-۸-الف)). در مقایسه با روش MBCJs، اتصالات نانوشکاف تشکیل شده به‌وسیله مهاجرت الکتریکی نمی‌توانند یک مجموعه بزرگ از اندازه‌گیری‌های تکراری با همان اتصال را ایجاد کند. بنابراین، باید تعداد زیادی افزاره برای آزمودن رفتار آماری فرایند شکستن مهاجرت الکتریکی ساخته شود. علاوه بر این، تکنیک‌ها باید با دقت استفاده شوند. گرم کردن محل اتصال در طول مهاجرت الکتریکی می‌تواند دما و در نتیجه بزرگی شکاف، تخریب مولکول‌ها و تشکیل جزیره‌های طلا در کنار شکاف را افزایش دهد. فلزهای غیرعمدی باقی مانده در رابط شکاف با پیوستن مولکول‌های راغب مخالفت می‌کنند و سیگنال‌های مولکولی ذاتی را می‌پوشانند. ارتباط دقیق طیف‌سنج‌ها برای حذف حضور جزیره‌های فلزی استفاده می‌شود. اخیراً، گروه‌های اندکی مشغول ساخت نانوشکاف‌هایی با خاصیت مهاجرت الکتریکی روی غشاهای شفاف ثابت از جنس SiN_x هستند که مجوز استفاده در میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای به تصویر کشیدن تشکیل نانوشکاف‌ها در طبیعت را دارند [۷].



شکل ۲-۸ (الف) تصویر SEM از الکترودهای فلزی که توسط لیتوگرافی تابشی الکترون و تکنیک شکستن اتصال با مهاجرت الکتریکی ساخته شده است. این تصویر دو الکتروود طلا را که به اندازه ۱ نانومتر از هم فاصله دارند را از سطح آلومینیوم نشان می‌دهد که با یک لایه اکسید آلومینیوم با ضخامت ۳ نانومتر پوشیده شده است. کل ساختار بر روی ویفر سیلیکون ایجاد شده است. (ب) تصاویر TEM از نانوشکاف‌های مهاجرت الکتریکی نمونه بر روی غشاء SiN_x [۷].

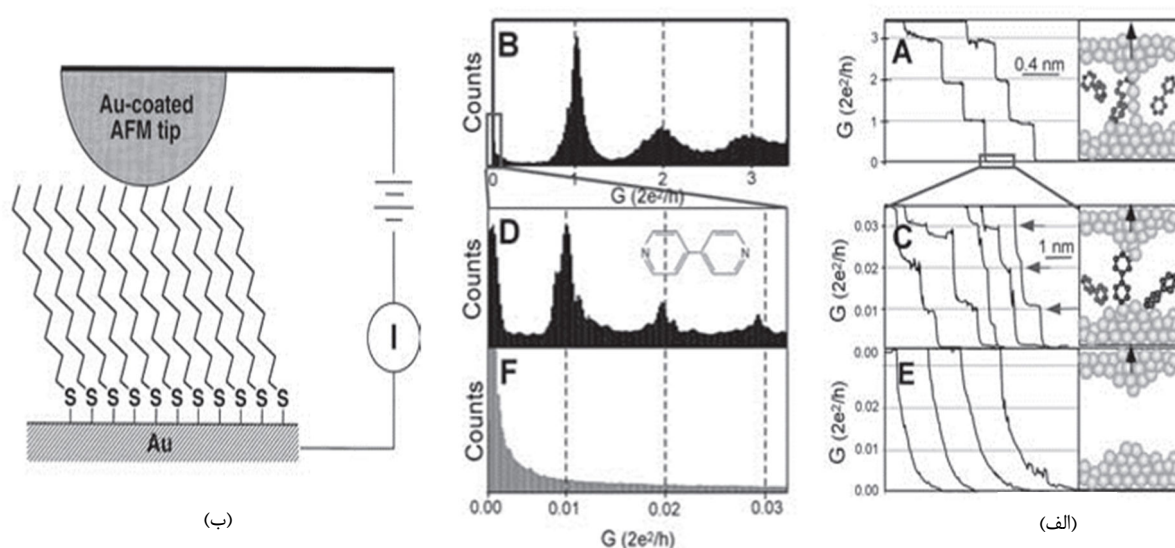
۲-۷-۲ اتصال‌های بیرونی افزاره: میکروسکوپ پراب پویشی

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)^۱ و میکروسکوپ نیروی اتمی - پراب هدایتی (CP-AFM)^۲ به طور گسترده‌ای برای اندازه‌گیری مشخصه‌های انتقال بار تعدادی مولکول (از چندین ده مولکول تا یک تک مولکول) استفاده گردیده است. قدرت STM از دست رفته در ترکیب تصویرسازی با وضوح بالا و طیف‌سنجی الکتریکی فضایی (که طیف‌سنج تونلی روبشی STS نامیده می‌شود)، محل چگالی حالت‌ها با تفکیک فضایی اتمی را فراهم می‌کند. به‌طور کلی، اتصال الکتریکی از طریق شکاف هوا (یا خلأ شکاف تونلی، در خلأ بالای STM) بین مولکول یا تک لایه مولکولی و نوک STM اتفاق می‌افتد، که به سختی قابل ملاحظه‌ای در محاسبه رسانایی تک مولکول منجر می‌شود. یک پیشرفت مهم توسط زو و همکاران، کسی که رسانایی تک مولکول را از طریق تشکیل چندین هزار اتصال فلز-مولکول-فلز اندازه‌گیری کرد، اثبات شد. این تکنیک به شکستن اتصالات از طریق STM کنترل شده (STM-BJ)^۳ بر می‌گردد. در این روش، اتصالات مولکولی مکرراً و سریعاً به وسیله حرکت نوک STM در بیرون و درون اتصال با سطح الکتروود فلزی در محلول حاوی مولکول‌های راغب تشکیل می‌شوند. تک مولکول یا تعداد خیلی کمی مولکول با در برداشتن دو گروه محکم در انتهای خود، می‌توانند شکاف پل را زمانی که حرکت پشت نوک از سطح بوده، تشکیل دهند (شکل ۲-۹-الف). به دلیل تعداد زیاد اندازه‌گیری‌های ممکن، این تکنیک ربات‌هایی برای تحلیل آماری اطلاعات رسانایی، می‌سازد و هیستوگرام تکامل رسانایی در طول شکستن، تشکیل اتصالات مولکولی را آشکارا نشان می‌دهد.

¹ Scanning tunneling microscopy

² Conducting probe atomic force microscopy

³ Scanning tunneling microscopy-controlled break junction



شکل (۲-۹) الف (۱): رسانایی تماس طلا بین نوک STM طلا و یک بستر طلا، وقتی نوک از بستر دور شده است، به صورت پله‌ای در حدود چند G_0 کاهش می‌یابد $G_0 = 2e^2/h$ که e بار یک الکترون و h ثابت پلانک است. (۲): یک هیستوگرام رسانایی که از ۱۰۰۰ منحنی رسانایی ساخته شده است و همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده، قله‌های خوش‌تعریفی که مربوط به رسانایی کوانتیزه شده است را در حدود G_0 ، $2G_0$ و $3G_0$ نشان می‌دهد. (۳): زمانی که تماس نشان داده شده در (۱) که مربوط به از بین رفتن آخرین پله کوانتومی است، به طور کامل شکسته شود و اگر چند مولکول مانند C_{60} و C_{70} بیپیریدین در محلول حضور یابند، سری جدید از پله‌های رسانایی ظاهر می‌شود. این پله‌ها به دلیل شکل‌گیری اتصال مولکولی پایدار بین نوک و الکترودهای بستر است. (۴): هیستوگرام رسانایی حاصل از ۱۰۰۰ اندازه‌گیری به دست آمده است که مانند نشان داده شده در (۳) نشان می‌دهد قله‌ها در حدود $1 \times 10^{-1} G_0$ ، $2 \times 10^{-1} G_0$ و $3 \times 10^{-1} G_0$ به ترتیب به یک، دو و سه مولکول مربوط می‌شوند. (۵) و (۶): در غیاب مولکول‌ها، هیچ پله یا قله‌ای در همان محدوده رسانایی مشاهده نشده است. (ب) یک اتصال مولکولی با تماس آلکانتیول تک لایه خودآرایی به نوک AFM پوشیده شده از طلا، تشکیل شده است [۷].

در CP-AFM، نوک فلز پوشش دهنده که به عنوان الکتروود بالایی عمل می‌کند، به صورت مستقیم با مولکول‌های قرار گرفته بر روی بستر رسانا که به عنوان الکتروود پایینی عمل می‌کند، اتصال برقرار کرده است (که این فرایند توسط حلقه فیدبک دستگاه AFM به نمایش درآمده است)، در حالی که یک

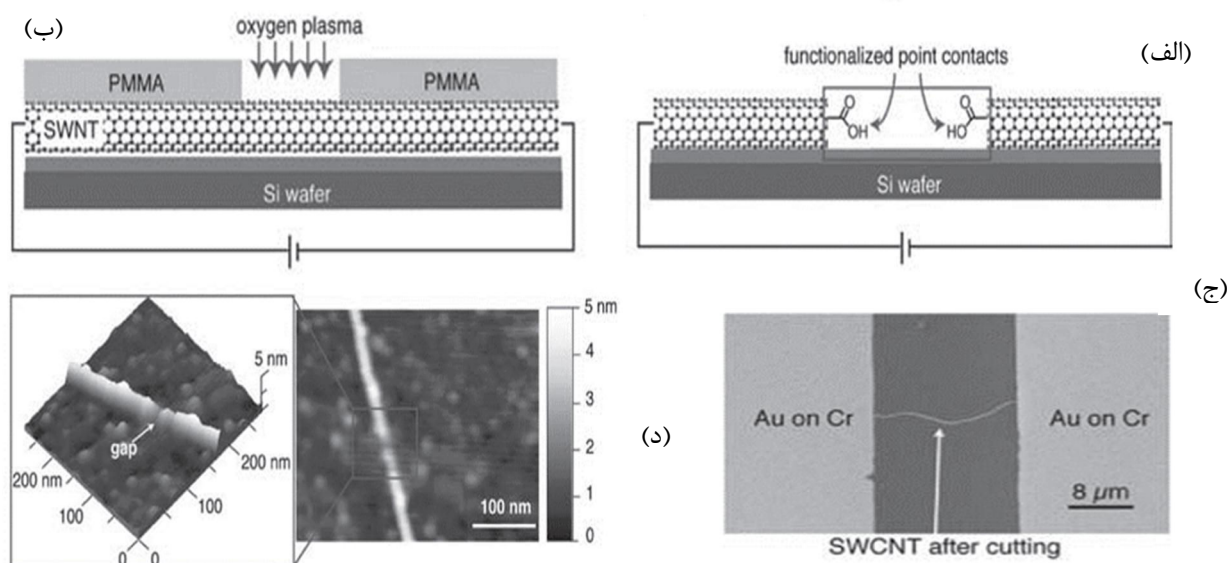
مدار خارجی برای اندازه‌گیری مشخصه‌های جریان-ولتاژ مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۲-۹-ب) [۷].

این روش، کاهش جریان ایجاد شده که به واسطه شکاف تونل‌زنی اضافی در دستگاه STM است را حذف می‌کند. هرچند نوک پراب هدایتی از CP-AFM پوشیده شده با لایه فلزی به طور قابل توجهی بزرگ‌تر از نوک STM تیز اتمی است. این تفاوت، عدم اطمینان بیشتری در تعداد مولکول‌های اندازه‌گیری شده ایجاد می‌کند. به علاوه، در نظر گرفتن ناهموازی و ریخت شناسی بستر الکتروود پایین برای تخمین تعداد مولکول‌های مورد مطالعه نیاز است. نیاز بحرانی به اندازه‌گیری‌های CP-AFM کنترل بسیار حساس نیروی بارگذاری نوک برای جلوگیری از اعمال فشار اضافی به مولکول‌ها می‌باشد. فشار اضافی ممکن است ترکیب مولکولی و در نتیجه مشخصه‌های الکترونی را تغییر دهد. از طرف دیگر، توانایی اعمال نیروی مکانیکی کنترل شده به یک مولکول برای تغییر آن ترکیب می‌تواند ابزار قدرتمندی برای بررسی رابطه بین ترکیب و انتقال بار در اتصالات مولکولی باشد [۷].

۲-۷-۳ بیان اتصال‌های دیگر

برخی از گروه‌ها چندین روش دیگر برای ایجاد دو الکتروود با شکاف دارای اندازه مولکولی برای آزمایشات انتقال الکترونی در اتصالات مولکولی طراحی کرده‌اند. برای مثال، مورپورگو و همکاران لایه‌نشانی الکتروشیمیایی در فاصله بین الکتروودها را پیشنهاد دادند که در مقیاس اتمی و در محلول آبی از طریق لایه‌نشاندن (یا حذف) اتم‌ها در نرخ کم تنظیم می‌شود. روش دیگر برای کنترل فاصله بین الکتروودها در مقیاس اتمی توسط کوباتکین و همکاران با استفاده از تکنیک صفحه مشبک و تبخیر سطحی در گوشه‌های مختلف در شرایط خلأ شدید (UHV) گزارش شده است. آن‌ها افزاره مولکولی کاملاً مشخص را تحت شرایط تمیز و دمای پایین به دست آوردند. در روش متناوب برای غلبه بر عدم تطابق بین روش‌های وضوح لیتوگرافی و اندازه مولکولی که توسط دادوش و همکاران

گزارش شده بود را با استفاده از نانوذرات طلا با قطر نمونه ۱۰ نانومتر شرح داده شد. مولکول‌ها از طریق پیوندهای تیول به نانوذرات طلا متصل می‌شوند مانند اینکه آن‌ها محلول دِمبلی شکل ذره-مولکول ذره را تشکیل دهند. اخیراً نانولوله‌های تک دیواره به عنوان الکترود مجزا به وسیله یک نانوشکاف (کمتر از ۱۰ نانومتر) استفاده می‌شوند. الکترودهای نانوشکاف از طریق اکسیداسیون دقیق مقطع نانولوله تک دیواره و دو وجه انتهایی نانولوله‌هایی که در آن‌ها گروه کربوکسیلیک اسید به انتهای نانولوله متصل بوده و توانایی پل زدن به وسیله مولکول‌های عامل با گروه آمین در هردو انتها را داشته، به دست می‌آیند (شکل (۲-۱۰)). این عامل‌های تماس می‌توانند برای ساخت افزاره با مولکول‌های متنوع که به عنوان سنسور pH، مبدل نوری و سنسورهای ترکیب با DNA عمل می‌کنند، استفاده شوند. جدیداً، برن هولم و همکاران یک روش جدید برای ترکیب مستقیم و رشد نانومیله‌های طلا سربه‌سر متصل شده با استفاده از دانه‌های نانوذرات طلا با عامل دی‌تیول و پلی‌اتیلن‌گلیکول به عنوان لینکر (SH-PEG-SH) نشان دادند. این روش در یک نانوشکاف با اندازه ۱-۲ نانومتر بین دو نانومیله طلا به دست می‌آید که احتمال ساخت الکترودهای نانوشکاف ترکیبی تک الکترونی یا چندین الکترونی به وسیله روش مونتاژ شیمیایی پایین به بالا را پیشنهاد می‌دهد [۷].



شکل (۲-۱۰) تشکیل الکترودهای نانوشکاف نانولوله تک دیواره (SWNT). (الف) برش دقیق SWNTs با یک پلاسما

اکسیژن که از طریق باز کردن یک پنجره از پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) با لیتوگرافی پرتوی الکترونی تعریف شده است. (ب) باز کردن اکسایشی یک لوله، دو نقطه تماس عامل با انتهای خود با اسیدهای کربوکسیلیک تولید می‌کند و به اندازه ۲ نانومتر فاصله ایجاد می‌شود. (ج) تصویر SEM از SWNT با طلا بر روی صفحه کروم که با استفاده از لیتوگرافی پرتو الکترونی و یک پلاسما اکسیژن برش داده شده است. (د) تصویر AFM از شکاف SWNT برش داده شده است. نکته: پروفایل ارتفاع از لوله‌های ایزوله محاسبه شده است. قطر SWNT برابر با $1/6$ نانومتر است که از پروفایل ارتفاع به دست آمده است [۷].

۸-۲ مسائل و چالش‌ها

مسائل مورد بحث در بالا تنها کسر کوچکی از پیشرفت‌های فوق العاده‌ای است که در طی چند سال گذشته به دست آمده است. این مطالعات مکانیکی، الکترونیک نوری، مغناطیسی و توابع مشخصه مولکولی، الکترونیک را جامع و فوق العاده نشان داده‌اند که ممکن است بعنوان عناصر افزاره تک عمل کنند. یکپارچه‌سازی کمک‌کننده از عملکردهای متنوع مختلف به طور بدیهی نیاز به یک معماری جدید یا طراحی سطح سامانه و ساخت دارند. در حالی که بحث سطح سامانه، طراحی معماری و توسعه افزاره‌های تک حذف شده است. در سطح افزاره تک، هنوز مسائل کلیدی وجود دارد که باید حل و فصل شود. بعضی از این مسائل در زیر بحث شده است [۶].

۸-۲-۱ ارتباط مولکول و الکتروود

برای ایجاد یک افزاره مفید، مولکول‌ها باید از نظر الکتریکی به دنیای خارج توسط الکتروودها ارتباط برقرار کنند. فهمیده شده است که رسانایی مولکول نه تنها به ماهیت پیوند شیمیایی بین مولکول و الکتروودها، بلکه همچنین به جزییات مقیاس اتمی هندسه تماس الکتروود-مولکول، حساس است.

کنترل دقیق هندسه تماس در مقیاس اتمی، یک چالش دشوار بوده است. روشی که به طور گسترده استفاده می‌شود، متصل کردن مولکول‌ها با گروه‌های انتهایی تیئول به الکترودهای طلا است. این روش دارای مزایای بسیاری است، اما اثرات ناخواسته از قبیل تحرک بالا اتم فلزی و میدان قطبی بزرگ نیز در فصل مشترک فلز-مولکول وجود دارد. محققان به انواع دیگر تماس‌ها، شامل C-C، C-Si و سایر پیوندها نگاه کرده‌اند. اگرچه تماس مولکول-الکتروود اثر عمیقی بر روی رسانایی دارد، لزوماً خصوصیات کلیدزنی ذاتی مولکول‌ها را نپوشانده است. بنابراین یک رویکرد جایگزین برای ساخت افزارها استفاده از مزایای خواص ذاتی مولکول‌ها به جای مقادیر رسانایی مطلق است [۶].

۲-۸-۲ ارتعاش‌های اتفاقی

کلیدزنی تلگرافی تصادفی ناخواسته رسانایی در اتصالات فلز-مولکول-فلز مشاهده شده است. دو مکانیزم پیشنهاد شده است: حرکت مولکولی با توجه به تغییر شکل و ارتعاشات پیوند با توجه به مولکول محدود شده، در یک روش تصادفی به سطح طلا وصل یا جدا شوند. رفتارهای کلیدزنی تلگرافی مشابه در اندازه‌گیری‌های رسانایی بسیاری از سامانه‌های نانومقیاس، از جمله در ترانزیستورهای اثر میدان اکسید سیلیکون-فلز-سیلیکون کوچک‌تر از میکرومتر گزارش شده است. این ارتعاشات تصادفی بین دو یا چند سطوح گسسته که از نویز $1/f$ شناخته شده در افزارهای الکترونیکی نشأت گرفته، به وجود آمده است. نمونه‌های اخیر شامل هدایت نانوبلورهای پلیمری است، که در آن یک یا چند رشته پلیمری در بین دو الکتروود قرار گرفته است. نویز تلگرافی در این سامانه‌ها مربوط به گیر افتادن بار در حالت‌های نقص‌دار است. جالبه توجه داشته باشید که ارتعاشات مشابه در طیف‌سنج‌های نوری تک مولکول‌ها مشاهده شده است. این ارتعاشات تصادفی لزوماً محدودیت اساسی در کاربرد افزارها به مانند افزارهای جبری نشان داده شده نیست، اما آن‌ها باید درک و کنترل شوند [۶].

۲-۸-۳ جریان ناشی از بی‌ثباتی و حرارت محلی

مهاجرت الکتريکی و حرارت محلی، در طراحی الکترونیک مرسوم مهم هستند. طبیعی است که مهم بودن اثر آن‌ها در الکترونیک مولکولی سوال ایجاد کند. جریان ناشی از بی‌ثباتی و حرارت محلی از مبادله انرژی بین الکترون‌ها و فونون‌ها به وجود می‌آید. در یک اتصال نانومقیاس، مسیر بدون برخورد الکترون آزاد در مقایسه با اندازه اتصال اغلب بزرگ است، به طوری که هر الکترون باید در مدت انتقال فقط یک کسر کوچکی از انرژی خود در اتصال را آزاد کند. با این حال، با توجه به چگالی جریان بزرگ در اتصالات نانو می‌تواند اثرات قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. یک روش تجربی برای محاسبه دمای محلی در تک مولکول‌ها توسط اندازه‌گیری نیروی مورد نیاز برای جدا کردن اتصال مولکول از الکترودها گزارش شده است. از زمانی که انفجار حرارتی فعال است، نیرو به دمای محلی در تماس الکترو-مولکول حساس است، که تخمینی از دمای محلی مؤثر مولکول را فراهم می‌کند [۷].

۲-۸-۴ ابزارهای توصیفی

برای درک مساله فوق، ابزار توصیفی ساختاری و طیف‌نمایی بسیار مورد نظر هستند. STM به دلیل توانایی آن برای هر دو طیف‌نما میکروسکوپی و تونلی نقش مهمی در درک انتقال الکترون در تک مولکول‌ها ایفا کرده است و ایفا خواهد کرد. همان‌طور که STM نیاز به سطوح کاملاً مشخص مانند کریستال‌های تک دارد، برای بسیاری از افزارها یا نمونه‌ها مناسب نیست. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) یکی دیگر از ابزار توصیفی ساختاری مفید است. اگرچه آن وضوح پایین‌تری از STM دارد، اما نیروی ترکیبی و اندازه‌گیری رسانایی با AFM اطلاعات منحصر به فرد در مورد ماهیت تماس‌های الکترو-مولکول را فراهم می‌کند. میکروسکوپ الکترونی بالستیک نیز قادر به آشکارسازی اطلاعات ساختاری در مورد مولکول‌های روی الکترودها است. یکی دیگر از ابزار توصیفی ساختاری اشعه ایکس

است که برای فراهم کردن اطلاعات مربوط به ساختار وضوح آنگستروم از یک اتصال سیلیکون-مولکول-جیوه را نشان داده است. تکنیک‌های طیف‌نمایی سطحی از جمله طیف‌نمای عکس‌برداری، در تعیین مشخصه‌های الکترونیکی اتصال الکتروود-مولکول و رابطه هم‌ترازی HOMO و LUMO به سطح فرمی الکتروودها، زیاد کاربرد دارد. با این حال، اکثر تکنیک‌های طیف‌نمایی برای اعمال به مولکول‌هایی که در بین دو الکتروود قرار دارد، دشوار است. طیف‌نمایی تونلی الکترونی غیرالاستیک یک استثنا است، اما آن نیاز به درجه حرارت کم برای حل مدهای ارتعاش کم انرژی دارد. تکنیک‌های نوری، مانند مادون قرمز و طیف‌نما رامن، در بررسی خواص شیمیایی مولکول‌ها در اتصالات در دمای اتاق وعده داده شده است [۶].

۲-۸-۵ چالش‌های نظری

پیشرفت‌های اخیر در توسعه نظری نیز قابل توجه است، اما فراتر از محدوده این مقاله است. فاصله بین محاسبات نظری و داده‌های تجربی برای بسیاری از سامانه‌های مولکولی نسبتاً ساده، جایی که تونل‌زنی رزونانس خاموش است، در حال کاهش است. واقع بینانه دیدن رفتار مولکول‌ها، الکتروودها و جزئیات مقیاس اتمی از فصل مشترک الکتروود-مولکول بسیار مهم است. به دلیل فقدان جزئیات مقیاس اتمی بسیاری از آزمایشات، رفتار اخیر از هندسه تماس الکتروود-مولکول یک گام مهم برای مقایسه عادلانه بین نظریه‌ها و آزمایش‌ها است. روش‌های توابع گرین غیر تعادلی و تئوری تابعی چگالی، توصیف‌های معقول از سامانه‌های متشکل از تونل‌زنی منسجم را ارائه می‌دهد اما ادغام ارتباطات قوی الکتریکی و تزویج ارتعاش الکترونی نیاز به پیشرفت بیشتر دارد. نظریه‌های پیشرفته و موفق، توصیف ارتعاش الکترونی قوی و تزویج حلال الکترونی در پدیده انتقال الکترون در مولکول‌ها را توسعه داده است. گسترش این امر برای انتقال الکترون در درک آزمایش‌های گیت الکتروشیمیایی

بسیار مهم است و می‌تواند پلی بین نظریه‌های انتقال الکترون که توسط جامعه شیمی توسعه داده شده و نظریه‌های انتقال الکترون که توسط انجمن‌های فیزیک و مهندسی توسعه یافته، باشد [۶].

۲-۸-۶ پژوهش‌های صورت گرفته بر اساس مولکول‌های فولرن

در مقاله [۳]، یک دیدگاه "از پایین به بالا" در بررسی مقاومت الکتریکی در ذرات کوچک مانند مولکول ارائه شده است، و سپس در مورد رساناهای بزرگ‌تر بحث شده است. در این مقاله نشان داده شده است که پهن‌شدگی باعث محدودیت هدایت می‌شود و آن را به حداکثر مقدار (q^2/h) در هر سطح می‌رساند. در این مقاله توضیح داده شده است که چگونه تغییر در شکل پتانسیل خودسازگار می‌تواند یک مشخصه جریان-ولتاژ متقارن را به یک یکسوساز تبدیل کند. همچنین نشان می‌دهد که بسیاری از اثرات جالب در الکترونیک مولکولی را می‌توان در قالب یک مدل ساده درک کرد که تابع غیرتعادلی گرین ($NEGF^1$) به عنوان یک نسخه پیچیده از این مدل ساده با ماتریس‌های مناسب جایگزین شده است [۳].

در مقاله [۸] آقای نیشیگوچی^۲ به بررسی انتقال الکترون در ترانزیستور تک الکترون (C₆₀) مبتنی بر مکانیزم شاتل^۳ پرداخته است. او در این مقاله بیان نمود که ولتاژ گیت به طور مستقیم روی تونل‌زنی و به طور غیرمستقیم روی حرکت C₆₀ توسط تغییر در مرکز ارتعاشات، اثر می‌گذارد. اثر دوم که حرکت مولکول را در ولتاژ گیت بزرگ متوقف می‌کند، منجر به شکاف رسانایی شده است که پهن‌شدگی متناسب با ولتاژ گیت است. حرکت مرکز جرم مولکول با جرم زیاد مولکول و محدودیت جابجایی طولی مولکول که مربوط به انتقال الکترون است، به صورت کلاسیک مورد بررسی قرار گرفته است. از

¹ non-equilibrium Green's function

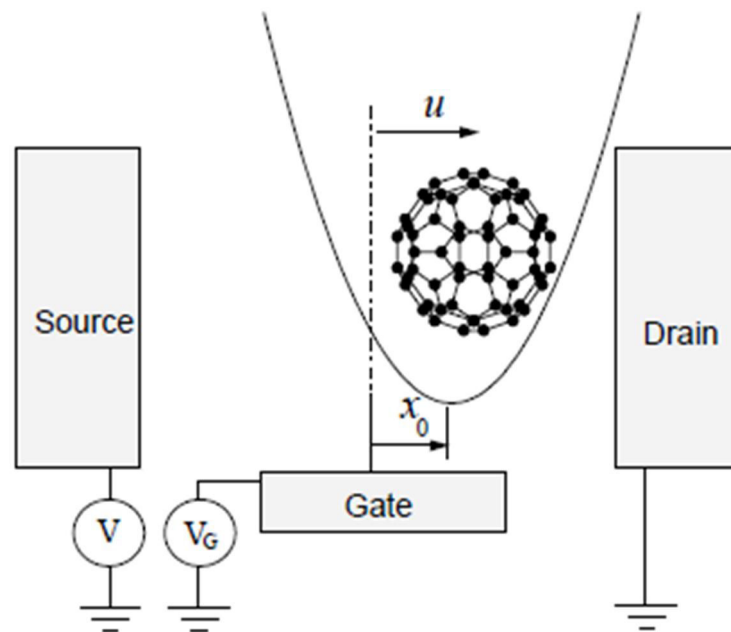
² Nishiguchi

³ shuttle mechanism

این رو فرمول حرکت مولکول در تقریب هارمونیکی برای پتانسیل محدود، به صورت زیر به دست آمده است [۸]:

$$M_0 \ddot{u} = -M_0 \omega^2 (u - x_0) - \gamma M_0 \dot{u} + en(t) \xi \quad (۱-۲)$$

که در آن M_0 جرم مولکول و ω فرکانس زاویه ای طبیعی از ارتعاشات مولکول است. جابه‌جایی u و x_0 زیرین از پتانسیل محدود هارمونیکی از نقطه میانی بین الکترودها اندازه گرفته شده است. پتانسیل آفست x_0 با مکان جذب شده در ولتاژ صفر، d ، در یک زمان اتفاق افتاده است. میدان الکتریکی توسط $E = V/l$ داده شده که l فاصله بین الکترودهاست و γ نشان دهنده میزان اتلاف انرژی از حرکت مولکول برطبق فرآیندهای اتلافی به‌مانند انتشار فوتون در بستر است. تعداد الکترون $n(t)$ در مولکول با توجه به تونل‌زنی الکترون تغییر می‌کند و احتمال اینکه مولکول n الکترون داشته باشد از یک فرمول اصلی پیروی می‌کند [۸].



شکل (۱۱-۲) مدل ترانزیستور تک‌الکترون با مولکول C60. مولکول قابلیت حرکت دارد که جابه‌جایی u و x_0 زیرین از پتانسیل محدود هارمونیکی از نقطه میانی بین الکترودها اندازه‌گیری شده است [۸].

با در نظر گرفتن احتمال برخورد در حرکت مولکول، حرکت مولکول توسط یک متغیر با زمان سینوسی تقریب زده شده و بار حمل شده توسط حرکت مولکول از طریق تجزیه معادله اصلی تخمین زده شده است که حداکثر و حداقل آن به صورت N_e الکترون یا N_h حفره نشان داده شده است. از بار و معادله (۲-۱)، انرژی ارتعاشات مکانیکی از مولکول فرستاده شده توسط ولتاژ درین- سورس اعمالی بدست می‌آید، و وضع ارتعاشات خودبه‌خودی مولکول تحت ولتاژ درین- سورس و ولتاژ گیت بدست آمده است. این شرایط، اطلاعاتی برای مشخصه‌های انتقال الکترون از جریانی که اغلب توسط ارتعاشات مولکول حمل شده، فراهم کرده است [۸].

پاسخ نهایی جریان به تغییر ولتاژ درین- سورس و ولتاژ گیت به شرح زیر شده است: در مجاورت الکتروود سمت چپ، بعد از چند سری تونل‌زنی الکترون از الکتروود، مولکول N_e الکترون دارد. از سوی دیگر، مولکول N_h حفره نزدیک الکتروود راست به عنوان نتیجه تونل‌زنی الکترون به الکتروود راست دارد که به صورت زیر می‌باشند [۸]:

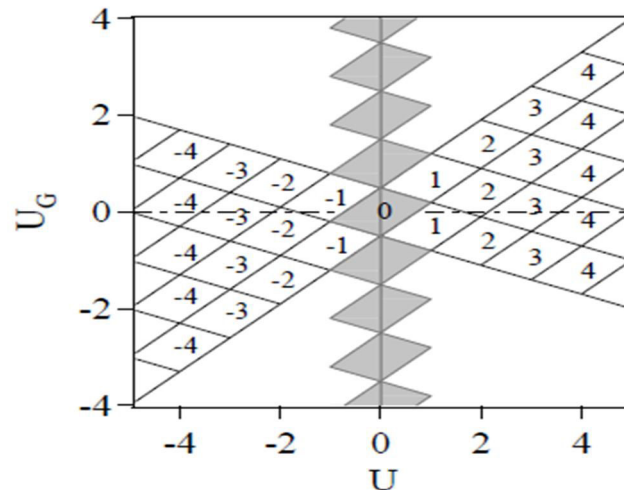
$$N_e = \left\lfloor \left(\frac{1}{2} - \frac{d}{L} \right) U - U_G + \frac{1}{2} \right\rfloor \quad (2-2)$$

$$N_h = \left\lfloor \left(\frac{1}{2} + \frac{d}{L} \right) U + U_G + \frac{1}{2} \right\rfloor \quad (2-3)$$

که خنثایی الکتریکی مولکول در مکان قرار داده شده در ولتاژ صفر فرض شده است. $[X]$ نزدیک‌ترین عدد صحیح کوچکتر از x است. u و u_G و $u = \frac{VC}{e}$ ، $u_G = \frac{V_G C}{e}$ هستند و C خازن مولکول است. مولکول، تعداد الکترون‌ها زمانی که بین الکتروودها انتقال می‌یابند را بر روی خود نگه داشته است. سپس جریان در هر چرخه $J = \frac{2\pi I}{we}$ توسط مجموع N_e و N_h داده شده است. N_e به طور گسسته در مراحل ابتدایی با افزایش u_G کاهش یافته است در حالی که N_h به طور گسسته در مراحل ابتدایی افزایش یافته و کاهش

N_e را از بین برده است. به طور کلی مراحل N_h و N_e در ولتاژهای گیت متفاوت اتفاق افتاده است.

سپس جریان (J^1) یک پاسخ پریودیک توسط تغییرات در U_G نشان داده است [۸].



شکل (۲-۱۲) نمودار جریان J در صفحه (U, U_G) برای $d/L = -0.2$ در دمای صفر کلوین. اعداد در هر لوزی J را نشان می‌دهد. تونل‌زنی الکترون در ناحیه ولتاژ هاشورزده که متشکل از ناحیه مرکزی است، ممنوع است. جریان خارج از ناحیه پروانه مربوط به مکانیزم شاتل نیست و به واسطه تونل‌زنی مرسوم است که اندازه آن در مقایسه با جریان شاتل با عامل 10^{-5} کاهش یافته است [۸].

از سوی دیگر، افزایش غیرمتعادل بین N_h و N_e تولید شده توسط ولتاژ گیت به طور قابل توجهی تحت تاثیر تونل‌زنی الکترون و همچنین ارتعاشات مولکول قرار گرفته شده است. کمیت $(\frac{e}{2})(N_e - N_h)$ میانگین بار مولکول در یک چرخه را نشان داده است. متوسط بار به طور کلی محدود است و نیروی الکترواستاتیک مربوطه، جایگاه متعادل مکانیکی مولکول از مکان جذب شده را حرکت داده است. شیفت در x_0 به طور غیرخطی و با توجه به ولتاژ گیت تغییر کرده و به طور قابل ملاحظه‌ای زمانی که $N_e < 0$ یا $N_h < 0$ با $U > 0$ است، افزایش یافته است. شیفت در x_0 منجر به از بین رفتن تعداد تونل‌زنی بین مولکول و الکتروده شده که به دلیل کاهش نمایی در نرخ تونل‌زنی، مولکول ساکن می‌شود. افزایش

¹ Current density

قابل توجه در x_0 منجر به از بین رفتن تونل‌زنی اضافی شده که ارتعاشات مولکول را متوقف می‌کند. جریان حاصل شده توسط فاکتور 10^{-5} در مقایسه با جریان شاتل کاهش می‌یابد. برای اینکه هم N_h و هم N_e باشد، باید $u > 0$ یا $N_{e,h} \leq 0$ و یا $N_{e,h} \geq 0$ یا $u < 0$ برای ارتعاشات خود به خودی مولکول باشد و ولتاژ درین - سورس برحسب ولتاژ گیت برای جریان شاتل در یک پروانه شکل حاصل می‌شود [۸].

هر عدد در لوزی مقدار J یا مجموع N_e و N_h را نشان می‌دهد. به آسانی از معادله (۲-۲) قابل درک است که شکل پروانه وابسته به جذب مکان (d) است. با توجه به اینکه در واقعیت قراردادن مولکول دقیقاً بر روی هدف سخت خواهد بود، مکان تعادل ممکن است از برخی توابع توزیع پیروی کند که منجر به وابستگی شکل پروانه نمونه به نواحیه ولتاژ برای جریان شاتل شود. این ناحیه‌های ولتاژ قیچی شده پروانه شکل مختلف در کارآزمایشگاهی از ترانزیستور C۶۰ همراه با یک شکاف رسانایی که با ولتاژ گیت پهن‌تر می‌شود، گزارش شده است. این آزمایش همچنین نشان داده است که تعداد الکترون‌های اضافی در مولکول C۶۰ در ولتاژ بحرانی شکاف رسانایی صفر یا ۱ است. این‌ها همه با یافته‌های این پژوهش مطابقت دارند و نتیجه گرفته می‌شود که اثر شیف‌ت ناحیه ارتعاش ناشی از ولتاژ گیت برای توصیف مشخصه‌های انتقال افزاره‌های دارای انسداد کولنی^۱ با توجه به مکانیزم شاتل ضروری است [۸].

در مقاله [۹] آقای هایینگ‌هی^۲ مشخصه‌های انتقال الکترونی فولرن B۸۰ را با استفاده از اصول اولیه نظریه تابع چگالی که با فرمول‌های انتقال کوانتومی لاندائو-باتیکر^۳ ترکیب شده، مورد مطالعه قرار داده است. انتقال الکترون در فولرن B۸۰ بسیار بیشتر از فولرن C۶۰ در ناحیه سطح فرمی محاسبه شده است. انتقال افزایش یافته در فولرن B۸۰ به توزیع بار توسعه یافته فضایی در پیوندهای غیرمتمرکز نسبت داده شده است [۹].

¹ Coulomb blockade

² Haiying He

³ Landauer-Büttiker

محاسبات بهینه‌سازی شده هندسه متقارن محدود با استفاده از بسته برنامه ساختار الکترونیکی گوسین 03 انجام شده است. برای فولرن کربنی و بوری از فرم تابعی B3LYP در چارچوب نظریه تابع چگالی استفاده شده است. هندسه دو فولرن با استفاده از مجموعه پایه STO-3G بهینه‌سازی شده است. انتخاب یک مجموعه پایه نسبتاً کوچک به دلیل نیازهای محاسباتی برای گروه‌های بزرگ استفاده شده است. طول اتصال بعد از تعادل با توجه به مطالعه نظری قبلی در شرایط خوب است. در نهایت محاسبات تک نقطه در هندسه بهینه‌شده با یک مجموعه پایه قطبی بزرگ‌تر انجام شده است [6-31G*]. انرژی بدست آمده با استفاده از مجموعه [6-31G*] در جدولی لیست شده است [۹]. محاسبات انتقال الکترونی در فولرن با الکتروود طلا نیمه محدود با پیروی از فرمول‌های لاندائو-باتیکر انجام شده است. ناحیه پراکندگی هسته توسط مجموعه مولکولی گسترش یافته طلا-فولرن-طلا شبیه‌سازی شده که در آن تماس مقیاس اتمی برای مولکول فولرن استفاده شده است. از مجموعه پایه Lanl2DZ برای اتم بور و طلا در محاسبات انتقال استفاده شده است. جریان کل در سیستم طلا-فولرن-طلا از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۹]:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] \quad (2-4)$$

که μ_L, μ_R پتانسیل الکتروشیمیایی دو الکتروود تحت بایاس V هستند، $f(E)$ تابع توزیع فرمی-دیراک^۱ است. $T(E, V)$ تابع انتقال الکترون است که می‌تواند از دانستن سطح انرژی مولکولی و تزویج آن‌ها به الکتروودهای فلزی محاسبه شود [۹].

در ناحیه پراکندگی تماس نقطه‌ای توسط تک اتم طلا ارائه شده است و اثر بدنه به طور ضمنی شامل ترم خود انرژی (Σ) در نظر گرفته شده است. مکان پل بین دو حلقه ۶ ضلعی از فولرن از محل اتصال

¹ Fermi-Dirac distribution function

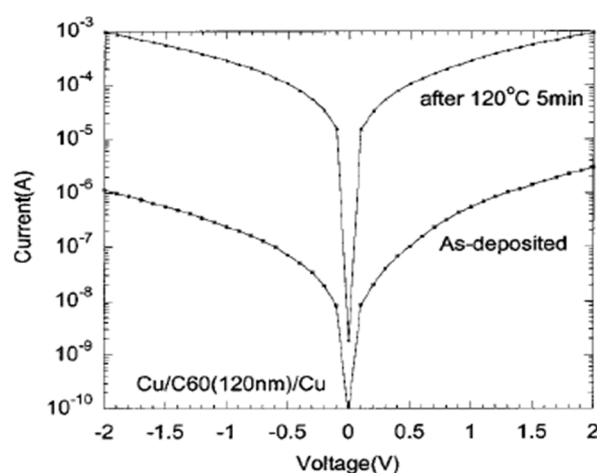
تا اتم الکتروود فلزی اندازه گرفته شده است که فاصله اتصال $2/2A$ و $2/4A$ به ترتیب در بور- طلا و کربن- طلا است [۹].

به طور خلاصه بیان می‌شود که خانواده بور که از نانومواد ساخته شده، برای پیوند شیمیایی و خواص الکترونیکی منحصر به فرد ظاهر شده است. در این مقاله، خواص انتقال الکترونی یکی از پایدارترین فولرن بور، C₈₀، مطالعه شده است. نتایج محاسبات افزایش انتقال قابل ملاحظه و همچنین افزایش جریان تونل‌زنی برای فولرن بور در قیاس با فولرن کربن را نشان داده است. در نمونه‌های قبلی به انتقال ناپایدار در نزدیکی سطح فرمی مشاهده می‌شد، در حالی که در این نمونه یک شکاف انتقال بزرگ با توجه به خواص نیمه‌رسانا بودن آن در نزدیکی فرمی مشاهده شده است [۹].

در مقاله [۱۰] آقای لیپینگ^۱ و همکاران یک دیود آلی با عملکرد بالا توسط قرار دادن C₆₀ بین آند و کاتد و با فلزات با توانایی دهندگی و پخش مختلف تشریح کرده‌اند. در این مقاله، مس Cu و آلومینیوم Al به ترتیب به عنوان کاتد و آند انتخاب شده‌اند. C₆₀ به عنوان پذیرنده الکترون عالی به واسطه پایداری و قابلیت تحرک حامل بالایش استفاده شده است. دیود ساخته شده با آرسنیک عملکرد پایینی دارد. با این حال، بعد از عملیات حرارتی، فصل مشترک Cu/C₆₀ تبدیل به یک اتصال اهمی از طریق فرآیندهای نفوذ Cu و انتقال بار می‌شود که منجر به تزریق الکترون بسیار مؤثر از الکتروود مس گردیده است. از طرفی دیگر، اتصال C₆₀/AL یکسوشده ایجاد شده و از تزریق الکترون مؤثر از الکتروود AL به C₆₀ جلوگیری می‌گردد. بنابراین دیود آلی با عملکرد بالا، نه از طریق انتخاب فلزات با توابع کار^۲ مختلف بلکه از طریق یک فرآیند عملیات حرارتی ایجاد شده است. به علت قابلیت تحرک بالا C₆₀، افزاره پاسخ فرکانسی مگاهرتز را نشان داده و همچنین می‌تواند چگالی جریان نسبتاً بالاتری (363 A/cm^2 در 24V) داشته باشد. این موضوع دریچه‌ای جدید به سوی تشکیل افزاره‌های الکترونی آلی با عملکرد بالا ایجاد کرده است [۱۰].

¹ Liping

² Work functions



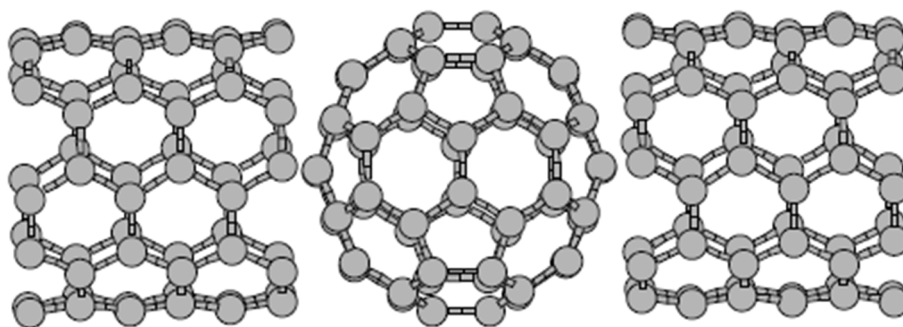
شکل (۲-۱۳) مشخصات I-V یک افزاره Cu-C₆₀-Cu قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت ۵ دقیقه [۱۰].

به منظور مطالعه تزریق جریان و تشکیل اتصال در سطح Cu-C₆₀، یک افزاره پیشنهادی با استفاده از هر دو الکتروود ایجاد شده است. شکل (۲-۱۳) مشخصه‌های I-V یک افزاره Cu-C₆₀-Cu را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. از شکل (۲-۱۳) مشاهده می‌شود که هر دو افزاره مذکور رفتار تقریباً متقارن در منحنی I-V را بدون یکسوسازی نشان می‌دهند. بنابراین جریان تزریق بعد از عملیات حرارتی در حدود سه برابر افزایش می‌یابد که امکان انتشار Cu و تشکیل اتصال اهمی در فصل مشترک Cu-C₆₀ را نشان داده است [۱۰].

به طور خلاصه، در این مقاله یک دیود آلی با عملکرد بالا با تشکیل اتصال یکسوکننده و اهمی ایجاد شده است. دیودها با استفاده از روش تبخیر خلاء و یک عملیات حرارتی ساخته شده‌اند. بعد از عملیات حرارتی، عملکرد افزاره افزایش یافته و تزریق بالای جریان، سرعت پاسخ و پایداری بالایی را نشان داده است. جریان افزاره می‌تواند در بایاس ۲.۴V به ۳۶۳A/cm² برسد. سرعت پاسخ دیودهای آلی به محدوده فرکانسی مگاهرتز می‌رسد و پایداری افزاره در هوا را نشان داده شده است. باور براین است که انتشار Cu، انتقال بار و واکنش‌های شیمیایی، مسبب تشکیل دیودهای آلی با عملکرد بالا می‌باشند [۱۰].

در مقاله [۱۱] آقای کونیبرتی^۱ و همکاران مشخصه‌های الکترونی مولکول C₆₀ در بین دو نانولوله کربنی را مورد بررسی قرار داده‌اند. این مساله در یک رفتار شیمی کوانتومی با استفاده از نظریه تابع چگالی مبتنی بر روش LCAO^۲ ترکیب شده با روش لاندائو بررسی شده است. با توجه به بعد کم، انتقال الکترون بسیار حساس به تزویج و هندسه پیوندهای سطحی شده است. تماس مولکولی بین اتم‌های رابط و الکترودها، منجر به وابستگی شدید رسانایی به انرژی الکترون که ویژگی‌های طیفی مولکول و الکترودها را نشان داده، می‌شود. این‌ها به ترتیب به ساختار الکترونی مولکول C₆₀ و چگالی حالات محلی فلزها نسبت داده شده‌اند [۱۱].

در این مقاله، نتایج بدست آمده برای رسانایی بر طبق یک ساختار متشکل از یک مولکول C₆₀ تنها که بین دو نانولوله قرار گرفته را نشان می‌دهد. با توجه به این‌که در آثار قبلی مولکول‌های خطی (سیم مولکولی) در سطح تنگ‌بست در نظر گرفته شده بودند، این طراحی برای تکامل ماهیت ساختار ترکیبی CNT^۳ انجام شده است. در اینجا توصیف ترکیبی در سطح نظریه تابع چگالی [DFT] که با موفقیت به مطالعه رسانایی بر طبق گروه سدیم کوچک اعمال شده، بدست آمده است [۱۱].



شکل (۲-۱۴) افزاره نانولوله-C₆₀- نانولوله [۱۱].

¹ Cuniberti

² linear combination of atomic orbitals

³ carbon nanotube

در مقاله [۱۲] آقای دانیلو^۱ و همکاران انتقال الکترون با دمای کم را در ترانزیستور سه سر تک مولکولی مورد مطالعه قرار داده‌اند. افزاره‌ها با OPV یک رابطه بین مشخصه‌های ترانزیستور و جایگاه پتانسیل ردوکس مولکولی با تاثیر شدید در نزدیکی فلز را نشان داده‌اند. افزاره‌های مبتنی بر فولرن، مقاومت تفاضلی منفی و تزویج قوی فولرن به طلا را نشان می‌دهند [۱۲].

این مقاله، به استراتژی‌های مختلفی متمرکز شده که متکی بر آماده‌سازی رابط الکتروود مولکول "پاک" در خلاء شدید است و در دماهای پایین با اجازه دادن به جذب سطحی فیزیکی یا شیمیایی ساده که در مد (حالت) کنترل شده هستند، مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲].

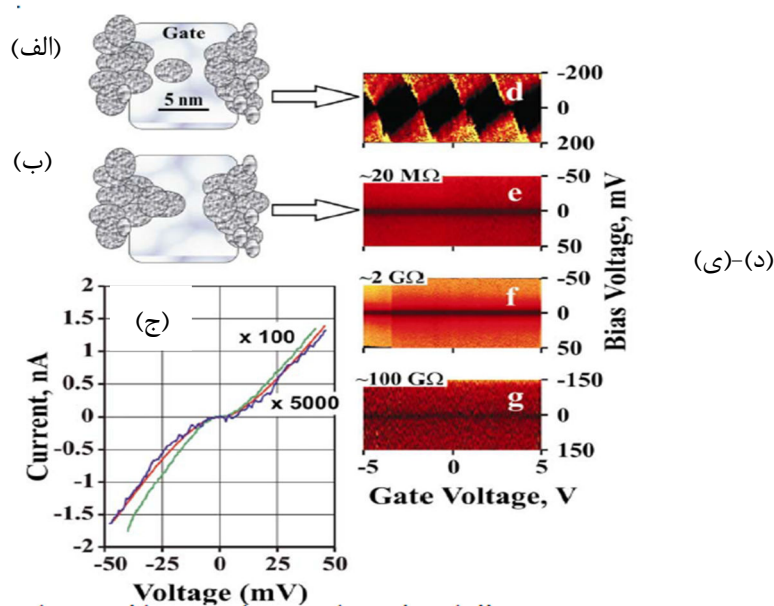
همچنین بیان شده است که برای ساخت شکاف‌های نانویی در ۴ درجه کلین، طلا در یک زاویه‌ای بالاتر از گیت اکسید آلومینیوم توسط یک ماسک با قرار دادن یک تبخیر کننده در سرما سنج هلیوم، لایه نشانی شده است. ماسک به وسیله لیتوگرافی پرتوی الکترونی به منظور اجازه لایه نشانی دقیق الکتروود سورس و درین جدا شده توسط یک شکاف نانویی ساخته شده است. زاویه شیب تغییر داده شده تا زمانی که فاصله مناسب به دست آید. پس از لایه‌نشانی اولیه طلا، یک ساختار چند ذره در شکاف الکتروود (شکل ۲-۱۵-الف) با مشتق I بر مشتق ۷ معمولی برای یک دانه فلزی تک قرار گرفته در بین الکترودهای سورس و درین (شکل ۲-۱۵-د) تشکیل شده است. با اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل چنین طرح هدایت تفاضلی، قدرت اتصال الکترواستاتیک به گیت استخراج می‌شود، و همچنین می‌توان تعداد دانه‌های قرار گرفته در تنگه را تعیین کرد. در آخرین مرحله، توپولوژی نمونه به یک هندسه تک شکاف با چندین لایه‌نشانی طلا اضافی (شکل ۲-۱۵-ب) کاهش یافته است [۱۲].

هنگامی که به یک توپولوژی تک شکاف رسیده‌اند، مقاومت شکاف نانو معمولا چند مگا اهم (شکل ۲-۱۵-ه) شد. با ذوب کردن بستر تا ۱۰۰-۱۵۰ درجه کلین، قادر به افزایش مقاومت شکاف تا 2×10^{11} که مربوط به فاصله تونل زنی از حدود ۲ نانومتر بود، شده‌اند. مشخصه‌های انتقال این شکاف‌های نانویی آن گونه که باید برای یک شکاف تونل زنی تک به ولتاژ گیت وابسته باشد، وابستگی ندارد

¹ Danilov

(شکل ۲-۱۵، و، ی را ببینید). همچنین بررسی شده که شکاف‌های نانویی پایدار هستند و می‌توانند تا چرخه حرارتی ۷۰ درجه کلون بر گشت‌پذیر باشند. هنگامی که شکاف تونل‌زنی مناسب تهیه شد، حدود ۰/۰۵ الی ۰/۰۱ از تک لایه مولکولی نیز در ۴/۲ درجه کلون لایه‌نشانی شده است. در چنین پوشش سطح پایینی، احتمال قرارگیری یک مولکول در شکاف بسیار کم است [۱۲].

زمانی که نمونه تا دمای فعال‌سازی نفوذ سطحی مولکول در اکسید آلومینیوم ذوب شود، مولکول در شکاف نانو به دام می‌افتد. در این دما تا زمانی که یک پرش هدایت رخ دهد، جریان در شکاف در بایاس ثابت کنترل شده است. بلافاصله پس از چنین رویدادی، که تصور می‌شود با توجه به دام انداختن یک تک مولکول در شکاف باشد، نمونه تا ۴ درجه کلون سرد شده و مشخصه‌های انتقال نمونه مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲].



شکل (۲-۱۵) ساخت و مشخصه‌های انتقال شکاف‌های نانویی فلزی در دمای ۴/۲ درجه کلون. (الف) توپولوژی نمونه هنگامی که یک تک دانه بین الکترودهای سورس و درین قرار دارد. هدایت تفاضلی متناظر در قسمت (د) نشان داده شده است. (ب) توپولوژی نمونه زمانی که دانه به یکی از پایه‌ها متصل شده است؛ عدم وجود وابستگی به گیت در نمودارهای هدایت تفاضلی (قسمت ه-ی) در توپولوژی تونل‌زنی تک شکاف جدا از تونل‌زنی‌های مزاحم از طریق دانه اضافی طلا را تایید می‌کند. (ج) منحنی‌های ولتاژ-جریان برای شکاف‌های نانویی قبل از لایه‌نشانی فولرن. منحنی‌های

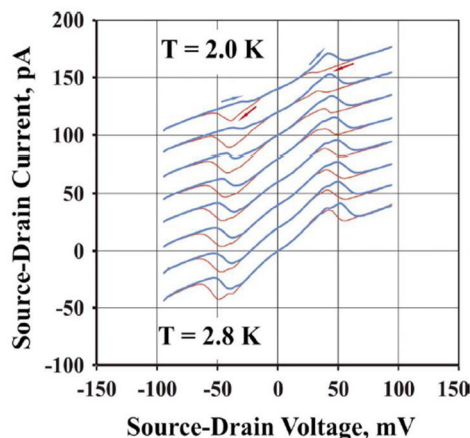
قرمز، سبز و آبی به ترتیب با نمودارهای (ه) و (و) و (ی) مطابقت دارد. منحنی‌های سبز و آبی به ترتیب ۱۰۰ و ۵۰۰۰ بار کوچک شده‌اند. (د) نمودار هدایت تفاضلی برای تک دانه طلا بین الکترودهای میکروسکوپی، یک تزویج خوب را از گیت الکترواستاتیک به دانه نشان می‌دهد، $C_G/C_\Sigma \sim 0.2$ [۱۲].

همان‌طور که در بالا توضیح داده شد شش افزاره مستقل ساخته شده با لایه‌نشانی فولرن در شکاف‌های نانویی رسانش مختلف، متغیر از مگا اهم تا چند گیگا اهم اندازه‌گیری شده است. هیچ یک از این افزاره‌ها رفتار انسداد کولنی شرح داده شده در مقالات را نشان ندادند. در عوض، یک هدایت بایاس صفر محدود، مطابق با داده میکروسکوپ تونلی اسکن با خلاء شدید و دمای پایین، اندازه‌گیری شده است که مقدار آن به ولتاژ گیت بستگی ندارد. عرض اولیه شکاف‌های نانویی مقداری تغییر دارند که منجر به کم شدن مقاومت بایاس می‌شود. رسانایی افزاره‌های با فولرن به دام افتاده در شکاف نانو هم‌چنین سه برابر می‌شوند. با وجود این تغییرات، نشان داده شده که نمونه‌ها با تغییرات جزئی نمونه به نمونه رفتار کیفی مشابه دارند. که عبارت است از:

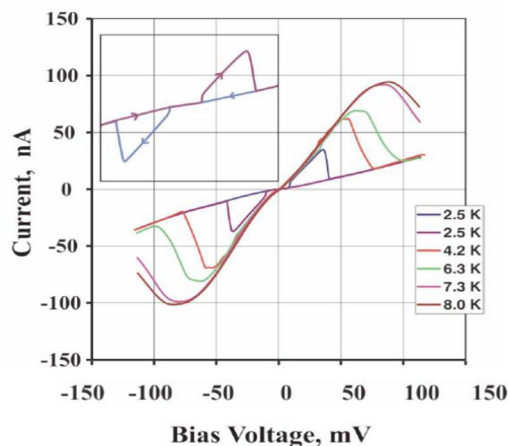
♦ هیستریزیس در دماهای بسیار پایین.

♦ مناطق مقاومت تفاضلی منفی.

تمام نمونه‌ها در دماهای به اندازه کافی پایین، رفتار هیستریزیس نشان داده اند اما نوع هیستریزیس در نمونه‌های مختلف متنوع است. یک نوع از این هیستریزیس‌ها در شکل (۲-۱۶-الف) نشان داده شده است. هیستریزیس نمونه‌های با شکاف اولیه بزرگ‌تر در شکل (۲-۱۶-ب) نشان داده شده است (داده ها در یک ولتاژ بایاس گرفته شده تا اطمینان حاصل شود که هیستریزیس یک اثر مداری ناچیز نیست و با توجه به ترکیب NDR (مقاومت تفاضلی منفی) و مقاومت بایاس محدود اتفاق افتاده است) [۱۲].



(ب)



(الف)

شکل (۲-۱۶) الف) وابستگی دمایی به مشخصه انتقال C₆₀ گیرافاده در شکاف نانو. ب) نمونه‌ای از مشخصه جریان-ولتاژ هیستریزیس [۱۲].

به طور خلاصه در این تحقیقات افزاره‌های تک مولکولی با رابط‌های مولکولی فلزی تمیز و شکاف‌های نانویی فلزی، قبل از لایه‌نشانی مولکول‌ها به خوبی مشخص و بررسی شده است. سطوح فلزی پاک اجازه قابل کنترل بودن قدرت اتصال بین مولکول و فلز را می‌دهد و برای به دست آوردن افزاره‌های تک مولکولی در رژیم‌های مختلف انتقال بار مفید می‌باشد. حتی در مورد اتصال ضعیف مولکول‌های OPV به علت اثرات بار تصویر قوی، اثر پایه‌های فلزی بسیار قابل توجه است. مطابق با اندازه‌گیری‌های UHV STM اتصال قوی فولرن با طلا، و عدم وجود اثر انسداد کولنی در افزاره‌های فولرن سه سر استخراج شده است [۱۲].

در مقاله [۱۳-۱۴] به مطالعه C₆₀ ناخالص شده با فلزات قلیایی در دمای پایین بصورت لایه نازک و حجمی پرداخته شده و نشان داده می‌شود که این ماده در دمای پایین ابررسانا می‌شود. خاصیت ابررسانایی^۱ با اندازه‌گیری اثرات میکروویو^۲، مقاومت و اثر مایسنر^۱ نشان داده شده است. نمونه‌های

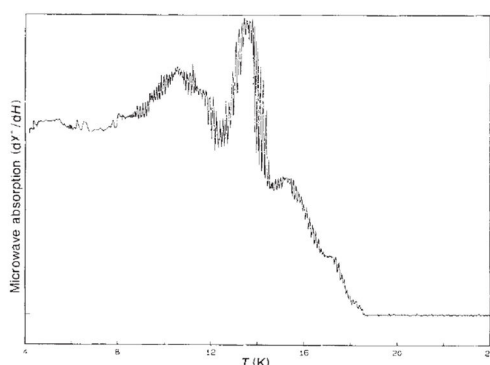
¹ superconductivity

² Microwave- effect

مورد مطالعه بصورت پودر بلوری و لایه نازک هستند. در لایه نازک مقاومت گذرا در دمای ۱۶ درجه کلوین رخ داده و در نزدیکی ۵ درجه کلوین مقاومت صفر می‌شود. برای نمونه حجمی، اثر مایسنر به خوبی مشخص می‌شود و جذب مایکروویو وابسته به میدان مغناطیسی در ۱۸ درجه کلوین آغاز شده است. شروع ابررسانایی در ۱۸ درجه کلوین، بیشترین دمایی است که تا کنون برای یک ابررسانای مولکولی مشاهده شده است [۱۳-۱۴].

حساسیت به هوا در فولرن ناخالص‌شده با فلزات قلیایی (A_xC_n) باعث ایجاد محدودیت در آماده‌سازی نمونه و تکنیک‌های ایجاد مشخصه می‌شود. برای جلوگیری از تخریب نمونه، واکنش بخار فلز قلیایی و C₆₀ در لوله‌های آب‌بند شده در خلاء شدید یا تحت فشار نسبی هلیوم انجام می‌شود. C₆₀ با استفاده از کروماتوگرافی از فولریت جدا و خالص می‌شود و در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلاء حرارت داده می‌شود تا حلال آن حذف شود [۱۳-۱۴].

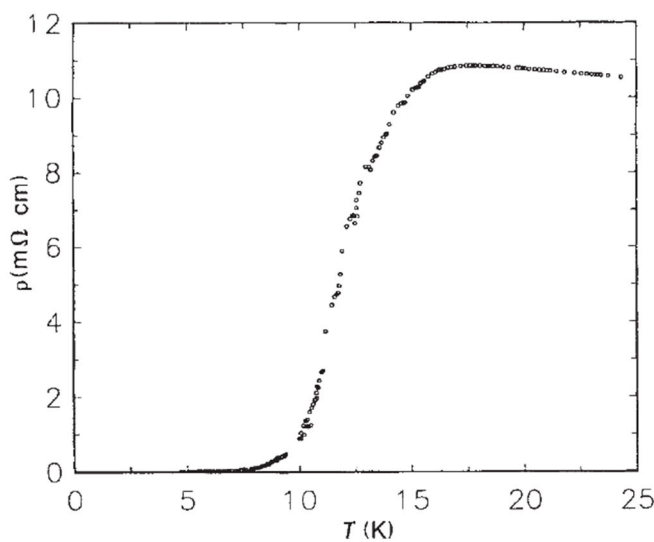
مقدار کمی فولرن (حدود ۰/۵ میلی‌گرم) در لوله‌های کوارتز همراه با فلزات قلیایی قرار داده شده و تحت خلاء آب‌بند می‌شود. این نمونه‌ها تحت یک سری عملیات حرارتی قرار گرفته و تست ابررسانایی توسط آزمایش‌های افت مایکروویو بر روی آن‌ها انجام می‌شود. آزمون اولیه نشان داده است که تنها C₆₀ ناخالص‌شده با فلزات قلیایی پاسخ سازگار با حالت گذار ابررسانا دارد (شکل ۲-۱۷). K_xC_{60} بیشترین رسانایی را در این لایه نشان می‌دهد. [۱۳].



شکل (۲-۱۷) افت مایکروویو به صورت تابعی از دما برای K_xC_{60} در یک میدان ثابت [۱۳].

¹ Meissner-effect

اندازه‌گیری رسانایی در لایه C₆₀ ناخالص‌شده با پتاسیم که در یک دستگاه تمام شیشه‌ای که قبلاً توضیح داده شد، آماده شده است. در این آزمایش، ظرف واکنش قبل از انجام فرآیند، تحت فشار نسبی هلیوم آب‌بندی شده است. این کار باعث می‌شود تا بتوان پتاسیم را بصورت آبی اضافه نمود و مطالعه بر روی لایه‌های نازک در دمای پایین را انجام داد. تمام اندازه‌گیری‌ها در یک پیکربندی چهار ترمینالی Van der Pauw با استفاده از جریان $I = 3 \text{ mA}$ در ۱۷ هرتز انجام شده است. شکل (۲-۱۸) وابستگی مقاومت به دما را برای لایه K_xC₆₀ با ضخامت ۹۶۰ آنگستروم نشان می‌دهد. این لایه تا زمانی که مقاومت آن به $5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ کاهش یابد، با پتاسیم ناخالص می‌شود. با خنک کردن نمونه تا نزدیکی ۲۰ درجه کلوین، مقاومت بصورت دوبرابر افزایش می‌یابد. در کمتر از ۱۶ درجه کلوین، مقاومت شروع به کاهش می‌کند؛ در کمتر از ۵ درجه کلوین، مقاومت صفر (کمتر از 10^{-4}) حاصل می‌شود. عرض ۱۰ تا ۹۰٪ از انتقال در دمای ۴٫۶ درجه کلوین رخ می‌دهد. در ۴ درجه کلوین کران پایین در جریان بحرانی 40 A cm^{-2} اندازه‌گیری شده است [۱۳].



شکل (۲-۱۸) وابستگی مقاومت الکتریکی به دما در K_xC₆₀ با ضخامت ۹۶۰ آنگستروم [۱۳].

کنترل می‌شود. C₆₀ در یک لوله سیلیس ذوب شده ۵ میلی‌متری قرار داشت که به یک لوله بزرگتر که در آن پتاسیم قرار داشت متصل شد. لوله تخلیه و سپس با هلیوم در فشار 10^{-2} torr پر شد. گاز

هلیوم به عنوان گاز تبادل حرارت برای اندازه‌گیری در دمای پایین عمل می‌کند. از طریق لوله حاوی C₆₀ در دمای اتاق، پتاسیم از لوله مویرگی در کوره‌ای با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تقطیر شد. اندازه‌گیری‌ها از C₆₀ ناخالص شده با فلزات قلیایی، نشان‌دهنده ابررسانا شدن C₆₀ است [۱۳].

در مقاله [۱۵] آقای وینکلمن^۱ و همکاران ترانزیستور ابررسانای تک مولکول^۲ متشکل از یک مولکول فولرن C₆₀ را نشان داده‌اند. این مقاله اولین تحقیق تجربی ترانزیستورهای ابررسانای تک مولکولی فولرن را در یک طیف گسترده از نقاط اتصال آن به الکتروود نشان می‌دهد که هر دو رژیم تونل‌زنی‌های پی در پی در تزویج ضعیف و تونل‌زنی رزونانس را پوشش داده است [۱۵].

آزمایش‌های هم‌زیستی و رقابت اثرات انسداد کولنی، همبستگی کوندو و ابررسانایی در C₆₀ SMTs^۳، طیف گسترده‌ای از نقاط تزویج به الکتروود را نشان داده شده است. برخلاف آزمایش‌های قبلی که با اتصال نانولوله‌های کربنی انجام شد، در اینجا توسط اتصال ثابت خود مولکول به الکتروود انجام گردیده است. این آزمایش راه را برای مطالعات بیشتر با هدف اندازه‌گیری ابررسانایی با مولکول‌های مغناطیسی فعال مانند اندوفولرن هموار ساخت. تلاش‌های آینده ممکن است به ساخت معماری Q بیتی مولکولی با یکپارچه‌سازی یک مولکول مغناطیسی گیت‌دار جوزفسون با پیوند ضعیف به یک هندسه SQUID منجر شود [۱۵].

¹ Winkelmann

² superconducting single molecule transistors

³ single molecule transistors

فصل ۳

روش تحقیق

۳-۱ مقدمه

نقطه کوانتومی یک رسانای صفر بعدی است که الکترون‌هایش در همه جهتها محدود هستند. یک مثال مناسب از نقطه کوانتومی، مولکولی است که در فضا ایزوله شده است. نقطه کوانتومی یا مولکول را می‌توان با یک چاه مربعی تقریب زد. یکی از نتایج محدودسازی این است که سطوح انرژی نقطه کوانتومی یا مولکول ایزوله شده گسسته می‌شود [۱۶-۱۷].

در مدل‌سازی فرض بر این است که این سطوح انرژی بصورت دقیق تعیین شده‌اند. هر یک از سطوح انرژی متناسب با اوربیتال‌های مختلف مولکولی است. سطوح انرژی حالت‌های چاه که با توجه به انرژی خلاء تعیین شده‌اند به عنوان انرژی‌های پتانسیل یک الکترون آزاد در خلاء تعریف می‌شوند. اگر یک میدان الکتریکی در انرژی خلاء ایجاد شود موجب تغییر مکان الکترون می‌شود. هر سطح انرژی دو الکترون را در خود جای می‌دهد که یکی دارای اسپین بالا و یکی دارای اسپین پایین است. اوربیتال‌های HOMO و LUMO نقش اساسی را در رسانایی ایفا می‌کنند. در اکثر ساختارهای شیمیایی پایدار، تراز HOMO بصورت کامل پر است و عموماً ترازهای HOMO نیمه‌پر رسانایی را افزایش می‌دهد و این امر به این دلیل است که آن‌ها می‌توانند به راحتی یک الکترون را جذب و یا نشر دهند [۳].

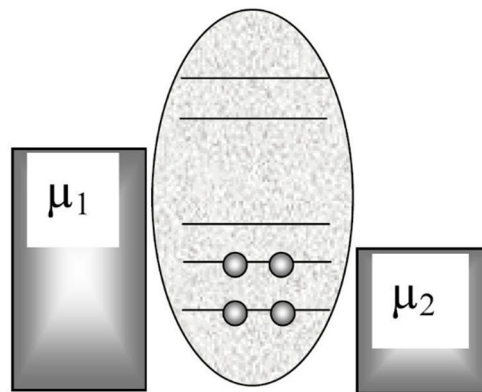
سه عامل اساسی در ایجاد جریان افزاره نقش دارند. یک رسانا و دو الکتروود که نقش اعمال‌کننده پتانسیل به رسانا را دارند [۱۸]. فرض بر این است که هر الکتروود شامل الکترون‌های بسیار و دارای حالت‌های بسیاری هست که از تعداد حالت‌های رسانا بسیار بیشتر است و از این رو، هر الکتروود نیز یک مخزن نامیده می‌شود. در این مدل‌سازی فرض بر این است که همه الکترون‌های الکتروود در شرایط تعادل قرار دارند. به انرژی‌ای که نیاز است به یک الکترون در تراز فرمی در الکتروود داده شود تا به انرژی خلاء برسد تابع کار می‌گویند. از آنجایی که فلزها دارای تعداد زیادی از سطوح انرژی پر و

خالی می‌باشند، غالباً به عنوان الکترودها استفاده می‌شوند و خواص رسانایی بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهند [۳].

همانطور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، منبع تغذیه سطوح انرژی را در الکترودها درین نسبت به الکترودها سورس کاهش داده و یک اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی به صورت زیر ایجاد نموده است [۳]:

$$qV_D = \mu_S - \mu_D \quad (۱-۳)$$

که μ سطح فرمی یا پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها سورس و درین، q بار هر الکترون و V_D ولتاژ اعمالی هستند.



شکل (۱-۳) اعمال ولتاژ مثبت V_D به درین که کاهش پتانسیل الکتروشیمیایی در درین نسبت به سورس به اندازه $\mu_2 = \mu_1 - qV_D$ اتفاق افتاده است. از این رو الکترودهای سورس و درین با توزیع‌های فرمی متفاوت برای رسیدن به حالت تعادل تلاش می‌کنند [۳].

توابع فرمی را در الکترودها به صورت زیر مشخص می‌کنیم.

$$f_{1,2}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E - \mu_{1,2})}{k_B T}\right)} = f_0(E - \mu_{1,2}) \quad (۲-۳)$$

که احتمال پر بودن حالت‌ها را در دمای مختلف نشان می‌دهند. هر یک از الکترودها تمایل دارند که سطوح انرژی مولکولی را در تعادل با خود قرار دهند. سورس، الکترون‌ها را به منظور برقراری شرایط تعادل ارسال می‌کند اما از آنجا که درین الکترون‌ها را به خود جذب می‌کند، شرایط تعادل هرگز قابل دسترس نیست. از این رو افزاره به دلیل اعمال پتانسیل در یک شرایط غیر تعادل قرار می‌گیرد. متعادل‌سازی الکترون‌ها، به راحتی در یک مدل تک‌سطحی قابل مشاهده است. فرض کنید که یک تراز $\mathcal{E}$ بین دو پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها قرار گرفته است. الکتروود اول مایل است که حالت‌های اشغال‌شده $f_1(\mathcal{E})$ توسط الکترون را ببیند و الکتروود دوم مایل است که حالت‌های اشغال‌شده $f_2(\mathcal{E})$ توسط الکترون را ببیند. به f_1 و f_2 توابع فرمی درین و سورس گفته می‌شود که در رابطه (۲-۳) نشان داده شده است. میانگین تعداد الکترون‌ها در حالت پایدار بین f_1 و f_2 قرار دارد. یک جریان I_1 از الکتروود سمت چپ، که متناسب با $(f_1 - N)$ است، جاری می‌شود که می‌توان بصورت زیر نوشت [۳]:

$$I_1 = (-q) \frac{\gamma_1}{h} (f_1 - N) \quad (3-3)$$

که q بار هر الکترون است. بصورت مشابه جریان I_2 از الکتروود سمت راست، که متناسب با $f_2 - N$ است، جاری می‌شود که بصورت زیر است:

$$I_2 = (-q) \frac{\gamma_2}{h} (f_2 - N) \quad (4-3)$$

که γ_1 و γ_2 تزویج مولکول-الکتروود هستند و واحد آن انرژی است. از این رو می‌توانیم عبارت‌های $\frac{\gamma_1}{h}$ و $\frac{\gamma_2}{h}$ را به عنوان نرخ‌های انتقال الکترون از سطح $\mathcal{E}$ به الکترودهای سورس و درین در نظر گرفت. در ادامه ابتدا به بررسی تزویج‌های γ_1 و γ_2 می‌پردازیم و به تزویج حاصل از ۳ نوع الکتروود خطی، صفحه‌ای و مکعبی می‌پردازیم. در ادامه جریان را با استفاده از روش میدان خودسازگار به دست می‌آوریم.

۳-۲ تزویج الکتروود - مولکول در پیوندهای مولکولی

تماس‌هایی بین مؤلفه‌های مولکولی محدود و سطوح گسترش یافته، وجود دارند. چنین اتصال‌هایی از اهمیت کلیدی در چندین فناوری جدید مبتنی بر تماس‌های آلی - غیرآلی از قبیل سلول‌های سوختی [۱۹]، سلول‌های فتوولتائیک [۲۰] و دیودهای مولکولی [۲۱] برخوردار هستند. در اینجا، ماهیت تعامل بین مولکول و سطوح الکتروود، نقش مهمی را در تعیین عملکرد، بازده و مشخصه‌های فیزیکی افزاره ایفا می‌کند [۲۲].

در الکترونیک مولکولی، به طور معمول یک تک‌مولکول (یا گروه کوچکی از آن)، پل شکاف بین دو الکتروود فلزی نیمه‌محدود است. از این رو، عملکرد کل افزاره به‌شدت توسط جزئیات دقیق تزویج مولکول - الکتروود تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در واقع، در سال‌های اخیر نشان داده شده است که تماس بین مولکول و الکتروود حداقل در تعیین مشخصه‌های انتقال پیوند به اندازه مشخصه‌های الکترونیکی پل مولکولی، مهم است. از این رو، درک تزویج الکترونیکی بین مولکول و الکتروودها در چنین پیوندهایی، از اهمیت اساسی برای رمزگشایی مشخصه‌های انتقال و طراحی افزاره با قابلیت‌های مورد نظر برخوردار است [۲۳].

هنگام مدل‌سازی پیوندهای الکترونیک مولکولی، معمولاً یکی از دو دیدگاه نمایش اتمی یا نمایش انرژی برای سیستم به کار می‌رود [۲۴-۲۶]. در نمایش اتمی، ساختار فضای واقعی به صراحت در نظر گرفته شده است و موقعیت و هویت تمام اتم‌ها در اتصال، به طور منحصر به فرد همیلتونی متناظر را مشخص می‌کند و این اجازه می‌دهد که به بررسی اثر هندسه پیوند بر روی مشخصه‌های انتقال و عملکرد افزاره پیشنهاد شده، بپردازیم [۲۷]. با این وجود، اگر کسی بخواهد ماهیت تزویج بین حالات ویژه از بخش‌های مختلف سیستم را بررسی کند، نمایش انرژی مورد نیاز است. در نمایش انرژی، به طور کلی افزاره به سه بخش متشکل از مناطق الکتروودهای چپ و راست و منطقه مولکول تقسیم شده است. هر منطقه توسط چندین حالت ویژه متناظر نشان داده شده است. حالت‌های مولکول به طور

مستقیم به چند حالت از دو الکتروند متصل می‌شود و تزویج الکترونها با یکدیگر اغلب نادیده گرفته می‌شود. در اینجا، ساختار دقیق و ماهیت شیمیایی پیوندها به منظور نشان دادن چند لایه‌های مختلف انرژی و عناصر ماتریس متناظر مربوطه در مدل هامیلتونی انتخاب شده است [۲۲].

از آنجا که دیدگاه‌های اتمی و انرژی، به صورت مکمل هستند، آن‌ها یک روش واضح برای درک چگونگی تعامل‌های شیمیایی در تزویج بین حالات مولکولی و الکتروند فراهم نمی‌کنند. اخیراً نشان داده شده است که چگونه یک تبدیل واحد ساده که به عنوان تبدیل "فضای اتمی به فضای انرژی" نام‌گذاری شده است، می‌تواند این دو دیدگاه را به هم مرتبط کند و آن‌ها را به طور دقیق معادل سازد. در این پژوهش، از این تبدیل استفاده می‌کنیم تا دید اساسی برای نمایش تزویج مولکول - الکتروند در پیوندهای تک مولکولی توصیف شده توسط همیلتونی اتمی را به دست آوریم. به طور ویژه، نمایش باندهای تزویج را مشاهده می‌کنیم و به بررسی ابعاد و هندسه الکتروند بر ماهیت آن‌ها می‌پردازیم. علاوه بر این، ما نشان می‌دهیم که چگونه این مفهوم می‌تواند رفتار انتقال بار پیوند و فراهم کردن درک مستقیم از فرآیندهای فیزیکی مبتنی بر دینامیک الکترون را در سیستم‌های کوانتومی، روشن کند [۲۴-۲۶].

۳-۲-۱ مدل

همیلتونی سیستم به صورت زیر برای مدل تنگ بست^۱ (TB) نوشته می‌شود. پیوند به طور کلی به بخش‌های سمت چپ (L) و راست (R) و ناحیه مولکول (M) تقسیم می‌شود [۲۸-۳۰]:

¹ Tight-binding

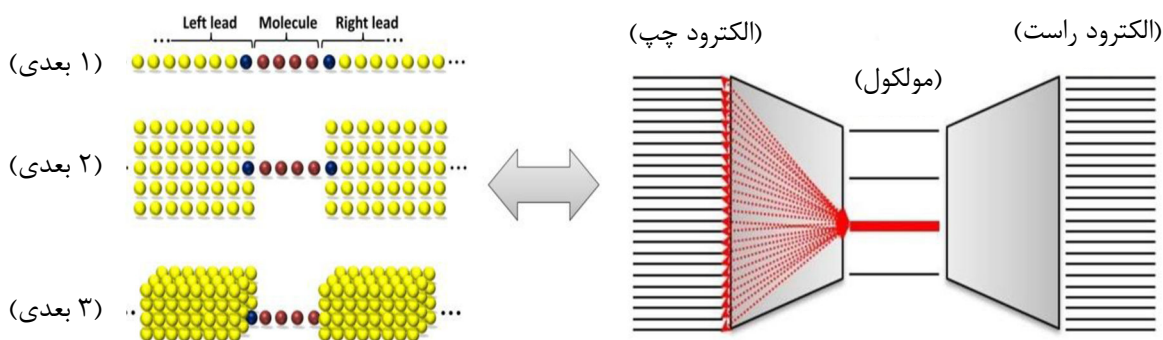
$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \hat{H}_L & \hat{V}_{L,M} & \hat{\phi} \\ \hat{V}_{M,L} & \hat{H}_M & \hat{V}_{M,R} \\ \hat{\phi} & \hat{V}_{R,M} & \hat{H}_R \end{bmatrix} \quad (3-5)$$

که در آن $\hat{H}_L$ ، $\hat{H}_M$ و $\hat{H}_R$ به ترتیب ماتریس‌های همیلتونی الکتروود سمت چپ، مولکول و الکتروود سمت راست هستند و $\hat{V}$ ماتریس تزویج بین الکتروود و مولکول است و تزویج بین دو الکتروود صفر می‌باشد.

برای مطالعه تزویج الکتروود-مولکول، همیلتونی تنگ بست مبتنی بر نقاط فضای واقعی فرمول (3-5) را به فضای انرژی تبدیل می‌کنیم (شکل 3-2). برای این منظور، از تبدیل فضای اتمی به فضای انرژی استفاده می‌کنیم که در آن ابتدا به صورت جداگانه نمایش قطری بلوک‌های همیلتونی مربوط به بخش‌های مختلف سیستم به صورت زیر به دست می‌آید [32، 31، 22]:

$$\hat{H}_I = \hat{U}_I^\dagger \hat{H}_I \hat{U}_I \quad (3-6)$$

که $\hat{U}_I$ ماتریس تبدیل واحد است.



شکل (3-2) نمایش شماتیک تبدیل فضای اتمی به به فضای انرژی افزاره الکتروود-مولکول-الکتروود [22].

می‌توان ماتریس تبدیل کل سیستم را به صورت زیر تعریف نمود [۲۲]:

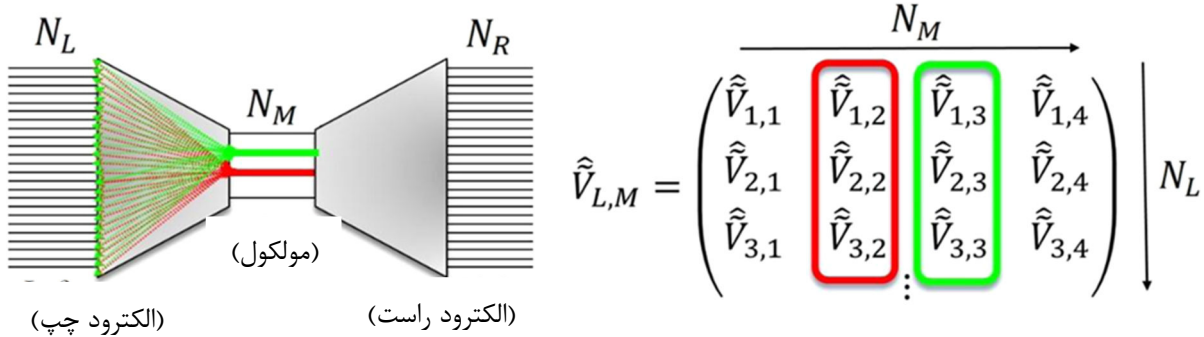
$$\hat{U} = \begin{bmatrix} \hat{U}_L & \hat{0} & \hat{0} \\ \hat{0} & \hat{U}_M & \hat{0} \\ \hat{0} & \hat{0} & \hat{U}_R \end{bmatrix} \quad (۷-۳)$$

که با استفاده از آن، فرم انرژی همیلتونی به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۲]:

$$\hat{H} = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \begin{bmatrix} \hat{H}_L & \hat{V}_{L,M} & \hat{0} \\ \hat{V}_{M,L} & \hat{H}_M & \hat{V}_{M,R} \\ \hat{0} & \hat{V}_{R,M} & \hat{H}_R \end{bmatrix} \quad (۸-۳)$$

که $\hat{H}_L$ ، $\hat{H}_M$ و $\hat{H}_R$ ماتریس‌های قطری هستند که عناصر غیر صفر آن مقادیر ویژه الکتروود سمت چپ، مولکول و الکتروود سمت راست هستند و $\hat{V}$ ماتریس تزویج بین حالت‌های الکتروود و مولکول است. این نکته قابل توجه است که همانطور که در همیلتونی فضای حقیقی تزویج الکتروودها با یکدیگر صفر در نظر گرفته شده بود در نمایش انرژی نیز تزویج الکتروودها با یکدیگر صفر شده است. در این پایان‌نامه، از عناصر ماتریس تزویج بین اوربیتال‌های مولکول C۶۰ و مولکول B۸۰ و الکتروود با طول محدود استفاده شده است. از این رو، اگر فرض شود که مولکول دارای N_M اتم و الکتروود دارای N_L اتم باشد، آنگاه همانطور که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است اندازه ماتریس $\hat{V}_{L,M}$ برابر با $N_L \times N_M$ است. هر یک از ستون‌های این ماتریس مربوط به یک حالت از حالت‌های مولکول و هر یک از

سطرهای آن مربوط به یک حالت از حالت‌های الکتروستاتیک است. برای مدل تنگ‌بست در نزدیکترین همسایگی، عبارت ساده را می‌توان برای تزویج بین حالت‌ها بدست آورد.



شکل (۳-۳) عناصر ماتریس تزویج بین اوربیتال‌های مولکول و اوربیتال‌های الکترودها [۲۲].

برای این منظور، متوجه می‌شویم که در نمایش اتمی، ماتریس تزویج $\hat{V}_{L,M}$ فقط یک عنصر غیرصفر دارد که جهش بین اتم لبه مولکول و اتم الکتروستاتیک است که به طور مستقیم به آن متصل شده است. این عبارت را به صورت $\beta_{l,m}$ نشان می‌دهیم که در آن l و m به ترتیب نشان‌دهنده الکتروستاتیک سمت چپ و مولکول هستند. از این رو، تزویج بین حالت i ام از الکتروستاتیک سمت چپ و حالت j ام از مولکول، توسط فرمول زیر محاسبه می‌شود [۲۲]:

$$(\hat{V}_{L,M})_{i,j} = (C^{L\dagger})_{i,l} \beta_{l,m} C_{m,j}^M \quad (۹-۳)$$

که $C_{l,i}^L$ وزن (ضریب انبساط) حالت i ام الکتروستاتیک در اتم l ام و به طور مشابه $C_{m,j}^M$ وزن اوربیتال j ام مولکول در اتم m ام مولکول و β انرژی جهش هوکل است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\beta_{l,m} = \left(\frac{1/397}{d_{l,m}} \right)^2 \beta_0 \quad (۱۰-۳)$$

که β_0 جهش پایه هنگامی که دو اتم l و m بر هم مماس هستند، است و $d_{l,m}$ فاصله دو اتم را نشان می‌دهد [۲۸-۳۰]. مقادیر β_0 برای زوج اتم‌های مختلف در مقالات [۲۸-۳۰] آمده است.

همانطور که مشاهده می‌شود، در این مورد ساده، تغییرات تزویج بین یک حالت مولکولی داده شده و حالات الکتروند مختلف صرفاً به وزن اوربیتال مولکولی الکتروند در اتم مربوطه بستگی دارد. از این رو، این تغییرات خواص الکترونیکی الکتروند را نشان می‌دهد. برای نمایش عمومی همیلتونی، عبارت تزویج‌های حالت، کمی بیشتر درگیر خواهد شد. به طوری که وابستگی آن به هویت مولکول و حالت‌های الکتروند متأثر از ماهیت مدل تزویج فضای واقعی خواهد شد [۲۲].

در نهایت باید اشاره کرد که تبدیل فضای اتمی به فضای انرژی مورد استفاده در اینجا بدون در نظر گرفتن تزویج مولکول-الکتروند از لحاظ ریاضی معتبر است. با این وجود، تقسیم سیستم به بخش‌های مختلف، تنها زمانی که بخش‌های مختلف به طور ضعیفی تزویج شده‌اند، به طوری که هر اوربیتال مولکولی (MO) از سیستم کل به طور عمده در یکی از این بخش‌ها متمرکز شده باشد، از لحاظ فیزیکی جالب است. در این مورد، اساس حالات ویژه بخش‌های جدا شده سیستم، یک نمایش مناسب از مساله را نشان می‌دهد. بعد از آنکه بر اساس فرمول (۳-۹) تزویج بین هر یک از اوربیتال‌های مولکولی و حالت‌های الکتروند به دست آمد، می‌توان با استفاده از فرمول طلایی فرمی، تزویج مؤثر بین همه اوربیتال‌های مولکولی و تمام حالت‌های الکتروند را به صورت زیر محاسبه نمود [۲۲، ۳۱]:

$$\gamma_{L/R}(\varepsilon_n) = 2\pi \sum_q |V_{n,q}^{L/R}|^2 \quad (3-11)$$

۳-۳ جریان در یک مدل تک سطحی

در شرایط پایدار جریانی به افزاره وارد و از آن خارج نمی‌شود. به عبارتی داریم [۳۲، ۳۳]:

$$I_1 + I_2 = 0 \quad (۱۲-۳)$$

از این رو داریم [۳]:

$$(-q) \frac{\gamma_1}{h} (f_1 - N) + (-q) \frac{\gamma_2}{h} (f_2 - N) = 0 \quad (۱۳-۳)$$

که N میانگین الکترون‌هایی است که الکترودها ۱ و ۲ خواهد دید و می‌توان آن را به صورت زیر نوشت [۳، ۳۳-۳۲]:

$$N = \frac{\gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (۱۴-۳)$$

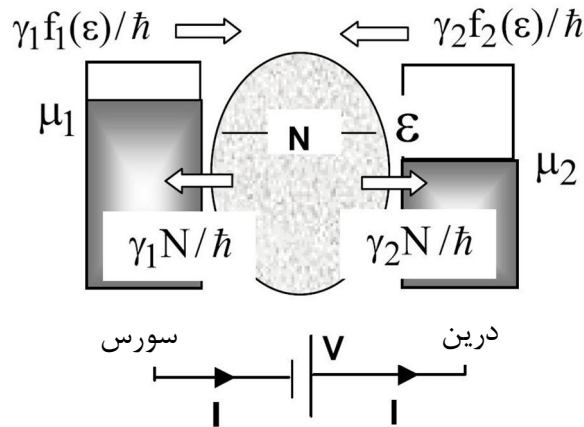
با جایگذاری رابطه (۱۴-۳) در رابطه‌های (۳-۳) و (۴-۳)، جریان افزاره به صورت زیر حاصل می‌شود [۳، ۳۳-۳۲]:

$$I = I_1 = -I_2 = \frac{q}{h} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} [f_1(\mathcal{E}) - f_2(\mathcal{E})] \quad (۱۵-۳)$$

که این جریان هر اسپین است. اگر دو اسپین با انرژی برابر وجود داشته باشد باید در دو ضرب کنیم. این نتیجه ساده برای نشان دادن برخی از حقایق مهم در مورد جاری شدن جریان است. در مرحله اول، اگر $f_2(\mathcal{E}) = f_1(\mathcal{E})$ باشد هیچ جریانی نخواهیم داشت. سطحی که زیر هر دو پتانسیل الکتروشیمیایی μ_1 و μ_2 است $f_2(\mathcal{E}) = f_1(\mathcal{E}) = 1$ را خواهد داشت و به جاری شدن جریان کمک نخواهد کرد، درست همانند سطحی که بالاتر از هر دو پتانسیل الکتروشیمیایی μ_1 و μ_2 است و $f_2(\mathcal{E}) = f_1(\mathcal{E}) = 0$ دارد.

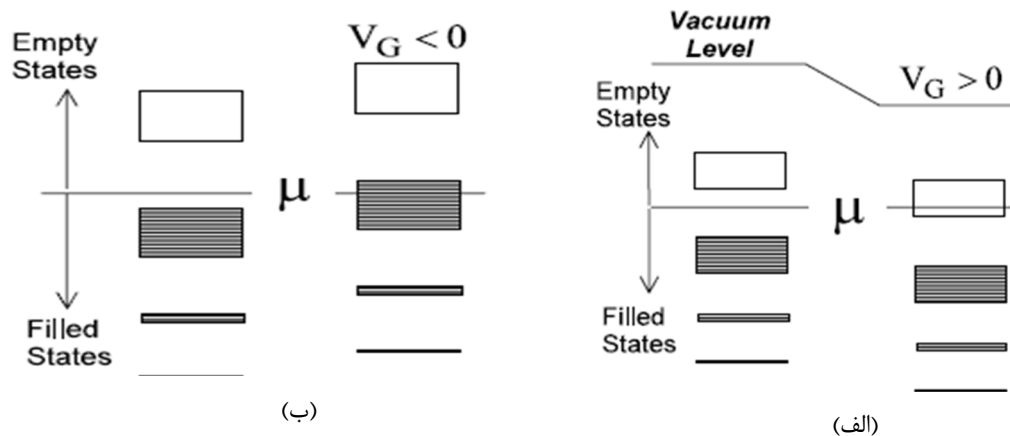
فقط زمانی که سطحی در فاصله چند $k_B T$ مابین پتانسیل‌های μ_1 و μ_2 قرار بگیرد و $f_2(\mathcal{E}) \neq f_1(\mathcal{E})$ باشد، جریان در نتیجه اختلاف قرارگیری الکترودها، جاری می‌شود. الکترودها ۱ ارسال الکترون را انجام می‌دهد و تلاش می‌کند تعداد الکترون‌ها را از N به f_1 برساند، در حالی که الکترودها ۲ با کشیدن آن‌ها

تلاش می‌کند N را به f_2 برساند. سیستم، یک انتقال پیوسته و مداوم از الکترون‌ها از الکتروده ۱ به ۲ را نشان می‌دهد که مربوط به یک جریان I توسط مدار خارجی است (شکل (۳-۴)) [۳، ۳۳-۳۲].



شکل (۳-۴) جاری شدن الکترون‌ها به داخل و خارج از افزاره تک سطحی با پایانه‌های سورس و درین [۳].

توجه داشته باشید که جریان در یک جهت مخالف از جاری شدن الکترون‌هاست و الکترون‌ها دارای بار منفی هستند. اکنون باید روشن شود که چرا فرآیند هدایت نیاز به حضور حالاتی اطراف $E = \mu$ دارد. اگر حالات خالی (نوع n شکل (۳-۵-الف)) یا پر (نوع p شکل (۳-۵-ب)) باشند در حالت تعادل قبل از اعمال یک ولتاژ درین هدایت انجام نمی‌شود. در حالت خالی، الکترون‌ها ابتدا توسط الکتروده منفی تزریق شده و پس از آن توسط الکتروده مثبت جمع‌آوری شده است. در حالات پر، الکترون‌ها ابتدا توسط الکتروده مثبت جمع‌آوری شده و پس از آن توسط الکتروده منفی برگردانده شده است. در هر صورت، ما جاری شدن جریان در مدار خارجی در جهت مشابه را مشاهده می‌کنیم [۳، ۳۳-۳۲].



شکل (۳-۵) هدایت الکترون و حفره در کانال با الف) نوع n با اعمال ولتاژ گیت مثبت ب) نوع p با اعمال ولتاژ گیت

منفی

۳-۴ جریان ورودی/جریان خروجی

سمت راست معادله‌های (۳-۳) و (۴-۳) می‌تواند به عنوان تفاوت بین جریان ورودی و جریان خروجی به ترتیب از سورس و درین تفسیر شود. برای مثال سورس را در نظر بگیرید. با توجه به شکل (۴-۳) توضیح جریان خروجی از $(\gamma_1 N)/\hbar$ ، از آنجا که $\gamma_1/\hbar$ نرخ الکترونی که در ابتدا در سطح ε بوده و به کانتکت سورس خواهد رفت را نشان می‌دهد، ساده می‌باشد. اما توضیح جریان ورودی $f_1 \gamma_1/\hbar$ سخت‌تر است چون الکترون‌های زیادی در حالات زیاد الکترودها وجود دارد، همه به دنبال پر کردن یک حالت درون کانال هستند و مشخص نیست که چگونه جریان ورودی، مجموع همه این حالات می‌شود. یک رویکرد مناسب، استفاده از استدلال ترمودینامیکی به شرح زیر است [۳]:

اگر کانال با سورس در تعادل بود هیچ جریانی وجود نخواهد داشت، بنابراین جریان ورودی با جریان خروجی برابر خواهد شد. اما جریان خروجی با بیرون رفتن شرایط تعادل برابر $f_1 \gamma_1/\hbar$ که N برابر f_1 خواهد بود. تحت شرایط غیر تعادلی N متفاوت از f_1 است اما جریان ورودی بدون تغییر باقی می‌ماند

زیرا تنها به شرایط در الکترودها وابسته است که بدون تغییر می‌ماند. (توجه داشته باشید که جریان خروجی تغییر می‌کند و جریان شبکه را که در بالا محاسبه شد می‌دهد).

جریان ورودی وابسته به الکترون‌های الکترودها است و توسط الکترون‌های حاضر در کانال کاهش نمی‌یابد. به طور خاص می‌توان گفت که به جای تعریف جریان ورودی به صورت $\gamma_1 f_1$ و جریان خروجی به شکل $\gamma_1 N$ می‌توان جریان ورودی را به صورت [۳]:

$$\gamma_1 f_1 (1 - N) \quad (۱۶-۳)$$

و جریان خروجی (در الکترودها سورس) را همانند زیر تعریف نمود [۳]:

$$\gamma_1 N (1 - f_1) \quad (۱۷-۳)$$

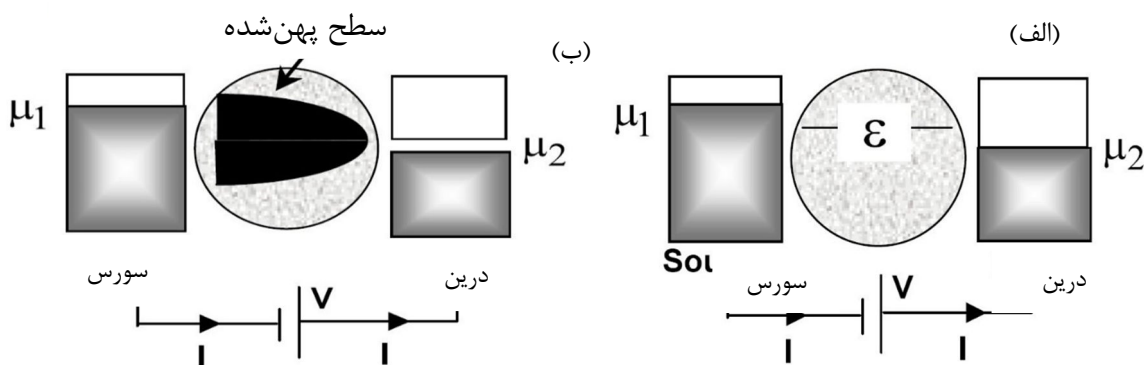
به مانند آنچه در شکل (۴-۳) نشان داده شده است متوجه می‌شویم که جریان کوچکی که از اختلاف بین جریان ورودی و جریان خروجی به دست می‌آید، در هر دو مورد یکسان است. پس چیزی که تا اینجا ما را در رسیدن به جریان دقیق همراهی نمی‌کند، پهن‌شدگی سطح می‌باشد که همراه با فرآیند اتصال به الکترودها ایجاد می‌شود و ناشی از تزویج الکترودها-مولکول است. به عبارتی تزویج الکترودها با مولکول موجب می‌شود که سطوح مولکولی انرژی‌های بیشتری را در اختیار خود بگیرند که این امر در رسانایی افزاره نقش به‌سزایی دارد که در بخش بعد به صورت جامع این امر بررسی می‌شود. جریان ورودی و جریان خروجی را به این صورت که جریان خروجی به ازای هر الکترون $(\gamma_1 = (\gamma_1 N)/N)$ برابر با پهن‌شدگی باشد، تعریف می‌کنیم (به علاوه اینکه اختلاف آن‌ها برابر با جریان ایجاد شده است). می‌توان نشان داد که تا زمانی که پایداری انرژی یا برخوردهای غیرالاستیک در سامانه در نظر گرفته نمی‌شوند، می‌توان پهن‌شدگی را برابر با γ_1 و مستقل از f_1 در نظر گرفت [۳].

۵-۳ رسانایی کوانتومی

یک افزاره را همانند شکل (۳-۶-الف) در نظر بگیرید که اعمال یک ولتاژ کوچک در آن موجب تغییر پتانسیل الکتروشیمیایی الکترودها می‌شود و اختلافی را در آن ایجاد می‌نماید. می‌توان جریانی که در افزاره جاری می‌شود را بر طبق رابطه (۳-۱۵) و با فرض اینکه دما صفر کلوین بوده و $\mu_1 > \varepsilon > \mu_2$ است به صورت زیر ساده نمود [۳۲-۳۳، ۳]:

$$I = \frac{q}{h} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} = \frac{q \gamma_1}{2h} \quad , \quad \gamma_1 = \gamma_2 \quad (۳-۱۸)$$

این عبارت نشان می‌دهد که جریان جاری شده در افزاره تک موکولی توسط تزویج الکترو-مولکول محدود شده است و هر چه تزویج قوی‌تر باشد می‌توان جریان بیشتری را در مولکول جاری کرد. این رابطه اگرچه تا حدودی درست است، اما بایستی توجه داشت که در فیزیک مزوسکوپیک، بیشینه جریان جاری شده در یک افزاره تک سطحی برابر با q^2/h است. اما چه عاملی این جریان را محدود می‌نماید؟



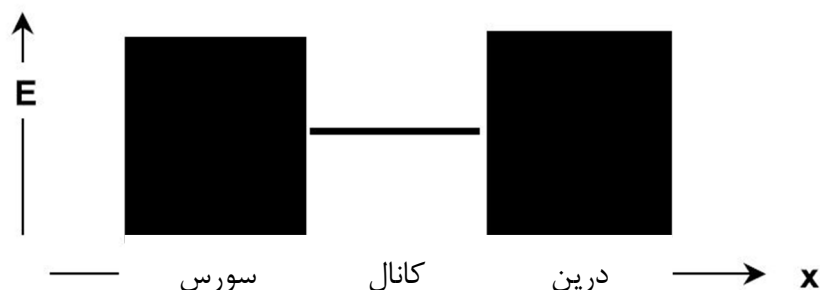
شکل (۳-۶-الف) افزاره با یک ولتاژ اعمالی کوچک که منجر به دو بخشی شدن پتانسیل الکتروشیمیایی سورس و درین می‌شود ($\mu_1 > \varepsilon > \mu_2$). ب) فرآیند تزویج الکترو-مولکول، اوربیتال مولکول را گسترش می‌دهد و از این طریق بخشی از سطح انرژی که خارج از محدوده انرژی بین μ_1 و μ_2 است هم جریان را جاری می‌کند [۳].

در این رابطه پهن‌شدگی سطوح انرژی در نظر گرفته نشده است که در هر اتصال الکترو-مولکول ایجاد می‌شود. این پهن‌شدگی موجب می‌شود که اوربیتال مولکولی در انرژی‌های اطراف پخش شده و از دسترس الکترودها خارج شود. از این رو جریان آمده در رابطه (۳-۱۸) توسط ضریب $(\mu_1 - \mu_2)/C\gamma_1$ محدود می‌شود که در آن $C\gamma_1$ عرض مؤثر سطوح انرژی می‌باشد و C یک ثابت عددی است. از آنجایی که $\mu_1 - \mu_2 = qV_D$ می‌توان رابطه (۳-۱۸) را به صورت زیر نوشت [۳]:

$$I = \frac{q\gamma_1}{2\hbar} \frac{qV_D}{C\gamma_1} \rightarrow G = \frac{I}{V_D} = \frac{q^2}{2C\hbar} \quad (۳-۱۹)$$

این عبارت نشان می‌دهد که رسانایی مقداری مستقل از تزویج الکترو-مولکول دارد. در ادامه محاسبات را کمی بیشتر به صورت کمی انجام خواهیم داد تا تخمین دقیق‌تری از C به دست آوریم. یک روش برای رسیدن به درک درست از پهن‌شدگی سطوح اوربیتالی، توجه به این نکته است که قبل از تزویج سطوح مولکول و الکترودها، چگالی حالات هر یک از اجزای افزاره شکلی همانند شکل (۳-۷) را دارا است. مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های مولکولی دارای سطوح باریک و الکترودها دارای حالت‌هایی هستند که در انرژی‌های بسیاری به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند. زمانی که تزویج رخ می‌دهد، این حالت‌ها دچار تغییراتی در اشغال انرژی‌ها می‌شوند. سطوح اوربیتالی مقداری از حالت‌های خود را در اختیار الکترودها قرار داده و از طرفی الکترودها نیز فضای بیشتری از انرژی را در اختیار حالت‌های اوربیتالی قرار می‌دهند. به عبارتی دیگر مقداری از سطوح اوربیتالی که در یک انرژی خاص متمرکز شده بودند به انرژی‌هایی اطراف همان انرژی سوق داده می‌شوند و از تمرکز حالت‌ها در انرژی مرکزی کاسته می‌شود. این امر موجب می‌شود که شکل تیزی را که در شکل (۳-۷) شاهد بودیم دیگر شاهد نباشیم و همانند شکل (۳-۸) دارای سطوحی باشیم که از نظر انرژی پهن شده‌اند. این پهن‌شدگی سطوح انرژی حول انرژی $E = \varepsilon$ را می‌توان با استفاده از تابع لورنتزین همانند رابطه زیر شرح داد [۳]:

$$D_{\varepsilon}(E) = \frac{\gamma/2\pi}{(E-\varepsilon)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3-20)$$



شکل (3-7) وجود سطح تیز در کانال و الکترودهای سورس و درین با حالات پیوسته [3].



شکل (3-8) پهن‌شدگی تراز مدل شده با تابع لورنزین [3].

با میل کردن γ به سمت صفر، تابع لورنزین به تابع دلتا میل می‌کند. پهن‌شدگی γ همانطور که انتظار می‌رود متناسب با تزویج است. در بخش‌های بعد نشان داده خواهد شد که $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ نرخ انتقال الکترون از اوربیتال‌های مولکولی است. این یک رفتار کوانتومی است و می‌توان آن را به عنوان یک نتیجه از اصل عدم قطعیت دانست که در آن طول عمر حضور الکترون در حالت‌های مولکولی با انرژی تزویج رابطه عکس دارد، به طوری که هرچه تزویج اوربیتال مولکول با الکتروود قوی‌تر باشد، مدت زمانی که الکترون بر روی اوربیتال مولکول قرار می‌گیرد، کمتر می‌شود و می‌توان این امر را به صورت زیر نوشت [3]:

$$\tau = \frac{\hbar}{\gamma} \quad (3-21)$$

نکته دیگر برای توزیع پهن‌شدگی که همراه با تزویج است، این است که تزویج اوربیتال با محیط اطراف موجب می‌شود که یک طول عمر به الکترونی که بر روی اوربیتال قرار دارد اختصاص داده شود. به عبارتی اگر در زمان $t = 0$ ثانیه الکترون بر روی اوربیتال با انرژی $E = \varepsilon$ قرار گیرد، احتمال دارد چند لحظه بعد از روی آن خارج شود و از این رو این امر را می‌توان در تابع موج آن به صورت زیر نشان داد [۳]:

$$\varphi = \exp\left(\frac{-i\varepsilon t}{\hbar}\right) \exp\left[-\frac{|t|}{2\tau}\right] \quad (۲۲-۳)$$

که عبارت $\exp(-|t|/2\tau)$ احتمال حضور الکترون در طول زمان را نشان می‌دهد. این عبارت در بعد زمان معادل با پهن‌شدگی در بعد انرژی است که با تبدیل فوریه گرفتن از رابطه (۲۲-۳) می‌توان به آن پی برد.

بنابراین، رابطه‌ای ساده بین طول عمر و پهن‌شدگی وجود دارد. طول عمر ۱ پیکوثانیه معادل با انرژی ۰/۷ میلی‌الکترون‌ولت است. به طور کلی طول عمر الکترون‌ها در یک سطح از یک رابطه نمایی ساده پیروی نمی‌کند و می‌توان آن را با رابطه (۲۱-۳) تقریب زد و مقدار دقیق‌تر آن از فرمول‌هایی همچون فرمول مارکوس و یا فرمول مارکوس هاش قابل محاسبه است که روابط، خود وابسته به تزویج‌های مولکولی هستند.

به این ترتیب تزویج الکترون-مولکول موجب پهن‌شدگی سطوح همانند رابطه (۲۰-۳) می‌شود. از این رو می‌توان رابطه جریان که در رابطه (۱۵-۳) نشان داده شد را به صورت زیر بهبود بخشیم [۳،۳۰]:

$$I = \frac{q}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\varepsilon}(E) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} [f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon)] dE \quad (۲۳-۳)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت [۳]:

$$I = \frac{q}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) [f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon)] dE \quad (۲۴-۳)$$

که در آن $T(E)$ ضریب انتقال می‌باشد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$T(E) = 2\pi D_\varepsilon(E) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{(E - \varepsilon)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (۲۵-۳)$$

و در دمای نزدیک به صفر کلین می‌توان نوشت [۳]:

$$f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{if } \mu_1 > \varepsilon > \mu_2 \\ 0 & \text{othe} \end{cases} \quad (۲۶-۳)$$

از این رو جریان به صورت زیر تقریب زده می‌شود [۳]:

$$I = \frac{q}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} T(E) dE \quad (۲۷-۳)$$

اگر بایاس اعمالی به افزاره کوچک باشد، آنگاه می‌توان فرض کرد که چگالی حالت‌های سامانه در محدوده انرژی $\mu_1 > \varepsilon > \mu_2$ ثابت است. از این رو می‌توان رابطه (۱۸-۳) را به صورت زیر نوشت [۳، ۳۳-۳۲]:

$$I = \frac{q}{h} [\mu_1 - \mu_2] \frac{\gamma_1 \gamma_2}{(\mu - \varepsilon)^2 + ((\gamma_1 + \gamma_2)/2)^2} \quad (۲۸-۳)$$

حداکثر جریان زمانی به دست می‌آید که سطح انرژی ε با μ که میانگین μ_1 و μ_2 است برابر شود. با توجه به اینکه $qV_D = \mu_S - \mu_D$ می‌توان حداکثر رسانایی را به صورت زیر نوشت [۳، ۳۴]:

$$G = \frac{I}{V_D} = \frac{q^2}{h} \frac{4\gamma_1 \gamma_2}{(\gamma_1 + \gamma_2)^2} = \frac{q^2}{h} \quad (۲۹-۳)$$

همچنین می‌توانیم رابطه (۱۴-۳) را با در نظر گرفتن اثر پهن‌شدگی به صورت زیر نوشت:

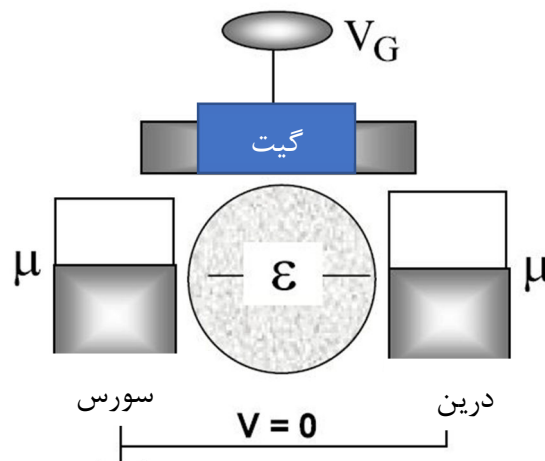
$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) dE \quad (۳۰-۳)$$

که $n(E)$ برابر است با [۳،۳۴]:

$$n(E) = D_{\varepsilon}(E) \frac{\gamma_1 f_1(E) + \gamma_2 f_2(E)}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (۳-۳)$$

حال که اثر گسترش پهن‌شدگی وارد مدل شد، یک عامل دیگر وجود دارد که باید برای تکمیل رسانایی مدل تک سطحی دخالت داده شود. این کار باعث می‌شود که ولتاژهای اعمالی به الکترودهای خارجی (سورس، درین و گیت)، پتانسیل الکترواستاتیک در کانال و از این رو سطوح انرژی را تغییر دهد. به آسانی می‌توان مشاهده نمود که این موضوع می‌تواند نقش مهمی در تعیین مشخصه جریان-ولتاژ داشته باشد.

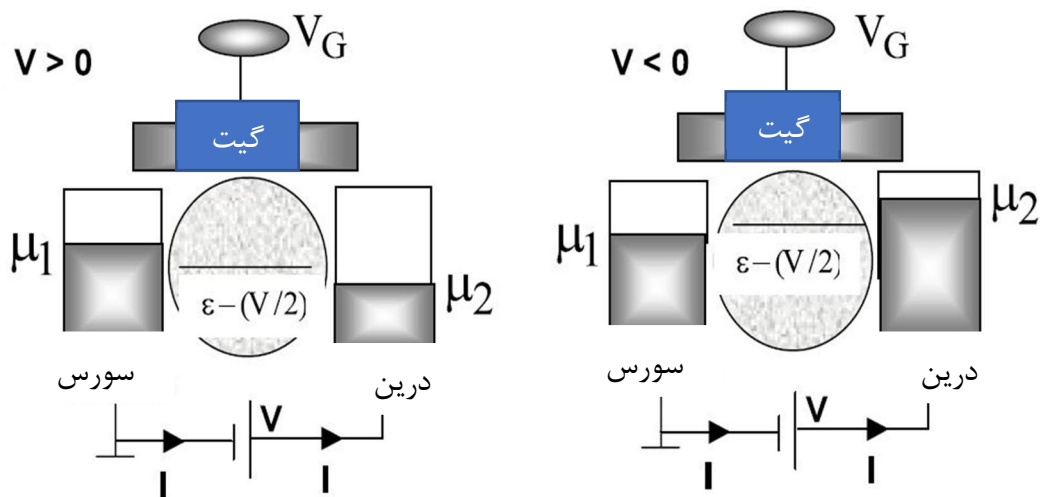
یک افزاره یک سطحی با پتانسیل الکتروشیمیایی μ که کمی بالاتر از سطح انرژی ε است در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، هنگامی که ولتاژی بین سورس و درین اعمال می‌شود، پتانسیل‌های الکتروشیمیایی به اندازه $qV_D = \mu_S - \mu_D$ از هم فاصله می‌گیرند. جریان (در دماهای پایین)، تنها زمانی جابه‌جا می‌شود که سطح ε بین μ_1 و μ_2 باشد. بسته به اینکه چگونه سطح انرژی ε جابه‌جا می‌شود، حالت‌های مختلفی وجود دارد.



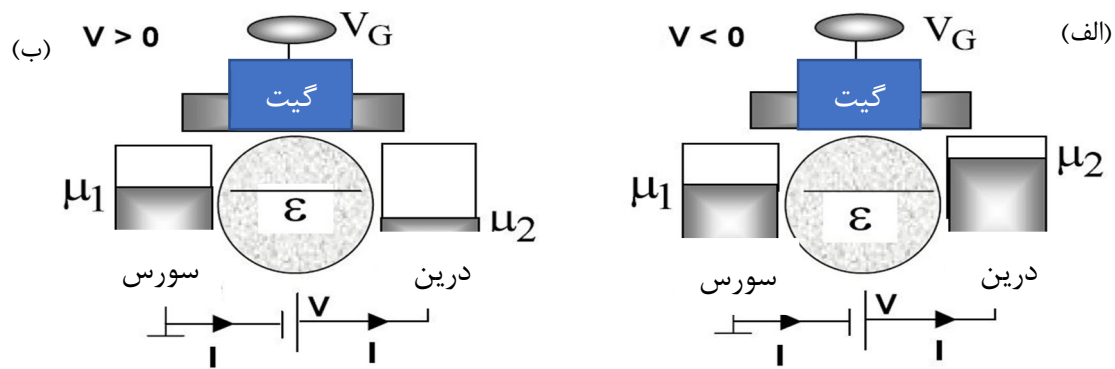
شکل (۳-۹) افزاره یک سطحی با پتانسیل الکتروشیمیایی μ [۳].

اگر اثر گیت در نظر گرفته نشود آنگاه می‌توان انتظار داشت که پتانسیل در کانال در فاصله‌ای بین سورس و درین قرار گیرد که منجر به شکل (۳-۱۰) می‌شود که برای ولتاژ مثبت و منفی نشان داده شده است (بایستی توجه داشت که فرض بر این است که پتانسیل‌های دیگر، نسبت به پتانسیل سورس تغییر می‌کنند یا ثابت می‌مانند). واضح است که برای هر بایاس ($V > 0$ یا $V < 0$)، سطح انرژی بین μ_1 و μ_2 قرار دارد که منجر به مشخصه جریان-ولتاژی می‌شود که نسبت به V متقارن است [۳].

اگر فرض شود که گیت آنقدر به کانال نزدیک شده است که سطح انرژی از پتانسیل گیت پیروی کند و تحت تاثیر ولتاژ درین قرار نگیرد و یا به عبارت دیگر، $\square$ ثابت باقی ماند، یک سیستم دیگر ظاهر می‌شود که در شکل (۳-۱۱) نشان داده است. در این حالت، برای بایاس مثبت ($V > 0$)، سطح انرژی بین μ_1 و μ_2 برای بایاس منفی ($V < 0$)، خارج آن می‌باشد و منجر به مشخصه جریان-ولتاژی می‌شود که نسبت به V بسیار نامتقارن است [۳].



شکل (۳-۱۰) قرارگیری پتانسیل الکتروشیمیایی کانال وسط پتانسیل‌های الکتروشیمیایی سورس و درین که منجر به جاری شدن جریان معین برای هر قطبش بایاس می‌شود و همچنین مشخصه جریان-ولتاژ متقارن خواهد شد [۳].



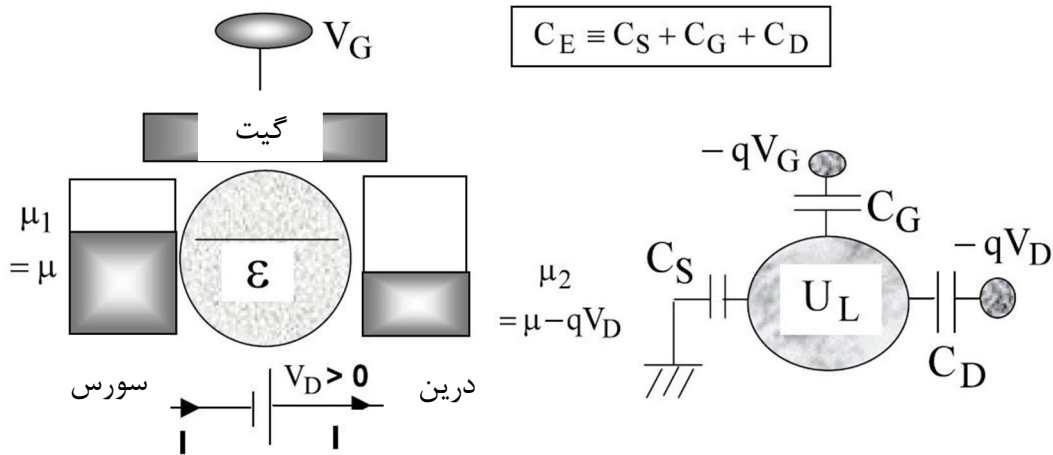
شکل (۳-۱۱) با اتصال پتانسیل کانال به سورس و قرار نگرفتن آن تحت تاثیر پتانسیل درین، جریان قابل توجهی (الف) برای $V \geq 0$ جاری خواهد شد، اما (ب) برای $V < 0$ جاری نمی‌شود، که مشخصه ولتاژ-جریان یکسوشده‌ای ساخته می‌شود [۳].

نکته‌ای که توجه به آن ضروری است، این است که مشخصه جریان - ولتاژ به شدت تحت تاثیر پتانسیل قرار می‌گیرد و حتی در ساده‌ترین مدل، باید آن را حساب کرد. مثال بالا نشان می‌دهد که یک مولکول می‌تواند بسته به اینکه الکتروود گیت تا چه حد نزدیک است، یکسوکنده باشد یا نباشد. اگر کانال عایق باشد، آنگاه می‌توان معادله لاپلاس را حل کرد (ϵ_r گذردهی نسبی است که می‌تواند به صورت فضایی تغییر کند) [۳]:

$$\nabla \cdot (\epsilon_r \nabla V) = 0 \quad (3-32)$$

که تحت شرایط مرزی $V = 0$ (الکتروود سورس)، $V = V_G$ (الکتروود گیت) و $V = V_D$ (الکتروود درین) قرار دارد. اگر کانال به عنوان یک نقطه در نظر گرفته شود و هر گونه تغییر در پتانسیل داخل آن نادیده گرفته شود، می‌توان راه‌حل این معادله را از لحاظ مدل مدار خازنی نشان داده شده در شکل (۳-۱۲) تجسم کرد. انرژی پتانسیل در کانال، با ضرب پتانسیل الکترواستاتیک V در بار الکترونی $-q$ به دست می‌آید [۳۲-۳۳]:

$$U_L = \frac{C_G}{C_E}(-qV_G) + \frac{C_D}{C_E}(-qV_D) \quad (۳-۳۳)$$



شکل (۳-۱۲) مدل مداری خازنی ساده برای پتانسیل لاپلاس U_L منطقه فعال در پاسخ به ولتاژهای گیت و درین خارجی، V_G و V_D . اگر چگالی حالات قابل توجهی در محدوده انرژی اطراف μ_1 و μ_2 وجود داشته باشد، پتانسیل واقعی U می‌تواند $U_L - U$ باشد. خازن کل به عنوان C_E تعریف شده است، که E نماد الکترواستاتیک است [۳].

در این رابطه اندیس L به منظور این است که پتانسیل از حل معادله لاپلاس به دست آمده است و از هر گونه تغییرات در بار الکتریکی صرف نظر شده است. در غیر این صورت یک تغییر $\Delta\rho$ در مقدار چگالی الکترون در کانال وجود دارد که برای رسیدن به آن بایستی معادله پواسون زیر را حل کنیم [۳، ۳۳-۳۲]:

$$\nabla \cdot (\epsilon_r \nabla V) = \frac{-\Delta\rho}{\epsilon_0} \quad (۳-۳۴)$$

در بخش‌هایی از مدل مدار خازنی تغییر بار الکتریکی به صورت مجموع بار الکتریکی سه خازن نوشته می‌شود [۳]:

$$-q\Delta N = C_S V + C_G(V - V_G) + C_D(V - V_D) \quad (۳-۳۵)$$

بنابراین انرژی پتانسیل $U = -q\phi$ به وسیله مجموع پتانسیل لاپلاس و یک جمله اضافی که متناسب با تغییر در تعداد الکترون‌ها است، تعیین می‌شود [۳]:

$$U = U_L + \frac{q^2}{C_E} \Delta N \quad (۳-۳۶)$$

ثابت $U_0 = \frac{q^2}{C_E}$ تغییر در انرژی پتانسیل را به ازای یک الکترون اضافی نشان می‌دهد که انرژی بارگذاری تک‌الکترون نامیده می‌شود و در خصوص اهمیت آن در بخش بعدی بحث خواهیم کرد. تغییر ΔN در تعداد الکترون‌ها با توجه به تعداد مرجع الکترون‌ها یعنی N_0 که از ابتدا در کانال هستند و سطح انرژی آن معلوم است، محاسبه می‌شود.

۳-۵-۲ روش میدان خودسازگار (SCF)

برای یک افزاره کوچک، پتانسیل U در چگالی حالت‌های سامانه اثر گذار است و از آنجایی که چگالی حالت در روابط (۳-۳۰) که تعداد الکترون‌ها را نشان می‌دهد و رابطه (۳-۲۳) که جریان را نشان می‌دهد، دخیل هستند، می‌توان نوشت [۳، ۳۳-۳۲]:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} D_\varepsilon(E - U) \frac{\gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2}{\gamma_1 + \gamma_2} dE \quad (۳-۳۷)$$

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} D_\varepsilon(E - U) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (۳-۳۸)$$

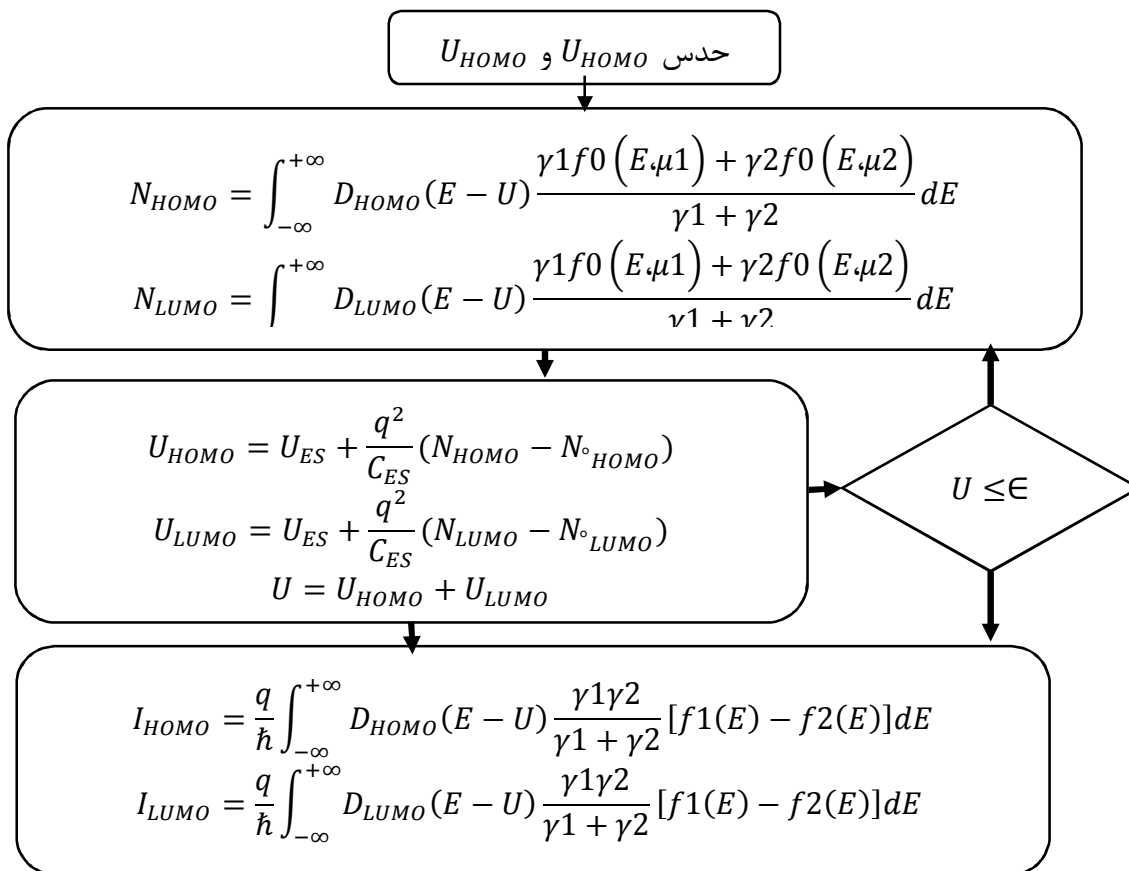
در معادله (۳-۳۷) پتانسیل U در سمت راست ظاهر شده است که بر اساس رابطه (۳-۳۶) خود وابسته به N است. از این رو برای حل معادله (۳-۳۷)، نیاز به روش میدان خودسازگار (SCF) است. همانطور که در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است، این روش ابتدا با یک حدس اولیه برای U شروع

¹ Self Consistent Field

می‌شود، و با استفاده از رابطه (۳۷-۳) و استفاده از رابطه (۲۰-۳) تعداد الکترون‌ها N به دست می‌آید. بعد از به دست آمدن N با استفاده از رابطه (۳۶-۳) مقدار U محاسبه می‌شود. این مقدار U با مقدار قبلی آن مقایسه می‌شود اگر اختلاف آن‌ها ناچیز بود با قرار دادن آن در رابطه (۳۸-۳) جریان محاسبه می‌شود، در غیر این صورت این روش آن قدر تکرار خواهد شد تا یک همگرایی در مقادیر جدید و قدیم U حاصل شود و به واسطه آن جریان محاسبه گردد. مقدار U در هر مرحله از رابطه زیر حاصل می‌شود [۳۲-۳۳]:

$$U_N = U_0 + \alpha[U_C - U_0] \quad (۳-۳۹)$$

که در آن α یک عدد مثبت است (به طور معمول کمتر از ۱) که تا حد ممکن بزرگ انتخاب می‌شود تا نتایج واگرا نشود (که به صورت افزایش $U_C - U_0$ از یک تکرار به تکرار بعد ظاهر می‌شود).



شکل (۳-۱۳) الگوریتم میدان خودسازگار برای محاسبه جریان

۳-۶ خازن کوانتومی

همانطور که مشاهده شد، پتانسیل واقعی U داخل کانال نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های منحنی جریان-ولتاژ ایفا می‌کند. البته این پدیده به طور خودکار از محاسبه‌های خودسازگار شرح داده شده در بالا، بیان می‌شود، اما صرفاً محاسبه آن مهم نیست بلکه باید نتیجه را نیز درک نمود. خازن کوانتومی یک مفهوم بسیار مفید است که در درک نتایج نقش مهمی را ایفا می‌نماید.

ما دو رابطه همزمان برای پتانسیل U با تعداد الکترون‌ها N داریم. یکی رابطه الکترواستاتیک (۳-۳۶) است که به شدت خطی بوده و بر اساس فیزیک سال اول دانشگاه است و دیگری رابطه انتقال (۳-۳۷) است که غیر خطی بوده و به طور کلی می‌تواند شامل مکانیک آماری کوانتومی پیشرفته باشد، اگرچه سعی کرده‌ایم آن را نسبتاً ساده کنیم. این معادله دوم نسبتاً ناآشنا است و از طریق خطی کردن آن حول یک نقطه مناسب، می‌توان تا حدی آن را درک کرد. به عنوان مثال، می‌توان یک پتانسیل $U = U_N$ را تعریف کرد که $N = N_0$ را ایجاد می‌کند و کانال را کاملاً خنثی نگه می‌دارد [۳]:

$$N_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} D_\varepsilon(E - U_N) \frac{\gamma_1 f_1 + \gamma_2 f_2}{\gamma_1 + \gamma_2} dE \quad (۳-۴۰)$$

هر افزایشی در U سطوح انرژی را افزایش و N را کاهش می‌دهد، در حالی که کاهش U باعث کاهش سطح و افزایش N می‌شود. بنابراین برای تغییرات کوچک نسبت به شرایط خنثی داریم [۳]:

$$\Delta N = N - N_0 \approx \frac{C_Q [U_N - U]}{q^2} \quad (۳-۴۱)$$

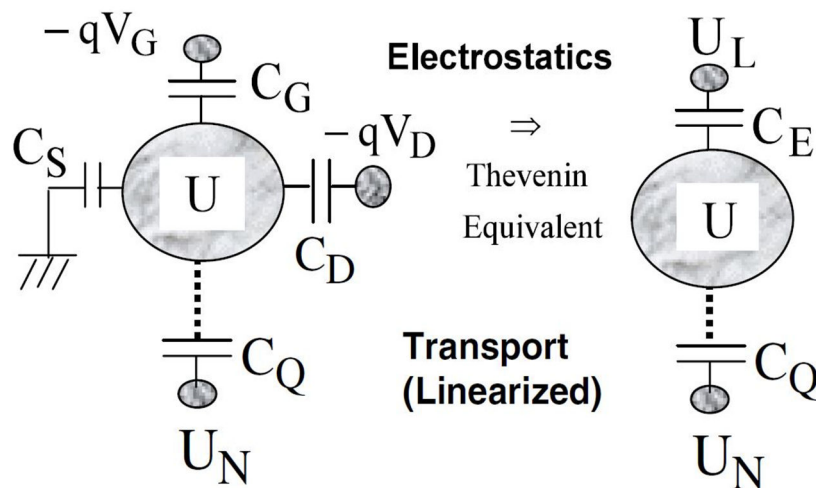
که:

$$C_Q = -q^2 [dN/dU]_{U=U_N} \quad (۳-۴۲)$$

خازن کوانتومی نامیده می‌شود که به چگالی حالت‌ها حول محدوده انرژی مورد نظر بستگی دارد و در ادامه به آن پرداخته خواهد شد. با جایگزینی این رابطه خطی شده در معادله (۳-۳۶) رابطه زیر حاصل می‌شود [۳]:

$$U = U_L + \frac{C_Q}{C_E} [U_N - U] \rightarrow U = \frac{C_E U_L + C_Q U_N}{C_E + C_Q} \quad (3-37)$$

نشان می‌دهد که پتانسیل واقعی کانال U ، میانگین پتانسیل لاپلاس U_L و پتانسیل خنثی U_N است. فاصله مولکول از هر یک از الکترودها در مقادیر نسبی خازن الکترواستاتیکی C_E و خازن کوانتومی C_Q اثرگذار است. همانطور که در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است، این امر به آسانی در بخش‌های شبکه خازنی با تعمیم شکل (۳-۱۲) و شامل شدن خازن‌های کوانتومی نشان داده شده است [۳].



شکل (۳-۱۴) گسترش شبکه‌های خازنی که خازن کوانتومی را شامل شده است [۳].

نشان داده خواهد شد که یک کانال با چگالی حالات کم در محدوده انرژی مورد نظر، یک C_Q کوچک دارد که بر طبق انتظار یک $U = U_L$ همانند یک عایق را ایجاد می‌کند و کانال با چگالی حالات زیاد در محدوده انرژی دلخواه، C_Q بزرگی دارد که یک $U = U_N$ همانند یک فلز را ایجاد می‌نماید.

۳-۶-۲ رابطه بین C_Q و چگالی حالات

برای ایجاد رابطه بین خازن کوانتومی و چگالی حالات معادله (۳-۳۰) را بازنویسی می‌کنیم [۳]:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{\varepsilon} \frac{\gamma_1 f_0(E+U-\mu_1) + \gamma_2 f_0(E+U-\mu_2)}{\gamma_1 + \gamma_2} dE \quad (۳-۴۴)$$

و با استفاده از رابطه (۳-۴۲) می‌توان نوشت:

$$dE \quad (۳-۴۵)$$

$$C_Q = q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} [D_1(E)F_T(E + U_N - \mu_1) + D_2(E)F_T(E + U_N - \mu_2)]$$

که در آن:

$$D_1(E) = D_{\varepsilon}(E) \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (۳-۴۶)$$

$$D_2(E) = D_{\varepsilon}(E) \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (۳-۴۷)$$

و تابع گسترش گرمایی، F_T به صورت زیر تعریف می‌شود [۳]:

$$F_T(E) = -\frac{df_0}{dE} = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \quad (۳-۴۸)$$

که حداکثر مقدار آن ($1/4k_B T$) است در حالیکه عرض آن متناسب با $k_B T$ است. کاملاً مشهود

است که انتگرال این تابع برابر با یک است. این بدان معنی است که در دماهای پایین، F_T بسیار بزرگ

اما بسیار باریک است. در حالی که مساحت ثابت یک، حفظ می‌شود و می‌تواند به عنوان یک تابع دلتا

در نظر گرفته شود [۳]:

$$F_T(E) \rightarrow \delta(E) \quad (۳-۴۹)$$

در این شرایط می‌توان معادله خازن کوانتومی را به صورت زیر ساده نمود [۳]:

$$C_Q \approx q^2 [D_1(\mu_1 - U_N) + D_2(\mu_2 - U_N)] \quad (۳-۵۰)$$

این عبارت که در دمای پایین معتبر است، نشان می‌دهد که خازن کوانتومی پس از تغییر توسط

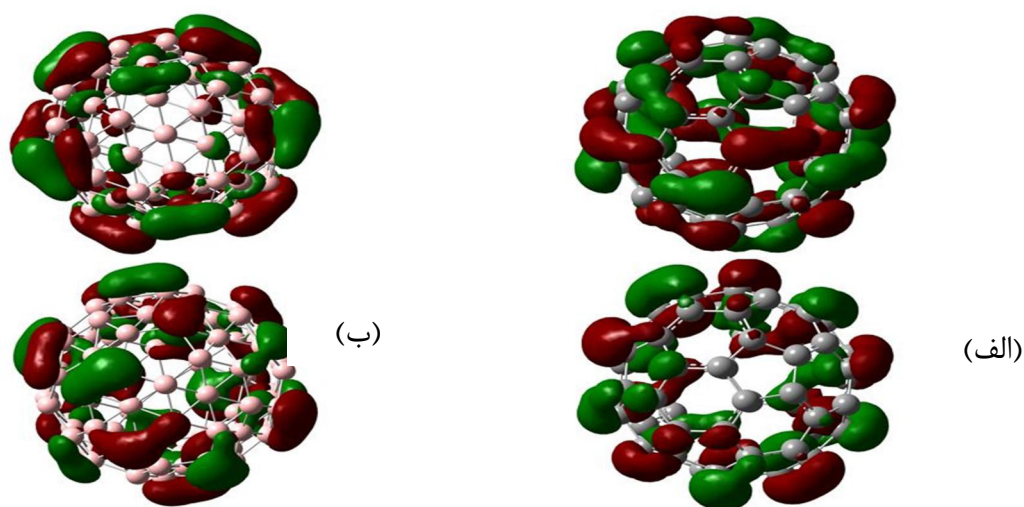
پتانسیل U_N به چگالی حالات اطراف پتانسیل الکتروشیمیایی μ_1 و μ_2 وابسته می‌شود.

فصل ۴

نتیجه‌ها و تفسیرها

۱-۴ مقدمه

در این بخش به بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی افزاره در نرم افزار متلب و گوسین خواهیم پرداخت. در این شبیه‌سازی‌ها از تقریب WBL استفاده شد که به موجب آن میزان پهن‌شدگی سطوح اوربیتالی ناشی از تزویج الکترو-مولکول یکسان است [۳۵]. همچنین از خازن کوانتومی به دلیل وجود چگالی حالات اندک کانال صرف نظر شد و از دو عنصر طلا و نقره به عنوان الکتروده، که فاصله بین آن‌ها ۱۰ آنگستروم در نظر گرفته شد، استفاده گردید. در این پژوهش ابتدا مولکول‌های C₆₀ و B₈₀ در نرم افزار گوسین شبیه‌سازی شد و با استفاده از روش DFT ترازهای HOMO و LUMO طبق جدول (۱-۴) استخراج شد. همچنین با فراخوانی اطلاعات حاصل از خروجی این شبیه‌سازی در نرم افزار متلب و استفاده از پارامترهای هوکل [۲۸-۳۰]، همیلتونی این مولکول‌ها در شرایط ایزوله شده به دست آمد که در پیوست ارائه شده است. همیلتونی الکترودها در شرایط ایزوله نیز در نرم افزار متلب ایجاد شد. بعد از به دست آمدن همیلتونی‌های الکترودها و مولکول‌ها، تزویج الکترو-مولکول



با استفاده از فرمول‌های (۳-۹) و (۳-۱۱) حاصل شد. همچنین در شکل (۴-۱) اوربیتال‌های مولکولی

که توسط نرم افزار گوسین استخراج شده‌اند، نشان داده شده است. در این شبیه‌سازی‌ها انرژی جهش طلا-طلا و نقره-نقره برابر با ۰/۲ الکترون‌ولت و انرژی جهش پایه کربن-طلا، کربن-نقره، بور-طلا و بور-نقره به ترتیب برابر با ۰/۰۸۰، ۰/۰۵۰، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۱۰ الکترون‌ولت در نظر گرفته شده است.

شکل (۱-۴) اوربیتال‌های مولکولی. الف) مولکول C₆₀ ب) مولکول B₈₀

جدول (۱-۴) انرژی اوربیتال‌های مولکولی

تراز	HOMO	LUMO
C ₆₀	-۵/۶	-۲/۹
B ₈₀	-۵/۴۴	-۳/۵۴
[۹] C ₆₀	-۵/۴	-۲/۷
[۹] B ₈₀	-۴/۹۲	-۲/۸

۲-۴ بررسی تزویج الکترو-مولکول

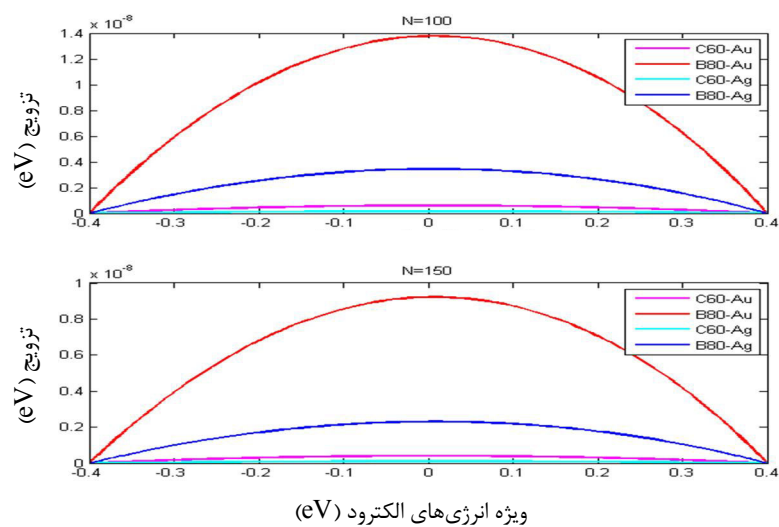
۴-۲-۱ الکترو-یک بعدی

با استفاده از روندی که در فصل ۳ توضیح داده شد، با بررسی یک مدل با دو الکترو-یک بعدی شروع می‌کنیم. در این حالت الکترو-ها (که می‌توانند طلا یا نقره باشند) یک مولکول کروی را که می‌تواند C₆₀ (شکل (۲-۴) الف)) و یا B₈₀ (شکل (۲-۴) ب)) باشد احاطه کرده‌اند. پس از ساخت

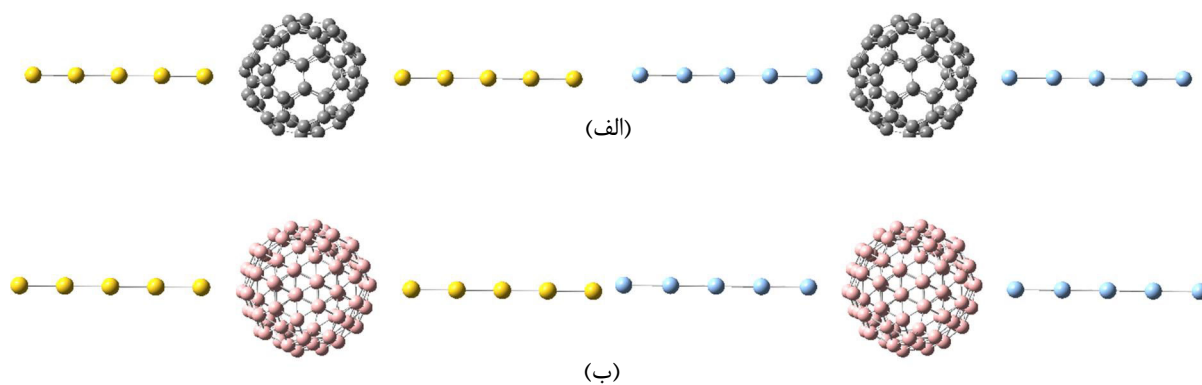
ماتریس همیلتونی فضای واقعی، با استفاده از پارامترهای هوکل و با استفاده از تبدیل فضای اتمی به فضای انرژی آمده در رابطه (۹-۳)، ماتریس تزویج را به دست می‌آوریم. در شکل (۳-۴) مقدار مربع عناصر ماتریس تزویج را با توجه به رابطه (۹-۳) نشان می‌دهیم که به عنوان یک تابع از مقادیر ویژه مربوط به حالت الکتروود برای موردی که در آن اندیس i نشان دهنده اوربیتال‌های مولکول است و اندیس j مربوط به حالت‌های الکتروود است، مشاهده می‌شود.

به منظور درک این تزویج، طبق رابطه (۹-۳) و مدل تنگ‌بست (TB)، عناصر ماتریس تزویج بین اوربیتال مولکول و حالات الکتروود متناسب با وزن تابع موج الکتروود ایزوله شده در هر اتم شکل گرفته‌اند. به عنوان مثال اگر مولکول دارای ۶۰ اتم و الکتروود دارای ۱۰۰ اتم باشد آنگاه ماتریس تزویج دارای بعد ۱۰۰×۶۰ است و هر باند تزویج را می‌توان مربع تابع موج الکتروود در ضریب $|\beta_{l,m} C_{m,j}^M|^2$ دانست. از رو این می‌توان گفت که نمایش باند تزویج در این مدل ساده TB را می‌توان به عنوان یک ویژگی الکتروود مربوطه دانست. علاوه بر این، تنها حالت‌هایی که وزن قابل توجهی در الکتروود دارند به مولکول تزویج می‌شوند و اثر مستقیم در طول عمر حالات مولکول خواهند داشت.

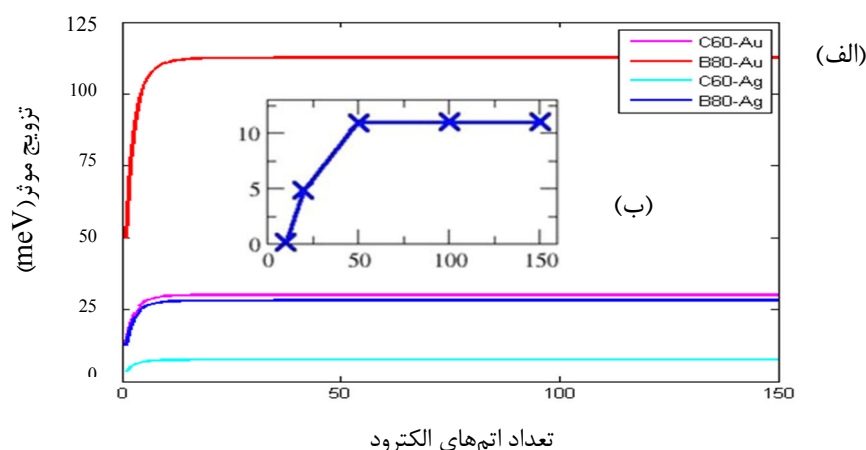
در شکل (۳-۴)، در همه حالات مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اتم‌های الکتروود وزن هر یک از اتم‌ها کاسته و به موجب آن مقدار مربع ماتریس تزویج نیز به ازای یک اوربیتال مولکولی بر حسب مقادیر ویژه الکتروود ایزوله شده کاسته می‌شود. این امر موجب می‌شود که مقدار تزویج مؤثر سامانه که از رابطه طلایی فرمی آمده در فرمول (۱۱-۳) محاسبه می‌شود، بعد از افزایش تعداد محدودی اتم در الکتروود، به یک مقدار ثابت همگرا شود. همچنین مشاهده می‌شود که نوع اتم‌های الکتروود و مولکول نیز در تزویج مؤثر تاثیر بسزایی دارند.



شکل (۴-۲) افزاره مولکولی با الکترون تک بعدی الف) افزاره با مولکول C₆₀ ب) افزاره با مولکول B₈₀



شکل (۴-۳) توزیع الکترون-مولکول برحسب مقادیر ویژه الکترون

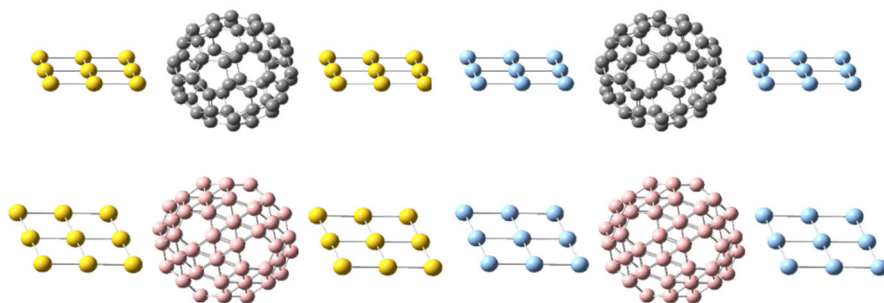


شکل (۴-۴) اثر طول الکتروود بر تزویج مؤثر در الف) افزاره‌های مولکولی با الکتروودهای تک‌بعدی پژوهش ما، ب) افزاره مولکولی Au-C₆₀-Au با الکتروود تک‌بعدی مرجع [۲۲]

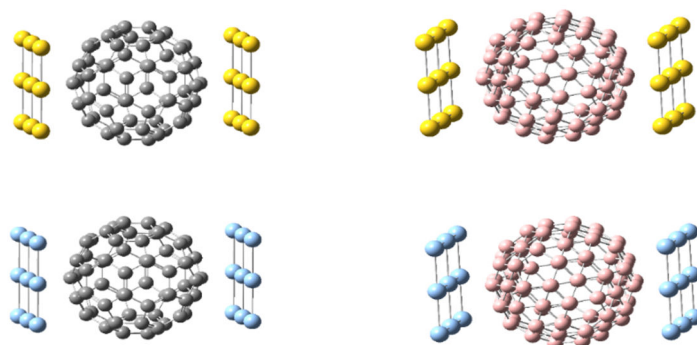
در شکل (۴-۴) مشاهده می‌شود که تزویج مولکول C₆₀ با الکتروود نقره کم‌ترین و تزویج مولکول B₈₀ با الکتروود طلا بهترین تزویج را در چهار حالت مذکور به خود اختصاص داده‌اند. نکته‌ای که در این نمودار حائز اهمیت است، ثابت شدن میزان تزویج با افزایش تعداد اتم‌های الکتروود در یک مقدار نهایی است که این امر با آنچه در نمودار (۳-۴) نشان داده شد همخوانی دارد. در واقع در نمودار (۳-۴) اگرچه تزویج با افزایش تعداد اتم‌ها کاهش پیدا می‌کند اما این امر موجب همگرایی در نمودار (۴-۴) شده است که با آنچه در مقاله [۲۲] نشان داده شده است مطابقت دارد. این امر را می‌توان چنین تفسیر نمود که افزایش طول الکتروودها از یک مقدار معین دیگر تاثیر در تزویج نداشته و لذا می‌توان جریان الکترون‌ها در افزاره که تحت تاثیر تزویج الکتروودها است را مستقل از طول الکتروودها به شرط رعایت کمینه طول الکتروودها فرض نمود.

۴-۲-۲ الکتروود دوبعدی

همانطور که در شکل (۵-۴) نشان داده شده است، مولکول‌های C_{60} و B_{80} در بین دو الکتروود که به صورت دو صفحه که در امتداد هم می‌باشند، قرار گرفته‌اند. در جدول (۲-۴) تزویج مؤثر بیان شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش بعد الکتروود از یک به دو بعد و با ثابت در نظر گرفتن تعداد اتم‌ها در هر دو حالت، تزویج مؤثر افزایش یافته است. از طرفی در شکل (۴-۴) مشاهده شد که افزایش تعداد اتم‌های الکتروود در محدوده‌ای خاص موجب افزایش تزویج مؤثر می‌شود و از یک مقدار به بعد تاثیری در تزویج مؤثر ندارد. به عنوان مثال در شکل (۴-۴) تزویج تا ۱۰ اتم تغییر داشته است و با افزایش بیشتر اتم‌ها دیگر افزایشی در تزویج مشاهده نمی‌شود. علت این امر را می‌توان در وجود عامل دیگری دانست. این عامل دیگر، انرژی جهش متقابل اتم‌های طلا و مولکول است که با فاصله دو اتم نسبت معکوس دارد. از طرفی می‌توان گفت علت افزایش تزویج از حالت یک بعدی به دو بعدی با فرض ثابت بودن تعداد اتم‌ها در الکتروودها، ساختار هندسی الکتروود است. برای تایید این سخن، در شکل (۵-۴) و (۶-۴) نحوه قرارگیری دو الکتروود دو بعدی در افزاره مورد نظر به صورت موازی و صفحه مماس بر مولکول قرار داده شده است و تزویج متناظر با این حالت در جدول (۲-۴) نشان داده شده است. با مقایسه تزویج ساختار شکل‌های (۵-۴) و (۶-۴) می‌توان متاثر بودن تزویج از ساختار هندسی الکتروود را به خوبی مشاهده نمود.



شکل (۵-۴) افزاره مولکولی با الکتروود دوبعدی در امتداد هم



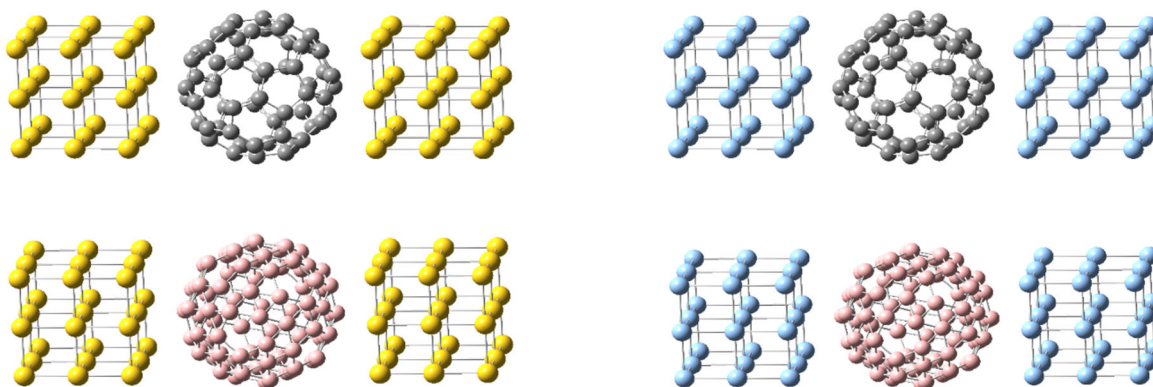
شکل (۴-۶) افزاره مولکولی با الکتروود دوبعدی مماس

جدول (۴-۲) تزویج مؤثر الکتروود-مولکول در افزاره مولکولی با الکتروود دوبعدی بر حسب الکترون‌ولت

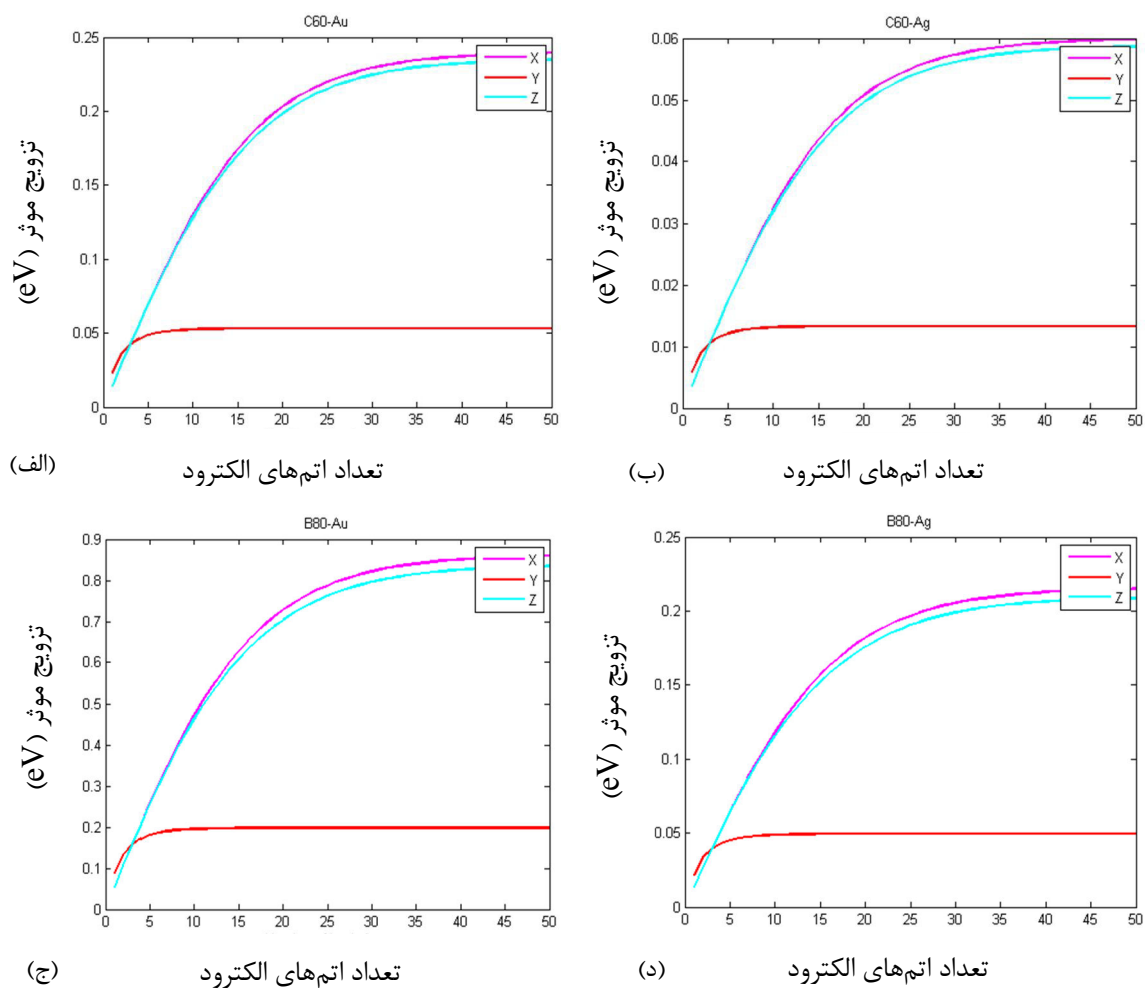
تعدادات‌م ها	ساختار شکل (۴-۵)				ساختار شکل (۴-۶)			
	C_{60}		B_{80}		C_{60}		B_{80}	
	طلا	نقره	طلا	نقره	طلا	نقره	طلا	نقره
۳*۳	۰/۰۳۲۰	۰/۰۱۲۵	۰/۱۱۰۲	۰/۰۲۳۵	۰/۰۳۶۷	۰/۰۱۴۳	۰/۱۱۳۸	۰/۰۲۴۳
۵*۵	۰/۰۳۲۵	۰/۰۱۲۹	۰/۱۱۰۵	۰/۰۲۴	۰/۰۳۷۲	۰/۰۱۴۶	۰/۱۱۴۱	۰/۰۲۴۷
۹*۹	۰/۰۳۲۶	۰/۰۱۳۰	۰/۱۱۰۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۳۷۳	۰/۰۱۴۶	۰/۱۱۴۲	۰/۰۲۴۸
۱۵*۱۵	۰/۰۳۲۶	۰/۰۱۳۰	۰/۱۱۰۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۳۷۳	۰/۰۱۴۷	۰/۱۱۴۲	۰/۰۲۴۸

۴-۲-۳ الکتروُد سه بعدی

الکتروُد سه بعدی کامل ترین مدل ساختاری الکتروُد است که می توان از آن در افزاره بهره برد که یک نمونه از آن در شکل (۷-۴) نشان داده شده است. الکتروُد سه بعدی می تواند به شکل های مکعبی و یا سوزنی مدل شود که در این پایان نامه به مدل مکعبی آن بسنده شده است. الکتروُد سه بعدی هر دو عامل هندسه و تعداد را دارا است، پس می توان توقع داشت که تزویج در این حالت از دو حالت دوی بعدی و یک بعدی بیشتر باشد. به منظور تایید این امر تزویج ساختار آمده در شکل (۷-۴) در شکل (۸-۴) نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش تعداد اتم ها در بعد های مختلف (Z,Y,X) تزویج همانند شکل (۳-۴) افزایش یافته است. این امر نشان می دهد که هر چه الکتروُد ها، مولکول را بیشتر احاطه کنند تزویج بیشتر می شود. در حالت سه بعدی نیز تزویج در B_{80} با الکتروُد طلا بیشتر از سه حالت دیگر است و تزویج C_{60} با الکتروُد نقره از سه حالت دیگر کمتر است.



شکل (۷-۴) افزاره مولکولی با الکتروُد سه بعدی



شکل (۴-۸) بررسی اثر طول الکترون در جهت‌های X, Y, Z بر توزیع مؤثر افزاره‌های الف (C₆₀-Au)، ب (C₆₀-Ag)، ج (C₆₀-Ag)، د (B₈₀-Ag)، با الکترون سه‌بعدی

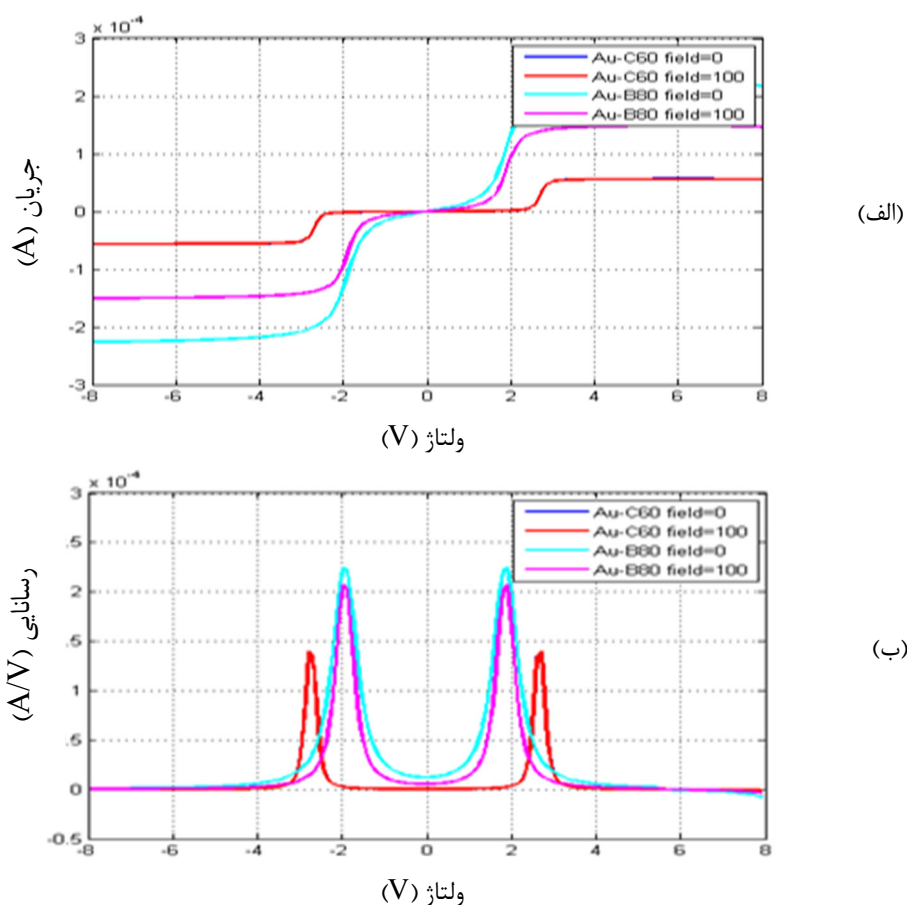
۴-۲-۴ اثر میدان اعمالی بر توزیع مولکول

در جدول (۳-۴) توزیع الکترون-مولکول زمانی که مولکول در میدان الکتریکی خارجی قرار گرفته است، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مولکول‌های C₆₀ و B₈₀ نسبت به میدان عکس‌العمل متفاوتی را از خود نشان داده‌اند. علت این امر را می‌توان تفاوت حالت‌های مولکولی C₆₀ و B₈₀ دانست. در شکل (۴-۹) منحنی جریان-ولتاژ و رسانایی افزاره برای مولکول‌های C₆₀ و B₈₀ در

میدان‌های صفر و ۱۰۰ (V/A^0) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که میدان تاثیر چندانی بر منحنی جریان-ولتاژ و رسانایی افزاره با مولکول C۶۰ ندارد اما می‌توان مشاهده کرد که در افزاره با مولکول B۸۰ جریان با افزایش میدان کاهش یافته است. در مولکول B۸۰ به دلیل وجود پیوندهای ناپایدار و در پی آن، وجود ارتعاشات اتمی بیشتر نسبت به مولکول C۶۰، تغییرات بیشتری را می‌توان انتظار داشت.

جدول (۳-۴) اثر میدان الکتریکی بر تزویج مؤثر

میدان اعمالی (a.u)	تزویج الکتروود طلا- C۶۰		تزویج الکتروود طلا- B۸۰	
	چپ	راست	چپ	راست
۰	۰/۰۲۸۵	۰/۰۲۸۵	۰/۱۱۳۸	۰/۱۱۳۸
۲۰	۰/۰۲۸۵	۰/۰۲۸۵	۰/۰۹۴۴	۰/۰۹۴۹
۴۰	۰/۰۲۸۴	۰/۰۲۸۵	۰/۰۹۳۷	۰/۰۹۳۷
۶۰	۰/۰۲۸۴	۰/۰۲۸۶	۰/۰۹۲۵	۰/۰۹۲۵
۸۰	۰/۰۲۸۳	۰/۰۲۸۶	۰/۰۹۱۳	۰/۰۹۱۴
۱۰۰	۰/۰۲۸۳	۰/۰۲۸۷	۰/۰۸۹۶	۰/۰۸۹۵

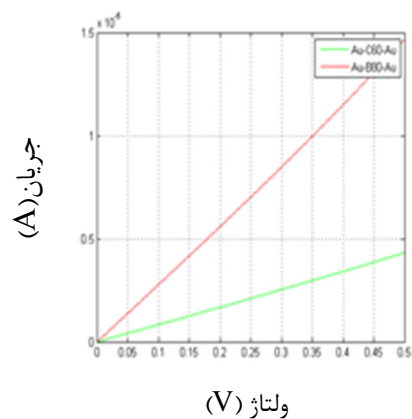
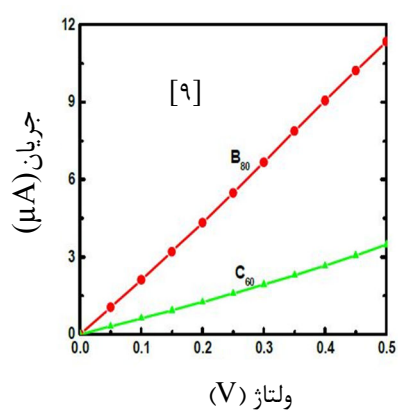
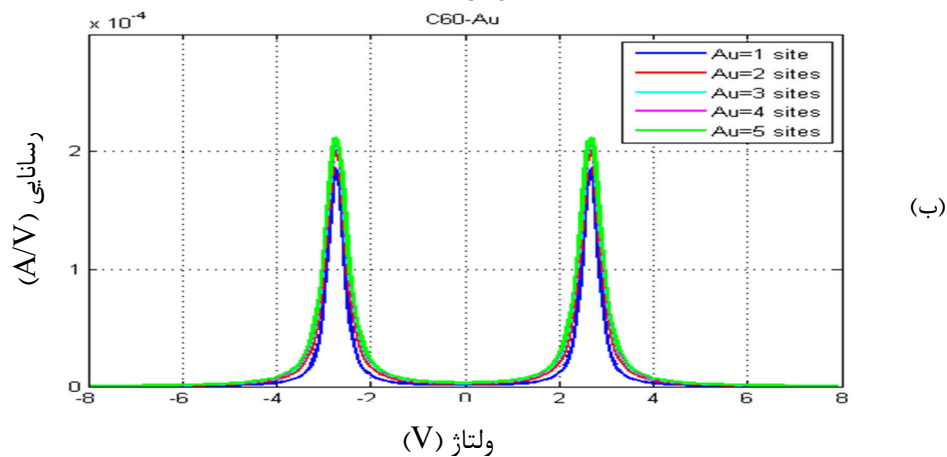
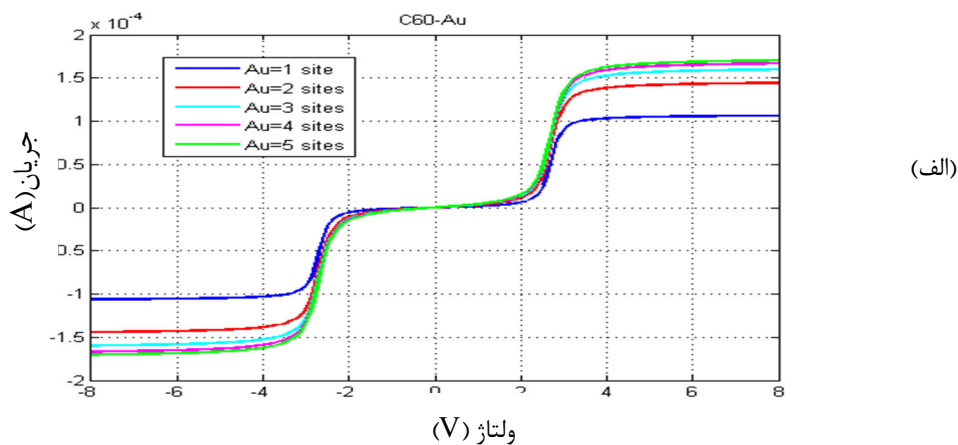


شکل (۹-۴) بررسی اثر میدان الکتریکی خارجی در (الف) منحنی جریان_ ولتاژ افزاره مولکولی، (ب) منحنی رسانایی_ ولتاژ افزاره مولکولی

۳-۴ منحنی جریان - ولتاژ و رسانایی - ولتاژ افزاره

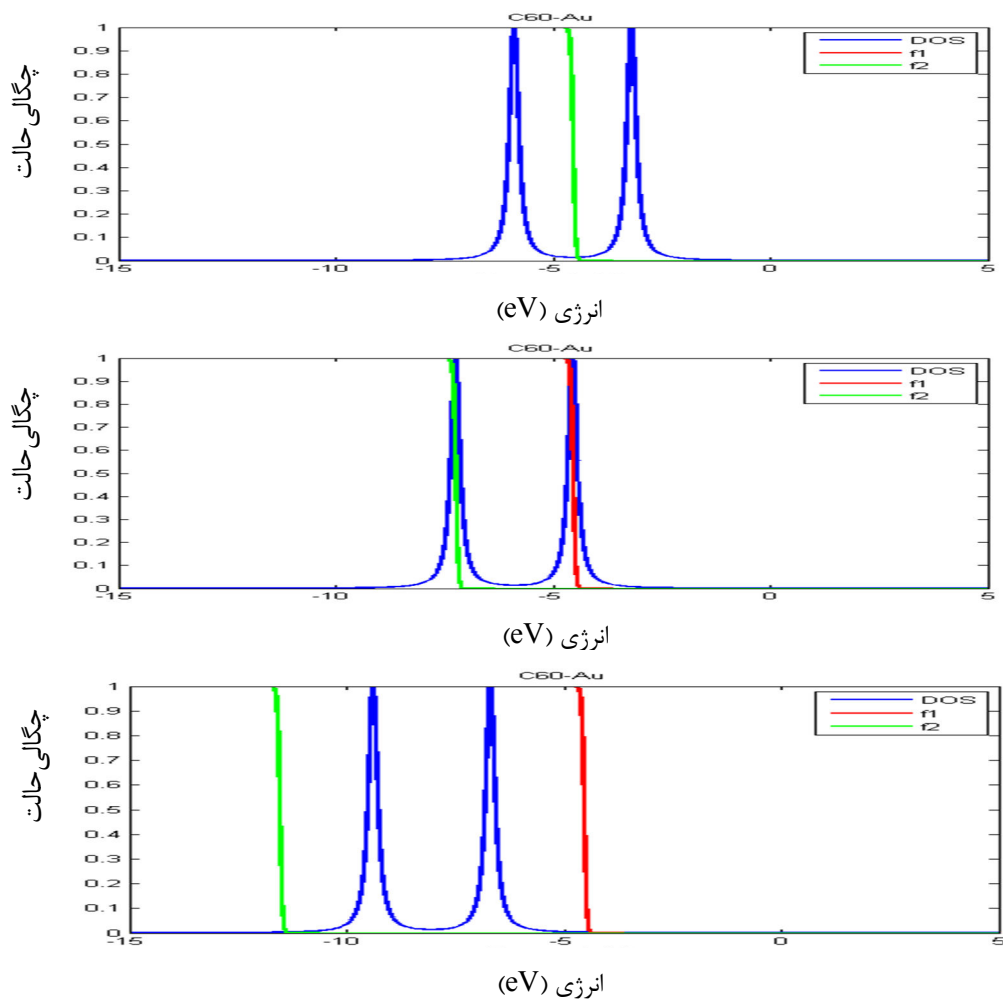
در شکل‌های (۴-۱۰) منحنی جریان- ولتاژ افزاره و رسانایی افزاره در حالت‌های الکتروود یک‌بعدی رسم شده است. در این شکل جریان افزاره به ازای افزایش تعداد اتم‌های الکتروود در راستای مولکول نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که افزایش تزویج ناشی از افزایش تعداد اتم‌ها موجب افزایش جریان می‌شود. در واقع بنا بر رابطه (۳-۳۸) تزویج باعث پهن‌شدگی سطوح انرژی اوربیتالی می‌شود

که این امر موجب قرارگرفتن سطوح بیشتری از مولکول در دسترس الکترودها می‌شود. در بازه ولتاژ ۰ تا ۰/۵ ولت، جریان افزاره حاصل از این پژوهش، جریان در مقاله [۹] را تایید می‌نماید.



شکل (۴-۱۰) بررسی اثر طول الکتروود در الف) منحنی جریان- ولتاژ افزاره مولکولی، ب) رسانایی افزاره. ج) مقایسه منحنی جریان- ولتاژ در این پژوهش و مرجع [۹]

نکته‌ای که در اینجا حائز اهمیت است، وجود دو قله در منحنی رسانایی در ولتاژهای ۲/۷- و ۲/۷ ولت است که نشان از تغییرات سریع جریان نسبت به ولتاژ در منحنی جریان-ولتاژ دارد و علت آن را می‌توان این طور بیان نمود که وقتی ولتاژ از صفر ولت افزایش و یا کاهش می‌یابد انرژی الکتروشمیایی الکترودها به صورت معکوس یکدیگر افزایش و یا کاهش می‌یابد و پنجره‌ای به پهنای اختلاف انرژی دو الکتروود در افزاره ایجاد می‌شود، از این رو اگر تراز از مولکول در این پنجره قرار داشته باشد جریان در افزاره شکل می‌گیرد. ولتاژهای ۲/۷- و ۲/۷ ولت متناظر با حالتی است که اوربیتال‌های HOMO و LUMO مولکول در حال ورود به پنجره مذکور هستند از این رو در این ولتاژها تغییرات جریان و در پی آن رسانایی در بیشینه مقدار خود قرار دارد. این امر را می‌توان در منحنی چگالی حالت شکل (۴-۱۱) به ازای ولتاژ ۲/۷ ولت مشاهده نمود. همچنین می‌توان مشاهده کرد که در ولتاژ صفر ولت به علت نبود پنجره انتقال جریانی در افزاره حاصل نمی‌شود و همچنین در ولتاژهای بالاتر از ۴ ولت به علت قرار گرفتن تمام اوربیتال‌ها در پنجره انتقال جریان در حداکثر مقدار ممکن قرار گرفته و تغییرات جریان نسبت به ولتاژ نیز نزدیک به صفر است.

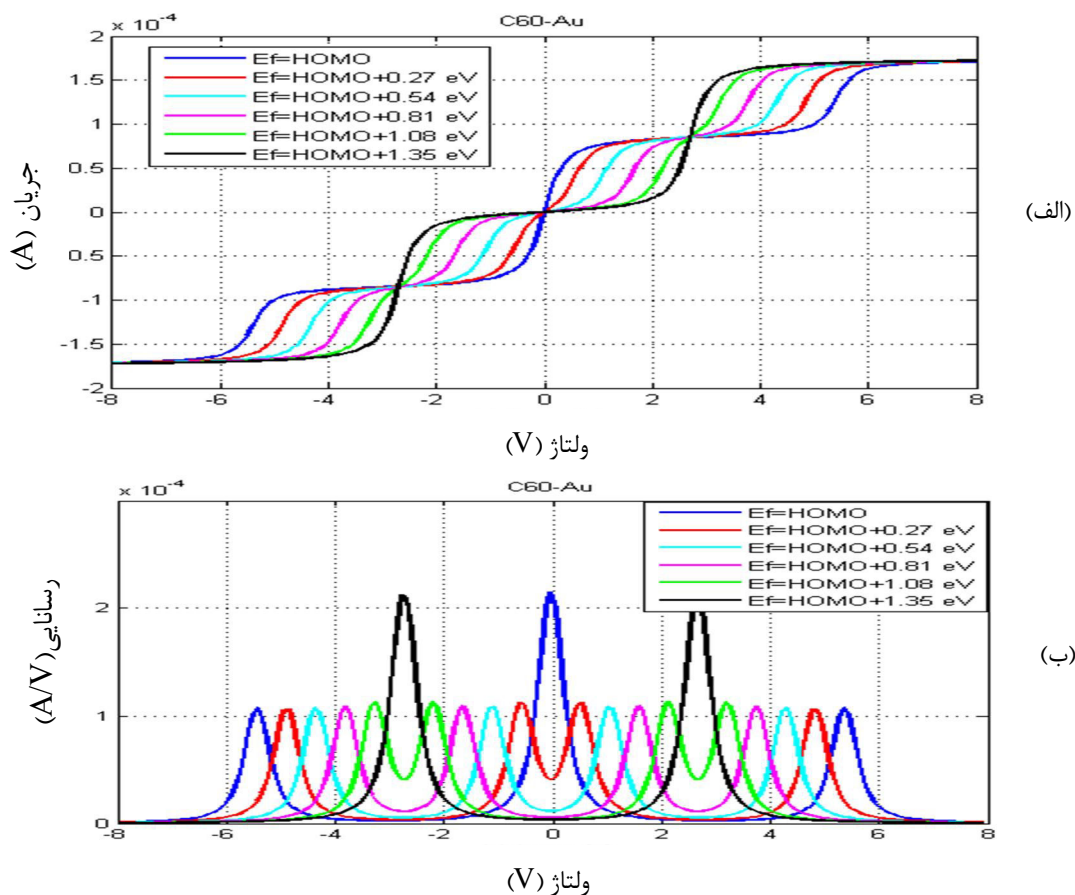


شکل (۴-۱۱) منحنی چگالی حالت و پنجره انتقال

۴-۳-۲ اثر هم‌ترازی

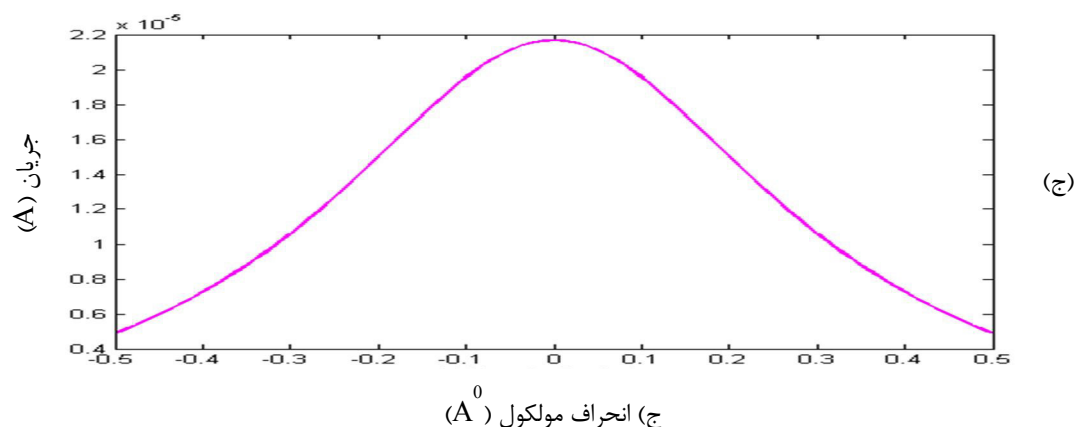
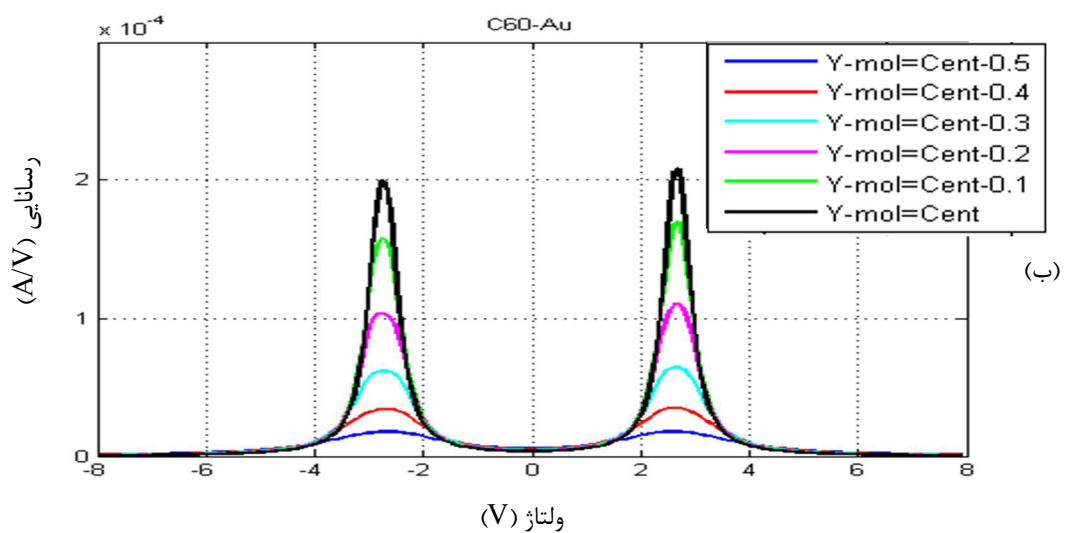
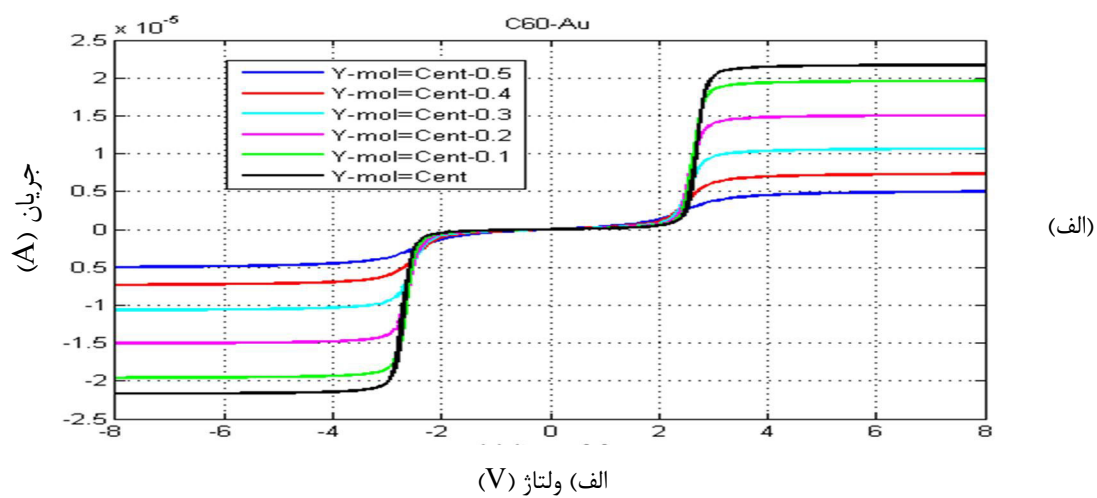
محل ایجاد و تعداد قله‌ها در رسانایی به دو عامل محل قرار گرفتن تراز فرمی و همچنین اختلاف انرژی ترازهای مولکولی بستگی دارد که به عامل اول اثر هم‌ترازی گفته می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است، منحنی جریان-ولتاژ و رسانایی به ازای ترازهای فرمی با

انرژی‌های مختلف رسم شده است. مشاهده می‌شود که تراز فرمی با انرژی‌های مختلف موجب ایجاد قله در ولتاژهای مختلف شده است.



شکل (۴-۱۲) اثر هم‌ترازی در الف) منحنی جریان - ولتاژ، ب) منحنی رسانایی - ولتاژ

در شکل (۴-۱۳) منحنی جریان - ولتاژ افزاره زمانی که مولکول از مرکز خارج شده و به الکتروود راست و یا چپ متمایل شده است، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش انحراف از مرکز جریان و رسانایی افزاره کاهش پیدا کرده است. در نمودار (۴-۱۳ ج) مشاهده می‌شود که جریان زمانی بیشینه است که مولکول در مرکز قرار بگیرد و با انحراف مولکول از مرکز جریان کاهش یافته است. علت عدم تقارن جریان در شکل (۴-۱۳ ج) عدم تقارن مولکول نسبت به امتداد الکتروودها است.



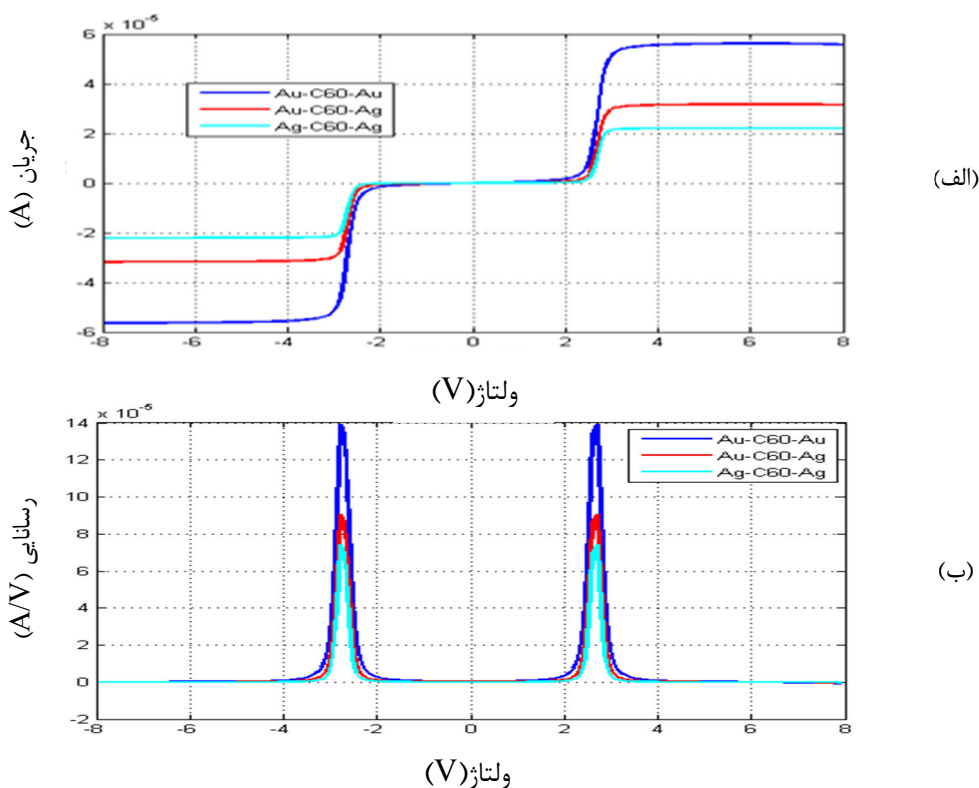
شکل (۴-۱۳) اثر انحراف مولکول از نقطه‌ی میانی دو الکترود بر روی الف) منحنی جریان- ولتاژ افزاره مولکولی، ب) رسانایی افزاره مولکولی، ج) اثر انحراف مولکول بر جریان در ولتاژ ۲/۷ ولت

۴-۳-۳ مشخصه افزاره طلا- مولکول- نقره

همان‌طور که در شکل (۴-۱۵) مشاهده می‌شود نوع الکتروود در جریان و رسانایی افزاره تاثیرگذار است. افزاره طلا- فولرن - طلا جریان بیشتری نسبت به افزاره طلا- فولرن - نقره و افزاره طلا- فولرن - نقره جریان بیشتری نسبت به افزاره نقره- فولرن - نقره داراست که این امر ناشی از تزویج الکترودهاست. با توجه به تزویج C_{60} -Au و C_{60} -Ag و شکل (۴-۱۵)، می‌توان نتیجه گرفت که جریان رابطه مستقیمی با مجموع تزویج الکترودها با مولکول دارد.



شکل (۴-۱۴) افزاره طلا- مولکول- نقره

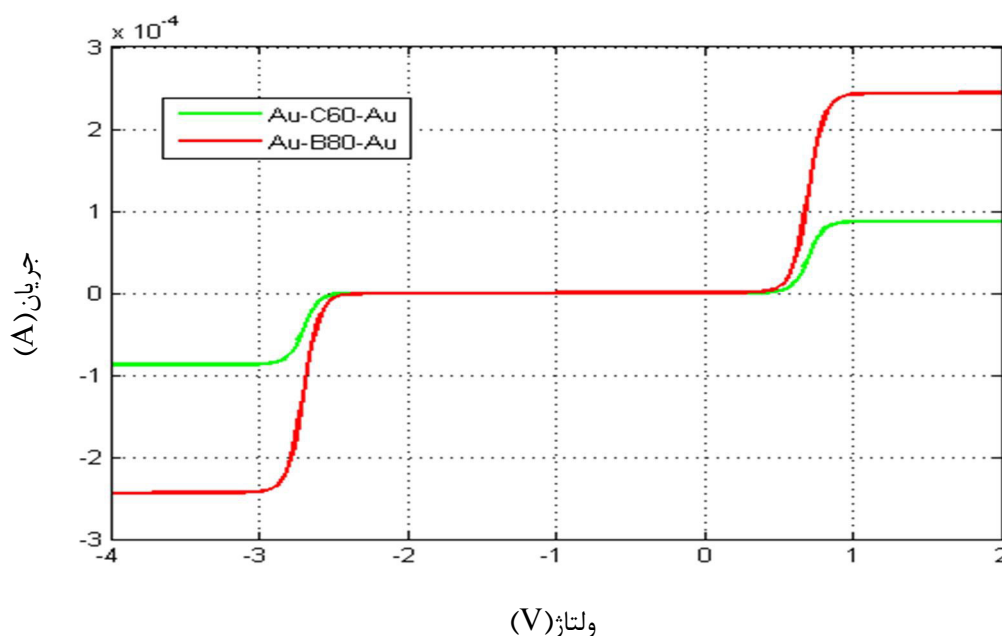
شکل (۴-۱۵) اثر نوع الکتروود در الف) منحنی جریان- ولتاژ افزاره $Ag-C_{60}-Au$ ، ب) رسانایی افزاره $Ag-C_{60}-Au$

۴-۳-۴ دیودهای مرسوم

با دو بخشی در نظر گرفتن سطح فرمی مولکول، می‌توان نمودار دیودی را که در دیودهای مرسوم دیده بودیم، مشاهده کنیم. در واقع در طی فرایند انتقال الکترون در افزاره‌های مولکولی، الکتروود اول، یک سطح فرمی می‌بیند و الکتروود دوم سطح فرمی دیگری را می‌بیند. جابجایی سطح فرمی به پارامترهای متعددی از قبیل تعداد الکترون بر روی مولکول، وابسته است.

در شکل (۴-۱۶) که سطح فرمی در افزاره طلا-کربن-طلا و افزاره طلا-بور-طلا از دید الکتروود اول $4/05$ - الکترون‌ولت و از دید الکتروود دوم $3/05$ - الکترون‌ولت در نظر گرفته شده، منحنی جریان-ولتاژ افزاره‌ها که یادآور دیودهای مرسوم می‌باشد، نشان داده شده است.

پدیده‌یست که به واسطه قابل تنظیم بودن سطح فرمی افزاره مولکولی، می‌توان ولتاژ شکست در بایاس مستقیم و معکوس را تغییر داد.



شکل (۴-۱۶) منحنی جریان-ولتاژ افزاره‌های مولکولی با دو بخشی در نظر گرفتن سطح فرمی مولکول

فصل ۵

جمع‌بندی و پیشنهادها

۵-۱ جمع‌بندی

در این پژوهش یک افزاره تک مولکولی را به منظور بررسی رسانایی آن شبیه سازی نمودیم. بدین منظور ابتدا با استفاده از نرم افزار GAUSSIAN اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مولکول‌های C60 و B80 را استخراج نمودیم و سپس با استفاده از نرم افزار MATLAB تزویج حاصل از افزاره الکترو-مولکول را با استفاده از روش طلایی فرمی محاسبه نمودیم. در این قسمت مشاهده شد که تزویج مولکولی وابسته به نوع الکترو و نوع مولکول، هندسه الکترو، فاصله الکترو و مولکول است. نتایج شبیه‌سازی‌ها نشان داد که تزویج Au-B80، Au-C60، Ag-B80 و Ag-C60 برای یک الکترو تک بعدی و تعداد 50 اتم و به ازای فاصله 5 آنگستروم به ترتیب برابر 105، 29، 26 و 6 میلی‌الکترون‌ولت است. همچنین به ازای تزویج الکترو مولکول Au-B80 با افزایش تعداد اتم‌های طلا از 1 به 100 تزویج از 50 به 110 میلی‌الکترون‌ولت افزایش یافت.

نتایج نشان داد که ساختار هندسی الکترو در تزویج مؤثر است به گونه‌ای که افزایش بعدهای الکترو موجب افزایش تزویج گردید. همچنین مشاهده شده که نوع الکترو نیز در تزویج مؤثر است به گونه‌ای که تزویج در الکترو طلا بیشتر از نقره است به عنوان نمونه مشاهده شد که تزویج Au-B80 برابر با 105 میلی‌الکترون‌ولت و تزویج Ag-B80 برابر 6 میلی‌الکترون‌ولت است. مشاهده شد که تزویج الکترو-افزاره با فاصله رابطه دارد به نحوی که افزایش فاصله از 5 آنگستروم به 5/5 آنگستروم تزویج از 0/04 الکترون‌ولت به 0/02 کاهش یافته است.

در این پژوهش بعد از آنکه تزویج الکترو مولکول محاسبه شد از این تزویج که یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در انتقال الکترون محسوب می‌شود، در به دست آمدن منحنی‌های جریان-ولتاژ افزاره و رسانایی استفاده گردید. نتایج نشان داد که در افزار با الکتروهای یک بعدی با افزایش تعداد اتم‌های الکترو از 1 به 5 اتم جریان به ازای ولتاژ 4 ولت از 0/1 میلی‌آمپر به 0/15 میلی‌آمپر افزایش

یافته است. همچنین مشاهده شد که منحنی رسانایی دارای ۲ قله در ولتاژهای ۲/۷ ولت و ۲/۷- ولت است که علت آن وارد شدن اوربیتال‌های مولکولی در پنجره انتقال ایجاد شده توسط الکترودها است. تعداد قله‌های موجود در رسانایی وابسته به محل قرارگیری تراز فرمی الکترودها نسبت به مولکول است به گونه‌ای که شاهد بودیم که به ازای تراز فرمی با انرژی‌های ۰/۲۷ الکترون‌ولت بالاتر از HOMO و ۱/۳۵ الکترون‌ولت بالاتر از HOMO تعداد قله‌های رسانایی از ۴ به ۲ قله تغییر پیدا کرده است.

در این پژوهش مشاهده شد که با انحراف مولکول از مرکز الکترودها و تمایل به یک الکترودها به اندازه ۰/۵ آنگستروم، جریان به ازای ولتاژ ۲/۷ ولت به اندازه ۵۰ میکروآمپر، از ۸۵ به ۳۰ میکروآمپر، کاهش پیدا کرده است.

شبیه‌سازی‌ها نشان داد که میدان اعمالی خارجی می‌تواند بسته به نوع مولکول موجب کاهش و یا افزایش تزویج و در پی آن کاهش و یا افزایش جریان و رسانایی شود. مشاهده شد که با افزایش میدان از ۰ تا ۱۰۰ در افزاره با مولکول C₆₀ تغییرات چشم‌گیری حاصل نشد، درحالی‌که در افزاره با مولکول B₈₀ تزویج از ۰/۱۳۸ الکترون‌ولت به ۰/۰۸۹۶ الکترون‌ولت و جریان از ۱۷۰ میکروآمپر به ۱۱۰ میکروآمپر در ولتاژ ۸ ولت، کاهش یافته است.

همچنین مشاهده شد که جریان وابسته به مجموع تزویج الکترودهاست و نشان داده شد که تزویج کمتر تاثیر بیشتری بر کاهش جریان دارد.

مرجع‌ها

- [1] Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, *et al.*, "Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system," *Nature materials*, vol. 7, p. 367, 2008.
- [2] G. Schull, T. Frederiksen, M. Brandbyge, and R. Berndt, "Passing current through touching molecules," *Physical review letters*, vol. 103, p. 206803, 2009.
- [3] S. Datta, "Electrical resistance: an atomistic view," *Nanotechnology*, vol. 15, p. S433, 2004.
- [4] I. Present, "Cramming more components onto integrated circuits," *Readings in computer architecture*, vol. 56, 2000.
- [5] K. Moth-Poulsen and T. Bjørnholm, "Molecular electronics with single molecules in solid-state devices," *Nature nanotechnology*, vol. 4, p. 551, 2009.
- [6] N. Tao, "Electron transport in molecular junctions," *Nature nanotechnology*, vol. 1, p. 173, 2006.
- [7] H. Song, M. A. Reed, and T. Lee, "Single molecule electronic devices," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1583-1608, 2011.
- [8] N. Nishiguchi, "Electron transport properties of C60 single electron transistor," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 18, pp. 247-248, 2003.
- [9] H. He, R. Pandey, I. Boustani, and S. P. Karna, "Electron Transport in Boron Fullerenes," in *Nanotechnology, 2008. NANO'08. 8th IEEE Conference on*, pp. 500-502, 2008.
- [10] L. Ma, J. Ouyang, and Y. Yang, "High-speed and high-current density C 60 diodes," *Applied physics letters*, vol. 84, pp. 4786-4788, 2004.
- [11] G. Cuniberti, R. Gutiérrez, G. Fagas, F. Grossmann, K. Richter, and R. Schmidt, "Fullerene based devices for molecular electronics," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 12, pp. 749-752, 2002.
- [12] A. V. Danilov, S. G. Kafanov, T. Bjornholma, and S. E. Kubatkin, "Single molecular devices with fullerenes and oligophenylenevinylene (opv) derivatives," in *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pp. 467-470, 2005.
- [13] A. Hebard, M. Rosseinky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, *et al.*, "Potassium-doped c60," *Nature*, vol. 350, pp. 600-601, 1991.
- [14] A. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. Gyorgy, A. Ramirez, R. Fleming, *et al.*, "Superconductivity at 8.4 K in calcium-doped C60," *Nature*, vol. 355, p. 529, 1992.
- [15] C. B. Winkelmann, N. Roch, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, and F. Balestro, "Superconductivity in a single-C60 transistor," *Nature Physics*, vol. 5, p. 876, 2009.
- [16] V. I. Klimov, *Nanocrystal quantum dots*: CRC Press, 2010.
- [17] J. Wu and Z. M. Wang, *Quantum dot molecules*: Springer, 2014.
- [18] Z.-F. Liu and J. B. Neaton, "Voltage Dependence of Molecule–Electrode Coupling in Biased Molecular Junctions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 21136-21144, 2017.

- [19] H. Peng, Q. Li, M. Hu, L. Xiao, J. Lu, and L. Zhuang, "Alkaline polymer electrolyte fuel cells stably working at 80° C," *Journal of Power Sources*, vol. 390, pp. 165-167, 2018.
- [20] Y. Lin and X. Zhan, "Organic solar cells based on small molecules," *Organic Optoelectronics*, pp. 375-405, 2013.
- [21] M. L. Perrin, E. Galan, R. Eelkema, F. Grozema, J. M. Thijssen, and H. S. van der Zant, "Single-molecule resonant tunneling diode," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 5697-5702, 2015.
- [22] T. Zelovich, L. Kronik, and O. Hod, "Molecule–Lead Coupling at Molecular Junctions: Relation between the Real-and State-Space Perspectives," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 11, pp. 4861-4869, 2015.
- [23] T. Zelovich, L. Kronik, and O. Hod, "State representation approach for atomistic time-dependent transport calculations in molecular junctions," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 10, pp. 2927-2941, 2014.
- [24] N. Bushong, N. Sai, and M. Di Ventra, "Approach to Steady-State Transport in Nanoscale Conductors," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2569-2572, 2005/12/01 2005.
- [25] C. G. Sánchez, M. Stamenova, S. Sanvito, D. Bowler, A. P. Horsfield, and T. N. Todorov, "Molecular conduction: Do time-dependent simulations tell you more than the Landauer approach?," *The Journal of chemical physics*, vol. 124, p. 214708, 2006.
- [26] M. Di Ventra and T. N. Todorov, "Transport in nano scale systems: the microcanonical versus grand-canonical picture," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. 8025, 2004.
- [27] Z.-F. Liu and J. B. Neaton, "Voltage Dependence of Molecule–Electrode Coupling in Biased Molecular Junctions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 21136-21144, 2017.
- [28] G. Taubmann, "Calculation of the Hückel parameter β [beta] from the free-electron model," *Journal of Chemical Education*, vol. 69, p. 96, 1992/02/01 1992.
- [29] K. Ramachandran, G. Deepa, and K. Namboori, *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*: Springer Science & Business Media, 2008.
- [30] K. Yates, *Hückel molecular orbital theory*: Elsevier, 2012.
- [31] L. Chen, T. Hansen, and I. Franco, "Simple and accurate method for time-dependent transport along nanoscale junctions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 20009-20017, 2014.
- [32] S. Datta, *Quantum transport: atom to transistor*: Cambridge University press, 2005.
- [33] A. R. Garrigues, L. Yuan, L. Wang, E. R. Mucciolo, D. Thompon, E. Del Barco, *et al.*, "A single-level tunnel model to account for electrical transport through single molecule-and self-assembled monolayer-based junctions," *Scientific reports*, vol. 6, p. 26517, 2016.

- [34] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, "Molecular-scale electronics: from concept to function," *Chemical reviews*, vol. 116, pp. 4318-4440, 2016.
- [35] C. Verzijl, J. Seldenthuis, and J. Thijssen, "Applicability of the wide-band limit in DFT-based molecular transport calculations," *The Journal of chemical physics*, vol. 138, p. 094102, 2

پیوست‌ها

پیوست الف

در جدول (۱-۵) و (۲-۵) مختصات اتم‌های مولکول‌های C۶۰ و B۸۰ را برحسب آنگستروم (A^0) نشان داده شده است.

مختصات اتم‌های مولکول C۶۰

شماره و نوع اتم	جهت X	جهت Y	جهت Z
C۱	-0.88161700	0.67023500	3.37262800
C۲	0.55210900	0.45532500	3.47640300
C۳	1.43843700	1.38647700	2.93370400
C۴	0.92812900	2.57147700	2.26452100
C۵	-0.44843000	2.77766500	2.16455400
C۶	-1.37156200	1.80777200	2.72968900
C۷	-1.51402300	-0.61928800	3.15040800
C۸	-0.47113900	-1.63097400	3.11736000
C۹	0.80580000	-0.96695300	3.31905800
C۱۰	1.93580500	-1.40157100	2.62487500
C۱۱	2.61533800	0.93397800	2.21116900
C۱۲	1.78972900	2.85133000	1.12794500
C۱۳	1.23993100	3.32580700	-0.06376300
C۱۴	-0.19368500	3.54022900	-0.16790400
C۱۵	-1.02080400	3.27202000	0.92356500
C۱۶	-2.29791600	2.60814600	0.72180700
C۱۷	-2.51421200	1.70271000	1.83789500
C۱۸	-3.12154400	0.46455400	1.62476000
C۱۹	-2.61166600	-0.72015400	2.29455900
C۲۰	-0.56714100	-2.70331000	2.22953000
C۲۱	-1.71023700	-2.80843800	1.33797900
C۲۲	-2.71144100	-1.83686400	1.36955600

شماره و نوع اتم	جهت X	جهت Y	جهت Z
C۲۳	-3.28394600	-1.34229900	0.12854800
C۲۴	-3.53763600	0.08007700	0.28635900
C۲۵	-3.32940900	0.94913200	-0.78545000
C۲۶	-2.69724300	2.23893100	-0.56343500
C۲۷	-1.83580600	2.51842200	-1.70025500
C۲۸	-0.60949900	3.15570300	-1.50634800
C۲۹	2.83210600	1.83899900	1.09479900
C۳۰	1.51402400	0.61928700	-3.15040800
C۳۱	2.61166500	0.72015300	-2.29455900
C۳۲	3.12154300	-0.46455400	-1.62476000
C۳۳	2.51421200	-1.70271000	-1.83789600
C۳۴	1.37156300	-1.80777200	-2.72968900
C۳۵	-0.55210900	-0.45532600	-3.47640300
C۳۶	-0.80580000	0.96695400	-3.31905900
C۳۷	0.47113800	1.63097500	-3.11736000
C۳۸	0.56714000	2.70331000	-2.22953100
C۳۹	1.71023800	2.80843800	-1.33797800
C۴۰	2.71144000	1.83686400	-1.36955500
C۴۱	3.53763600	-0.08007800	-0.28635900
C۴۲	3.32940800	-0.94913100	0.78544900
C۴۳	2.69724200	-2.23893100	0.56343500
C۴۴	2.29791700	-2.60814800	-0.72180700
C۴۵	1.02080500	-3.27202100	-0.92356600
C۴۶	0.44843000	-2.77766500	-2.16455400
C۴۷	-0.92812800	-2.57147700	-2.26452000
C۴۸	-1.43843700	-1.38647700	-2.93370300

شماره و نوع اتم	جهت X	جهت Y	جهت Z
C۴۹	-2.85876500	0.43178800	-2.05953000
C۵۰	-2.61533800	-0.93397800	-2.21116800
C۵۱	-2.83210600	-1.83899700	-1.09479800
C۵۲	-2.85876500	0.43178800	-2.05953000
C۵۳	-2.61533800	-0.93397800	-2.21116800
C۵۴	-2.83210600	-1.83899700	-1.09479800
C۵۵	-1.78972800	-2.85133000	-1.12794400
C۵۶	-1.23993100	-3.32580700	0.06376200
C۵۷	0.19368500	-3.54023000	0.16790500
C۵۸	0.60950000	-3.15570300	1.50634700
C۵۹	1.83580600	-2.51842200	1.70025400
C۶۰	3.28394500	1.34229900	-0.12854800

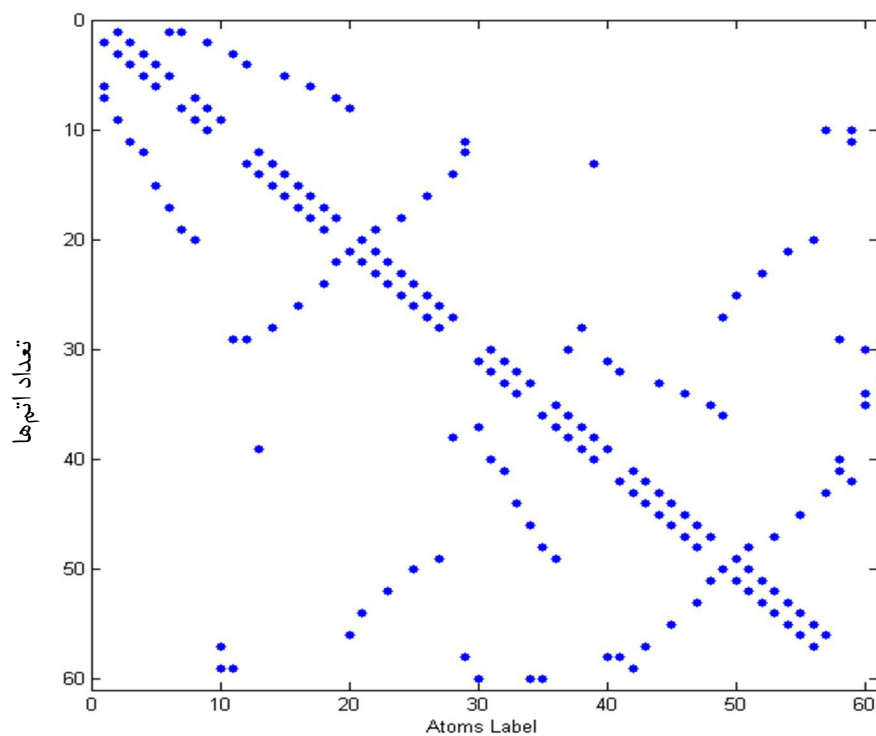
جدول (۵-۱) مختصات اتم‌های مولکول B۸۰

شماره و نوع اتم	جهت X	جهت Y	جهت Z
B۱	-1.26063800	-3.40996500	-1.08036700
B۲	-3.08366800	-1.48643100	-1.62286200
B۳	-1.92334400	0.33514500	-3.25166000
B۴	0.62220000	-0.45968500	-3.71024400
B۵	1.03161300	-2.77292100	-2.36926900
B۶	-1.83466600	2.69549000	-1.93208600
B۷	0.76365300	3.36104700	-1.57914500
B۸	2.28243500	1.41016900	-2.67811300
B۹	3.72046600	0.25270600	-0.69912600
B۱۰	2.94493300	-2.33315400	-0.50789500
B۱۱	1.83426800	-2.69487100	1.93166200
B۱۲	-0.76386400	-3.36195400	1.57958300
B۱۳	-3.72120200	-0.25276000	0.69929000
B۱۴	-2.94442200	2.33276300	0.50783000
B۱۵	-1.03163000	2.77287900	2.36921300
B۱۶	-0.62231300	0.45971500	3.71070900
B۱۷	-2.28180900	-1.40977100	2.67738000
B۱۸	3.08381300	1.48646900	1.62290300
B۱۹	1.92343800	-0.33519800	3.25178300
B۲۰	1.26079400	3.41042200	1.08047400
B۲۱	-2.89428400	-2.98736300	-0.83691500
B۲۲	-2.21079500	-2.76349100	-2.33947300
B۲۳	-1.97181100	-3.73108100	0.43488800
B۲۴	-2.37784900	-2.93749700	1.92717300
B۲۵	-0.30779200	3.98710200	1.41665700
B۲۶	0.43500700	-3.17687600	2.77744400
B۲۷	-1.20011000	-2.66627200	3.07356600

شماره و نوع اتم	جهت X	جهت Y	جهت Z
B۲۸	-1.14392200	-1.14957200	3.91981400
B۲۹	-2.26806100	0.03315100	3.58477600
B۳۰	-3.49764600	-0.25006700	2.38940500
B۳۱	-3.55114800	-1.70376400	1.57798600
B۳۲	-2.29633100	3.52964300	-0.51884700
B۳۳	-3.31829900	2.37811800	-1.15477200
B۳۴	-3.86999400	-1.73448800	-0.13087200
B۳۵	-4.12205600	-0.31002300	-0.95673100
B۳۶	-3.40901900	-0.07659500	-2.52417800
B۳۷	-2.47373700	-1.27749300	-3.20107400
B۳۸	-1.00125000	-0.86926600	-4.03001600
B۳۹	0.17162000	-2.10341500	-3.68012700
B۴۰	1.00124800	0.86923100	4.02997900
B۴۱	-0.57564400	-3.27408200	-2.63539100
B۴۲	0.30777300	-3.98717400	-1.41667300
B۴۳	0.82396800	-3.93737600	1.34746100
B۴۴	-0.40525900	-4.22027900	0.15126700
B۴۵	1.97731500	-3.56014900	-1.18946400
B۴۶	2.29633000	-3.52968300	0.51891800
B۴۷	3.31828700	-2.37812800	1.15483900
B۴۸	4.06632900	-1.20753600	0.10981600
B۴۹	3.76065700	-1.23676400	-1.52718000
B۵۰	-4.06631100	1.20759800	-0.10980900
B۵۱	2.69362900	-2.43793600	-2.19061400
B۵۲	1.77144300	-1.69404800	-3.46220700
B۵۳	2.26797200	-0.03319300	-3.58475800
B۵۴	1.14385800	1.14949600	-3.91977300
B۵۵	3.49766500	0.25003400	-2.38932500
B۵۶	3.55115500	1.70370900	-1.57790700
B۵۷	3.87007200	1.73450800	0.13083200
B۵۸	4.12212100	0.30999100	0.95671500

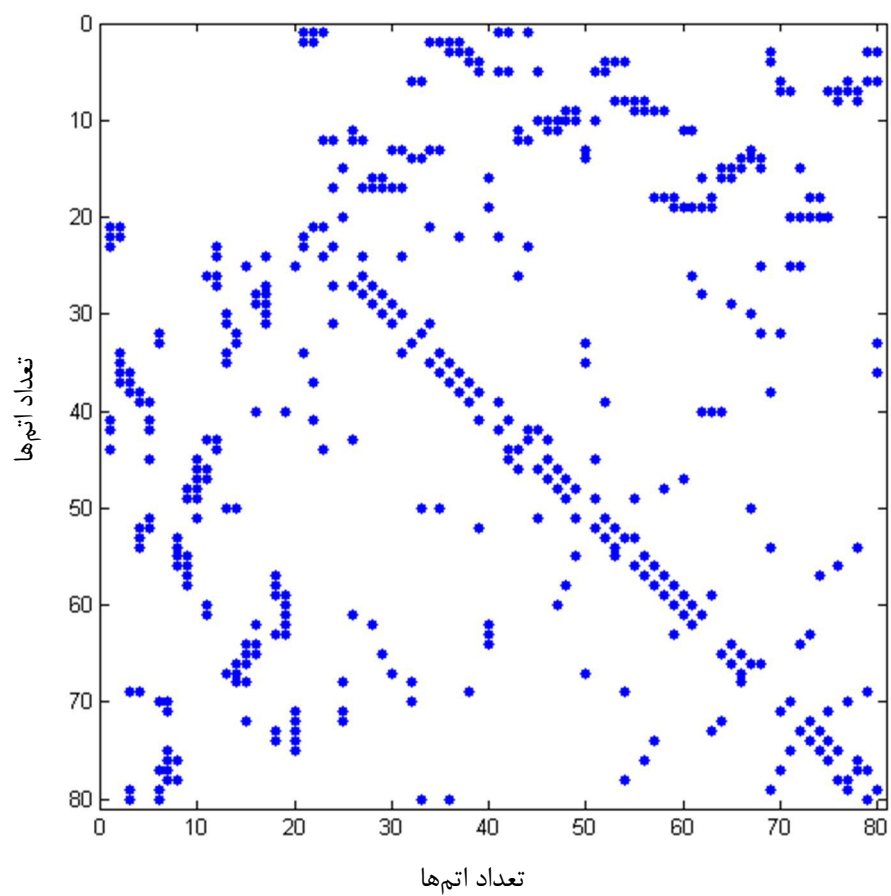
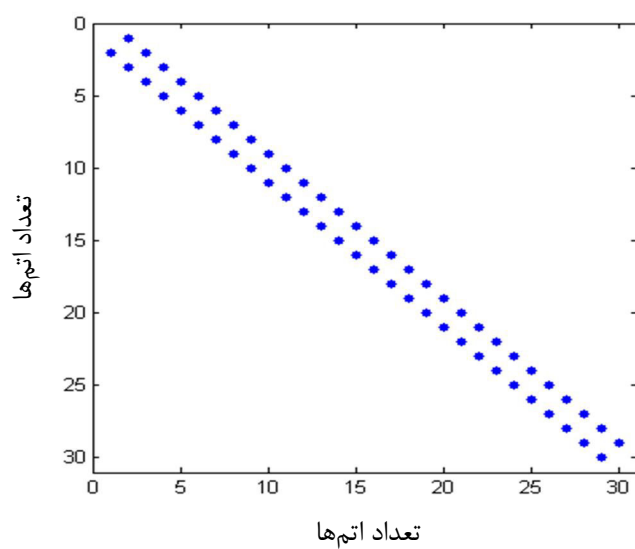
جهت Z	جهت Y	جهت X	نوع و شماره اتم
B۵۹	0.07658500	3.40896800	
B۶۰	-1.58481500	2.91242000	
B۶۱	-1.97599100	1.50162300	
B۶۲	-0.72248200	0.52555900	
B۶۳	1.27748200	2.47374900	
B۶۴	2.10342500	-0.17164200	
B۶۵	1.69403400	-1.77142200	
B۶۶	2.43796200	-2.69370200	
B۶۷	1.23681500	-3.76060500	
B۶۸	3.56022100	-1.97736700	
B۶۹	0.72249100	-0.52556000	
B۷۰	3.93741700	-0.82388700	
B۷۱	4.22034200	0.40524200	
B۷۲	3.27407600	0.57561000	
B۷۳	2.76345700	2.21079400	
B۷۴	2.98728700	2.89423100	
B۷۵	3.73114100	1.97183700	
B۷۶	2.93756100	2.37779300	
B۷۷	3.17692600	-0.43492800	
B۷۸	2.66634400	1.20005600	
B۷۹	1.97590800	-1.50160100	
B۸۰	1.58474900	-2.91235900	

در شکل‌های (۱-۵) تا (۵-۵) همیلتونی مولکول‌های C_{60} و B_{10} و الکترودها نشان داده شده است. هر نقطه بیانگر انرژی جهش مابین اتم‌ها است.

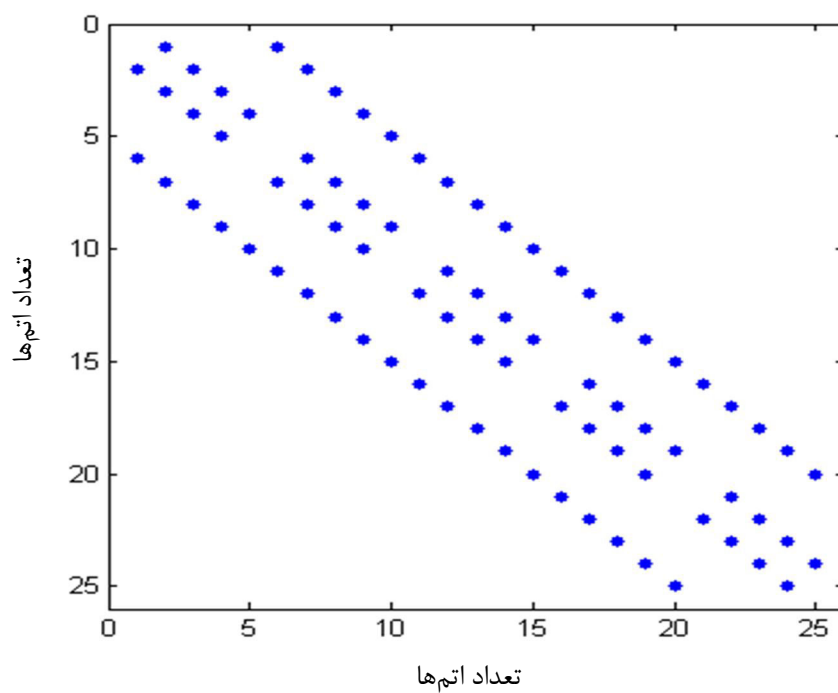


تعداد اتم‌ها

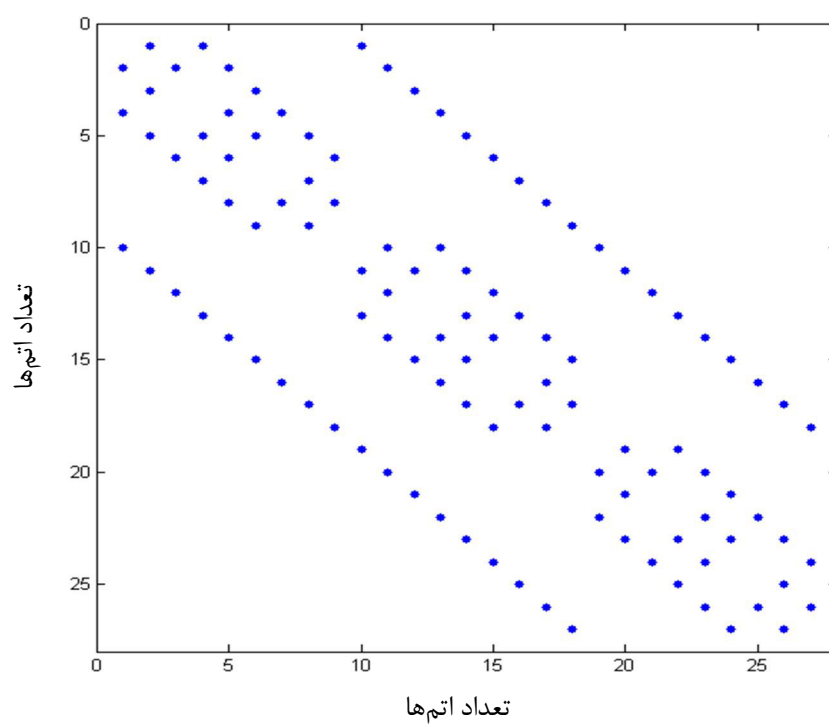
شکل (۱-۵) همیلتونی C_{60}

شکل (۵-۲) همیلتونی B₈₀

شکل (۵-۳) همیلتونی الکترون تک‌بعدی



شکل (۴-۵) همیلتونی الکترون دو بعدی



سه بعدی

الکترون

شکل (۵-۵) همیلتونی

Abstract:

Due to the high power consumption and expensive fabrication procedure approaches of Nanoscale silicon device, molecules, that are small in size and have adjustable feature, were replaced as the main component in electronic devices. One of the significant points that catch researchers eyes is single molecule diode (molecular diode) is molecule have the responsibility of transferring electrons from an electrode to another one.

In this research, single molecule diode (molecular diode) is simulated with the method of density function theory (DFT) and self-consistent field (SCF) in order to calculate the coupling and check the conductivity. In this simulation, at first according to DFT method and using Gaussian software the device is simulated, then molecule states and energies at 0V were obtained. Next step is to calculate the electrode-molecule coupling using electrode and molecule Hamiltonian obtained by Huckel parameters and site to state conversion and Fermi-Golden rule.

The result shows that the molecule coupling is dependent on electrode and molecule type (electrode geometry and electrode to molecule distance). Gold-B80, Gold-C60, Silver-B80, Silver-C60 coupling, with a one dimensional electrode and 50 atoms and the distance of 5 angstrom is 105, 29, 26, 6 (meV) respectively. Also for Gold-B80 coupling with increasing number of gold atoms from 1 to 100, the coupling increased from 50 to 105 (meV). Geometrical structure is impressive in coupling as gold electrode coupling is higher than silver. Electrode-device coupling is dependent on distance, were by increasing distance from 5 to 5.5 angstrom, the coupling will be decreased from 0.04 to 0.002 (eV). After calculating Electrode-molecule coupling, where is the most significant parameter in electron transferring, this can be used in obtaining Current-Voltage curves and conductivity of device. Simulations express that external applied field can cause in increase or decrease of coupling, and due to that cause an increase or decrease in current and conductivity depends on molecule type.

Keywords: *self-consistent field (SCF)–molecular diode – effective coupling – conductivity – quantum dot*



Shahrood University of Technology

Faculty of Electrical and Robotics Engineering

M.Sc. Thesis in Micro and Nano Electronic Devices Engineering

Simulation of Conductivity of C60 Diode with Quantum Dot Model

By:

MAJID MALEK

Supervisor:

Dr. EHSAN RAHIMI

July 2018