

## СТМ/СТС ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК ИОНООБМЕННОГО ПОЛИМЕРА

*Н.С.Маслова, Ю.Н.Моисеев, В.А.Никаноров\*, С.В.Савинов, Р.Г.Юсупов<sup>†</sup>*

*Физический факультет Московского государственного университета  
им.М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия*

*<sup>†</sup> Институт микроэлектроники РАН  
150007 Ярославль, Россия*

*\*Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН  
117813 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 марта 1995 г.  
После переработки 16 августа 1995 г.

Приведены результаты исследования электронных свойств пленок Ленгмюра–Блоджетт ионообменного полимера методами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС). Найдены области размером  $\sim 1000 \text{ \AA}$  с упорядоченной структурой и зависимостью  $dI/dV(V)$  типа пик проводимости вблизи нуля смещений. Для этого случая обнаружена зависимость формы кривой  $dI/dV(V)$  от периода упорядоченной структуры. В случае, когда упорядоченность на поверхности пленки отсутствовала, наблюдалось расщепление пика проводимости на зависимости  $dI/dV(V)$  вблизи нуля смещений. Появлялась дополнительная энергетическая щель шириной  $\sim 40$  мэВ. Предложена модель для объяснения этих эффектов.

В данной работе приводятся результаты исследования методами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) эффектов размерного квантования в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) ионообменного полимера, в частности, "аномалий" типа пик проводимости вблизи нулевого смещения и зависимость параметров кривой дифференциальной проводимости  $dI/dU(U)$  от микроскопических характеристик системы. Аномалии в спектре  $dI/dU(U)$  наблюдались раньше во многих экспериментах [1, 2]. Среди возможных причин этих аномалий можно указать на рассмотренные в [3] проявления размерных эффектов в неупорядоченных системах, которые дают однородную добавку к плотности состояний в окрестности уровня Ферми.

Следует отметить, что подобные эффекты наблюдались, как правило, в планарных контактах и при низких температурах. Однако в настоящее время во многих случаях нет достаточного понимания такого рода явлений [4]. По этой причине в данной работе методы локального исследования поверхности СТМ/СТС применялись для изучения формирования электронного спектра низкоразмерных систем на микроскопическом уровне.

Данный вид пленок был создан с целью получения двумерных проводящих слоев, разделенных непроводящим фторированным полимером. Методика приготовления исследуемых образцов описана в [5]. В экспериментах исследовались пленки ЛБ с различным числом слоев (от 1 до 25), содержащие ионы различных металлов: Ag, Cu, Fc (ферроцений). В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролитический графит.

Для определения особенностей электронной структуры пленки ЛБ ионообменного полимера ее исследования проводились как в обычной топографической  $Z(x, y)$  моде СТМ, так и в режиме измерения пространственного рас-

пределения первой производной туннельного тока по напряжению смещения  $dI/dU(x, y)$ . Кроме того, в экспериментах измерялись зависимости туннельного тока от напряжения смещения  $I(V)$  и ее первая производная  $dI/dU(U)$  в фиксированных точках поверхности, а также зависимость туннельного тока от расстояния между иглой и образцом  $I(z)$ . Методика измерения во всех режимах описана в [5, 6]. Исследования проводились в воздушной атмосфере.

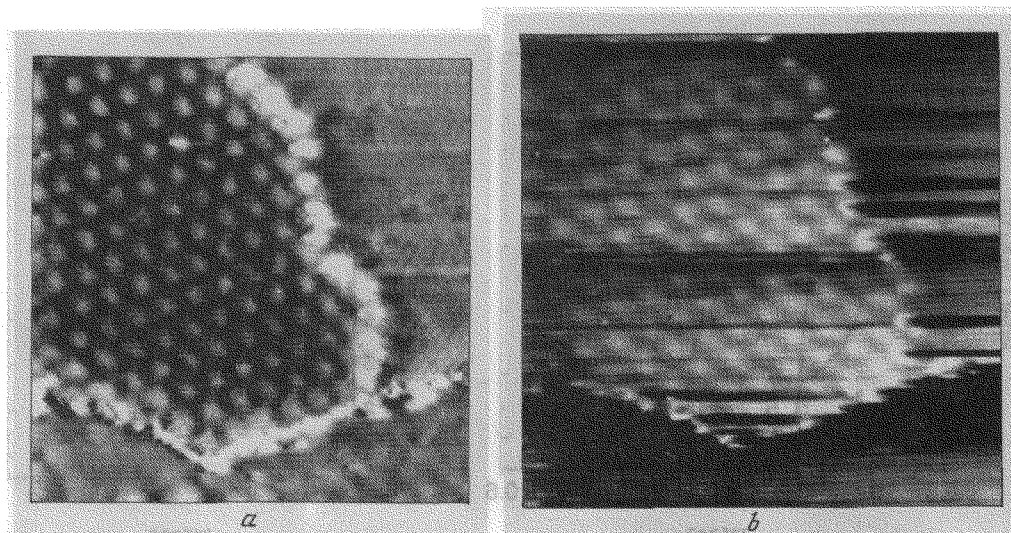


Рис.1. *a* – СТС изображение поверхности монослоя ЛБ пленки ионообменного полимера. Размер кадра  $784\text{Å} \times 784\text{Å}$ . Серая шкала градаций яркости соответствует относительным единицам.  $I_t = 0.8\text{ нА}$ ,  $U_t = -25\text{ мВ}$ ,  $U_{mod} = 15\text{ мВ}$ ; *b* – СТМ изображение поверхности монослоя ЛБ пленки ионообменного полимера с ионами  $\text{Fe}^+$ . Размер кадра  $784\text{Å} \times 784\text{Å}$ . Серая шкала градаций яркости соответствует  $100\text{ Å}$ .  $I_t = 0.8\text{ нА}$ ,  $U_t = -25\text{ мВ}$

Результаты эксперимента. При исследовании структуры поверхности ЛБ монослоя наблюдались как островки с ярко выраженной периодической структурой (рис.1), так и неупорядоченные области, которые отделены друг от друга четкой границей. Типичный размер островков с упорядоченной структурой составляет около  $100\text{ нм}$ , а характерный период наблюдаемой структуры составлял  $1-6\text{ нм}$ . В среднем наблюдался один такой островок на площади  $1.5 \times 1.5\text{ мкм}$ . Неупорядоченные участки поверхности пленки наблюдались в виде совокупности кластеров размером  $1-6\text{ нм}$ . Такое разнообразие размеров наблюдаемой структуры поверхности пленки ЛБ, по-видимому, можно объяснить объемными свойствами пленок этого полимера, а именно: пленка имеет аморфно-кристаллическую структуру (кристаллические островки в аморфной матрице) с долей кристаллических областей  $\sim 10\%$ , ионогенные группы вместе с противоионами имеют тенденции образовывать достаточно объемные кластеры размером до  $5\text{ нм}$ , которые могут формировать периодическую структуру, размер этих кластеров зависит от многих условий, в частности, он сильно зависит от влажности [7].

При исследовании пленок было обнаружено, что форма кривой  $dI/dU(U)$  зависит от наличия упорядоченности и характерного периода поверхностной структуры. Над областями поверхности пленки, где существует упорядоченность, зависимость  $dI/dU(U)$  имеет характерный гладкий максимум вблизи нуля смещений и два минимума, ширина которых увеличивается при умень-

нении размеров поверхностной структуры (рис.2а, кривые 1, 2). Ширина этого минимума измерялась по уровню 0.7 от амплитуды пика. Измерения  $dI/dU(U)$ , которые сравниваются в данном случае, проводились над участками решетки с максимумом проводимости (светлые пятна на рис.1). Следует отметить, что для областей, где пленка отсутствовала, зависимость  $dI/dU(U)$  имела вид, показанный на рис.2б.

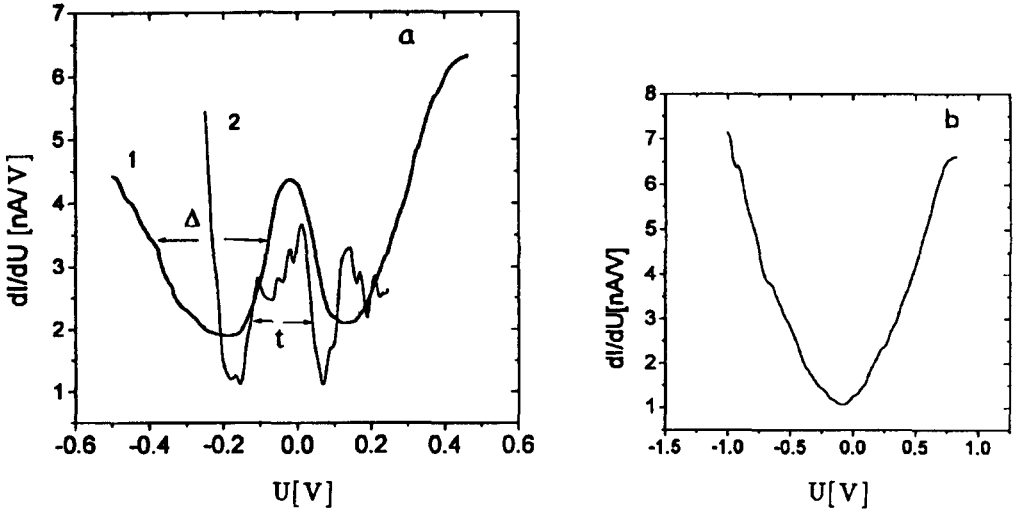


Рис.2. а - Зависимости проводимости от напряжения смещения  $dI/dU$ , полученные для ЛБ пленки с ионами  $Ag^+$ , состоящей из трех слоев. Кривая 1 получена для участка поверхности пленки с периодом решетки  $11,5 \times 11,5 \text{ \AA}$ .  $I_t = 0,8 \text{ нА}$ ,  $U_t = -30 \text{ мВ}$ ,  $U_{mod} = 20 \text{ мВ}$ . Кривая 2 получена для участка поверхности пленки с периодом решетки  $65 \times 40 \text{ \AA}$ .  $I_t = 0,8 \text{ нА}$ ,  $U_t = -30 \text{ мВ}$ ,  $U_{mod} = 20 \text{ мВ}$ ; б - зависимости проводимости от напряжения смещения  $dI/dU$ , полученные для участка поверхности, где ЛБ пленка отсутствовала.  $I_t = 0,8 \text{ нА}$ ,  $U_t = -30 \text{ мВ}$ ,  $U_{mod} = 20 \text{ мВ}$

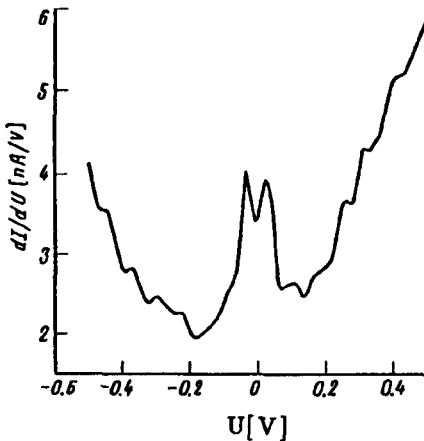


Рис.3. Зависимость проводимости от напряжения смещения  $dI/dU$ , полученная для неупорядоченной поверхности монослоя ЛБ пленки с ионом  $Fc^+$ .  $I_t = 0,8 \text{ нА}$ ,  $U_t = -30 \text{ мВ}$ ,  $U_{mod} = 20 \text{ мВ}$

В случае, когда упорядоченность на СТМ изображении отсутствовала, иногда наблюдалось расщепление пика проводимости на зависимости  $dI/dU(U)$

вблизи нуля смещений, появлялась дополнительная энергетическая щель шириной около 40 мэВ. Расщепленные максимумы имели характерную ширину порядка 20 мэВ (рис.3).

**Обсуждение результатов.** Полученные экспериментальные результаты допускают следующую интерпретацию. Наблюдаемую в СТМ структуру можно рассматривать как совокупность металлических кластеров (светлые пятна на рис.1). Внутри каждого кластера для электронов существуют уровни размерного квантования:

$$E_n \sim 2\hbar^2 n^2 / d^2 m_{eff},$$

(это достаточно грубая оценка для этой системы), где  $d$  – размер кластера,  $m_{eff}$  – эффективная масса электронов. Периодическую структуру таких кластеров можно характеризовать в приближении сильной связи набором энергетических зон, связанных с энергией уровня размерного квантования кластера  $E_n^i$  (индекс  $i$  нумерует кластеры). Электронные переходы между различными кластерами приводят к размытию отдельных уровней размерного квантования в зону делокализованных состояний. Ширина этой зоны определяется  $t(d, L)$  – амплитудой перехода электрона между кластерами,  $L$  – период структуры. Если

$$t < \delta E \sim \hbar^2 / d^2 m_{eff},$$

то электронный спектр системы представляет собой набор разрешенных энергетических зон, разделенных щелями (рис.4а). Величина щели  $\Delta \sim \delta E$ , поэтому с увеличением размеров кластеров величина щели уменьшается, что согласуется с полученными экспериментальными результатами (рис.2а, кривые 1, 2). Не следует, однако, ожидать, что для реальной системы ширина щели будет иметь зависимость  $\sim 1/d^2$ , так как неизвестна форма и глубина эффективной потенциальной ямы для электронов, соответствующей кластеру с размером  $d$ . Кроме того, выражение  $\delta E \sim \hbar^2 / d^2 m_{eff}$  справедливо только для низколежащих уровней размерного квантования (малые  $n$ ). Для высоколежащих уровней зависимость может иметь вид  $1/d$ .

На рис.4б приведена зависимость величины щели (по уровню 0.7 от амплитуды пика) от размера наблюдаемой структуры для разного количества слоев и различных противоионов. Однако ширина зоны  $t$  слабо меняется с изменением периода структуры. Это, по-видимому, связано с тем, что уменьшение периода структуры, с одной стороны, приводит к увеличению  $t(d, L)$ , так как уменьшается ширина эффективного потенциального барьера между кластерами, а с другой стороны, – к возрастанию кулоновского отталкивания электронов, локализованных на уровнях размерного квантования, то есть к увеличению высоты эффективного потенциального барьера между кластерами. Конкуренция этих двух эффектов приводит к ослаблению зависимости ширины зоны от периода структуры.

Как отмечалось выше, для неупорядоченной области с отдельными близко лежащими электронными кластерами, расстояние между границами которых порядка единиц ангстрем, в зависимости  $dI/dU(U)$  появляется щель порядка 40 мэВ в той области напряжений, где для периодической структуры наблюдалась зона делокализованных электронных состояний. Необходимо отметить, что данное расщепление существует только в том случае, когда острие СТМ находится непосредственно над данной парой кластеров. Над изолированным кластером наблюдаются отдельные уширенные уровни размерного квантования. При удалении острия СТМ от кластеров исчезают как отдельные уровни

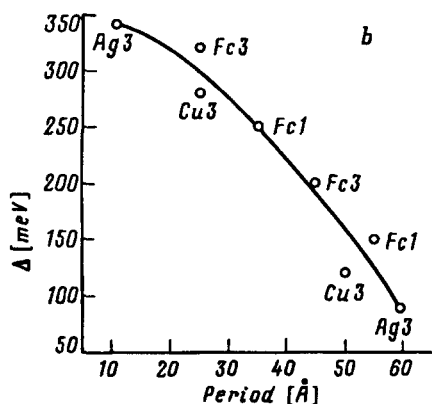
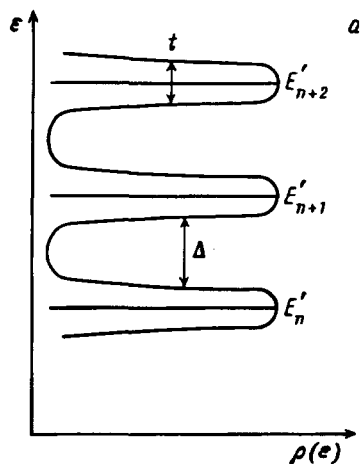


Рис.4. а – Схематическое изображение энергетических зон, связанных с уровнями размерного квантования; б – зависимость величины щели  $\Delta$  от периода наблюдаемой структуры для разного числа слоев и различных противоионов. Ag3 – три слоя с ионами серебра, Cu3 – три слоя с ионами меди, Fc1 – один слой с ионами ферроцена, Fc3 – три слоя с ионами ферроцена,  $I_t = 0.8$  нА,  $U_t = -30$  мВ,  $U_{mod} = 20$  мВ

размерного квантования, так и их расщепление, в отличие от размерных эффектов, рассмотренных в [3], которые дают однородную по образцу добавку к плотности состояний. По-видимому происходит взаимодействие между уровнями размерного квантования близлежащих кластеров, приводящее к их расщеплению на два подуровня [8]:

$$E_{1,2}^n \sim E^n \pm \epsilon_0 e^{-\kappa r},$$

где  $\kappa^{-1}$  – радиус локализации электронной волновой функции состояния с энергией  $E^n$ ,  $r$  – расстояние между соседними кластерами,  $\epsilon_0$  – матричный элемент взаимодействия. Наблюдаемая дополнительная щель соответствует расстоянию между этими расщепленными парными энергетическими уровнями, а пики в плотности состояний – энергии этих уровней, которые могут иметь как тепловое, так и неоднородное уширение. Ширина наблюдаемых пиков порядка 20 мэВ скорее всего соответствует тепловому уширению.

Авторы выражают глубокую благодарность Л.В.Келдышу за интерес к работе и ценные замечания.

Данная работа осуществлена при частичной поддержке программы "Физика твердотельных наноструктур" (1-032) и грантов ISF (M5D000, N1C000).

1. J.R.Cooper and A.F.G.Wyatt, J. Phys. F 3, L120 (1973).
2. T.Oshio, J.Tanaka, A.Ono et al., J.Vac. Sci. Technol. A8(1), 455 (1990).
3. А.Б.Альтшулер, А.Г.Аронов, В.Н.Зюзин, ЖЭТФ 86, 709 (1984).
4. Е.Л.Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Киев, Наукова Думка, 1990.
5. Н.С.Маслова, Ю.Н.Моисеев, С.В.Савинов, Р.Г.Юсупов, Письма в ЖЭТФ 58, 524 (1993).
6. N.S.Maslova, Y.N.Moiseev, V.I.Panov et al., Phys. Stat. Sol. (a) 131, 35 (1991).
7. С.Ф.Тимашев, Физико-химия мембранных процессов, М.: Химия, 1988, стр. 182–189.
8. И.М.Лифшиц, С.Л.Гредескул, Л.А.Пастур, Введение в теорию неупорядоченных систем, М.: Наука, 1982.