

Отрицательное дифференциальное сопротивление в полиоксометаллатах

Е. М. Балашов¹⁾, Б. А. Будапов, Ф. И. Далиджик, С. А. Ковалевский

Институт химической физики им. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2014 г.

После переработки 31 марта 2015 г.

В экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) на воздухе при нормальных условиях и стандартной влажности в туннельных спектрах одного из полиоксометаллатов (декамолибдодикобальтового аммония) обнаружены крупномасштабные (с отношениями пик–долина до 10^2) управляемые множественные отрицательные дифференциальные сопротивления (ОДС). Определены условия, необходимые для наблюдения таких ОДС. Установлен механизм их формирования, общий для всех наноструктур со слабыми внутримолекулярными связями. Предложена стратегия подбора материалов для молекулярной электроники, основанная на оптимизации состава и архитектуры металлооксидов.

DOI: 10.7868/S0370274X1509012X

В последние десятилетия многими авторами была продемонстрирована возможность создания молекулярных диодов, триодов, рабочих элементов (РЭ) электроники со свойствами отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), других РЭ, необходимых для минимизации электронных схем и реализации идеи квантового компьютера [1, 2]. Однако в большинстве известных случаев по основным функционально значимым характеристикам “одномолекулярные” РЭ значительно уступают кремниевым аналогам. Сегодня в мире ведутся интенсивные поиски новых наноматериалов, перспективных для создания РЭ электронных схем с улучшенными свойствами.

В настоящей работе приводятся результаты СТМ-экспериментов, в которых в туннельных спектрах декамолибдодикобальтового аммония (одного из новых полиоксометаллатов, структурная формула $(\text{NH}_4)_6(\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)$ [3, 4]) при нормальных условиях и стандартной влажности впервые были обнаружены ОДС с аномально большими отношениями пик–долина, почти на два порядка превосходящими ранее известные.

Необходимо подчеркнуть, что системы со свойствами ОДС относятся к числу ключевых элементов электроники, поскольку они позволяют создавать другие РЭ-усилители, ячейки памяти, логические преобразователи и т.д. Здесь наиболее востребованы множественные (многорезонансные) ОДС с большими отношениями пик–долина, не требующие

низких температур или глубокого вакуума и допускающие тонкую подборку напряжений V_0 , при которых наблюдаются локальные максимумы тока $J_m = J(V_0)$. Все найденные до сих пор молекулярные системы со свойствами ОДС удовлетворяют этим требованиям только частично. Известны, например, наноструктуры, для которых при гелиевых температурах наблюдаются одиночные ОДС с аномально большими значениями параметра пик–долина, $K_{\text{NDR}} = J_m/J_f \sim 10^3$ [5] (где J_f – фоновый ток). Масштабы этих ОДС, однако, быстро уменьшаются с ростом температуры, так что при $T \sim 300^\circ$ значения K_{NDR} становятся порядка единицы. Известны случаи множественных, но мелкомасштабных ОДС [6, 7], крупномасштабных множественных, но наблюдававшихся в условиях высокого вакуума [8], и т.д. Ниже описан первый пример молекулярных ОДС со всеми вышеперечисленными свойствами. Природа обнаруженных нами ОДС отлична от всех ранее известных. Их появление в туннельных спектрах ПОМ мы объясняем действием нового механизма резонансного транспорта электронов, общего для всех наносистем со слабыми обменными связями, рвущимися в сильных электрических полях ($\sim 10^7$ В/см), типичных для экспериментов с СТМ.

Наши эксперименты, основные результаты которых демонстрируют рис. 1–3, были выполнены на ВВ СТМ Omicron на воздухе при нормальных условиях и стандартной влажности. Измерялись проводимости туннельных наноконтактов, содержащих молекулы декамолибдодикобальтового аммония (ДМДК), строение и свойства которых в экспери-

¹⁾e-mail: EMBalashov@yandex.ru

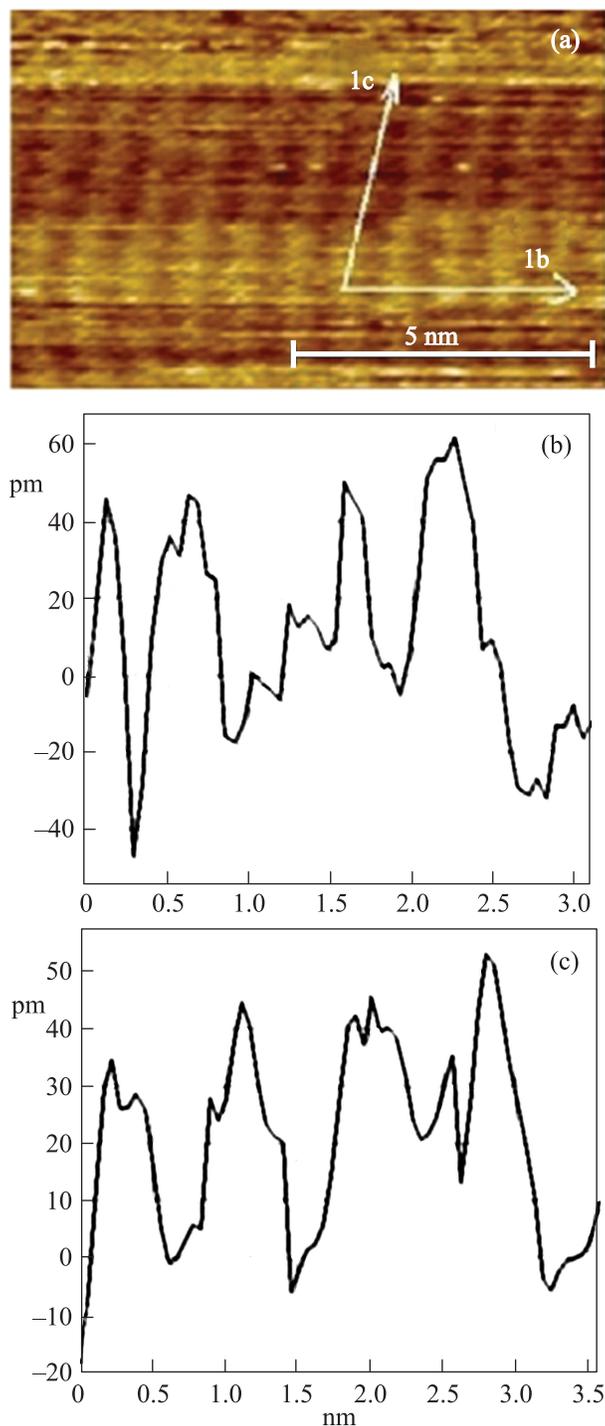


Рис. 1. (а) – Топографическое изображение упорядоченной пленки декамолибдодикобальтовой соли, осажденной на поверхности пиролитического графита. (Видимое искажение решетки обусловлено не устраненным дрейфом.) (b, c) – Профильные линии по направлениям стрелок, отмеченных на панели а. Начала координат соответствуют точке пересечений стрелок на панели а

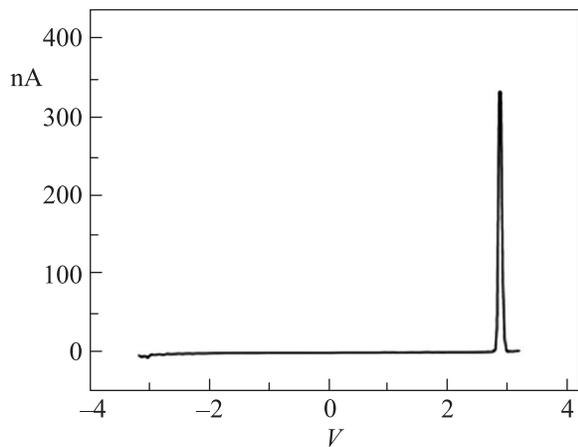


Рис. 2. – Пример J - V -зависимости, содержащей на положительной полуоси напряжений одиночную крупномасштабную особенность

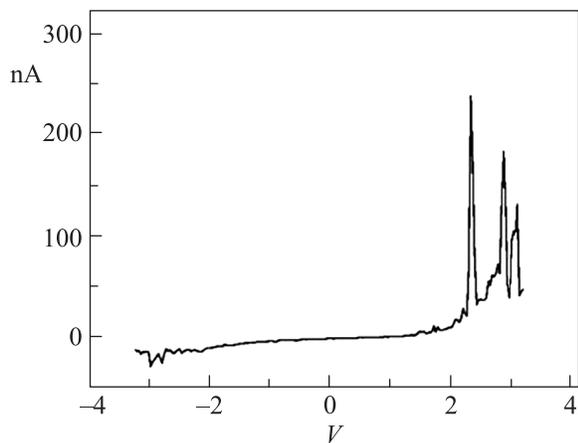


Рис. 3. – Пример J - V -зависимости, содержащей на положительной полуоси напряжений множественную крупномасштабную особенность

ментах с СТМ ранее не изучались. Острия изготавливались электролитическим способом из поликристаллической вольфрамовой проволоки и очищались ионами аргона и импульсами тока при пиковых напряжениях $V = 10$ В.

При подготовке образцов 0.01 М водный раствор ДМДК наносился на свежесрезанную поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Затем образец выдерживался на воздухе в течение 40 мин и перемещался в камеру СТМ. На первом этапе измерений на поверхности образца отыскивался участок, содержащий упорядоченный слой осажденного соединения ПОМ. Потом над этим участком в различных равномерно расположенных точках при неподвижном острие измерялись вольт-амперные характеристики (J - V -зависимости). При-

мер изображения участка приготовленного образца, для которого проводились спектроскопические измерения, приведен на рис. 1. Точка пересечения стрелок на рис. 1а принята за начало координат на рис. 1б и с. По профильным кривым, полученным для различных участков поверхности, можно определить значения двух основных геометрических параметров молекул ДМДК: $L_1 = 0.85 \pm 0.15$ нм и $L_2 = 0.55 \pm 0.15$ нм, что соответствует литературным данным [3].

Массивы J – V кривых, измеренных на различных участках поверхности, насчитывали до нескольких сотен спектров различных типов, из которых около половины содержали крупномасштабные ОДС ($K_{\text{NDR}} \geq 10$). Среди этих спектров с сопоставимыми вероятностями встречались одиночные ОДС (типа приведенного на рис. 2 примера, $\sim 30\%$), парные ($\sim 25\%$) и множественные (типа приведенного на рис. 3 примера, $\sim 45\%$). Распределение спектров по типам ОДС от выбора участка на поверхности практически не зависело.

Сравним полученные нами результаты с результатами работ [9–15], в которых при тех же условиях и для тех же напряжений осуществлялось туннельное зондирование различных ПОМ, от наиболее простых и хорошо изученных структур Кеггина до сложных, типа структур Поупа–Пресслера. Сопоставляя спектры, приведенные на рис. 2 и 3, со спектрами, полученными в ранее опубликованных работах (см., например, рис. 6 и 7 в работе [10], рис. 3 работы [11], рис. 4 [14] и рис. 3 работы [15]), отметим их единственную общую особенность: все они содержат ОДС. Однако, и масштабы, и характеристики сопоставляемых ОДС, существенно различаются. Действительно, спектры, измеренные в работах [9–15], для всех изучавшихся соединений содержат только мелкомасштабные ($K_{\text{NDR}} \leq 3$) одиночные ОДС, которые находятся на отрицательной полуоси. Значения V_0 , не превышающие по модулю 1.6 В, зависят от состава и строения (архитектуры) ПОМ, но не зависят от базовых токов J^* и напряжений V^* , которыми обычно задается положение острия при спектроскопических измерениях [16]. Это принципиально важно для поисков корреляций туннельных спектров ПОМ с каталитическими свойствами этих соединений [14].

В туннельных спектрах ПОМ, измеренных в наших экспериментах, ОДС, нередко множественные, наблюдались на обеих полуосях, чаще всего при больших по модулю напряжениях ($|V_0| \geq 2$ В). Масштабы этих ОДС существенно (в отдельных случаях на два порядка) превышают все известные. Вариации базовых токов и напряжений в случае, если

острие удаляется от поверхности, приводят к смещению ОДС в сторону больших (по модулю) напряжений.

Отличия туннельных спектров ПОМ, измеренных в работах [9–15] и в наших экспериментах, естественно связать с единственным их методическим отличием: мы проводили измерения J – V зависимостей при много меньших (в отдельных случаях почти на два порядка) фоновых токах, т.е. при большем удалении острия от поверхности. Чтобы понять причины столь существенных различий результатов безвакуумных спектроскопических измерений при больших и при малых фоновых токах, нужно учесть, что на воздухе при малых расстояниях между поверхностью и острием наноконтакты (НК) замыкаются водяными мостиками [17, 18].

В наноконтактах с водяными мостиками измеряемые токи J содержат вклады электронной (J_e) и ионной (J_i) составляющих:

$$J = J_e + J_i. \quad (1)$$

При этом считается, что вклад ионной составляющей на фоновых участках J – V зависимостей преобладает. Ионные токи монотонно зависят от V . Следовательно, все мелкомасштабные ОДС, регулярно наблюдавшиеся в работах [9–15], могут быть связаны только с туннельными электронными токами, J_e , которые при резонансных напряжениях становятся сравнимыми с J_i . Резонансные особенности туннельных электронных токов исследовались ранее в работах [19–21]. Все измерения в этих работах проводились в сверхвысоком вакууме. Здесь и были впервые обнаружены случаи множественных крупномасштабных ОДС с отношениями пик–долина до 10^2 . Воспользовавшись этим результатом, можно оценить значения фоновых электронных токов J_e , которые текут в наноконтактах с водяными мостиками:

$$J_i \sim J_e(V_0) \sim 100 \text{ нА}, \quad J_e(V_0) = K_{\text{NDR}} J_e, \\ J_e \sim J_i / K_{\text{NDR}} \sim 1 \text{ нА}. \quad (2)$$

Отметим также, что из-за большой поляризации воды в замкнутых наноконтактах почти все поданное напряжение V независимо от базовых токов и напряжений с точностью порядка $1/\varepsilon \sim 10^{-2}$ (где ε – диэлектрическая постоянная воды) должно приходиться на зондируемую молекулу. При спектроскопических измерениях удаление острия от поверхности не контролируется. Строго говоря, оно может быть разным для различных сканов. Ясно, что корреляции V_0 с химическими свойствами ПОМ, положенные авторами работ [9–15] в основу метода подбора метал-

лооксидных катализаторов, могли быть установлены только при выполнении условия $V \approx V_{\text{РОМ}}$, где $V - V_{\text{РОМ}} \sim 1/\varepsilon$, $V_{\text{РОМ}}$ – падение напряжения на зондируемой молекуле. Отсюда следует, что именно $V_{\text{РОМ}}$ определяет положение ОДС на шкале напряжений. В наноконтактах, не замкнутых водяными мостиками, значения $V_{\text{РОМ}}$ зависят от расстояния между острием и поверхностью, что проявляется в виде смещений ОДС при вариациях базовых токов и делает возможным тонкую подборку значений V_0 .

Обсудим теперь условия и механизм формирования в безвакуумных туннельных спектрах ПОМ крупномасштабных ОДС. Основное условие очевидно: удаление острия от молекулы ПОМ должно быть достаточно большим, чтобы наноконтакты не замыкались водяными мостиками и ионные токи отсутствовали. Из результатов наших измерений следует, что при комнатных температурах, нормальном давлении и стандартной влажности для вольфрамовых острий, подготовленных по описанной выше методике и графитовой подложки это условие выполняется при фоновых токах $J < 20$ нА. При резонансных напряжениях значения туннельных токов $J(V_0)$ могут быть много большими. (Технические вопросы о верхних границах базовых токов и влажности воздуха, при которых наноконтакты не замыкаются водяными мостиками, о роли состояния поверхности и острия в процессах их образования нуждаются в отдельном рассмотрении.)

Вопрос о механизмах переноса электронов сквозь наноструктуры, в том числе о природе ОДС, относится к центральным в современной нанофизике. Решение этих вопросов представляет общий интерес, поскольку ОДС могут быть обнаружены в туннельных спектрах самых различных комплексов, включая биологические [22]. Известно несколько сценариев образования локальных максимумов $J-V$ -зависимостей (см., например, [23–26]). Однако ни один из них не позволяет объяснить всю совокупность экспериментальных данных по туннельной диагностике ПОМ.

Из-за симметричной (близкой к лоренцевской) форме линии найденных нами ОДС можно предположить, что в спектрах ПОМ эти особенности формируются по механизму просветления потенциальных барьеров, содержащих пары изоэнергетических пространственно разнесенных локализованных состояний. Такое просветление, известное еще с работы [27], в последние годы неоднократно привлекалось для объяснения ОДС, наблюдающихся в экспериментах с СТМ (см., например, [23]). Однако в ПОМ подобных электронных состояний нет (при $V =$

$= 0$). Возможность наблюдения в туннельных спектрах ПОМ крупномасштабных ОДС, расположенных на обеих полуосях напряжений, на первый взгляд также противоречит этому предположению. Противоречия снимаются, если учесть пространственную симметрию атомного и электронного строения молекул ПОМ и действие сильных полей, способных вызывать перестройку электронных состояний вблизи уровня Ферми (по механизму Ванье–Штарка [27]). Действительно, симметрией атомного строения молекул ПОМ объясняется возможность наблюдения ОДС на обеих полуосях напряжений. Учет сильных полей, в которых слабые внутримолекулярные связи могут оказаться разорванными, приводит к формированию в электронном спектре ПОМ дискретных уровней E_n , зависящих от поля $F \sim V/L \sim 10^7$ В/см (L – расстояние между поверхностью и острием). С учетом электронных переходов между ПОМ, поверхностью и острием, уровни $E_n(V)$ становятся комплексными. В системе этих уровней возможны случаи парных псевдопересечений (ПП):

$$|\text{Re}[E_n(V_0) - E_{n'}(V_0)]| \leq |\text{Im}[E_n(V_0) + E_{n'}(V_0)]|, \quad (3)$$

вблизи которых проницаемости барьеров, как известно [28], возрастают.

Решение задачи о туннельных электронных переходах сквозь барьеры в условиях ПП резонансных уровней в общем случае зависит от многих параметров, энергетических, обменных, распадных и электронно-колебательных. Оно представляет самостоятельный интерес и будет опубликовано отдельно. Ниже мы ограничимся двухуровневым приближением и будем считать обменное взаимодействие G достаточно слабым. Тогда, пренебрегая электронно-колебательным взаимодействием, а также всеми фоновыми и интерференционными членами, для амплитуды упругого бирезонансного перехода $A_{if}(E)$, фактора проницаемости $T_{if}(E)$ и тока резонансных электронов $J_e(V)$ имеем

$$A_{if}(E, V) = \gamma_{in} \frac{1}{E - E_n(V)} G \frac{1}{E - E_{n'}(V)} \gamma_{n'f}, \quad (4)$$

где if – индексы квантовых чисел, задающих состояния электрона до и после прохождения барьера, E – энергия туннелирующего электрона, γ_{in} – амплитуда вероятности перехода электрона из начального состояния $|i\rangle$ на уровень E_n , $\gamma_{n'f}$ – амплитуда вероятности перехода электрона с уровня $E_{n'}$ в конечное состояние $|f\rangle$. Кроме того

$$T(E, V) = \sum_{i,f} |A_{if}(E, V)|^2 \delta(E_i - E_n) \delta(E_f - E_{n'}) =$$

$$= \frac{\Gamma_{1n} G^2 \Gamma_{n'2}}{|E - E_n(V)|^2 |E - E_{n'}(V)|^2}. \quad (5)$$

Здесь $\Gamma_{1n} = \sum_i |\gamma_{in}|^2 \delta(E_n - E_i)$, $\Gamma_{n'2} = \sum_f |\gamma_{n'f}|^2 \delta(E_{n'} - E_f)$. Отметим, что в рамках модельных гамильтонианов Андерсона–Ньюнса, которые игнорируют экспоненциальные зависимости матричных элементов от энергии, подобные выражения использовались ранее в работах [29–31]. Для полного тока из (5) следует

$$J_e(V) = \frac{2e}{h} \int_{E_F}^{E_F+eV} |T(E, V)|^2 dE = \frac{2e}{h} G^2 \frac{\Gamma_{1n} + \Gamma_{n'2}}{[E_n^0(V) - E_{n'}^0(v)]^2 + (\Gamma_{1n} + \Gamma_{n'2})^2}, \quad (6)$$

где $E_{n(n')}^0(V) = \text{Re} E_{n(n')}(V)$.

Для параметра пик–долина из выражения (6) имеем

$$K_{\text{NDR}} = \frac{2e}{h} \frac{G^2}{J_f} (\Gamma_{1n} + \Gamma_{n'2})^{-1}. \quad (7)$$

Согласно предлагаемой модели бирезонансного туннелирования, формирующего крупномасштабные ОДС (см. формулы (6) и (7)), чем меньше полуширина резонансного пика и чем меньше фоновый ток, тем выше должно быть “качество” ОДС, если оценивать его по параметру K_{NDR} . Результаты наших экспериментов подтверждают этот вывод теории. Действительно, связь K_{NDR} с полуширинами квазистационарных состояний и, соответственно, с полуширинами резонансных пиков можно заметить, анализируя рис. 3, на котором приведена серия спадающих по высоте и уширяющихся с ростом напряжения максимумов тройного ОДС. Второй вывод, о связи K_{NDR} с фоновым током, подтверждают примеры ОДС, приведенные на рис. 2 и 3. Видно, что в случае малых фоновых токов значения K_{NDR} больше.

В заключение суммируем основные результаты работы.

1. Найден первый пример наноструктур, в которых наблюдаются множественные отрицательные дифференциальные сопротивления, не требующие низких температур или глубокого вакуума, с рекордными отношениями пик–долина (до 10^2), допускающие тонкую подборку их положения на оси напряжений.

2. Определены условия наблюдения в туннельных спектрах ПОМ крупномасштабных ОДС. Установлен механизм их образования, общий для всех

наноструктур со слабыми внутримолекулярными обменными связями.

3. Теоретически и экспериментально установлены зависимости “качества” (параметра пик–долина) обнаруженных ОДС от фонового тока и полуширины резонансного пика.

В целом полученные выше результаты совместно с результатами работы [32], в которой были обнаружены диодные свойства органополиоксометаллатных комплексов, демонстрируют уникальные возможности ПОМ-материалов в решении задач, стоящих перед наноэлектроникой. Это позволяет предложить новую стратегию подбора материалов для нелинейных одномолекулярных элементов наноэлектроники, основанную на оптимизации состава и архитектуры полиоксометаллатов, вызывающих в последнее десятилетие всеобщий повышенный интерес [33–35].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант # 15-03-03572).

1. H. Song, M. Reed, and T. Lee, *Adv. Mat.* **23**, 1583 (2011).
2. J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment (Nanotechnology and Nanoscience)*. (World Scientific Series in Nanotechnology and Nanoscience), World Scientific Publishing Company, Singapore (2010), v. 1.
3. C. I. Cabello, M. Franco, F. M. Cabrerizo, A. Alvarez, and H. J. Thomas, *J. Mol. Catal. Chem.* **186**, 89 (2002).
4. C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, M. O. Olivier, V. Harlé, D. Guillaume, and E. Payen, *Chem. Mater.* **17**, 4438 (2005).
5. J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1224 (2000).
6. D. M.-T. Kuo and Y.-C. Chang, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **41** (3), 395 (2009).
7. I. Kratochvilova, M. Kocirik, A. Zambova, J. Mbindyo, T. E. Mallouk, and T. S. Mayer, *J. Mater. Chem.* **12**, 2927 (2002).
8. Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Б. А. Буданов, *Российские нанотехнологии* **7**(11, 12), 18 (2012).
9. I. K. Song and M. A. Barteau, *Langmuir* **20**(5), 1850 (2004).
10. I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.* **100**, 17528 (1996).
11. I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.* **100**, 19577 (1996).
12. I. K. Song, J. R. Kitchin, M. A. Barteau, *PNAS* **99**(2), 6471 (2002).
13. M. Kinne and M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **447**, 105 (2000).

14. I. K. Song, J. E. Lyons, and M. A. Barteau, *Catal. Today* **81**, 137 (2003).
15. I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, *Langmuir* **18**, 2358 (2002).
16. I. K. Song, частное сообщение.
17. J. Freund, J. Halbritter, and J. K. H. Horber, *Microscopy research and technique* **44**, 327 (1999).
18. С. Ю. Васильев, А. В. Денисов, *ЖТФ* **70**(1), 100 (2000).
19. Ф. И. Далидчик, Е. М. Балашов, Б. А. Буданов, А. К. Гатин, М. В. Гришин, А. А. Кирсанкин, С. А. Ковалевский, Н. Н. Колченко, В. Г. Слуцкий, Б. Р. Шуб, *Хим. физика* **29**(11), 21 (2010).
20. Ф. И. Далидчик, Б. А. Буданов, Н. Н. Колченко, Е. М. Балашов, С. А. Ковалевский, *ЖЭТФ* **142**, 1218 (2012).
21. Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Е. М. Балашов, Б. А. Буданов, *Кинетика и катализ* **53**(5), 649 (2012).
22. J. J. Davis, N. Wang, A. Morgan, T. Zhang, and J. Zhao, *Faraday Discuss* **131**, 167 (2006).
23. W. Lyo and P. Avouris, *Science* **245**, 1369 (1989).
24. A. Zazumov, D. Femberg, and T. Martin, *Phys. Rev. B* **73**, 115405 (1006).
25. M. Globis, A. Wschowiak, R. Yamachika, and M. F. Crommie, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 204102 (2005).
26. I. Kratochilova, M. Kocirik, A. Zambova, J. Mbindyo, T. E. Mallouk, and T. Mayer, *J. Mater. Chem.* **12**, 2927 (2002).
27. G. H. Wannier, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 645 (1962).
28. Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним, *ЖЭТФ* **70**(1), 47 (1976).
29. Э. Г. Петров, *Физика низких температур* **31**(3/4), 445 (2005).
30. J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly, W. Wenzel, and G. Schon, *Nanotechnology* **14**, R29 (2003).
31. N. Néel, J. Kröger, R. Berndt, and E. Pehlke, *Phys. Rev. B* **78**, 233402 (2008).
32. S. A. Kovalevskii, F. I. Dalidchik, G. V. Nizova, E. M. Balashov, *Soft Nanosci. Lett.* **4**, 24 (2014).
33. A. G. Boulay, G. J. T. Cooper, and L. Cronin, *Polyoxometalate Chem.: Some Recent Trends* **8**, 101 (2013).
34. H. N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, and L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7403 (2012).
35. Sh. Wen, G. Yang, L. Yan, H. Li, and Zh. Su, *Chem. Phys. Chem.* **14**, 610 (2013).