

СТМ И СТС ИССЛЕДОВАНИЯ ЛБ ПЛЕНОК ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ: ДВУМЕРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, РЕЗОНАНСНОЕ ТЕННЕЛИРОВАНИЕ, ЗАРЯДОВАЯ СВЕРХСТРУКТУРА

H.C.Маслова, Ю.Н.Моисеев, С.В.Савинов, Р.Г.Юсупов*

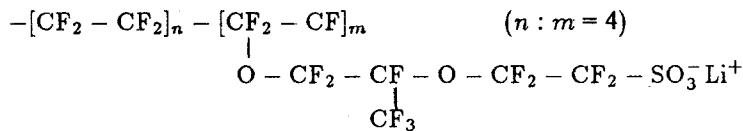
Московский государственный университет
119899 Москва, Россия

*Институт микроэлектроники РАН
150007 Ярославль, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 1993 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) исследованы мономолекулярные слои ионообменного полимера. При исследовании пленок, содержащих нечетное число слоев, была обнаружена аномалия в зависимости $dI/dV(V)$ в виде пика проводимости шириной порядка 150 – 200 мВ вблизи нулевого смещения, реконструкция поверхности типа 3×2 , соответствующая волне зарядовой плотности, и осцилирующий характер вольт-амперных характеристик (ВАХ). На участках ВАХ с отрицательным наклоном могла возникать генерация системы обратной связи СТМ. Наблюдаемые эффекты можно объяснить, приняв во внимание тот факт, что плотность состояний определяется суперпозицией эффектов, связанных с двумерным характером проводимости и волной зарядовой плотности.

В данной работе методом сканирующей туннельной микроскопии/ спектроскопии (СТМ/СТС) исследовались пленки Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) ионообменного полимера, структурная формула которого имеет вид



Данный вид пленок был создан с целью получения двумерных проводящих слоев, разделенных непроводящим фторированным полимером. Образцы приготавливались следующим образом. Полимер растворялся в смеси ДМФА-дихлорметан (1:10) до концентрации 1 мг/мл и наносился на поверхность воды. После испарения растворителя моносвой сжимался до давления 30 мН/м и переносился на поверхность кристаллов высокоориентированного пиролитического графита методом Ленгмюра – Блоджетт. После этого подложка с пленкой помещалась на 30 с в водно-спиртовой (1:1) раствор $AgNO_3$ (10 г/л). При этом происходила замена катионов Li^+ в пленке на катионы Ag^+ из раствора. Таким образом, получающиеся пленки содержат ионные слои, состоящие из сульфогрупп SO_3^- и катионов Ag^+ . Эти ионные слои разделены слоями фторированного полимера толщиной около 15 Å. Площадь, приходящаяся на один катион Ag^+ в монослое, составляла 22 Å².

Результаты эксперимента. Для определения особенностей электронной структуры ЛБ пленки ионообменного полимера ее исследования проводились как в обычной топографической $Z(x, y)$ моде СТМ, так и в режиме измерения пространственного распределения первой производной туннельного тока по напряжению смещения $dI/dV(x, y)$. Кроме того, в экспериментах измерялись зависимости туннельного тока от изменения зазора $I(\Delta z)$, напряжения

смещения $I(V)$ и ее первая производная $dI/dV(V)$ в фиксированных точках поверхности. Методика измерения во всех режимах описана в [1,2]. Исследования проводились в воздушной атмосфере на образцах с различным числом слоев в ЛБ пленке: от одного до шестнадцати.

При исследовании пленок, содержащих нечетное число слоев, была обнаружена аномалия в зависимости $dI/dV(V)$ в виде пика проводимости шириной порядка 150–200 мВ вблизи нулевого смещения (рис.1d, кривые 1,3). Соответствующая зависимость $I(V)$ представлена на кривой 1 рис.3. В то же время для четного числа слоев такая аномалия отсутствовала, и зависимость $dI/dV(V)$ имела вид, показанный на рис.1d (кривая 2).

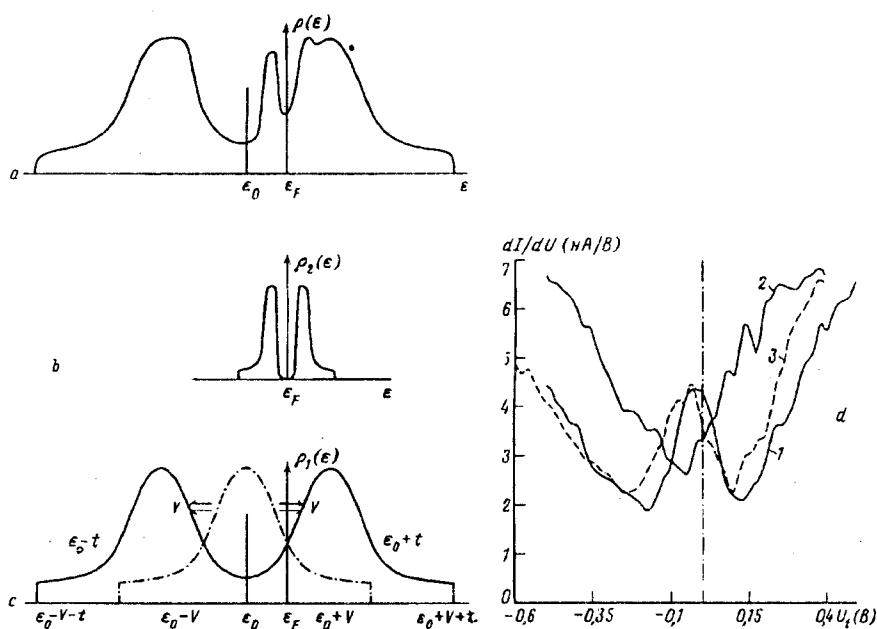


Рис.1. a,b,c – см. пояснения в тексте; d – зависимости проводимости от напряжения смещения dI/dV , полученные для ЛБ пленки, состоящей из различного числа слоев, при следующих параметрах: кривая 1 соответствует одному слою: $U_t = -10$ мВ, $I_t = 0,8$ нА, напряжение модуляции $U_{mod} = 50$ мВ; кривая 2 соответствует двум слоям: $U_t = -10$ мВ, $I_t = 0,8$ нА, $U_{mod} = 50$ мВ; кривая 3 соответствует трем слоям: $U_t = 15$ мВ, $I_t = 0,8$ нА, $U_{mod} = 50$ мВ

При исследовании ЛБ пленки с нечетным числом слоев в режиме измерения проводимости $dI/dV(x,y)$ была обнаружена упорядоченная сверхструктура с характерными размерами $11,5 \text{ \AA} \times 11,5 \text{ \AA}$, что соответствует реконструкции поверхности типа 3×2 (рис.2), которая не наблюдалась в режиме топографии.

При четном числе слоев на образце не удалось получить устойчиво повторяющихся пространственных изображений поверхности ЛБ пленки ни в одном из описанных выше режимов.

В некоторых точках исследуемой поверхности на вольт-амперных характеристиках $I(V)$ наблюдались участки с отрицательным наклоном (кривая 2 рис.3) и осцилляции (кривая 3 рис.3).

Обсуждение результатов. Представленные выше экспериментальные данные

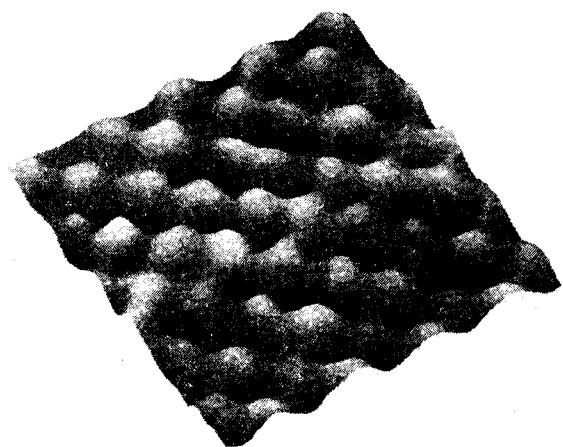


Рис.2. Изображение поверхности пленки, состоящей из трех слоев, полученное в режиме измерения проводимости $dI/dV(x, y)$. Размер изображения составляет $70\text{ \AA} \times 74\text{ \AA}$. Серая шкала градаций яркости соответствует относительным единицам. Изображение получено при $I_t = 0,8\text{ нА}$, $U_t = -50\text{ мВ}$ и напряжении модуляции $U_{mod} = 50\text{ мВ}$.

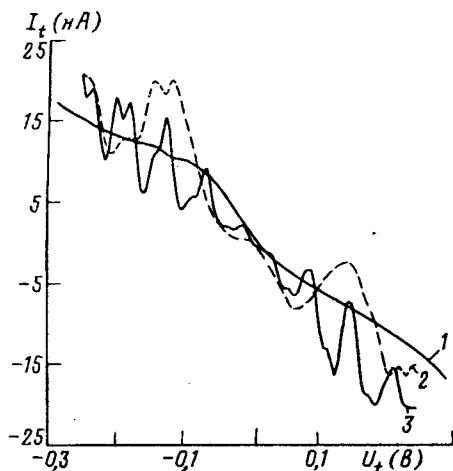


Рис.3. Вольт-амперные характеристики $I(V)$, полученные для ЛБ пленки, состоящей из трех слоев. Величины начальных туннельного тока и напряжения смещения составляют: кривая 1 – $U_t = 15\text{ мВ}$, $I_t = 0,8\text{ нА}$, кривая 2 – $U_t = -30\text{ мВ}$, $I_t = 0,8\text{ нА}$, кривая 3 – $U_t = -10\text{ мВ}$, $I_t = 0,8\text{ нА}$.

допускают следующую трактовку. Ионы Ag в ЛБ пленке образуют квазидвумерную решетку. В случае, когда имеется нечетное число молекулярных слоев, верхний слой представляет практически идеальную двумерную решетку. Электроны в такой решетке можно описывать гамильтонианом H_0 :

$$H_0 = \sum_{\langle j,i \rangle} t_{ij} a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma},$$

где t_{ij} – амплитуда перескока электрона между ближайшими узлами решетки, ϵ_k – энергия электрона в двумерной зоне. Плотность состояний $\rho_1(E)$ в такой двумерной системе в модели сильной связи изображена на рис.1 с пунктирной линией (особенность Ван-Хова слажена). Кроме того, внутри пленки существуют двойные слои, образованные ионами Ag соседних слоев. Они представляют собой две подрешетки, расположенные строго по вертикали одна над другой. В отсутствие взаимодействия между подрешетками поведение электронов в каждой из них описывается гамильтонианом H_0 . Однако поскольку расстояние между подрешетками сравнимо с их периодом, необходимо учесть взаимодействие подрешеток. Гамильтониан взаимодействия имеет

следующий вид:

$$H_{int} = \sum_{i,j} V \delta_{ij} a_{i\sigma}^+ b_{j\sigma} + \text{э.с.} = \sum_{k,p} V \delta_{kp} a_{k\sigma}^+ b_{p\sigma} + \text{э.с.},$$

где индексы i, k относятся к одной подрешетке, а j, p – к другой. При этом электронный спектр будет определяться полюсами функции Грина $G_{kk}(\omega)$ и $G_{pp}(\omega)$, для которых справедливы уравнения:

$$G_{kk'} = G_{kk'}^0 + G_{kk}^0 \sum_p V_{pk} G_{pk'}, \quad G_{pk'} = G_{pp}^0 \sum_{k''} V_{pk''} G_{k''k'},$$

где $V_{pk} = V \delta_{kp}$. Отсюда следует:

$$G_{kk'}(\omega) = \frac{\delta_{kk'} G_{kk}^0}{1 - V^2 (G_{kk}^0)^2} = \frac{1}{2} \delta_{kk'} \left(\frac{1}{\omega - (\epsilon_k - V) + i\delta} + \frac{1}{\omega - (\epsilon_k + V) + i\delta} \right). \quad (1)$$

Из выражения (1) видно, что взаимодействие приводит к перестройке электронного спектра. Ширина зоны изменяется от величины $2t$ до величины $2(t + V)$ (рис.1 с).

В том случае, когда имеется нечетное число слоев ЛБ пленки, в верхнем слое как в чисто двумерной системе возможна реконструкция 3×2 типа волны зарядовой плотности (ВЗП). Экспериментальное СТМ изображение состоящей из трех слоев ЛБ пленки согласуется с этим утверждением (рис.2). Приведенное изображение соответствует первой производной туннельного тока по напряжению смещения dI/dV . В таком режиме контраст СТМ изображения может быть существенно выше, чем для обычной топографической моды работы СТМ. При наличии на поверхности ЛБ пленки ВЗП плотность состояний $\rho_2(E)$ имеет вид, показанный на рис.1 б. Реально в эксперименте туннелирование происходит как из двойного слоя, так и из одинарного. Поэтому, в случае нечетного числа слоев, конечная величина плотности состояний $\rho(E)$ (рис.1 а) представляет собой суперпозицию $\rho_2(E)$ (рис.1 б) и $\rho_1(E)$ (рис.1 с). В случае одного слоя фоновая плотность состояний $\rho_1(E)$ может соответствовать плотности состояний подложки. На рис.1 а имеется провал в окрестности энергии Ферми E_F , величина которого составляет ≈ 250 МВ. Этот провал соответствует энергетической щели в спектре при наличии ВЗП. Указанная ширина щели не противоречит данным других экспериментов и теоретическим оценкам.

Помимо особенностей, соответствующих ВЗП и двойному слою, на зависимости $I(V)$ наблюдались участки с отрицательным наклоном (кривая 2 рис.3) и осцилляции (кривая 3 рис.3), которые, по-видимому, обусловлены образованием коллективных связанных состояний в результате взаимодействий электронных состояний иглы и образца [1,3]. Такие состояния формируют дополнительные резонансные каналы для туннелирования электронов. Так как положение этих уровней относительно E_F и $E_F - eV$ зависит от приложенного к туннельному переходу напряжения, это может приводить к осцилляциям на вольт-амперных характеристиках. Отметим, что вольт-амперные характеристики и зависимости dI/dV , аналогичные приведенным на рис.1,3, часто наблюдаются при низкотемпературных СТМ исследованиях сверхпроводников [4,5].

1. Н.С.Маслова, Ю.Н.Моисеев, В.И.Панов и др., ЖЭТФ, **102**, 925 (1992).
2. N.S.Maslova, Yu.N.Moiseev, V.I.Panov et al., Phys. Stat. Sol. (a) **131**, 35 (1991).
3. П.И.Арсеев, Н.С.Маслова. ЖЭТФ **75**, 575 (1992).
4. T.Oshio, J.Tanaka, A.Ono et al., J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 455 (1990).
5. M.C.Gallagher and J.G.Adler J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 464 (1990).