

УДК 546.72:538.971

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. II. КЛАСТЕРЫ В ЛЕНГМЮРОВСКОМ МОНОСЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

© 1996 г. С. А. Яковенко, С. П. Губин, Е. С. Солдатов, А. С. Трифонов,
В. В. Ханин, Г. Б. Хомутов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 09.01.96 г.

Получены стабильные смешанные ленгмюровские пленки на поверхности графита путем включения кластерных молекул в классические монослои стеариновой кислоты. Исследование топографии поверхности с использованием сканирующего туннельного микроскопа показало, что кластеры образуют в монослое упорядоченную двумерную решетку. Осуществлен режим коррелированного туннелирования электронов в двухпереходной туннельной системе на основе одиночного кластера в ленгмюровском монослое.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленки) – это одно- или многослойные покрытия из амфифильных молекул на твердой подложке, получающиеся путем переноса одного строго мономолекулярного слоя за другим при прохождении подложки сквозь покрытую монослоем поверхность воды. Применение метода Ленгмюра–Блоджетт позволяет изменять состав и структуру монослоя и, что самое главное, встроить в него по определенному закону различные посторонние молекулы [1].

Ленгмюровские пленки представляют особый интерес в связи с возможностью реализации высокой степени воспроизводимости структуры и свойств, надежности; ленгмюровская технология по-прежнему является одним из немногих методов позволяющих целенаправленно конструировать топографию поверхности на молекулярном уровне. Именно ленгмюровские пленки сочетают в себе уникальный набор свойств: высокую упорядоченность молекулярной матрицы, возможность изменения межмолекулярных расстояний и других параметров, стабильность и воспроизводимость структуры, что делает перспективным создание на их основе модельных объектов для нанофазного материаловедения [2].

В работе [3] было показано, что, используя технику сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), можно наблюдать одиночные кластерные молекулы на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и исследовать их вольт-амперные характеристики. Для формирования на ВОПГ высокоупорядоченных кластерсодержащих планарных молекулярных

структур целесообразно использовать технологию Ленгмюра–Блоджетт.

В настоящей работе исследованы возможности и найдены оптимальные условия использования традиционных ленгмюровских монослоев на твердотельной подложке ВОПГ в качестве молекулярной кластерсодержащей матрицы, а также методом СТМ изучены их топография и ВАХ отдельных кластеров.

Для создания смешанных монослоев, содержащих стеариновую кислоту и кластер, был использован большой задел, накопленный по ЛБ-пленкам [4].

В работе были использованы кластерные молекулы различных типов, однако по растворимости, устойчивости и воспроизводимости наиболее интересным оказался карборановый кластер – $1,7(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ (далее по тексту кластер), представляющий собой таллиевое производное диметилкарборана, строение которого было определено ранее методом рентгеноструктурного анализа [5]¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стеариновую кислоту $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ производства фирмы Serva, для получения деионизированной воды (проводимость 20 МОм/см) применяли систему очистки воды MilliQ фирмы Millipore.

Работы по исследованию ленгмюровских монослоев и получению ЛБ-пленок проводились на

¹ Авторы выражают признательность проф. Брегадзе В.И. за предоставление образца $1,7(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$.

компьютеризованной установке, общая блок-схема которой представлена на рис. 1 [16]. Установка включает в себя ванну (1), бокс (2), массивную металлическую плиту-основание (3), амортизаторы (4), подвижный барьер (5), весы Вильгельми (6), пластинку весов Вильгельми (7), подложку (8), электропривод барьера (9) и подложки (10), перистальтический насос (11), АЦП/ЦАП-интерфейс с усилителями мощности (12), персональный компьютер 386/387. Установка имеет специальную систему для эффективного перемешивания водной фазы под монослоем, изменения состава и отбора проб водной фазы без нарушения состояния монослоя. Разработанное нами программное обеспечение предоставляет все необходимое для проведения данной работы и обработки результатов.

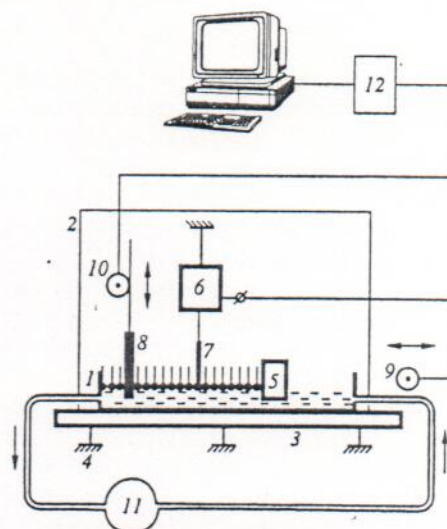


Рис. 1. Блок-схема лэнгмюровской установки (пояснения см. в тексте).

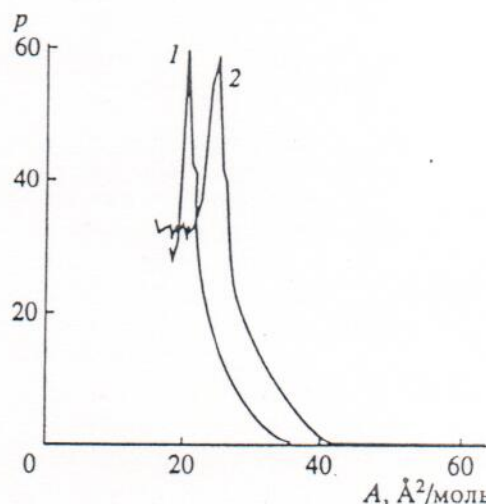


Рис. 2. Изотермы сжатия стеариновой кислоты, не содержащей кластеров (1), смешанного монослоя "стеариновая кислота + кластеры" (18 : 1). (2) (площадь, приходящаяся на одну молекулу, вычислялась из расчета суммарного количества молекул стеариновой кислоты и кластеров, p – поверхностное давление).

Для получения смешанных монослоев, содержащих кластер и стеариновую кислоту, были приготовлены растворы кластера и стеариновой кислоты с концентрацией 10^{-3} моль/л в тетрагидрофуране (ТГФ). Из этих двух растворов готовили растворы, содержащие стеариновую кислоту и кластер в следующих пропорциях: 1 : 32, 1 : 20, 1 : 16, 1 : 12, 1 : 8, 1 : 4, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1, 12 : 1, 16 : 1, 20 : 1, 32 : 1. При получении p - A -изотерм на поверхность водной субфазы (рН 5.6) наносился раствор стеариновой кислоты и кластера в ТГФ с концентрацией 4×10^{-4} моль/л. Через 5 мин, необходимых для испарения растворителя, монослой поджимался со скоростью 3 Å на молекулу в минуту. Монослой поджимался подвижным барьером до давления 25 мН/м, а затем переносился с поверхности воды на свежеприготовленный скол графита как классическим способом вертикальной подачи со скоростью 0.5 мм/мин, так и методом Шеффера со скоростью 0.01 мм/мин. Для получения монослоя, ориентированного гидрофобными хвостами наружу, подложка погружалась в воду до нанесения на поверхность воды монослоя. Процесс нанесения монослоя, ориентированного гидрофильными хвостами наружу, проходил по другой схеме. После полного погружения подложки в воду монослой максимально поджимался до коллапса с последующим его отсасыванием водяным насосом и увеличением площади ванны до максимальной, после чего подложка извлекалась из воды. Поверхностное давление $p = 25$ мН/м поддерживалось постоянным при перенесении монослоя на подложку.

Микротопографию монослоя, перенесенного на ВОПГ, исследовали при комнатной температуре с помощью СТМ Nanoscope [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сжатия лэнгмюровских монослоев, содержащих кластеры. Исследовались зависимость формы изотерм сжатия смешанных моно-

слоев, содержащих стеариновую кислоту и кластер, от содержания составных частей. Наблюдалось три характерных типа изотерм сжатия при изменении концентрации кластера от 0 до 100 % (рис. 2, 3). Изотермы двух типов совпадают с изотермами монослоев, состоящих только из стеариновой кислоты или только из кластеров. Качественно изотерма сжатия смешанного монослоя, приведенная на рис. 2, соответствует $k = 18$, на рис. 3 – $k = 1$ (k – отношение числа молекул стеариновой кислоты к числу молекул кластера).

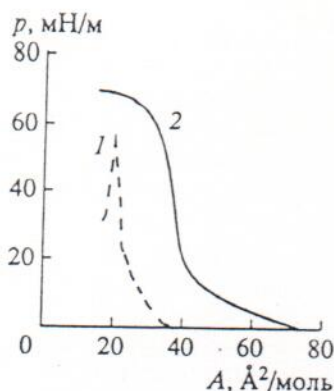


Рис. 3. Изомеры сжатия стеариновой кислоты, не содержащей кластеров (1) и смешанного монослоя (1 : 1) (2).

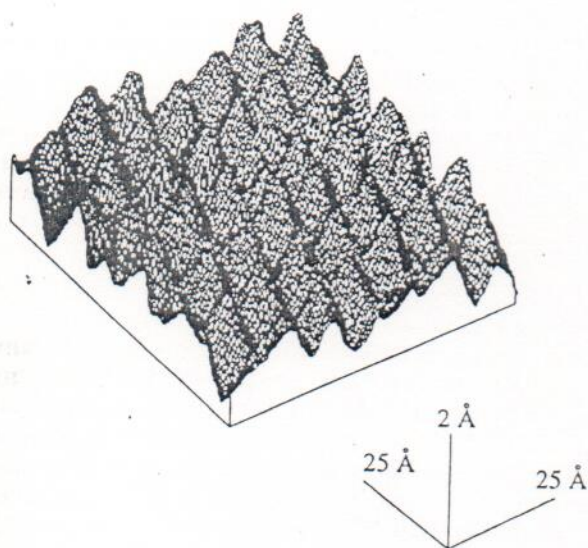


Рис. 4. Трехмерное СТМ-изображение смешанной ленгмюровской пленки "стеариновая кислота + кластеры", нанесенной методом Шеффера на поверхность графита ($k = 16$).

Способ организации амфифильных и неамфифильных молекул при образовании смешанных ленгмюровских монослоев может быть "аддитивным" или "кооперативным" [7]. Аддитивная природа смешанных монослоев характеризуется линейной зависимостью поверхностного давления в коллапсе от количества поверхностно-активной фракции в смеси. Кооперативное поведение смешанных монослоев проявляется в том, что они могут быть сжаты до значений поверхностного давления, значительно превышающих давления, до которых могут быть сжаты монослой, образованные составляющими фракциями по отдельности. При соотношении 1 : 1 ($k = 1$) изотерма сжатия смешанного монослоя "стеариновая кислота + кластер" существенно отличается от изотермы

сжатия монослоя стеариновой кислоты без кластера. Изотерма монослоя, содержащего кластеры, значительно сдвинута вправо (на $\approx 20 \text{ Å}^2/\text{моль}$) относительно изотермы монослоя без кластеров, отсутствует коллапс, нет четких фазовых переходов, выше значения максимального поверхностного давления. Дальнейшее повышение содержания кластера в монослое стеариновой кислоты вплоть до 12 молекул стеариновой кислоты на один кластер качественно не меняет форму изотерм сжатия: При соотношении же 12 : 1 ($k = 12$) изотерма сжатия кардинально изменяется и становится подобной p - A -изотерме монослоя стеариновой кислоты, не содержащего кластеров. Единственное отличие, которое остается – это небольшой сдвиг (несколько $\text{Å}^2/\text{моль}$) вправо. Дальнейшее повышение содержания стеариновой кислоты в монослое с кластерами не влияет на форму изотерм сжатия, а лишь уменьшает их сдвиг вправо. Анализируя размеры молекулы стеариновой кислоты ($\approx 20 \text{ Å}^2$) и кластера ($\approx 100 \text{ Å}^2$), мы пришли к выводу, что форма изотерм сжатия смешанных монослоев определяется взаимодействием молекул стеариновой кислоты. Она аналогична (подобна) форме изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты без кластеров в том случае, когда число молекул стеариновой кислоты ($k > 18$) достаточно для того, чтобы каждый кластер был полностью окружен ее молекулами. Таким образом, форма изотерм сжатия смешанных монослоев определяется либо взаимодействием кластеров, если числа молекул стеариновой кислоты на один кластер не достаточно ($k < 18$), чтобы изолировать кластеры друг от друга, либо взаимодействием молекул стеариновой кислоты, если каждый кластер полностью окружен ее молекулами ($k \geq 18$).

Итак, впервые были получены стабильные смешанные ленгмюровские монослои ярко выраженного кооперативного характера путем включения неамфифильных молекул (кластеров) в классические монослои стеариновой кислоты.

Сканирующая туннельная микроскопия смешанных ленгмюровских пленок стеариновой кислоты и кластеров. Исследуемые образцы представляли собой мономолекулярные слои стеариновой кислоты с внедренными в них металлосодержащими кластерами размером порядка 10 Å , нанесенные на свежие сколы подложек из ВОПГ методом Шеффера [8]².

На рис. 4 и 5 представлены СТМ-изображения монослоя стеариновой кислоты с внедренными кластерами. При анализе полученного изображения выявляется периодическая двумерная структура расположения максимумов электронной плотности, представляющая собой моно-

² При нанесении пленок классическим методом вертикальной подачи кластеров на подложке не обнаружено.

клинную решетку с параметрами: $a = 28.0 \pm 4.0 \text{ \AA}$, $b = 20.0 \pm 4.0 \text{ \AA}$, $\alpha = 70^\circ$, что по порядку величин соответствует размерам карборановых кластеров³. В связи с этим мы предполагаем, что выявленная периодическая структура в СТМ-изображениях образована кластерами.

При дальнейшем увеличении изображения замечено, что проекция вершин пиков на плоскость нецентросимметрична (отличается от окружности); типичная картина представлена на рис. 6. Высказано предположение, что форма и площадь светлого пятна на рис. 6 соответствуют проекции на ВОПГ исследуемого кластера, несимметричного по форме. С целью проверки этого предположения на основании данных РСА кластера была построена его проекция на поверхность графита в реальном масштабе длин связей и валентных углов; результаты приведены на рис. 7; там же пунктиром показан контур белого пятна центральной части СТМ-изображения (рис. 6) в том же масштабе. На наш взгляд, свидетельством в пользу того, что наблюдаемая картина действительно соответствует профилю одиночного кластера, служит хорошее совпадение площади и формы белого пятна в центре рис. 6 с размером и контурами кластера (рис. 7).

Следует отметить, что полученные изображения не носили случайный характер и воспроизводились при повторном сканировании одного и того же участка поверхности образца. СТМ-изображения разных участков поверхности образца содержали подобные двумерные структуры. Таким образом показано, что кластеры надежно фиксируются для целей СТМ-исследований при встраивании в матрицу лентгмюровского монослоя из стеариновой кислоты.

Вольт-амперные характеристики лентгмюровских монослоев, содержащих кластеры. Закономерности протекания тока через кластеры поперек монослоя изучались с помощью СТМ путем регистрации ВАХ двухпереходной туннельной системы "игла СТМ-пленка-подложка", возникающей при расположении иглы СТМ над кластером. Измерения проводились как при 300, так и при 77 К. После получения изображения поверхности пленки в режиме заданного тока (ток 500 нА при напряжении 500 мВ, воспроизводимость высокая) и выбора участка с кластером в нескольких точках в окрестности кластера снималась серия ВАХ.

ВАХ, снятые в различных точках плоского участка поверхности стеариновой кислоты (далеко от кластера), практически одинаковы и не имеют существенных особенностей; ВАХ, снятые вблизи кластера, кардинально отличаются (рис. 8). На большинстве таких ВАХ вблизи на-

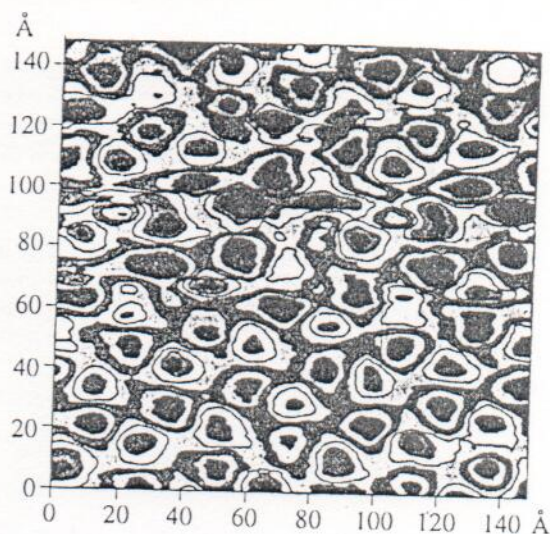


Рис. 5. СТМ-изображение (вид сверху) смешанной лентгмюровской пленки, нанесенной методом Шеффера на поверхность графита ($k = 16$).

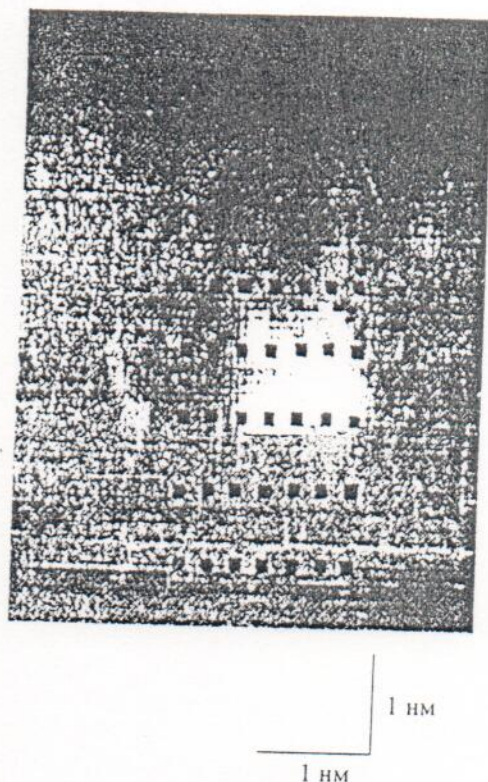


Рис. 6. Вершина одного из пиков (белое пятно), черными точками показаны места, где снимались ВАХ.

чала координат наблюдается участок с существенно (на порядок) подавленной проводимостью. Измерения при 300 и 77 К качественно дают одинаковые результаты, однако участок с подавленной проводимостью при 77 К не имеет наклона (нулевая проводимость) и выражен значительно четче.

³ Параметры элементарной ячейки моноклинных кристаллов кластера равны: $a = 14.151$, $b = 10.190$, $c = 23.91 \text{ \AA}$ [5].

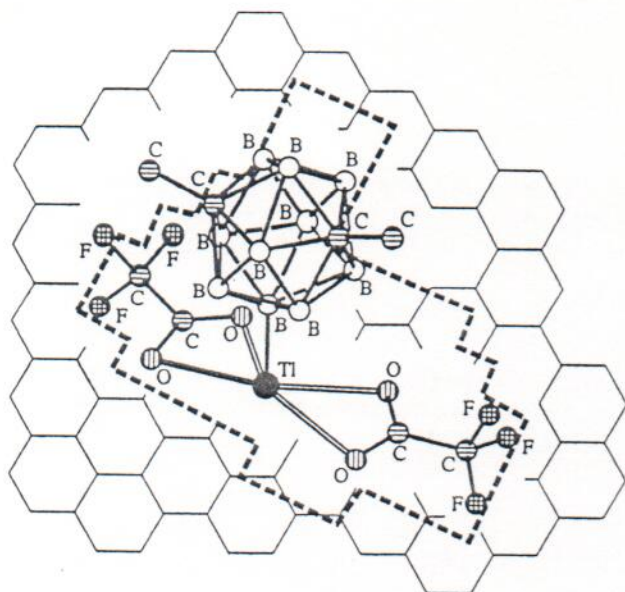


Рис. 7. Проекция в реальном масштабе кластера $1,7(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{Ti}(\text{OSOCF}_3)_2$ на ВОПГ (пунктиром показана площадь белого пятна (вершины пика) на рис. 6).

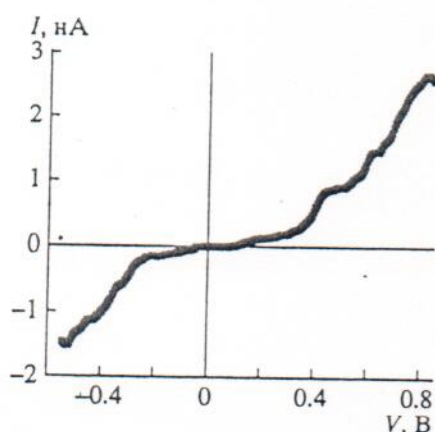


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика системы "игла СТМ-кластер в монослое стеариновой кислоты – подложка" ($T = 300 \text{ K}$).

Для объяснения отмеченных особенностей ВАХ обратимся к результатам "ортодоксальной" теории одноэлектроники [9]. Оценка "емкости" кластера как шара с радиусом $10 \text{ \AA}$ в среде с $\epsilon \approx 3$ дает величину $C \sim 3 \times 10^{-19} \text{ Ф}$. При этом даже для комнатной температуры параметр $kT/(e^2/2C)$ имеет порядок 0.1, что достаточно для реализации коррелированного (одноэлектронного) туннелирования [9, 10]. Оценка величины участка кулоновской блокады e/C в одноэлектронной туннельной структуре дает значение порядка 0.5 В, что согласуется с экспериментально на-

блюдаемыми размерами участков с подавленной проводимостью на ВАХ (рис. 8).

Общей чертой подавляющего большинства измерений над кластером (в отличие от ВАХ на удаленных от кластера участках) является асимметрия ВАХ при изменении полярности напряжения; кроме того, наблюдается увеличение проводимости при возрастании напряжения. Компьютерное моделирование системы на основе теории коррелированного туннелирования с учетом искажения туннельного барьера дает ВАХ, совпадающие с экспериментальными. При этом искажения барьера вполне естественны для измерений с помощью СТМ из-за большой напряженности электрического поля в зазоре.

Совпадение экспериментальных ВАХ туннельных систем с кластером и их характерных особенностей с рассчитанными по теории одноэлектроники позволяет сделать заключение о том, что в нашем эксперименте реализовывался режим коррелированного туннелирования электронов.

Данная работа была частично поддержана ГНТП "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (проект № 5-029/26/1) и МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 1-035).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что с использованием методики Ленгмюра–Блоджетт удастся успешно решить проблему надежной фиксации молекулярных объектов (кластеров) на твердой подложке для обеспечения воспроизводимости результатов измерений характеристик долгоживущих молекулярных систем. Более того, показано, что такая фиксация может контролируемо осуществляться в виде регулярных одно- и двумерных монослойных массивов кластеров. С помощью СТМ при температурах 300 и 77 К реализован режим коррелированного туннелирования электронов в двухпереходной туннельной системе на основе одиночного кластера. Обнаруженные особенности на ВАХ согласуются с выводами существующей теории одноэлектронного туннелирования. Тем самым получено экспериментальное свидетельство устойчивой, воспроизводимой реализации одноэлектронного режима туннелирования при комнатной температуре в искусственно созданной стабильной молекулярной структуре, что в сочетании с показанной возможностью управляемого формирования систем с регулярным расположением наноструктур может служить основой работ по созданию молекулярных электронных схем.

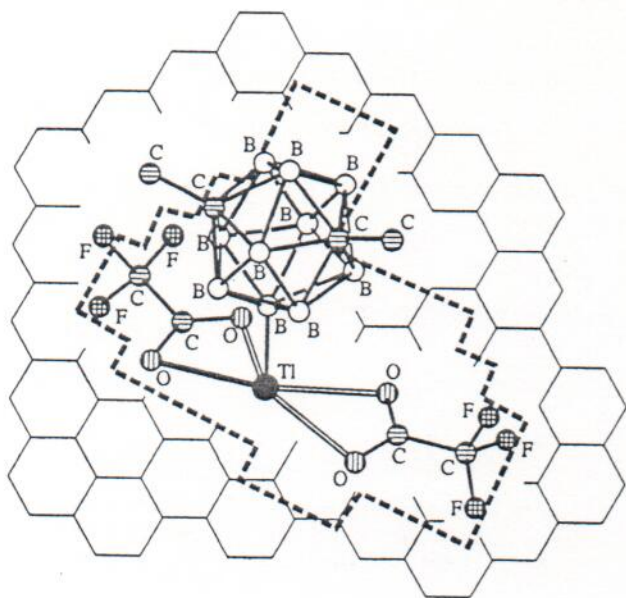


Рис. 7. Проекция в реальном масштабе кластера $1,7(\text{CH}_3)_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$ на ВОПГ (пунктиром показана площадь белого пятна (вершины пика) на рис. 6).

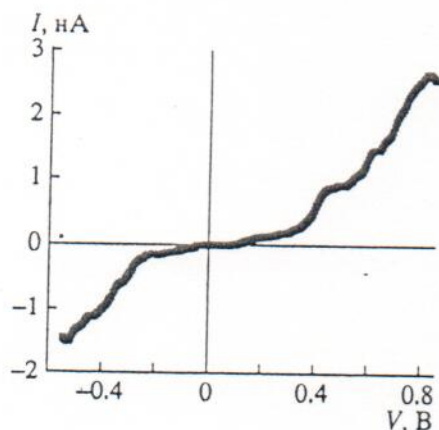


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика системы "игла СТМ-кластер в монослой стеариновой кислоты - подложка" ($T = 300 \text{ K}$).

Для объяснения отмеченных особенностей ВАХ обратимся к результатам "ортодоксальной" теории одноэлектроники [9]. Оценка "емкости" кластера как шара с радиусом $10 \text{ \AA}$ в среде с $\epsilon \approx 3$ дает величину $C \sim 3 \times 10^{-19} \text{ Ф}$. При этом даже для комнатной температуры параметр $kT/(e^2/2C)$ имеет порядок 0.1, что достаточно для реализации коррелированного (одноэлектронного) туннелирования [9, 10]. Оценка величины участка кулоновской блокады e/C в одноэлектронной туннельной структуре дает значение порядка 0.5 В, что согласуется с экспериментально на-

блюдаемыми размерами участков с подавленной проводимостью на ВАХ (рис. 8).

Общей чертой подавляющего большинства измерений над кластером (в отличие от ВАХ на удаленных от кластера участках) является асимметрия ВАХ при изменении полярности напряжения; кроме того, наблюдается увеличение проводимости при возрастании напряжения. Компьютерное моделирование системы на основе теории коррелированного туннелирования с учетом искажения туннельного барьера дает ВАХ, совпадающие с экспериментальными. При этом искажения барьера вполне естественны для измерений с помощью СТМ из-за большой напряженности электрического поля в зазоре.

Совпадение экспериментальных ВАХ туннельных систем с кластером и их характерных особенностей с рассчитанными по теории одноэлектроники позволяет сделать заключение о том, что в нашем эксперименте реализовывался режим коррелированного туннелирования электронов.

Данная работа была частично поддержана ГНТП "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (проект № 5-029/26/1) и МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 1-035).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что с использованием методики Ленгмюра-Блоджетт удастся успешно решить проблему надежной фиксации молекулярных объектов (кластеров) на твердой подложке для обеспечения воспроизводимости результатов измерений характеристик долгоживущих молекулярных систем. Более того, показано, что такая фиксация может контролируемо осуществляться в виде регулярных одно- и двумерных монослойных массивов кластеров. С помощью СТМ при температурах 300 и 77 К реализован режим коррелированного туннелирования электронов в двухпереходной туннельной системе на основе одиночного кластера. Обнаруженные особенности на ВАХ согласуются с выводами существующей теории одноэлектронного туннелирования. Тем самым получено экспериментальное свидетельство устойчивой, воспроизводимой реализации одноэлектронного режима туннелирования при комнатной температуре в искусственно созданной стабильной молекулярной структуре, что в сочетании с показанной возможностью управляемого формирования систем с регулярным расположением наноструктур может служить основой работ по созданию молекулярных электронных схем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сривастава В.К. Ленгмюровские молекулярные пленки и их применение // Физика тонких пленок. Т. 7 / Под ред. Хасс Дж. и др. М.: Мир, 1977. С. 340–427.
2. Валиев К.А. Микроэлектроника: достижения и пути развития. М.: Наука, 1986.
3. Губин С.П., Солдатов Е.С., Трифонов А.С., Ханнин В.В. Наноразмерные кластерные материалы. I. Одиночные кластеры на поверхности графита // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 10.
4. Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1263–1300.
5. Яновский А.И., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. и др. Строение бис-(трифторацетато)-1,7-диметил-*m*-карборанил(α, α' -бипиридил)-таллия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 293–298.
6. Чечель О.В., Николаев Е.Н. Устройства для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт (обзор) // ПТЭ. 1991. № 4. С. 19–29.
7. Obeng Y.S., Bard A.J. Langmuir Films of C_{60} at the Air-Water Interface // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6279–6280.
8. Gaines G.L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. N.Y.: Wiley, 1966.
9. Likharev K.K. Correlated Discrete Transfer of Single Electrons in Ultrasmall Tunnel Junction // IBM J. Res. Develop. 1988. V. 32. № 1. P. 144–158.
10. Зубилов А.А., Губин С.П., Коротков А.Н. и др. Одноэлектронное туннелирование через кластерную молекулу при комнатной температуре // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 5. С. 41–45.