

Зондовая туннельная микроскопия/спектроскопия молекул полиоксометаллатов

Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, Россия
domfdal@mail.ru*

Описан новый (бирезонансный) механизм формирования резонансных особенностей туннельных спектров полиоксометаллатов. Приведены результаты сверхвысоковакуумных и безвакуумных экспериментов, демонстрирующие перспективность применения этих соединений для создания молекулярных диодов и отрицательных дифференциальных сопротивлений

Probe tunneling microscopy/spectroscopy of polyoxometallate molecules

F.I. Dalidchik, S.A. Kovalevskii, E.M. Balashov

Semenov institute of chemical physics RAS, 119991 Moscow, Russia

A new (biresonant) mechanism for the formation of resonance features of tunnel spectra of polyoxometallates is described. The results are presented in excess of high-vacuum and vacuum-free experiments, demonstrating the promise of using these compounds to create molecular diodes and negative differential resistances

Неисчерпаемый класс полиоксометаллатов (ПОМ), давно известных в качестве катализаторов, сегодня быстро расширяется и интенсивно изучается как класс перспективных наноматериалов, область возможных применений которых простирается от фотокатализа, спинтроники и электроники до нанобиологии, наносенсорики и наномедицины. Все значимые в приложениях физические и химические свойства ПОМ, во многом уникальные, связаны с общей особенностью электронного строения их анионов - с существованием энергетических щелей на уровне Ферми и слабой делокализацией ионных состояний.

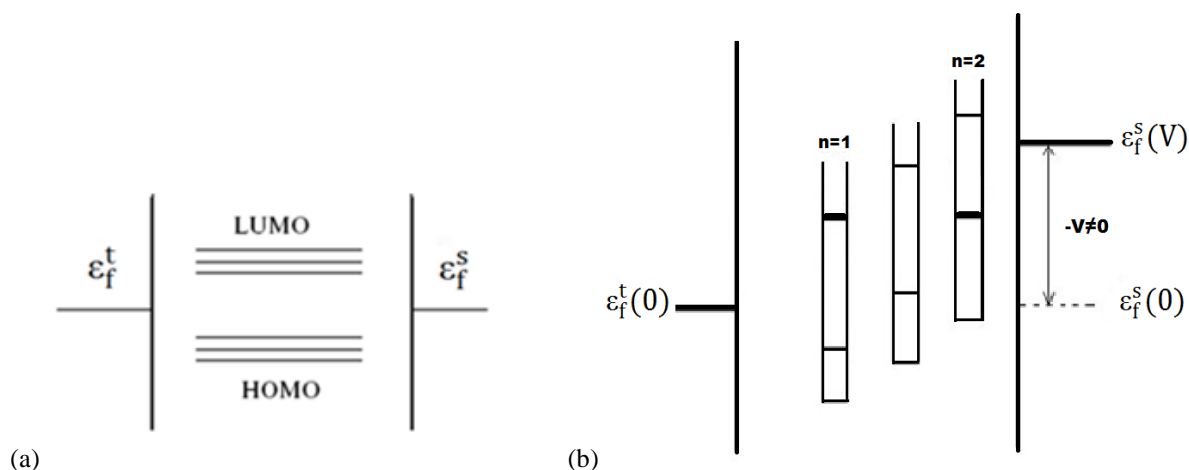


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма наноконтакта, содержащего молекулу ПОМ; (а) электронные уровни делокализованных состояний ПОМ без поля ($V = 0$); (б) «лестница Штарка», электронных энергетических уровней локализованных на ионах состояний, образующаяся при разрыве внешним полем ($V \neq 0$) слабых обменных связей идентичных ионов кислорода (нижний ряд) и металла (верхний); ϵ_f^t и ϵ_f^s - уровни Ферми иглы и подложки.

В сильных полях ($\sim 10^7$ В/см), типичных для экспериментов с СТМ, слабые связи могут быть разорванными, в электронной подсистеме ПОМ происходит Штарк-Ванье локализация (Рис. 1).

При определённых значениях напряжения, V (или вакуумного зазора, z), электронные термы ПОМ псевдопересекаются, открывая каналы "бирезонансного" (ускоренного), туннелирования [1-3], что проявляется отрицательными дифференциальными сопротивлениями, ОДС, [4] или максимумами ток-высотных зависимостей [5] (Рис.2).

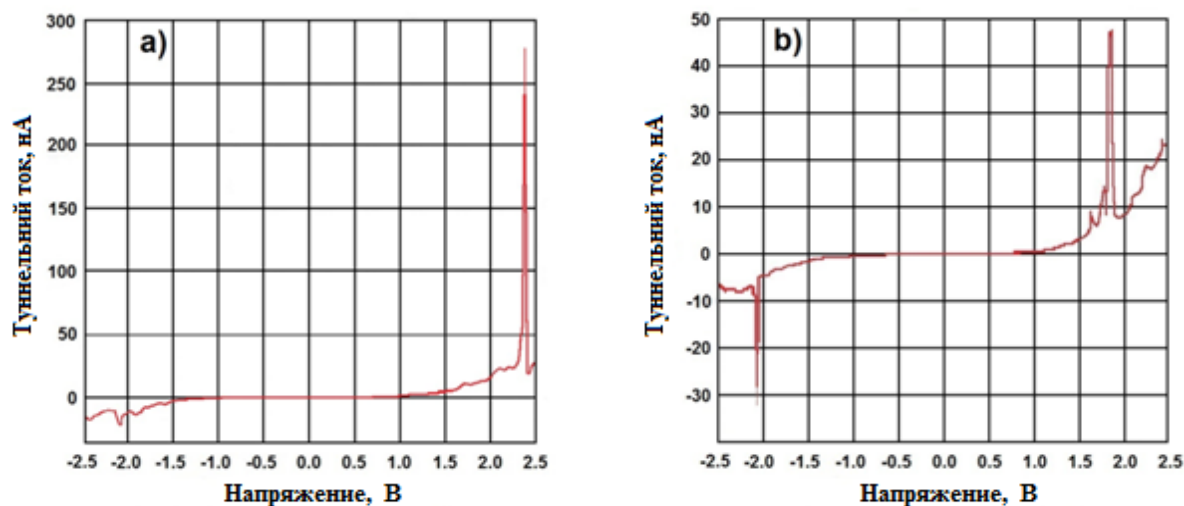


Рисунок 2. Туннельные спектры декамолибдодикобальтовых (ДМДК) соединений, содержащих (а) один и (б) пару ОДС.

В туннельных спектрах большинства других наночастиц (НЧ), таких как наноуглерод, металлические кластеры или полупроводниковые НЧ, подобных особенностей нет. Здесь максимумы проницаемостей потенциальных барьеров формируются по механизму однорезонансного туннелирования и наблюдаются поэтому не в полных токах, $J(V, z)$, но в проводимостях, dJ/dV .

Возможность измерения в экспериментах с СТМ трёх основных энергетических параметров ПОМ ("щелей" между заполненными и незаполненными электронными состояниями, колебательных квантов и постоянных электронно-колебательных взаимодействий) была впервые обоснована и в сверхвысоковакуумных экспериментах реализована на примере гетерополиоксидов со структурами Кеггина. Доклад содержит описание и обсуждение результатов новых, безвакуумных экспериментов по туннельному зондированию ПОМ и их органических производных [4], перспективных для создания на их основе одномолекулярных ОДС (как элементов нанoeлектроники) и выпрямителей [5,6].

1. Ф.И. Далидчик, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов и др., *Химическая физика* **29** (11), 21 (2012).
2. Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, *Кинетика и катализ* **53** (5), 649 (2012).
3. Ф.И. Далидчик, Н.Н. Колченко, Е.М. Балашов и др., *ЖЭТФ* **142** (6), 1218 (2012).
4. F.I. Dalidchik, S.A. Kovalevskii, and E.M. Balashov, *J. Chem. Phys.* **146**, 194308 (2017)
5. Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, *Письма в ЖЭТФ* **101** (9), 717 (2015).
6. Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Е.М. Балашов, Б.А. Буданов, *Российские нанотехнологии* **11** (5–6), 64 (2016).