

02;03;11;12

Образование упорядоченных структур из адсорбированных молекул на поверхности металлов в электрическом поле

© С.В. Зайцев

ГНЦ РФ "Институт теоретической и экспериментальной физики", Москва
E-mail: Sergey.Zaitsev@itep.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2000 г.

Обнаружены явления самоорганизации в субмолекулярных пленках, осажденных на металлическую подложку в электрическом поле. Упорядоченное поведение проявляется в том, что отдельные группы молекул образуют между собой связи из молекулярных цепочек, по которым идет обмен веществом. Возникает устойчивая динамическая структура — сеть, которая существует в оптимальном интервале температур. Выдвигается предположение, что наблюдаемое поведение есть следствие электрического взаимодействия системы диполей, один конец которых свободен, а другой может передвигаться по подложке с трением. Моделирование эволюции этой системы дает качественное согласие с экспериментом. Полученные результаты могут найти применение в высоковольтной технике, вакуумной электронике, космической технике и нанотехнологии.

Прогресс современной техники в значительной мере связывают с нанотехнологией, поэтому представляют интерес методы управления движением молекул. Причем особенно важно не только научиться управлять единичными молекулами (здесь есть значительные успехи), но и перейти в дальнейшем к "массовому производству". Этот переход и вызывает сейчас значительные затруднения [1]. В качестве одного из путей решения данной проблемы можно рассматривать использование эффектов самоорганизации. Это требует подробного изучения реакции молекулярных ассоциаций на различного рода воздействия.

Мощным средством управления движением молекул является электрическое поле. В данной работе исследовалась эволюция субмолекулярной пленки, осажденной из газовой фазы на проводящую подложку в электрическом поле, перпендикулярном поверхности. Использовались

молекулы с высоким дипольным моментом (вода, нафталин) и подложки из вольфрама, молибдена, нержавеющей стали. Образец-подложка представлял собой иглу, на кончике которой находился шарик. Шарик создавался оплавлением в электрическом разряде. Затем путем электрополировки можно было уменьшить его размер. Обычно в экспериментах использовались шарики диаметром $< 2 \mu\text{m}$. Образец помещался в вакуумную камеру, в которой находились исследуемые молекулы в газообразном состоянии. Напротив шарика на расстоянии 3 см располагались сборка из вторично-электронных микроканальных усилителей и экран, светящийся под действием электронов. За счет последовательного расположения нескольких микроканальных пластин удалось получить усиление порядка $\times 10^8$, что позволило наблюдать единичные молекулы и пленки при сравнительно слабых напряженностях электрического поля (при напряженностях $> 10^8 \text{ V/m}$ подобные пленки срываются с поверхности).

Далее у поверхности образца создавали напряженность электрического поля порядка $10^6 - 10^8 \text{ V/m}$. При этом молекулы из газа за счет поляризации осаждались на поверхности шарика. У их свободных концов напряженность электрического поля была локально повышена по сравнению со средним уровнем на поверхности. В этой области и происходила с наибольшей вероятностью полевая ионизация остаточных газов и других молекул, не успевших осесть на поверхность. Образовавшиеся ионы ускорялись электрическим полем в направлении к микроканальной пластине и создавали изображение на экране. За счет проекционного эффекта при минимальных радиусах кривизны образцов достигалось увеличение, достаточное для наблюдения отдельных молекул, находящихся на поверхности (при радиусах кривизны менее $0.1 \mu\text{m}$). Образовывался, как правило, мономолекулярный слой. Это согласуется с существующими теоретическими представлениями, согласно которым полевая ионизация молекулы затруднена, если она приблизится к заряженной поверхности ближе некоторого критического расстояния [2]. При увеличении количества адсорбированных молекул они объединяются в плоские скопления. Наблюдение за группами молекул позволило выявить ряд закономерностей в их поведении. Плоские скопления группируются либо у вершины образца (где напряженность поля максимальна), либо у локальных вздутий поверхности. В скоплениях постоянно зарождаются коллективные движения. Это приводит к периодическому испусканию "протуберанцев" — молекулярных

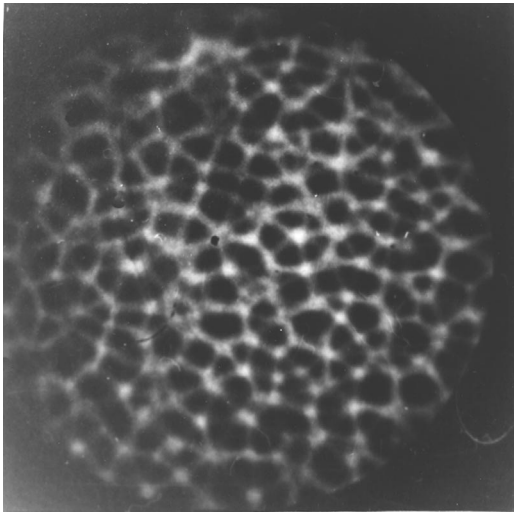


Рис. 1. Сеть, которая образовалась на поверхности вольфрама из адсорбированных молекул воды под действием электрического поля (диаметр шарика $\sim 1 \mu\text{m}$).

потоков, которые через доли секунды втягиваются обратно. Если же на расстоянии, сравнимом с их длиной, находится другое скопление, то встречные протуберанцы могут соединиться и сформировать долговременную связь. С течением времени связи обрываются, но взамен возникают новые и характер структуры не меняется.

Поведение осажденной пленки зависит от температуры подложки. При комнатных температурах образовывались наиболее упорядоченные структуры (рис. 1). При увеличении температуры выше 100°C изображение структуры размывалось. Охлаждение приводило к уничтожению признаков упорядоченности.

Можно предположить, что наблюдаемое поведение адсорбированных молекул есть следствие электрического взаимодействия большого количества диполей, один конец которых свободен, а другой может передвигаться по подложке с трением. Для проверки выдвинутого предположения было проведено математическое моделирование эволюции системы таких диполей, находящихся на плоскости и испытывающих

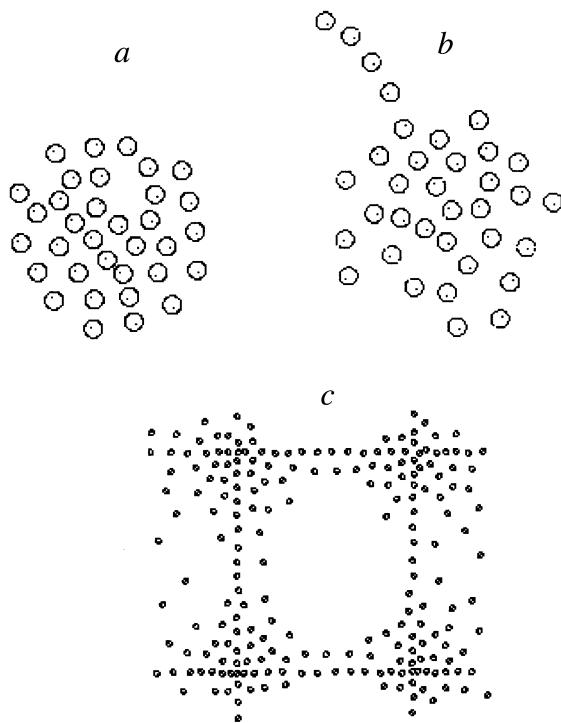


Рис. 2. Результаты математического моделирования эволюции субмолекулярной пленки в электрическом поле, перпендикулярном к поверхности: *a* — группа молекул в период "спокойного существования", *b* — периодически группа испускает "протуберанцы" в виде цепочки из молекул, *c* — четыре молекулярные "группировки", расположенные в вершинах квадрата, образуют между собой динамические связи.

притяжение к центру и случайные температурные флуктуации. Результаты представлены на рис. 2, *a-c*. Оказалось, что в отдельных группах диполей после периода относительного спокойствия (рис. 2, *a*) начинают формироваться внутренние упорядоченные потоки. Далее происходит выброс "протуберанцев" — цепочек частиц (рис. 2, *b*), после чего система опять на некоторое время возвращается в полностью разупорядоченное состояние. Если на расстояниях, сравнимых с длиной

цепочек, находятся другие группы частиц, то встречные потоки приводят к образованию долговременных связей между ними (рис. 2, с). При достаточно длительном наблюдении можно заметить, что по этим связям идет обмен веществом между группами "молекул".

Таким образом, достигнуто качественное согласие с экспериментом. Это не позволяет пока сказать, что микромеханизм данного поведения полностью вскрыт (так как возможности численного моделирования при анализе сложных систем имеют ряд ограничений [3]). Однако полученные предварительные результаты позволяют надеяться, что на основе методики удастся предсказать многие аспекты поведения пленок, которые образуются на электродах, и являются одной из причин как электрических пробоев, так и паразитных шумов в электронных устройствах. Можно предположить, что выявленная закономерность будет полезна при решении важной проблемы борьбы с отрицательным воздействием адсорбированных пленок на космические аппараты. С другой стороны, возможно применение этого явления для формирования наноструктур. Особенностью таких наноструктур является то, что они самозалечиваются, хотя и требуют постоянного подвода энергии для своего существования.

Список литературы

- [1] *Hoummady M., Fujita H.* // Nanotechnology. 1999. V. 10. N 1. P. 29–33.
- [2] *Миллер М., Смит Г.* Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 304 с.
- [3] *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 342 с.