

11;12

## Формирование микрообразований с упорядоченной структурой эмиссии в фуллереновых покрытиях полевых эмиттеров

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.С. Поляков

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: tumareva@rphf.spbstu.ru, sominski@rphf.spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 6 июля 2001 г.)

При исследовании фуллереновых покрытий острых полевых эмиттеров в автоэмиссионном проекторе было обнаружено формирование специфических упорядоченных структур на изображении эмиттера в форме дуплетов, квадруплетов, колец дисков и т.п. Были определены закономерности возникновения упорядоченных картин указанного типа и их связь с эмиссией микрообразований из молекул  $C_{60}$ . Проанализированы возможные объяснения формирования упорядоченных эмиссионных изображений на основе существующих литературных данных и полученных экспериментальных результатов. Предложено уточнение модели автоэмиссии с поверхности микрообразований, учитывающее внутреннее отражение электронных волн от их границ.

### Введение

В пятидесятые–шестидесятые годы рядом исследователей при изучении методом автоэмиссионного проектора острых полевых эмиттеров было обнаружено необычное явление. При нанесении на эмиттер крупных органических молекул (например, фталоцианина меди и антрохинона), кластеров из углерода и некоторых других материалов на автоэмиссионных картинах становились различимыми упорядоченные структуры в виде двух- и четырехлепестковых фигур (“дуплетов” и “квадруплетов”), колец, дисков и т.п. (см., например, [1–6]). Наиболее подробно было изучено формирование указанных упорядоченных эмиссионных образований, названных Мюллером “молекулярными картинами”, для эмиттеров с покрытиями из органических молекул. В частности, были определены характерные размеры комплексов из молекул фталоцианина меди, ответственных за молекулярные изображения [2,5,6]. По мнению авторов [2], для формирования таких картин достаточно 13 молекул. По оценкам Савченко В.П. [6], при поперечном размере  $\sim 16\text{--}22 \text{ \AA}$  комплексы фталоцианина меди имеют высоту  $\sim 70 \text{ \AA}$ , ориентированы длинной своей стороной вдоль силовых линий электрического поля и включают существенно большее количество молекул —  $\sim 50$ . Для других материалов, в том числе для углерода, объективных данных накоплено мало. Есть указание, что углеродные кластеры, ответственные за формирование описанных выше изображений, возникают непосредственно в напылителе, а не на поверхности полевого эмиттера [6]. Это правдоподобно, но не несет информации о структуре углеродных кластеров. Отсутствует, к сожалению, информация и об их размерах.

Для объяснения природы молекулярных картин были развиты две теории. В одной из них (одномолекулярной) [2] их форма связывалась со строением и электронной структурой адсорбированных больших молекул.

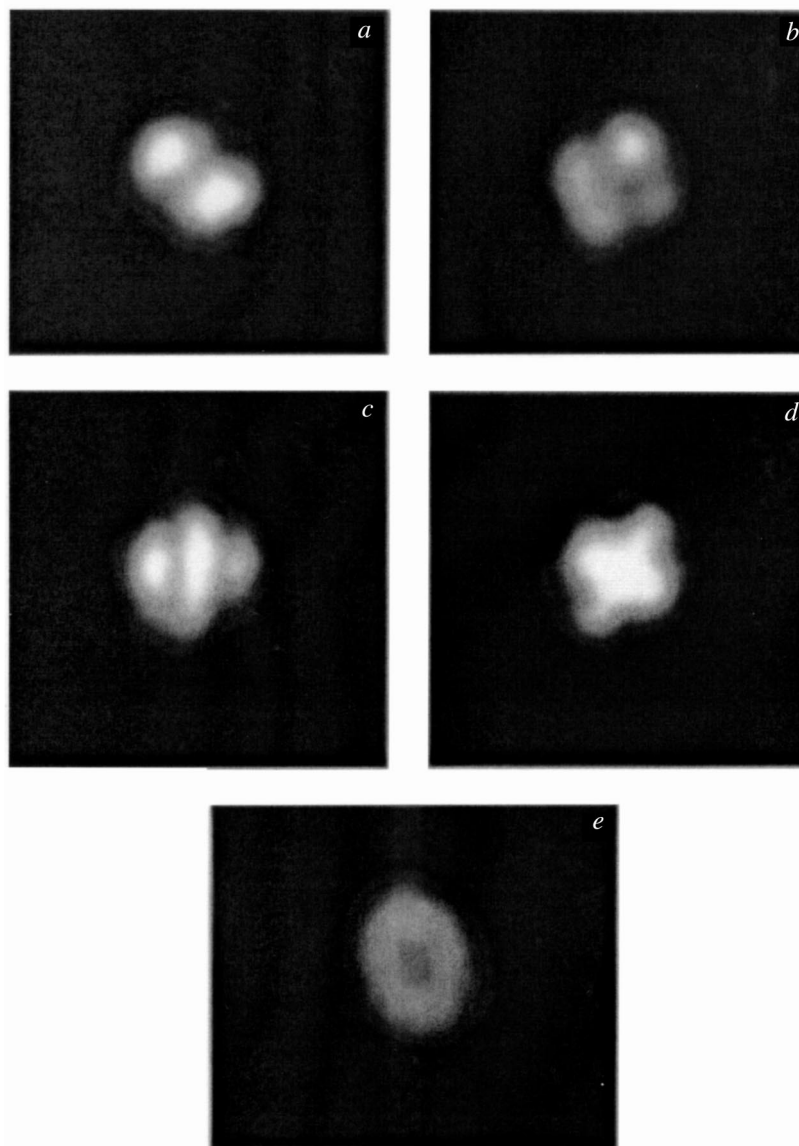
В волноводной модели [3,6] вид тех же картин объяснялся с учетом распространения электронных волн (волн де-Бройля) по своеобразному волноводу, сформированному комплексом молекул.

Авторами настоящей работы при изучении методом полевого электронного проектора покрытий вольфрамовых острых эмиттеров молекулами фуллерена  $C_{60}$  [7,8] было обнаружено, что и в этом случае удается наблюдать на экране проектора эмиссионные изображения с упорядоченной структурой, подобные описанным в [1–6]. Полученные результаты позволили определить закономерности возникновения и характеристики комплексов из молекул  $C_{60}$ , ответственных за появление упорядоченных эмиссионных изображений. На этой основе уточнена модель формирования упорядоченных картин автоэмиссии с их поверхности. Ниже излагаются результаты проведенного исследования.

### Методика измерений и аппаратура

Подробное описание конструкции автоэмиссионного проектора, а также методов создания и исследования фуллереновых покрытий на поверхности полевого эмиттера приведено в [7,8]. Поэтому здесь мы ограничимся рассмотрением только тех особенностей методики эксперимента и экспериментальной аппаратуры, на которые необходимо обратить внимание для лучшего понимания результатов данной работы.

Увеличенное до  $10^6$  раз эмиссионное изображение поверхности острого эмиттера создавалось на экране проектора при подаче напряжения  $U$  между экраном и катодом. Исследования выполнены с вольфрамовыми острыми эмиттерами, имеющими диаметр вершины ориентировочно от 0.3 до  $2 \mu\text{m}$ . На вершине острия формировались монокристалл вольфрама или ребристый кристалл со слоем карбида вольфрама на поверхности [9]. Покрытия создавались напылением на острие



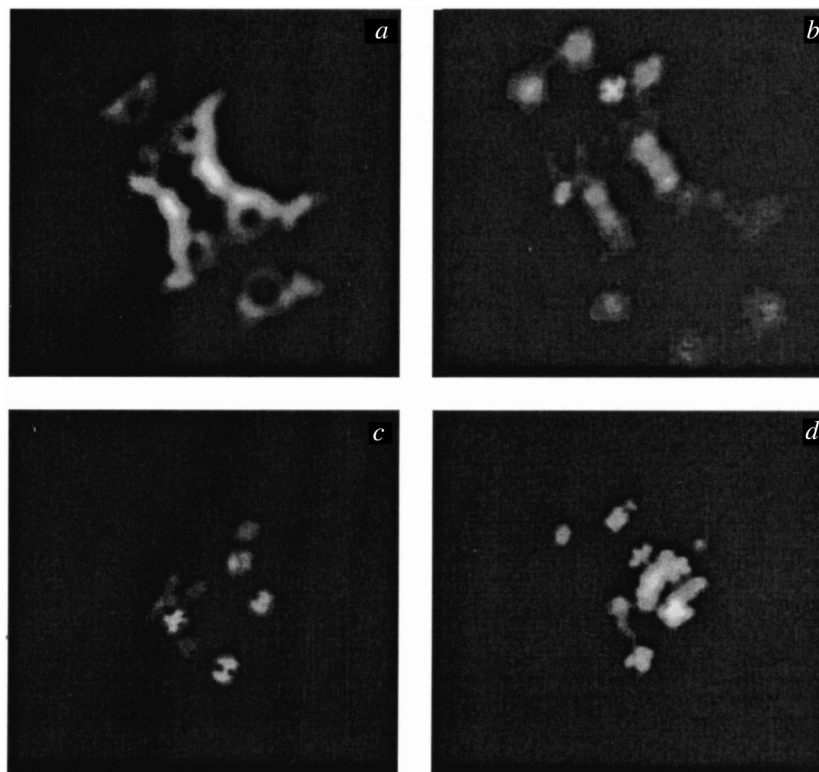
**Рис. 1.** Типичные упорядоченные эмиссионные изображения микровыступов на поверхности фуллереновых покрытий. *a* — дуплет; *b* — квадруплет; *c* — полуокружности, разделенные центральной светлой линией; *d* — крест; *e* — полное кольцо.

молекул  $C_{60}$  из ячейки Кнудсена. Приготовление ребристого кристалла на вершине вольфрамового острия осуществлялось термическим разложением предварительно нанесенных фуллереновых покрытий при температурах  $T \geq 950-1000$  К. Скорость нанесения фуллеренового покрытия и его толщина  $\Theta$  определялись по методике, описанной в [8], на основе измерения "кривых напыления" — зависимостей напряжения  $U_I$ , необходимого для получения фиксированного тока  $I$  с острия, от времени  $t$  напыления покрытия. Как правило, напыление покрытий производилось в отсутствие электрического поля у катода. Для выявления влияния электрических полей далее рассматривалось изменение структуры и эмиссионных характеристик фуллереновых покрытий при отборе с катода разных фиксированных токов.

Основные эксперименты выполнены при давлениях остаточного газа в экспериментальном приборе  $\sim 10^{-10}-10^{-9}$  Торр.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Упорядоченные структуры в эмиссионном изображении острия, подобные описанным в [1–6], удавалось наблюдать при толщинах фуллеренового покрытия  $\Theta > 0.1-0.2$  монослоя (mL). Увеличенные изображения типичных упорядоченных образований приведены на рис. 1. На рис. 2 показан общий вид эмиссионных изображений, наблюдавшихся при разных толщинах покрытия



**Рис. 2.** Эмиссионные изображения чистого ребристого кристалла (*a*) и ребристого кристалла с фуллереновыми покрытиями, имеющими разную толщину  $\Theta$ , mL: *b* — 0.3, *c* — 0.5, *d* — 3.

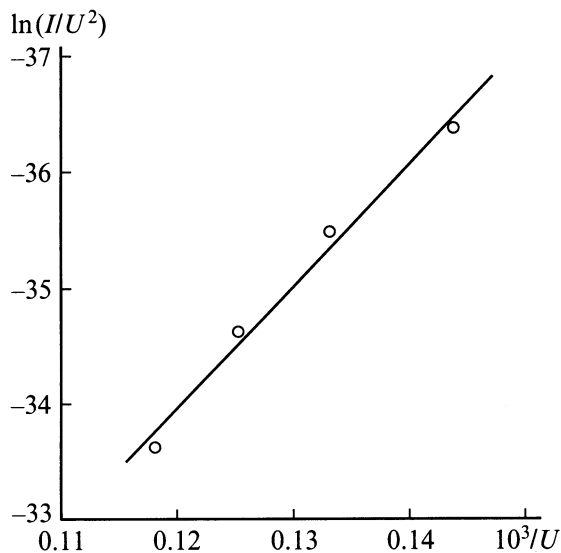
на поверхности ребристого кристалла. На общем виде эмиссионного изображения полевого эмиттера труднее различить особенности образований такого типа, однако при умеренных толщинах покрытия (меньше  $\sim 2\text{--}4$  mL) эти изображения несут информацию об их расположении относительно характерных деталей подложки.

Было замечено, что поперечные размеры и яркость пятен с упорядоченной структурой на экране проектора могут меняться в процессе наблюдения. Уменьшение их яркости и размеров можно связать, например, с уменьшением под действием ионной бомбардировки количества молекул фуллерена, входящих в микроструктуру на поверхности острия, которая дает данное изображение. Обратный процесс увеличения яркости и размеров, очевидно, обусловлен присоединением к структуре дополнительных молекул  $C_{60}$ . Увеличение размеров микрообразований на поверхности эмиттера может быть обусловлено действием электрического поля. Механизм этого процесса предположительно таков. Существующие у поверхности эмиттера неоднородные электрические поля поляризуют молекулы  $C_{60}$  и перемещают их в сторону расположенных поблизости неоднородностей поверхности, усиливающих поле, т.е. в направлении градиента поля. В результате происходит дополнительное усиление поля у микроструктуры и повышается яркость ее изображения на экране. В пользу сильного влияния неоднородных полей на формирование упорядоченных

микрообразований говорят данные, полученные при исследовании фуллереновых покрытий ребристого кристалла. В этом случае трудно объяснить иначе тот факт, что при толщинах покрытия приблизительно до двух монослоев все основные микрообразования на поверхности эмиттера группируются вдоль ребер, усиливающих электрическое поле (рис. 2).

Действием сильных электрических полей можно объяснить и отмеченные в эксперименте случаи скачкообразного возникновения и пропадаания упорядоченных структур. Первое можно связать с группировкой молекул фуллерена у малой неоднородности поверхности, усиливающей поле, второе — с полевым испарением молекул или разрушением микрообразований в результате, например, взрывной эмиссии. В некоторых случаях удавалось наблюдать быструю перестройку существующей структуры пятен на экране проектора при изменении напряжения  $U$ . Например, неоднократно происходили переходы из двухлепестковой в четырехлепестковую структуру и обратно.

Для определения механизма формирования пятен с упорядоченной структурой на экране проектора нам представлялось необходимым оценить размеры ответственных за их появление микрообразований на поверхности острия. Это потребовало измерения вольт-амперных характеристик всего острейного эмиттера, а также с отдельных хорошо выделенных микрообразо-



**Рис. 3.** Характеристика Фаулера–Нордгейма микрообразования на фуллереновом покрытии, дающего эмиссионное изображение в форме квадруплета (здесь ток  $I$  и напряжение  $U$  выражена соответственно в А и В).

ваний. На основе полученных данных производилось построение вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма. Полученные данные использовались для определения радиуса вершины острейшего эмиттера, поперечного сечения микрообразований  $D$  и их высоты  $h$ . На рис. 3 показана типичная характеристика Фаулера–Нордгейма микрообразования в виде квадруплета. Она получена на основе измерения токов непосредственно с указанного микрообразования в условиях, когда токи со всей остальной поверхности эмиттера пренебрежимо малы.

Поперечный размер микрообразований рассчитывался по методу Оострома [10], а их высота — по методике, предложенной Гомером [11]. Оказалось, что характерный поперечный размер образований, формирующих дуплеты и квадруплеты, колеблется в пределах 15–30 Å. Максимальная высота такого типа образований не превосходила их поперечного сечения, даже в условиях, когда эти образования выделялись в виде яркого пятна на экране проектора и ток с их поверхности существенно превосходил токи с других участков острия. Очевидно поэтому, что высота существенно менее ярких упорядоченных микрообразований, различимых на фоне картины подложки (например, на фоне картины монокристалла вольфрама), может быть только меньше.

Полученные данные о характеристиках исследованных фуллереновых покрытий дают, как нам кажется, основания для уточнения существующих моделей формирования упорядоченных эмиссионных картин на экране проектора. Оценки, проведенные с учетом полученных данных о размерах микрообразований, дающих упорядоченные изображения, и существующей в литературе инфор-

мации о твердотельных объектах из молекул фуллерена (см., например, [12]), свидетельствуют, что в наиболее крупных микрообразованиях такого типа содержится не более нескольких десятков молекул  $C_{60}$ . Проведенные расчеты позволили установить, что отмеченное выше изменение структуры эмиссионных пятен, происходящее в электрическом поле, сопровождается заметными изменениями размеров исходных микрообразований на поверхности покрытия. Так, микрообразование, формирующее изображение в виде дуплета, имеет поперечное сечение  $D \approx 30$  Å и высоту  $h \approx 15$  Å. При перестройке в квадруплет оно практически не меняло своей высоты, но уменьшалось в поперечном сечении приблизительно до 15 Å. Скачкообразное изменение структуры картин микрообразований с изменением их размеров говорит, видимо, о том, что вид изображения определяется не столько типом молекул, сколько размерами микрообразования, т.е. имеет место своеобразный размерный эффект. Казалось бы, это свидетельствует в пользу волноводной модели формирования упорядоченных картин эмиссии. Но наши данные дают аргументы и против существующей волноводной модели [3,6]. Во всяком случае в наших экспериментах вряд ли можно считать волноводом микроструктуру, высота которой не превышает (или даже меньше) ее поперечного размера. Да и в работах [3,6], где высота микрообразований из фталоцианина меди, с которых регистрировалась автоэмиссия, заметно превосходит их сечение, вряд ли можно отождествлять эмиттирующую микроструктуру с волноводом, беспрепятственно (без отражения) канализующим распространение электронных волн де-Бройля. Действительно, вероятность выхода электронов в вакуум в типичных для автоэммиттеров условиях существенно меньше единицы, а это означает, что при построении модели явления необходимо учитывать отражения электронных волн внутри твердотельной системы. Поэтому лучше, как нам кажется, подходит для описания автоэмиссии с поверхности упорядоченных микрообразований резонаторная модель. По смыслу она весьма близка к стандартной квантово-механической модели, описывающей допустимые энергетические состояния электронов в твердотельных микроструктурах.

Микрообразование, дающее упорядоченное эмиссионное изображение, можно, видимо, рассматривать как своеобразную трехмерную потенциальную яму (резонатор) с отражающими электроны стенками. При рассмотрении автоэмиссии необходимо учитывать понижение под действием электрического поля потенциального барьера у внешней по отношению к подложке границы микрообразования. Очевидно, что в автоэмиссии участвуют в основном электроны из зоны верхних заполненных уровней энергетической структуры. Принято считать (см., например, [3]), что автоэмиссия микрообразований из больших органических молекул определяется обобщенными  $\pi$ -электронами. Для объяснения полученных нами данных можно предположить, что и в чисто углеродных фуллереновых микрообразованиях существуют

такие обобщенные электроны. Эти электроны, двигаясь внутри микрообразований, "бомбардируют" в том числе и границу с пониженным потенциальным барьером. Часть из них туннелирует в вакуум. Уход электронов из микрообразования должен восполняться приходом электронов из подложки через противоположную его границу.

Пространственное распределение выходящего в вакуум потока электронов, очевидно, определяется распределением амплитуды стоячих электронных волн в рассматриваемой потенциальной яме — резонаторе, в особенности характеристиками этого распределения у границы с пониженным потенциальным барьером. Вид распределения должен дискретным образом меняться с изменением геометрических размеров микрообразования из-за изменения моды колебаний в резонаторе, что и объясняет отмеченный выше размерный эффект.

Приведенная сугубо качественная модель формирования описанных выше упорядоченных эмиссионных картин требует, конечно, теоретической проработки, но эта модель представляется нам привлекательной, так как устраняет некоторые недостатки волноводной теории [3,5] и позволяет понять особенности автоэмиссии микрообразований на поверхности полевого эмиттера.

## Заключение

Подытоживая, укажем важнейшие результаты данной работы. Впервые обнаружены и исследованы микрообразования из молекул фуллерена  $C_{60}$  на поверхности острейного полевого эмиттера, формирующие эмиссионные изображения с упорядоченной структурой. Определены основные характеристики выявленных микрообразований, в том числе определены их размеры и закономерности их преобразования, которые возможны под действием электрического поля и ионной бомбардировки.

Предложена "резонаторная" модель, качественно объясняющая механизм формирования и перестройки упорядоченных структур в эмиссионном изображении микрообразований на поверхности полевого эмиттера.

## Список литературы

- [1] Müller E.W. // Zs. Naturforsch. 1955. Vol. 27. P. 290.
- [2] Melmed A.J., Müller E.W. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29. N 5. P. 1937.
- [3] Комар А.П., Комар А.А. // ЖТФ. 1961. Т. 31. Вып. 2. С. 231.
- [4] Шишкин В.А. Канд. дис. М.: Институт электрохимии АН СССР, 1962.
- [5] Комар А.П., Савченко В.П. // ДАН СССР. 1964. Т. 158. № 6. С. 1310–1313.
- [6] Савченко В.П. Канд. дис. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1966.
- [7] Tumareva T.A., Sominskii G.G. // J. Commun. Technol. and Electron. 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. S110–S114.

- [8] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 105–110.
- [9] Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 45–48.
- [10] Oostrom A.G.J. // Philips Res. Rep. Supplement. 1966. N 1. P. 1.
- [11] Gomer R. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 28. N 3. P. 457–464.
- [12] Елецкий А.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.