

## Влияние адсорбированных молекул на поверхности катода на величину предпробойного тока автоэлектронной эмиссии в начальной стадии высоковольтного газового разряда

© Ю.А. Баренгольц, С.И. Берил

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
3300 Тирасполь, Молдова  
e-mail: barengolts@list.ru

(Поступило в Редакцию 16 ноября 2012 г.)

Получены расчетные формулы для плотности предвзрывного автоэлектронного тока с учетом присутствия на поверхности катода кластеров адсорбированных атомов, полярных или неполярных молекул, а также нанопленок. Показано, что во всех случаях выражение для вольт-амперной характеристики является аналогом уравнения Фаулера–Нордгейма. Наличие сплошной неметаллической пленки влечет за собой необходимость замены функции Нордгейма на иную табулируемую функцию, которая также выражается через эллиптические интегралы. Если степень покрытия меньше единицы, требуется вносить поправки в выражение для работы выхода.

### Введение

Результаты экспериментов, осуществляемых под руководством Г.А. Месяца, позволили авторам [1–3] выдвинуть гипотезу о том, что центрами автоэлектронной эмиссии (АЭЭ), предшествующей взрывной эмиссии электронов с последующим пробоем газового промежутка, являются имеющиеся на катоде микронеоднородности геометрического характера — микроострия или микровыступы. В работах [4,5] показано, что существенную роль в начальной стадии пикосекундного газового разряда могут играть микронеоднородности, появляющиеся на катоде в результате адсорбции атомов или молекул, составляющих газовую атмосферу, либо „собственные“ включения или слои, появляющиеся в процессе изготовления катода. Возможно, подобный „адсорбционный“ механизм начальной стадии газового, в частности, пикосекундного разряда осуществляется параллельно с взрывоэмиссионными процессами на микроостриях.

Исходным для всех последующих преобразований является классическое уравнение Фаулера–Нордгейма, которое в применении к чистым металлическим поверхностям имеет вид

$$j_0 = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \varphi t^2} \exp \left[ -\frac{8\pi}{3eh} \frac{\sqrt{2m\varphi^3}}{E} v \right]. \quad (1)$$

Здесь  $j_0$  — плотность тока АЭЭ,  $e$  — элементарный заряд,  $E$  — напряженность электрического поля,  $h$  — постоянная Планка,  $\varphi$  — работа выхода катода,  $m$  — масса электрона,  $t = t(y)$  и  $v = v(y)$  — безразмерные табулируемые функции, аргумент которых находится из соотношения

$$y = \frac{e}{2\varphi} \sqrt{\frac{eE}{\pi\varepsilon_0}}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная.

Функция  $t(y)$  близка к единице, а функция  $v(y)$  выражается через эллиптические интегралы  $K[k]$  и  $E[k]$  соответственно 1-го и 2-го рода от аргумента  $k$ :

$$k = \sqrt{\frac{1-y}{1+y}}, \quad (3)$$

$$K[k] = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2 \vartheta)^{-1/2} d\vartheta,$$

$$E[k] = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} d\vartheta, \quad (4)$$

$$v(y) = \sqrt{1+y} \left( E \left[ \sqrt{\frac{1-y}{1+y}} \right] - yK \left[ \sqrt{\frac{1-y}{1+y}} \right] \right). \quad (5)$$

В приводимых далее расчетных формулах плотность тока измеряется в  $\text{A}/\text{cm}^2$ , напряженность электрического поля — в  $\text{MV}/\text{cm}$ , работа выхода — в  $\text{eV}$ . При этом

$$y = 0.379 \frac{\sqrt{E}}{\varphi}, \quad (6)$$

и используя предложенную в [6] аппроксимацию

$$v(y) \approx 0.95 - 1.03y^2, \quad t^2(y) \approx 1.1, \quad (7)$$

из (1) можно получить

$$\lg j_0 = 6.15 + \lg \frac{E^2}{\varphi} - 28.2 \frac{\varphi^{3/2}}{E} + \frac{4.39}{\sqrt{\varphi}}. \quad (8)$$

Как будет показано ниже, учет присутствия на автоили взрывоэмиссионном катоде адсорбированных атомов, молекул или слоев не приводит к радикальному изменению соотношений (1)–(8). Однако в каждом случае требуется их коррекция, учитывающая свойства адсорбата.

## Влияние кластеров адсорбированных атомов или молекул

Наличие адсорбированных *полярных* молекул обуславливает снижение потенциального барьера на постоянную величину  $\Delta\varphi$ . При этом из выражений, приведенных в [7], следует

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\varphi_0} n\mu\theta, \quad (9)$$

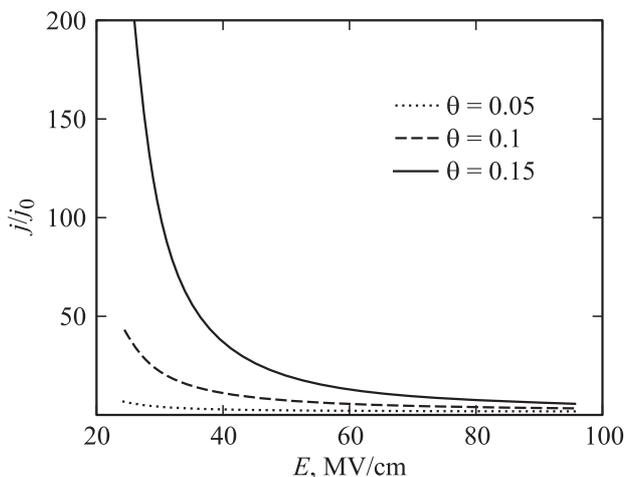
где  $n$  — число молекул на единичную площадь (поверхностная концентрация адсорбированных молекул),  $\mu$  — величина, имеющая размерность дипольного момента и пропорциональная ему,  $\theta$  — степень покрытия ( $\theta = 0$  при отсутствии адсорбированных молекул и  $\theta = 1$  для монослоя). Формула (9) получена в приближении  $\theta \ll 1$ . Например, для адсорбированных молекул воды, принимая усредненную величину  $n = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и учитывая значение  $\mu = 6.14 \cdot 10^{-28} \text{ С} \cdot \text{см}$  [8], из (9) получаем  $\Delta\varphi = 4.1\theta$ , т.е. даже для случая малых степеней покрытия уменьшение работы выхода может составлять десятые доли электрон-вольта.

С учетом понижения потенциального барьера (9) работа выхода  $\varphi$  материала катода может быть представлена в виде

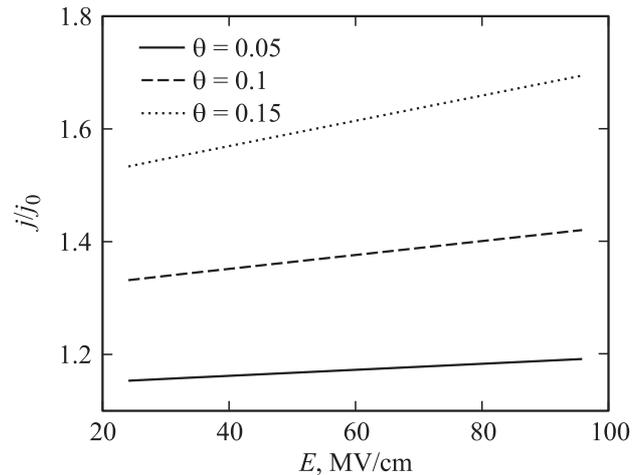
$$\varphi = \varphi_0 - \frac{e}{\varepsilon_0} n\mu\theta, \quad (10)$$

где  $\varphi_0$  — работа выхода основного материала катода. Тогда для расчета плотности тока АЭЭ применимо уравнение (8) с использованием скорректированного в соответствии с (10) значения  $\varphi$ . Результаты расчетов приведены на рис. 1. Работа выхода  $\varphi_0$  принималась равной 4.5 eV (например, медь или вольфрам), адсорбатом считались молекулы воды с перечисленными выше характеристиками.

Как видно из рис. 1, присутствие полярных адсорбированных молекул может привести к росту тока АЭЭ на



**Рис. 1.** Отношение плотности тока АЭЭ  $j$  из катода, покрытого адсорбированными молекулами воды, к плотности тока  $j_0$ , рассчитанной без учета влияния адсорбата ( $\Delta\varphi = 0$ ).



**Рис. 2.** Отношение плотности тока АЭЭ из катода с работой выхода  $\varphi = 4.5 \text{ eV}$  при различной степени покрытия  $\theta$  адсорбированными молекулами азота к значению плотности тока  $j_0$ , полученному без учета влияния адсорбата.

порядок и более. Интересно, что с ростом напряженности приложенного поля этот эффект становится менее значимым.

При наличии на поверхности катода *неполярных* адсорбированных молекул (или атомов) поправка  $\Delta\varphi$  оказывается зависящей от напряженности приложенного электрического поля [4]:

$$\Delta\varphi = e\beta E, \quad (11)$$

где  $\beta = 4\pi\alpha n\theta$  ( $\alpha$  — коэффициент поляризуемости). В этом случае для работы выхода имеет место выражение

$$\varphi = \varphi_0 - e\beta E, \quad (12)$$

с учетом которого плотность тока вновь может быть вычислена по формуле (8). В частности, для молекул азота, имеющего наибольшую поляризуемость среди молекул, составляющих атмосферный воздух ( $\alpha = 1.74 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  [9]), имеем

$$\varphi = \varphi_0 - 1.28 \cdot 10^{-2} \theta E. \quad (13)$$

Результаты расчетов тока АЭЭ для системы эмиттер–адсорбированный слой молекул азота приведены на рис. 2.

Расчеты показывают, что *неполярные* адсорбированные молекулы (или атомы) оказывают на величину тока АЭЭ существенно меньшее влияние по сравнению с полярными. Увеличение степени покрытия от  $\theta = 0$  до  $\theta = 0.15$  приводит к росту плотности тока не более чем в 1.5 раза (хотя и таким изменением пренебрегать не следует). Заметим, что снижение потенциального барьера (11) должно наблюдаться и в рассмотренном ранее случае наличия на катоде полярных молекул, дипольный момент которых с ростом напряженности поля также возрастает. В результате значение  $\varphi$  при их

адсорбции будет несколько меньше величины, определяемой (9). Следует учесть также, что в сильных электрических полях ( $E \geq 10 \text{ MV/cm}$ ) в правой части (12) появляется дополнительное отрицательное слагаемое, содержащее слабую квадратичную зависимость от напряженности, что приводит к еще большему снижению величины  $\phi$ .

### Влияние нанослоя адсорбированных атомов или молекул

Влияние на развитие начальной стадии высоковольтного вакуумного разряда неметаллических микровключений или слоев толщиной свыше 10 nm рассматривалось в работе [10]. Как показано в [11], при описании процесса туннелирования электронов сквозь более тонкую адсорбированную диэлектрическую пленку (от нескольких атомных или молекулярных слоев до единиц нанометров) в условиях сильного электрического поля необходим учет квантового характера сил изображения (туннелирование с участием поляронов). При этом туннелирование осуществляется под действием поля напряженностью  $E_a = E/\epsilon_a$ , где  $\epsilon_a$  — эффективная диэлектрическая проницаемость материала неметаллического адсорбированного слоя, которая может принимать значения от единицы до значения  $\epsilon$  массивного образца. Учет поляронного механизма туннелирования приводит к необходимости коррекции основных параметров, входящих в уравнение Фаулера–Нордгейма, — работы выхода и табулируемых функций  $t$  и  $v$ . Окончательные выражения в [11] приводятся в системе Хартри. В частности, для работы выхода  $\phi$  получено

$$\phi = \phi + \frac{x_0 E_a}{3a_0} \left(1 + \frac{E_a}{2}\right).$$

Здесь  $a_0$  — боровский радиус,  $x_0$  — параметр, численно равный расстоянию от поверхности катода до точки нулевого потенциала в его приповерхностной области. При этом значения  $x_0$  по расчетам [11] составляют десятые доли нанометра.

Еще одно уточнение касается табулируемой функции  $v(y)$  (функция  $t(y)$  остается приблизительно равной единице). Согласно [11], учет поляронного механизма туннелирования приводит к замене в (1) функции  $v = v(y)$  на функцию  $v_a = v_a(y_a)$ , которая также выражается через эллиптические интегралы  $K[k]$  и  $E[k]$ :

$$v_a = (1 - \delta) \sqrt{\frac{1 - \delta + a}{2}} \left( E \left[ \sqrt{\frac{2a}{1 - \delta + a}} \right] - \left( \frac{1 - \delta - a}{1 - \delta} \right) K \left[ \sqrt{\frac{2a}{1 - \delta + a}} \right] \right), \quad (14)$$

где

$$\delta = \frac{eEx_0}{4\epsilon_a}, \quad (15)$$

$$a = \sqrt{(1 - \delta)^2 - y_a^2}, \quad (16)$$

$$y_a = \frac{e}{\phi} \sqrt{\frac{eE}{\epsilon_a}}. \quad (17)$$

Размерностям напряженности, длины, энергии в системе Хартри соответствуют следующие значения в выбранных нами ранее единицах:

$$[E]_{\text{H}} = 5.14 \cdot 10^3 \text{ MV/cm}, \quad [x_0]_{\text{H}} = [a_0]_{\text{H}} = 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm},$$

$$[\phi]_{\text{H}} = 27.25 \text{ eV}. \quad (18)$$

Тогда

$$\delta = 3.34 \cdot 10^5 \frac{Ex_0}{\epsilon_a}, \quad (19)$$

$$y_a = \frac{0.379}{\phi} \sqrt{\frac{E}{\epsilon_a}}. \quad (20)$$

На рис. 3 представлены зависимости функции  $v_a$  от параметров потенциального барьера на границе катода с адсорбированной диэлектрической пленкой.

Весомость возможных поправок, вносимых с учетом поляронного механизма туннелирования через нанослой адсорбированных атомов или молекул, становится очевидной из рис. 4.

Расчет показывает, с одной стороны, корреляцию всех трех зависимостей, а с другой — существенное различие функций  $v_a$  и  $v$  в сильных полях (при  $y > 0.5$ ), что приводит к заметному увеличению расчетной плотности тока АЭЭ из данных областей для одних и тех же значений высоты потенциального барьера. При больших значениях  $y_a$  соотношение (14), по-видимому, не работает (как, впрочем, и аппроксимация (7)), что неудивительно, поскольку речь идет о полях, приближающихся к внутриатомному диапазону.

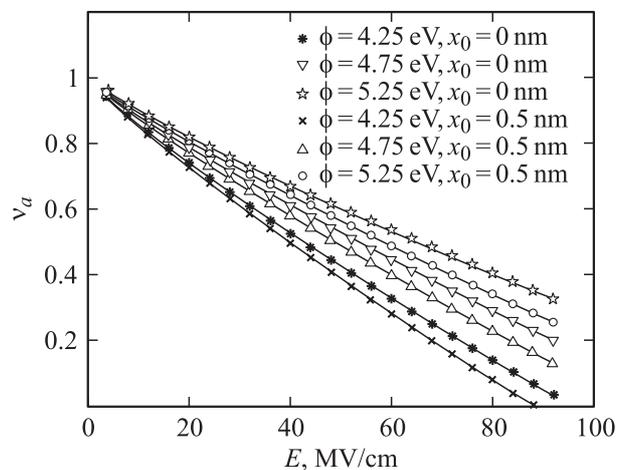
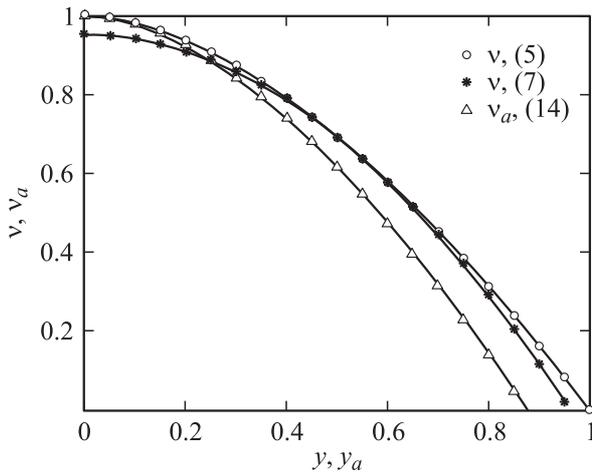


Рис. 3. Полевая зависимость функции  $v_a$  при различных значениях высоты барьера  $\phi$  и параметра  $x_0$ .



**Рис. 4.** Зависимость точного значения функции  $\nu(y)$  (5), ее аппроксимации (7) и функции  $\nu_a(y_a)$  (14) от значения аргументов  $y$  из (2) и  $y_a$  из (17).

Зависимость „поляронного“ автоэмиссионного тока от напряженности электрического поля описывается уравнением, аналогичным (1):

$$j = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi \epsilon_a^2} \exp \left[ -\frac{8\pi \epsilon_a}{3eh} \frac{\sqrt{2m\phi^3}}{E} \nu_a(y_a) \right], \quad (21)$$

или после подстановки значений констант

$$\lg j = 6.15 + \lg \frac{E^2}{\epsilon_a^2 \phi} - 29.7 \frac{\epsilon_a \phi^{3/2}}{E} - \nu_a(y_a). \quad (22)$$

Как и в (8), плотность тока измеряется в  $A/cm^2$ , напряженность электрического поля — в  $MV/cm$ , работа выхода — в  $eV$ .

Для количественной интерпретации экспериментальных данных, в частности, вольт-амперных характеристик, нами получены аппроксимационные формулы вида (7) и (8). Как видно из рис. 3, значения  $\nu_a$  слабо зависят от параметра  $x_0$  — при кардинальном изменении  $x_0$  от нулевого значения до предполагаемого максимума  $x_0 = 0.5 \text{ nm}$  уменьшение  $\nu_a$  составляет несколько процентов. Расчет показал, что для усредненного значения  $x_0 = 0.2 \text{ nm}$  с минимальной погрешностью (до 10%) в диапазоне изменения  $y_a$  от 0.1 до 0.8 выполняется соотношение

$$\nu_a(y_a) \approx 1.05 - 1.28 y_a^{3/2} \quad (23)$$

или, следуя (20),

$$\nu_a(y_a) \approx 1.05 - 0.3 \frac{E^{3/4}}{\epsilon_a^{3/4} \phi^{3/2}}. \quad (24)$$

Однако даже с учетом полученной аппроксимации остаются трудности в оценке плотности предпробойного тока АЭЭ вследствие неопределенности значения работы выхода  $\phi$ . Дальнейшие упрощения возможны только в

предположении о том, что при сохранении поляронного механизма туннелирования выполняется условие  $x_0 \approx 0$ . Тогда, согласно (13),

$$\phi \approx \varphi. \quad (25)$$

В этом случае подстановка полученного значения  $\nu_a(y_a)$  из (24) в (22) дает

$$\lg j = 6.15 + \lg \frac{E^2}{\epsilon_a^2 \varphi} - 31.2 \frac{\epsilon_a \varphi^{3/2}}{E} + 8.9 \left( \frac{\epsilon_a}{E} \right)^{1/4}. \quad (26)$$

Для выяснения влияния адсорбированного слоя на ток АЭЭ предположим, что его толщина не превышает нескольких атомных слоев. Тогда диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_a$  близка к единице, и из (26) следует

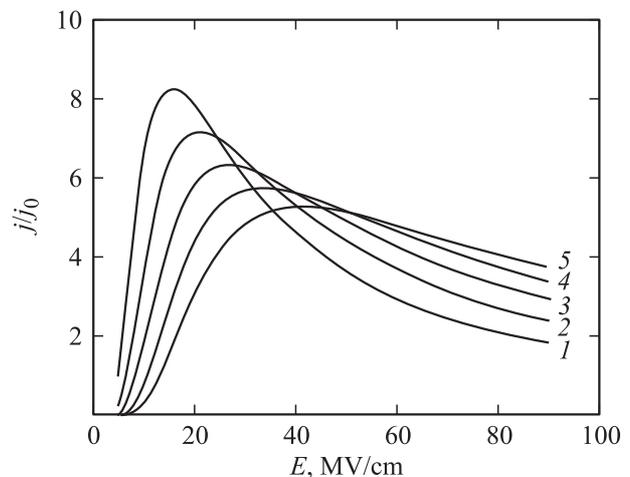
$$\lg j = 6.15 + \lg \frac{E^2}{\varphi} - 31.2 \frac{\varphi^{3/2}}{E} + \frac{8.9}{E^{1/4}}. \quad (27)$$

Отсюда

$$\lg \frac{j}{j_0} = -3 \frac{\varphi^{3/2}}{E} + \frac{8.9}{E^{1/4}} - \frac{4.39}{\varphi^{1/2}}. \quad (28)$$

На рис. 5 приведены графики полевой зависимости отношения  $j/j_0$ .

Как видно из рисунка, в широком интервале напряженности поля наличие на катоде адсорбированных слоев приводит к заметному изменению плотности тока АЭЭ. Смещение максимума отношения плотностей тока  $j/j_0$  с ростом работы выхода и его уменьшение по абсолютной величине связаны с проявлением электронного поляронного эффекта Тоезава [12]. Дело в том, что вследствие взаимодействия туннелирующих электронов с плазмонами валентных электронов диэлектрического слоя время туннелирования  $\tau$  образующейся квазичастицы — электронного полярона — через потенциальный барьер с ростом  $\varphi$  увеличивается [13,14]. А увеличение  $\tau$  (падение подвижности электрона) приводит к снижению величины плотности тока АЭЭ.



**Рис. 5.** Отношение плотности тока АЭЭ  $j$  из катода, покрытого пленкой адсорбированных атомов, к значению плотности тока  $j_0$ , полученному без учета влияния адсорбата, при различных значениях работы выхода  $\phi$ : 1 — 3.25 eV, 2 — 3.75 eV, 3 — 4.75 eV, 5 — 5.25 eV.

## Заключение

1. В условиях высоковольтного газового разряда наличие на катоде слоя адсорбированных атомов или молекул толщиной до нескольких нанометров не приводит к кардинальному изменению вида выражений, описывающих плотность тока предвзрывной автоэлектронной эмиссии. Во всех рассмотренных случаях базовой формулой остается уравнение Фаулера–Нордгейма.

2. Присутствие на высоковольтном катоде кластеров адсорбированных атомов или *неполярных* молекул практически не сказывается на электроизоляционных свойствах вакуумного промежутка.

3. Наличие на эмиттере даже незначительного количества адсорбированных *полярных* молекул (например, воды) приводит к существенному уменьшению напряжения пробоя газового промежутка.

4. Присутствие на катоде туннельно тонких адсорбированных неметаллических слоев требует учета поляронного механизма туннелирования. При этом, как показывают полученные соотношения, по сравнению с чистой металлической поверхностью ток автоэлектронной эмиссии при напряженности электрического поля  $E > 15 \text{ MV/cm}$  может существенно возрасти за счет электронного поляронного эффекта.

## Список литературы

- [1] Месяц Г.А. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 2. С. 119–122.
- [2] Яландин М.И., Реутова А.Г., Шарыпов К.А., Шпак В.Г., Месяц Г.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 1–8.
- [3] Яландин М.И., Месяц Г.А., Реутова А.Г., Шарыпов К.А., Шпак В.Г., Шунайлов С.А. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 8. С. 56–65.
- [4] Баренгольц Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 5. С. 35–40.
- [5] Баренгольц Ю.А., Берил С.И. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 15. С. 82–87.
- [6] Шредник В.Н. Теория автоэлектронной эмиссии металлов. В кн.: Ненакаливаемые катоды. М.: Сов. радио, 1974. С. 166–169.
- [7] Модинос А. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. М.: Наука, 1990. 320 с.
- [8] Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Наука, 1971. 416 с.
- [9] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003. 242 с.
- [10] Barendolts Yu.A., Khaskelberg M.B., Yankelevich Yu.B. // Proc. of XIII<sup>th</sup> Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Paris, 1988. Vol. 2. P. 19–21.
- [11] Берил С.И., Старчук А.С. // Вестник МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия. 2002. № 5. С. 46–49.
- [12] Toyozawa Y. // Progr. Theor. Phys. 1954. Vol. 12. 1954. № 3. С. 421–442.
- [13] Берил С.И., Покатилов Е.П. // ФТП. 1978. Т. 12. Вып. 10. С. 2030–2033.
- [14] Берил С.И., Покатилов Е.П., Фомин В.М. // Поверхность. 1988. № 8. С. 5–12.