

11;12

ВЛИЯНИЕ АДсорбции ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© А.Л.Суворов, Е.П.Шешин, В.П.Бабаев

Институт теоретической и экспериментальной физики,

117259 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 29 мая 1995 г.)

Приведены результаты изучения в автоэлектронном микроскопе адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности автокатодов из полиакрилонитрильных углеродных волокон. Получены и проанализированы переходные характеристики работы автокатодов — зависимости тока автоэмиссии от времени с момента подачи высокого напряжения. Омечено и объяснено увеличение эмиссионного тока после режима “чистой” адсорбции и его спад в режиме отбора тока автоэлектронов.

Введение

Одним из основных физических процессов, существенно влияющих на работоспособность автоэлектронных катодов, является, как известно, адсорбция остаточных газов [1]. Исследование этого процесса для металлических и полупроводниковых автокатодов было предметом большого числа работ (см., например, [2–4]). Однако для автокатодов из углеродных материалов, предложенных и разрабатываемых в последние годы [5,6], таких работ до сих пор не проводилось. Вместе с тем указанный тип автоэлектронных катодов представляется весьма перспективным.

Настоящая работа посвящена изучению влияния адсорбции остаточных газов на эмиссионные свойства полиакрилонитрильных углеродных волокон [7].

Адсорбция остаточных газов на поверхности углеродного волокна обуславливается так называемыми дисперсионными силами. В общем случае потенциальная энергия взаимодействия двух атомов равна [8]

$$U(r) = b/r^{12} - c/r^6,$$

где член c/r^6 описывает силы притяжения, c — связана с поляризуемостью α_1 и α_2 атомов, член b/r^{12} характеризует силы отталкивания.

Поскольку в случае адсорбции на поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна молекулы газа не имеют постоянного дипольного момента, то энергия адсорбции (как видно из приведенного уравнения) будет по абсолютной величине больше в трещинах и порах адсорбента, где каждая адсорбированная молекула находится вблизи бóльшего количества атомов твердого тела. В случае материалов, поверхность которых состоит из ионов, имеет место противоположная ситуация. Как показали расчеты [8], наибольшей адсорбции следует ожидать в длинных и узких капиллярах и небольших сферических полостях. В то же время для случая острий значение потенциала взаимодействия молекул минимально на их краю.

Процесс работы автоэлектронного катода в условиях технического вакуума сопровождается интенсивной бомбардировкой ионами остаточных газов, причем энергия бомбардирующих ионов на несколько порядков выше тепловой энергии адсорбированных атомов и молекул (см., об этом, например, в монографии [9]). Ионная бомбардировка ведет к нарушению равновесия в процессе адсорбция-десорбция в сторону увеличения десорбции и не позволяет при работе катода молекулам остаточных газов адсорбироваться вблизи микровыступов на рабочей поверхности углеродного волокна. В то же время именно с таких мест преимущественно и происходит эмиссия автоэлектронов. В режиме "чистой" адсорбции (т.е. при отсутствии электрического поля) молекулы остаточных газов адсорбируются вначале в трещинах и порах волокна и лишь после их заполнения могут располагаться на микровыступах. Поэтому адсорбция остаточных газов слабо влияет на работу выхода электронов из углеродных волокон [10].

Детальное автоионно-микроскопическое изучение влияния бомбардировки ионами остаточных газов на структуру автоэлектронных катодов из углеродных волокон было проведено авторами в [11].

Экспериментальная процедура

Изучение влияния адсорбции остаточных газов на автоэлектронную эмиссию углеродных материалов проводилось в настоящей работе на полиакрилонитрильных углеродных волокнах диаметром около 7 мкм, предварительно отожженных при 900, 1500, 2000 и 2600 °С. Образцы изготавливались по стандартной методике [12]. Исследования проводились как в отпаиваемых стеклянных приборах, так и в металлическом разборном автоэлектронном микроскопе. Перед началом исследования образцы подвергались формовке [13]. Предельный ток формовки составлял 120 мкА. Для изучения влияния адсорбции на автоэмиссионные характеристики важна неизменная структура поверхности катода. В связи с этим образцы после формовки выдерживались при токе 50 мкА (т.е. при меньшем напряжении) в течение 10–20 ч, что обеспечивало стабилизацию эмиссионных характеристик автокатодов. Для возможно большего снижения пондеромоторных нагрузок и интенсивности ионной бомбардировки (для уменьшения вероятности изменения структуры рабочей поверхности автокатаода) проводилось дальнейшее снижение рабочего напряжения; при этом величина автоэлектронного тока находилась на уровне 10–30 мкА.

Испытания проводились в циклическом режиме, включающем несколько последовательных циклов измерений. Каждый цикл состоял

из двух частей: режима работы и режима адсорбции. Отметим условиеность этих названий, поскольку адсорбционно-десорбционные процессы непрерывны. Все измерения проводились в режиме работы, когда на анод было подано высокое напряжение. В режиме адсорбции высокое напряжение с анода снималось. В начале работы на анод скачком подавалось высокое напряжение, причем его величина оставалась неизменной для всех циклов измерений для данного образца (автоэлектронного катода). Непосредственно снимались переходные характеристики, представляющие собой изменение тока автоэмиссии во времени в течение 1–6 ч (отклик на подачу “ступеньки” напряжения).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как правило, переходные характеристики имеют вид спадающих кривых с выходом на горизонтальный участок после окончания переходных процессов (рис. 1). Эти характеристики оказались качественно совпадающими для полиакрилонитрильных углеродных волокон с различной температурой предварительного термического отжига.

Наблюдаемое увеличение автоэмиссионного тока после режимов адсорбции в принципе может быть объяснено следующими факторами: изменением работы выхода электронов или изменением прозрачности потенциального барьера, изменением геометрии поверхности, изменением площади эмиттирующей поверхности.

Циклические изменения геометрии автокатода представляются маловероятными; анализ автоэлектронномикроскопических изображений (эмиссионных картин) (рис. 2) показывает, что геометрия поверхности в течение эксперимента остается приблизительно неизменной. Поэтому во внимание, по-прежнему, следует принимать первую и третью причину. Предварительно отметим, однако, что автоэмиссионные картины, полученные в начале рабочего периода, все же несколько отличаются от картин, полученных в конце предыдущего рабочего периода: во-первых, увеличивается яркость картины, во-вторых, предыдущая картина кажется как бы “припорошенной”, т. е. характеризуется

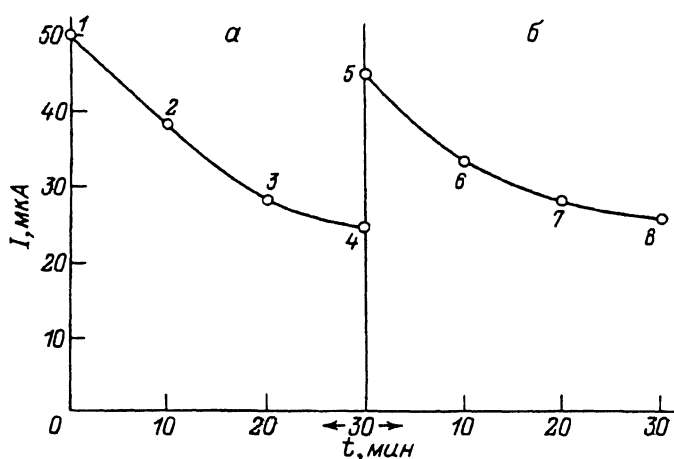


Рис. 1. Переходные характеристики полиакрилонитрильного углеродного волокна с температурой предварительного отжига 2600°C . Периоды адсорбции не показаны.

Время выдержки, ч: а — 12, б — 24; $P, \text{Тор}$: а — $5 \cdot 10^{-7}$, б — 10^{-2} .

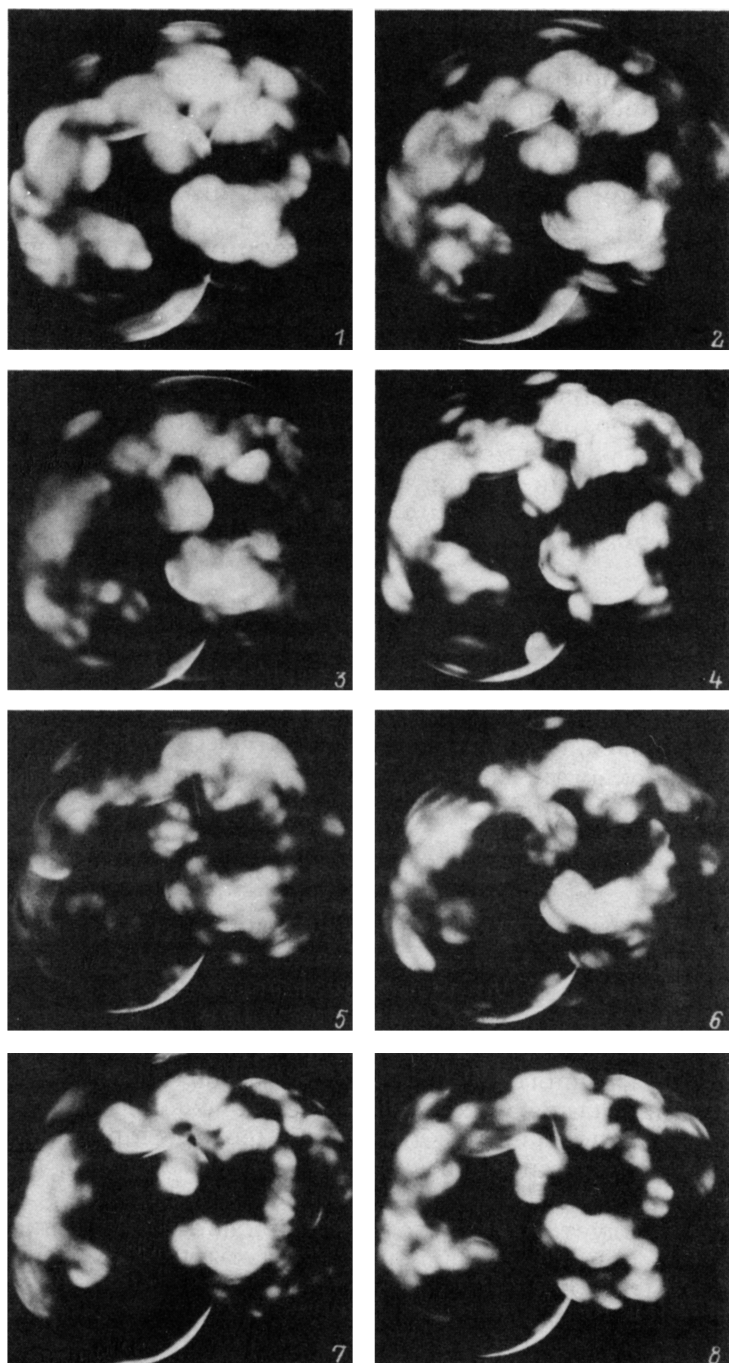


Рис. 2. Микрофотографии автоэмиссионных изображений поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна, характеризующегося температурой предварительного отжига 2600°C .
Цифры соответствуют позициям, указанным на рис. 1.

укрупнением деталей изображений. Последнее, по-видимому, объясняется дополнительной эмиссией с других участков поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна.

Согласно описанной выше модели адсорбционно-десорбционных процессов, первый и третий случаи нельзя рассматривать в отрыве друг от друга, поскольку прозрачность потенциального барьера из-за явлений адсорбции меняется не столько на микроостриях, сколько в порах, впадинах, капиллярах и т. п., т. е. на тех участках, с которых до этого эмиссия могла не происходить. Поэтому одновременно с уменьшением потенциального барьера на этих участках имеет место и увеличение эмиттирующей площади.

Для того чтобы математически описать вид полученных переходных характеристик, необходимо знать, какой газ и в каком количестве адсорбируется на поверхности волокна; это позволило бы смоделировать изменение прозрачности потенциального барьера во времени. На качественном же уровне можно привести следующие соображения.

Скорость адсорбции в пористых материалах определяется в основном скоростью заполнения капилляров. Для определения времени прохождения молекул через капилляр можно использовать следующее выражение [14]:

$$t = \left(\frac{l^2}{2d\bar{u}} + \frac{l^2\tau}{2d^2} \right) / \left(1 + \frac{3\tau\bar{L}\bar{u}}{2d^2} \right),$$

где l — длина капилляра; d — его диаметр; \bar{u} — скорость движения молекул ($u = \sqrt{8kT/\pi m}$); \bar{L} — средняя длина свободного пробега молекулы на поверхности, которая определяется взаимодействием с поверхностными атомами; τ — время адсорбции.

Оно равно

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT),$$

где Q — теплота адсорбции, τ_0 — период колебаний адсорбированной молекулы.

Для углерода $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-14}$ с, для остаточных газов $Q = 14-17$ кДж/моль и $\tau = 1.45 \cdot 10^{-11}$ с.

На рис. 1 представлены переходные характеристики образца, предварительно озоженного при температуре 2600°C для различных времен адсорбции. Анализ этих характеристик позволяет заключить, что динамическое равновесие между адсорбцией и десорбцией при отсутствии ионной бомбардировки катода (и, следовательно, при заполнении капилляров) достигается за время порядка 10 ч.

Из рис. 1 следует, что достаточно сильное уменьшение автоэлектронного тока происходит в первые минуты и даже секунды после начала работы катода. Это, по-видимому, объясняется тем, что интенсивная ионная бомбардировка срывает вначале атомы и молекулы, адсорбированные вблизи центров эмиссии (микроострий) и имеющие поэтому малую энергию адсорбции. В результате вблизи микроострий работа выхода увеличивается и ток быстро спадает. Дальнейшая расчистка поверхности от слоя адатомов происходит значительно медленнее. Это обусловлено, во-первых, более сильной связью адсорбированных атомов и молекул остаточного газа с поверхностью полиакрилонитрильного волокна и, во-вторых, тем, что на поверхность

из капилляров поступают адсорбированные молекулы взамен уже сорванных ионной бомбардировкой. Скорость этого процесса определяется скоростью диффузии и, по-видимому, будет иметь тот же порядок величины. Указанные процессы продолжаются до наступления динамического равновесия между адсорбцией и десорбцией.

Кроме того, анализ переходных характеристик показывает слабую зависимость скорости десорбции от интенсивности ионной бомбардировки поверхности автоэлектронного катода.

Список литературы

- [1] Ненакаливаемые катоды // Под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов. радио, 1975. 336 с.
 - [2] Елинсон М.И. // РиЭ. 1958. Т. 3. С. 438-441.
 - [3] Добрецов Л.Н. // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 1786-1793.
 - [4] Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 296 с.
 - [5] Шешин Е.П. // Электронная техника. Сер. 4 (ЭРГП). М.: ЦНИИ "Электроника", 1988. С. 52-58.
 - [6] Suvorov A.L., Sheshin E.P., Dolin D.E. // VI Intern. Vacuum Microelectronics Conf. Newport (Rhode Island), 1993. Technical Digest. P. 65-66.
 - [7] Фиалков А.С. Углеродистые материалы. М.: Энергия, 1979. 180 с.
 - [8] Де Бур Дж.Г. Электронная эмиссия и адсорбционные явления. М.: ИЛ, 1939. 154 с.
 - [9] Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат. 167 с.
 - [10] Бондаренко Б.В., Макута В.И., Тишин Е.А., Шешин Е.П. // Физические явления в приборах электронной и лазерной техники. М., 1983. С. 13-18.
 - [11] Долин Д.Е., Сосунов А.А., Суворов А.Л., Шешин Е.П. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 12. С. 115-122.
 - [12] Бондаренко Б.В., Макута В.И., Шешин Е.П. // Процессы в приборах электронной техники. М., 1983. С. 22-25.
 - [13] Бондаренко Б.В., Шатовской А.Г., Шешин Е.П. // РиЭ. 1987. Т. 32. С. 199-203.
 - [14] Поллинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1975. 852 с.
-