

11

© 1990 г.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН К БОМБАРДИРОВКЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ ГАЗОВ

Д. Е. Долин, А. А. Сосунов, А. Л. Суворов, Е. П. Шешин

Методами автоэлектронной, автоионной и растровой электронной микроскопии исследованы структура и физические свойства автоэмиссионных катодов, выполненных на основе углеродных волокон двух типов: полиакрилонитрильных и пироуглеродных. Измерена механическая прочность углеродных волокон как целых так и отдельных фибрилл. Показано, что стабильность эмиссионных свойств таких автокатодов является результатом формирования динамически устойчивого ансамбля микровыступов на поверхности под действием ионной бомбардировки. Установлено, что разрушение автокатодов происходит, как правило, под действием пондеромоторных сил либо микроразрядов, возникающих в пространстве катод—анод.

Введение

Преимущества автоэлектронных катодов по сравнению с другими источниками свободных электронов так же хорошо известны [1], как и основные трудности их эксплуатации. Одна из них связана с существенным радиационным воздействием, испытываемым автоэлектронными катодами в результате бомбардировки их поверхности низкоэнергетичными ионами остаточных или иных газов, образуемых в пространстве катод—анод по механизму электронного удара. Несмотря на то что такие ионы не образуют ввиду малости энергии (несколько кэВ) каскады атомных смещений, они способны существенно исказить геометрию и состав поверхности за счет распыления поверхностных атомов, собственного внедрения и внедрения в подложку атомов пленки (если таковая имеется) и т. п. [2]. Кроме того, облучение может привести и к потере механической устойчивости автокатодов к воздействию высоких механических напряжений; последние обусловлены пондеромоторными силами электрического поля [3].

Указанное радиационное воздействие на металлические автокатодеды достаточно подробно изучено с помощью автоэлектронного и автоионного микроскопов — приборов, наиболее эффективных именно для реализации подобных исследований (см., например, [4, 5]). Однако для одиночных автокатодов из углеродных волокон такие работы практически не проводились. Вместе с тем указанный тип автокатодов рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных; специальная токовая обработка [6] обеспечивает их устойчивую работу (по не устойчивую геометрию) даже в условиях относительно низкого вакуума, т. е. интенсивной ионной бомбардировки [7]. Достигается это за счет достаточно жесткой пространственно «сшитой» структуры, при которой на торцевую поверхность углеродного волокна диаметром ~ 7 мкм выходит большое (до 10^6) число микровыступов. В результате обеспечивается получение статистически устойчивого ансамбля микровыступов, хотя отдельные микровыступы и претерпевают в процессе ионной бомбардировки непрерывные изменения [8]. Поэтому стабильность эмиссионного тока таких автокатодов в большей степени определяется механической прочностью, а также устойчивостью ансамбля микровыступов (а не отдельных микровыступов) к бомбардировке низкоэнергетичными ионами газов. Исследование этих параметров и являлось предметом данной

работы. Кроме того, представляло интерес взглянуть на проблему устойчивости углерода к низкоэнергетичной ионной бомбардировке с позиций возможного использования углеродных покрытий в качестве материалов для первой стенки проектируемых реакторов термоядерного синтеза [9, 10], во всяком случае этот аспект полезно иметь в виду при исследованиях подобного рода.

1. Методика эксперимента

В данной работе были исследованы два типа углеродных волокон: полиакрилонитрильные и пироуглеродные, обладающие резкой анизотропией свойств.

Полиакрилонитрильное волокно диаметром около 7 мм с температурой термической обработки 2400 °С состоит из фибрилл [11] диаметром 2.0—5.0 нм и длиной 10—1000 нм. Промежутки между фибриллами заняты аморфным наполнителем и пустотами, занимающими около 8 % объема волокна.

Пироуглеродное волокно [12] диаметром от 5 до 20 мкм состоит из концентрических слоев пироуглерода [13], ориентированных вдоль оси волокна. Температура термической обработки данного волокна была равна 1400 °С.

Образцы-автоэммиттеры изготавливались по методике, описанной в [14]. Отрезок углеродного волокна вставлялся в тонкостенную никелевую трубочку внешним диаметром 0.7 мм, предварительно заполненную аквадагом для лучшего электрического контакта с волокном. Верхняя часть трубочки опрессовывалась с целью фиксации волокна. Выступающий конец волокна обрезался перпендикулярно его оси на расстоянии 2—5 мм от края трубки. Готовые образцы приваривались точечной сваркой к молибденовым дужкам, как и обычные острия.

Испытания на прочность в рамках данной работы проводились двух видов: определялась прочность волокна как целого и прочность его структурных составляющих. Прочность волокна определялась при растяжении на испытательной машине «Instron».

Прочность структурных составляющих углеродных волокон определялась методом пондеромоторных нагрузок в целнометаллическом автоэлектронном микроскопе, аналогичном описанному в [14]. Единственное отличие состояло в изоляции люминесцентного экрана и смотрового стекла от корпуса микроскопа керамическим кольцом, что позволяло подавать высокое напряжение непосредственно на служащий анодом экран.

На экран подаются импульсы положительной (автоэлектронной) и отрицательной полярностей. Амплитуда импульсов отрицательной полярности на каждый импульс увеличивается на 200—400 В, а положительной — постоянна и соответствует автоэлектронному току 25—100 мкА. Разрушение микровыступов определяется по изменению автоэмиссионного изображения на экране микроскопа и эмиссионного тока. Подача импульсов прекращается, когда автоэмиссионный ток с образца становится равным 1—5 мкА.

Структура рабочей поверхности углеродного волокна исследовалась в растровом электронном микроскопе «JEOU».

Автоионномикроскопический анализ образцов был проведен в целнометаллическом автоионном микроскопе с охлаждением образцов жидким азотом. В качестве изображающего газа использовался гелий, давление остаточных газов в рабочем объеме не превышало 10^{-8} мм рт. ст., давление изображающего газа $5 \cdot 10^{-5}$. Наблюдение изображения производилось визуалью с последующим фотографированием, детектор изображения был выполнен на основе микроканальной пластины и флуоресцирующего экрана. Обработка волокна легкими ионами была проведена в том же микроскопе по схеме, описанной, например, в [15]. В качестве бомбардирующих ионов использовались ионы He⁺ с энергией 1—3 кэВ (в зависимости от режима обработки). Необходимо отметить, что в работе было также изучено влияние микроразрядов, возникающих в пространстве образец—экран, на структуру поверхности и эмиссионные свойства волокна. Для этого в рабочий объем микроскопа напускался He до давления $1—5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Затем на образец подавалось отрицательное относительно экрана смещение (в пределах 1—3 кВ). При этом поверхность бомбардировалась ионизирующимися атомами He. Через 10—15 с в результате ионизации ато-

мов He автоэлектронами, выходящими с острия, в пространстве образец — экран возникал микроразряд, длительность которого не превышала нескольких десятков миллисекунд. После возникновения микроразряда производилось фотографирование автоионных и автоэлектронных (при откачанном He) изображений.

2. Результаты эксперимента

2.1. Структура. На рис. 1 приведены растровые электронно-микроскопические изображения рабочей поверхности углеродных волокон. Плоская поверхность фибрильного углеродного волокна через 20 мин бомбардировки ионами с энергией 2,3 кэВ становится изъеденной. Характер образующихся выступов, их равномерное распределение по торцевой поверхности волокна не подтверждают наличия радиальной ориентации элементов внутренней структуры полиакрилонитрильного углеродного волокна [16]. Наблюдаемые на рабочей поверх-



Рис. 1. Растровые электронные изображения рабочих поверхностей углеродных автоэммиттеров.

а — полиакрилонитрильное углеродное волокно; б — только что изготовленное пироуглеродное волокно; в — пироуглеродное волокно, разрушенное в процессе работы.

ности углубления не могут быть связаны с порами, расположенными между базисными плоскостями, так как имеют размер до 1 мкм [17] (рис. 1, а). Этот эффект, возможно, связан с наличием аморфных включений между турбостратными кристаллами (пакетами) углерода, образующими пространственный полимер волокна. Эти включения, как наиболее связанные, по всей вероятности, наибольшим образом распыляются под действием ионной бомбардировки, оставляя более прочный пространственный остов, который создает на рабочей поверхности углеродного волокна динамически устойчивый ансамбль микровыступов.

На рис. 2, а приведено автоионное изображение полиакрилонитрильного углеродного волокна, полученное при 14 кВ. Последующий плавный подъем напряжения привел к образованию структуры, показанной на рис. 2, б. Судя по наблюдаемому изображению, сформированная структура состоит из нескольких ионизационных центров, что приводит к формированию характерного «полосчатого контраста». Подъем напряжения вплоть до 27,5 кВ приводил лишь к некоторому увеличению яркости изображения. При напряжении на образце, равном 27,5 кВ, произошел отрыв части образца и сформировалась структура, показанная на рис. 2, в. Снижением напряжения до 18,3 кВ удалось получить близкое к атомному разрешение. Соответствующее изображению рис. 2, в автоэлектронное изображение показано на рис. 3, а. Из него видно, что на поверх-

ности острия имеются 2 стабильных эмиссионных центра (наиболее яркие участки), соответствующие одиночным фибриллам.

На рис. 1, б приведено растровое электронно-микроскопическое изображение рабочей поверхности исходного пироуглеродного волокна, а на рис. 1, в — того же волокна после ионной бомбардировки. Так как эти волокна имеют более упорядоченную структуру — концентрическое расположение слоев пироуглерода, то ионная бомбардировка приводит к разрушению в основном слоя, расположенного на торцевой поверхности волокна, а также на дефектных участках волокна, перпендикулярных его оси. На рис. 4 показано автоионное изображение поверхности пироуглеродного волокна, полученное при 20 кВ.

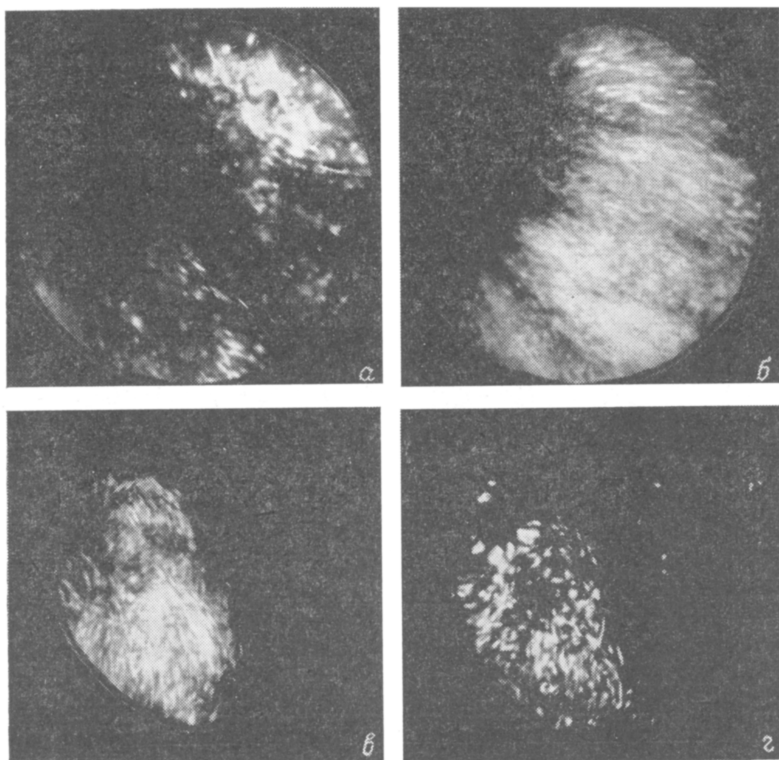


Рис. 2. Автоионные изображения образца из полиакрилонитрильного углеродного волокна. V, кВ: а — 14, б — 16.7, в — 27.5, г — 20 (автоэмиттер, обработанный микропотоками).

При последующем увеличении напряжения вплоть до 30 кВ не происходило существенного изменения структуры поверхности. На всех полученных автоионных изображениях отсутствовала кристаллическая структура, наблюдалось лишь радиальное расхождение характерных линий контраста.

2.2. Прочность. На рис. 5 показаны характерные изменения напряжения на образце из полиакрилонитрильного волокна и соответствующие им изменения тока во времени. Кривая 1 на рис. 5, б соответствует эмиссионному току в случае только положительного напряжения на экране и свидетельствует о том, что в результате только ионной бомбардировки разрушения эмиттирующих центров на рабочей поверхности не происходит. Из кривой 2 (автоэмиссионный ток при наличии пондеромоторных нагрузок) видно, что эти разрушения определяются пондеромоторными силами, возникающими при приложении к образцу импульсов напряжения положительной относительно экрана полярности. По автоэмиссионным изображениям (рис. 6) определяется вклад каждого эмиссионного центра в общий ток (в промежуточных позициях изменения эмиссионной картины отсутствовали).

Из электронно-микроскопических исследований и данных, полученных в результате анализа автоионных и автоэлектронных изображений, можно сделать

вывод о том, что размер эмиттирующих центров не превышает 0.1 мкм. Механическое напряжение на микровыступе определялось из формулы

$$\sigma = \frac{E^2}{8\pi} k^2,$$

где E — напряженность электрического поля у микровыступа (определяется из графика Фаулера—Нордгейма, принимая работу выхода $\varphi = 4.7$ эВ [18];

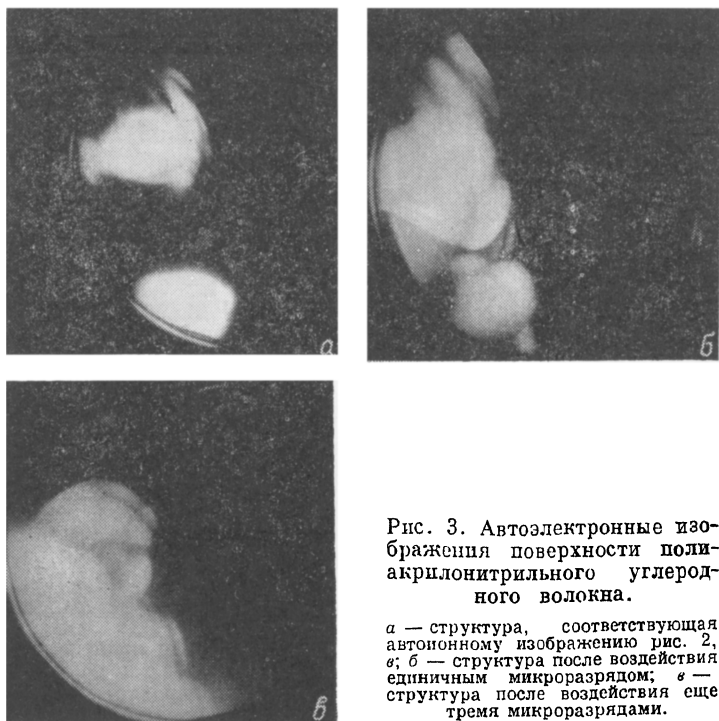


Рис. 3. Автоэлектронные изображения поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна.

a — структура, соответствующая автономному изображению рис. 2, b — структура после воздействия единичным микрозарядом; c — структура после воздействия еще тремя микрозарядами.

плотность тока j с микровыступа определяется из рис. 6); k — коэффициент, равный отношению амплитуд отрицательной и положительной полярностей импульсного напряжения в момент разрушения микровыступа.

Значение прочности структурных составляющих исследованных углеродных волокон составляет 280 кг/мм², в то время как прочность всего волокна равна 220 кг/мм². Это подтверждает вывод о том, что базисные плоскости в фибриллах расположены под различными углами к друг другу [16], поскольку в противном случае значение прочности микровыступов было бы значительно ниже. Из сопоставления значений прочности можно заключить, что прочность структурных составляющих не связана с прочностью волокна как целого, так как в последнем случае прочность волокна определяется количеством дефектов и объемной долей аморфного углерода.

В результате исследований было показано, что разрушение углеродных волокон может в принципе происходить не только в результате воздействия пондеромоторных сил, но и под действием микрозарядов, возникающих в атмосфере He в пространстве образец—экран в режиме автоэлектронного тока. Изучение автоэлектронных изображений, полученных в режиме ионной бом-

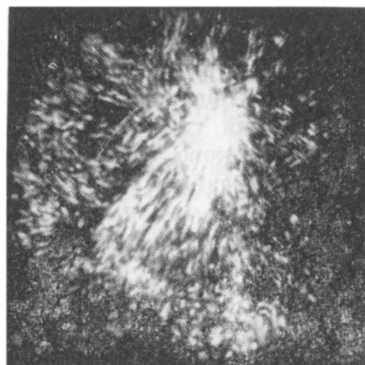


Рис. 4. Автоионное изображение пироуглеродного волокна ($V = 20$ кВ).

бардировки, показало, что существенных нарушений эмиссионной структуры поверхности волокон не происходит. Однако при воздействии на поверхность волокон одиночными микроразрядами длительностью несколько десятков микросекунд наблюдается изменение формы и количества эмиссионных центров (рис. 3, б, в). Вероятно, при воздействии таких микроразрядов происходит интенсивное импульсное распыление поверхности фибрилл, а возможно, и их частичное разрушение.

2.3. Эмиссия. Стабильность автоэлектронного тока определяется, как известно [19], стабильностью работы выхода электронов материала автокатода и стабильностью геометрии форм-фактора, точнее, электрического поля на поверхности автокатода и напряжением. Так как работа выхода рассматриваемых в данной работе материалов изменяется слабо [20], то основной вклад в нестабильность эмиссионного тока вносит изменение геометрии рабочей поверхности углеродного волокна, вызванное бомбардировкой ионами остаточных газов.

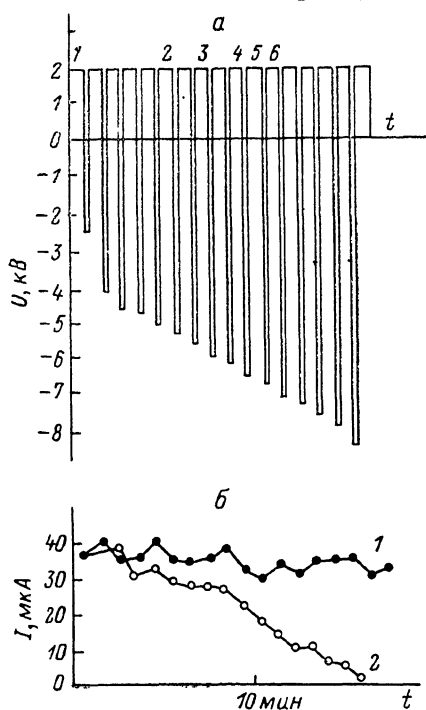


Рис. 1, в достаточно ясно иллюстрирует проблему. Изменение геометрии эмиттера при бомбардировке ионами остаточных газов приводит в первую очередь к смещению вольт-амперных характеристик эмиттера. При этом вольт-амперная характеристика свежеприготовленного эмиттера, как правило, никогда не повторяется из-за необратимого изменения ансамбля микровыступов.

Рис. 5. Воздействие пондеромоторных нагрузок на автоэмиссионный ток полиакрилонитрильного углеродного волокна.

а — временная диаграмма напряжения, б — временная диаграмма токов: 1 — только при положительном цикле изменения напряжения на экране относительно образца 2 — при полном цикле изменения напряжения.

В первые часы работы автоэмиттера из углеродного волокна ионная бомбардировка обнажает устойчивую скелетную структуру волокна. На торцевой поверхности в этом случае образуется динамически устойчивый ансамбль микровыступов. Благодаря большой протяженности фибрилл при разрушении некоторого поверхностного слоя, образованного торцами фибрилл, обнажается следующий слой с аналогичным распределением микровыступов. Следствием динамического постоянства структуры рабочей поверхности является также скачкообразный характер разрушения эмиттера. Продолжительность работы автокатодов из углеродных волокон при токоотборе 50—200 мкА составляет 700—1000 ч. [21] (около трети образцов разрушается в этот период времени), однако некоторые образцы могут работать в течение нескольких тысяч часов [22].

Нестабильность эмиссионного тока падает при увеличении тока, что связано с включением в работу все новых и новых эмиссионных центров при повышении напряжения питания и токоотбора. При этом флуктуации тока с одного эмиссионного центра становятся менее заметными на фоне других: происходит усреднение тока по рабочей поверхности волокна. После продолжительной работы стабильность тока возрастает, что является следствием сглаживания наиболее выступающих микровыступов в процессе ионной бомбардировки. Зависимости имеют ярко выраженный статистический характер. Для углеродных волокон характерен начальный участок времени (~50 ч), во время которого происходит наиболее интенсивная перестройка рабочей поверхности катодов. После этого нестабильность эмиссионного тока уменьшается и становится менее 3 %.

Выводы

1. В результате бомбардировки поверхности автоэммиттеров, изготовленных на основе углеродного волокна, ионами остаточных газов на ней формируется динамически равновесная конфигурация микровыступов, обеспечивающая стабильную работу таких автоэммиттеров. В результате автоионных исследований подтверждено, что эмиттирующими центрами являются микровыступы, расположенные на торцевой поверхности волокна.

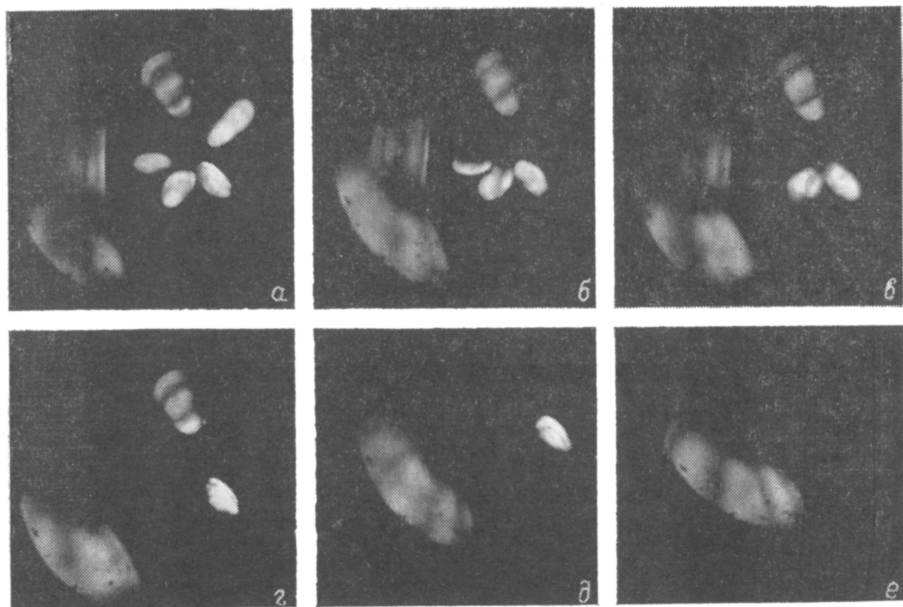


Рис. 6. Автоэмиссионные изображения, полученные в результате действия пондеромоторных сил на эмиссионные центры образца из полиакрилонитрильного волокна.

а—е соответствуют моментам времени 1—6 на рис. 5, а.

2. Установлено, что прочность структурных составляющих углеродных волокон практически не связана с прочностью волокна как целого; разрушение углеродных автоэммиттеров происходит под действием пондеромоторных сил на эмиссионные центры волокна. Наряду с пондеромоторными силами разрушающее воздействие оказывают микрозаряды, возникающие в пространстве автоэммиттер—анод, заполненном остаточными газами.

Список литературы

- [1] Бондаренко Б. В., Рыбаков Ю. Л., Шешин Е. П., Щука А. А. // Обзоры по электронной технике. Сер. 4 (ЭГРП). М.: ЦНИИ Электроника, 1981. Вып. 4. С. 27—29.
- [2] Кирсанов В. В., Суворов А. Л., Трушин Ю. В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. // М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [3] Müller E. W. // Acta Metal. 1958. Vol. 6. P. 620—630.
- [4] Walls Y. M., Bothby R. M., Southworth H. N. // Surf. Sci. 1976. Vol. 61. P. 419—434.
- [5] Зайцев С. В., Суворов А. Л. // Поверхность. 1985. № 9. С. 104—109.
- [6] Макуха В. И., Шешин Е. П. // Физические явления в приборах электронной и лазерной техники. М., 1983. С. 22—25.
- [7] Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е. П. // РиЭ. 1983. Т. 28. № 8. С. 1649—1652.
- [8] Бондаренко Б. В., Сведлов Н. В., Черепанов А. Ю. и др. // Электронная техника. Сер. 4 (ЭГРП). М.: ЦНИИ Электроника, 1984. Вып. 3. С. 8—11.
- [9] Калинин Б. А., Скоров Д. М., Якушин В. А. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- [10] Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1988.
- [11] Филатов А. С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979.
- [12] Brenner S. S., Miller M. K. // Proc. 31th Intern. Field Emission Symp. Paris, 1984. P. 214—216.
- [13] Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник // Под ред. В. П. Соседова. М.: Металлургия, 1975.

- [14] Шешин Е. П. // Физические процессы в приборах электронной техники. М., 1980. С. 6—10.
- [15] Суворов А. Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982.
- [16] Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. Справочник // Под ред. А. А. Копкина. М.: Химия, 1978.
- [17] Johnson D. J., Tyson C. N. // J. Phys. D. 1970. Vol. 3. P. 526—534.
- [18] Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981.
- [19] Елинсон М. И., Васильев Г. Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: ГИФМЛ, 1958.
- [20] Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Тишин Е. А., Шешин Е. П. // Физические явления в приборах электронной и лазерной техники. М., 1983. С. 13—18.
- [21] Бондаренко Б. В., Шаховской А. Г., Шешин Е. П. // Физические явления в приборах электронной и лазерной техники. М., 1985. С. 4—9.

Поступило в Редакцию
31 января 1989 г.
В окончательной редакции
19 июня 1990 г.
