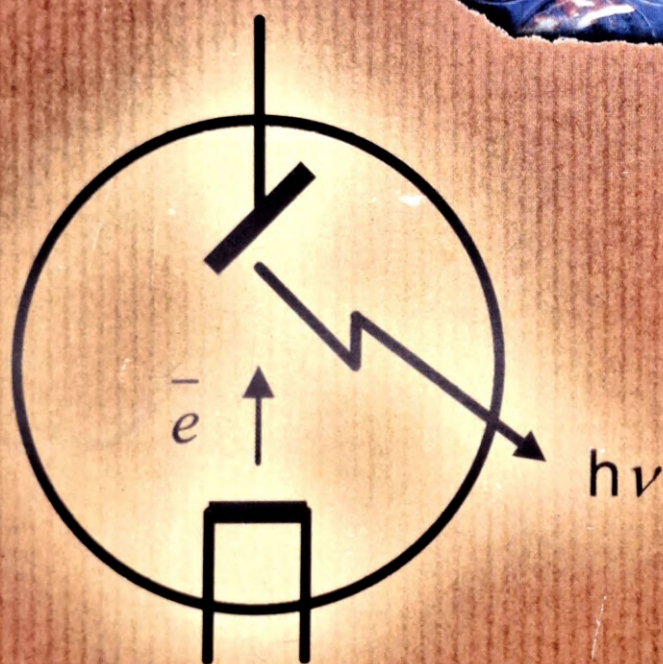


Г.Л. БРУСИЛОВСКИЙ, Н.А. КУЛИКОВ,
А.А. МАЛКОВ, А.А. МАЛЫГИН, В.А. СИЛИН



РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ:

УСТРОЙСТВО, ПРИМЕНЕНИЕ, ПРОБЛЕМЫ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ
И НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ
ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Уважаемому
Виктору Владимировичу
от автора
 03.10.12

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

*Кафедра химической нанотехнологии
и материалов электронной техники*

Г.Л. Брусиловский, Н.А. Куликов,
А.А. Малков, А.А. Малыгин, В.А. Силин

РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ:

УСТРОЙСТВО, ПРИМЕНЕНИЕ, ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2012

УДК 621.385.019.3.032

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии
факультета химии веществ и материалов 19.04.2012, протокол №9

Рецензент:

В.В.Лучинин, д-р.техн. наук, профессор, заведующий кафедрой
микро- и наноэлектроники ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина)

**Брусиловский Г.Л., Куликов Н.А., Малков А.Н., Малыгин А.Н., Си-
лин В.А.** Рентгеновские трубки: устройство, применение, проблемы
электрической прочности: Учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012,
184 с.

Рассмотрены физические свойства рентгеновского излучения и принципы соз-
дания и функционирования рентгеновских приборов. С позиции современных физи-
ческих представлений проанализированы причины нарушения электрической проч-
ности высоковольтных приборов, в первую очередь, рентгеновских трубок. Рассмот-
рены основные факторы, являющиеся причиной инициирования аномальных токов
утечки, возникновения микроразрядов, шумов и пробоев. Изложены данные по раз-
личным технологическим решениям, направленным на минимизацию нежела-
тельных явлений, вызывающих снижение электрической прочности приборов. Проана-
лизированы возможности применения нанотехнологических подходов для повыше-
ния электрической прочности изделий рентгеновской техники. Представлены данные
по применению нанотехнологии на принципах метода молекулярного насаивания
для создания на поверхности баллонов рентгеновских трубок покрытий с пони-
женным электросопротивлением. Рассмотрены основные синтетические возможности
и пути аппаратурного оформления нанотехнологии молекулярного насаивания.

Учебное пособие предназначено для студентов 3-6 курсов, бакалавров, специа-
листов, магистров, обучающихся по направлениям подготовки 240000 – Химическая
и биотехнология, специальность 240306 – Химическая технология монокристаллов,
материалов и изделий электронной техники, 150600 – Материаловедение и техноло-
гия новых материалов, 150100 – Материаловедение и технологии материалов.

Представляет также интерес для студентов, бакалавров и магистров, обучаю-
щихся по смежным специальностям («Нанотехнология в электронике», «Наномате-
риалы»), аспирантов по научной специальности «Химия твердого тела», а также для
инженерно-технических работников электронной промышленности.

Илл. 80, табл. 15, библиогр. 167 назв.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	атомно-силовая микроскопия
АЭЭ	автоэлектронная эмиссия
БУФО	безабразивная ультразвуковая финишная обработка
ВИМС	вторично ионная масс-спектрометрия
ВИЭ	вторичная ионная эмиссия
ВзЭЭ	взрывная электронная эмиссия
ВЭЭ	вторичная электронная эмиссия
ИК	инфракрасное
ИЭЭ	ионно-электронная эмиссия
ЛБВ	лампа бегущей волны
МЛЭ	молекулярно лучевая эпитаксия
МН	молекулярное насаивание
ПУЛ	приемно-усилительная лампа
РТ	рентгеновская трубка
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВЧ	сверхвысокочастотный
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТАЭЭ	термо-автоэлектронная эмиссия
ТСДИ	термостимулированная десорбция ионов
УФ	ультрафиолетовое
ФЭП	фотоэлектронные приборы
ФЭЭ	фотоэлектронная эмиссия
ХС	хемосорбция
ХХ	холостой ход
ЭВП	электровакuumные приборы
ЭП	электронный прибор
ЭЛП	электронно-лучевые приборы
ЭЛТ	электронно-лучевая трубка
ЭСДИ	электронно-стимулированная десорбция ионов
А	сродство к электрону
Е	энергия
Е _i	энергия ионизации
Е _Ф	энергия уровня Ферми
Е _р	энергия первичных электронов
е	заряд электрона
І	энергия ионизации
І _и	интенсивность излучения
і	анодный ток
Ј	плотность тока эмиссии
К _{вэ}	коэффициент вторичной эмиссии ионов
Т	температура
U	разность потенциалов
β	коэффициент усиления электрического поля
λ	длина волны излучения
π	коэффициент упругого отражения электронов
η	коэффициент неупругого отражения первичных электронов
μ	линейный коэффициент поглощения
δ	коэффициент вторичной электронной эмиссии
ν	частота излучения
τ	длительность импульса
φ	работа выхода

ВВЕДЕНИЕ

Электроника XX века развивалась как самая динамичная отрасль науки и техники. Ее особая роль в процессе изменения мира за последнее столетие определялась рекордными темпами внедрения разработок в военную технику, средства связи и транспорта, системы управления, энергетику, самолето- и ракетостроение, медицину и в технологические процессы многих производств.

Современный специалист по электронике должен не только овладеть традиционно необходимыми знаниями базовых направлений указанной отрасли, но и ориентироваться во всех разделах физики и отдельных разделах химии, материаловедения, металлургии, кристаллографии, метрологии.

Одной из основных составляющих электроники до настоящего времени остаются приборы. В общем случае электронный прибор (ЭП) – это изделие или комплекс, в которых происходит взаимодействие электронов с электромагнитными полями в различных средах. Основные виды электронных приборов – электровакуумные (ЭВП), твердотельные (в т.ч., полупроводниковые) и квантовые.

ЭВП отличаются от других видов ЭП тем, что в них взаимодействие эмитируемых катодом электронов происходит в вакууме внутри герметизированного баллона. Создание и развитие ЭВП связано с решением таких задач, как:

- получение и сохранение высокого вакуума;
- использование электронной (термо-, авто-, фото- и вторичной эмиссии);
- формирование потока электронов или ионов и управление ими;
- формирование электромагнитных полей и управление ими;
- катодо- и электролюминесценция;
- теплофизические процессы, в т.ч., процессы охлаждения и другие проблемы.

К основным классам ЭВП относятся;

1. Приемно – усилительные лампы (ПУЛ) – диоды, триоды, тетроды, пентоды и другие приборы, предназначенные для усиления и генерирования электромагнитных колебаний с частотой до 10^9 Гц. Основные области применения ПУЛ – радиотехника, радиовещание, телевидение.

2. Генераторные и модуляторные лампы, предназначенные для преобразования энергии источников тока в энергию высокочастотных (до 10^{10} Гц) колебаний большой мощности. Такие лампы применяются в качестве радиопередатчиков в радиовещании, телевидении, радиолокации, в медицинской аппаратуре и т.д.

3. Электровакуумные СВЧ приборы (магнетроны, клистроны, лампы бегущей и обратной волны и другие), в которых увеличение энергии СВЧ поля происходит вследствие дискретного (например, в клистронах), или непрерывного (в ЛБВ, магнетронах) взаимодействия электронов с СВЧ электромагнитным полем. Частотный диапазон работы этих приборов –

$10^8 \div 10^{13}$ Гц. Основное применение этого класса приборов – радиолокация.

4. Электронно – лучевые приборы (ЭЛП) – приборы, в которых сфокусированный в узкий пучок поток электронов взаимодействует с мишенью (экраном). К таким приборам относятся телевизионные, осциллографические, индикаторные, запоминающие ЭЛТ; передающие ЭЛТ, преобразующие оптические сигналы для телевизионных систем.

5. Фотоэлектронные приборы (ФЭП), преобразующие энергию электромагнитных излучений видимого и невидимого оптического диапазона в электрическую энергию, или изображения в невидимых (ИК, УФ, рентгеновских) излучениях в видимое изображение. К ФЭП относятся фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фоторезисторы, фотодиоды, электронно-оптические преобразователи, а также передающие электронно-лучевые приборы.

6. Рентгеновские трубки – ЭВП, генерирующие самое высокочастотное для электронных приборов излучение (до $10^{18} \div 10^{21}$ Гц) в результате бомбардировки металлической мишени пучком ускоренных напряжением до 1 МВ электронов. На использовании рентгеновского излучения основаны медицинские методы диагностики и терапии, рентгенография, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализы, рентгеновская микроскопия и т.д.

Одним из важных направлений в технологии рентгеновских трубок является повышение их электрической прочности в процессе эксплуатации. При этом одно из основных направлений решения указанной задачи связано с созданием на поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок покрытий с пониженным электросопротивлением для предотвращения образования зон на корпусе с повышенным зарядом, что часто приводит к пробоям. С учетом высоких требований к качеству функциональных покрытий на изделиях сложной геометрической формы, которыми являются стеклянные корпуса рентгеновских трубок, представляется перспективным применение для решения поставленных задач нанотехнологических подходов и, в частности, нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания.

В разделе 5.4.3 представлены результаты совместных исследований авторов с коллегами кафедры ХНМЭТ СПбГТИ(ТУ) В.П. Дорофеевым, А.А. Антиповым, Е.А. Сосновым, которым авторы выражают глубокую признательность.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБКАХ

Одним из важнейших открытий конца XIX века было открытие Конрадом Рентгеном в 1895 году особых не видимых глазом лучей, названных X-лучами. Значение этого открытия трудно переоценить. В 1901 году Рентгену была присуждена первая Нобелевская премия по физике. X-лучи стали называться рентгеновскими лучами.

Основные свойства рентгеновских лучей [1]:

- Сильная проникающая способность. Практически все тела в той или иной мере прозрачны для рентгеновских лучей. Прозрачность различных тел для этих лучей различна, а для одного и того же тела зависит от его толщины. При прохождении слоя материала любой толщины часть энергии рентгеновских лучей поглощается им и пучок лучей, прошедший такой слой, обладает меньшей интенсивностью, чем падающий.
- Действие на фоточувствительную эмульсию (потемнение) и другие фотоприемники, позволяющее получать изображение теневых картин объектов.
- Биологическое воздействие на живой организм. На этом свойстве рентгеновских лучей основано их применение в медицине для лечения различных заболеваний и его необходимо учитывать при работе с источниками рентгеновского излучения, так как продолжительное действие излучения на организм человека чрезвычайно вредно.
- Способность ионизировать газы.

Первым практическим применением рентгеновских лучей было медицинское просвечивание. Высокая проникающая способность рентгеновского излучения позволяет получать информацию о внутреннем строении и состоянии вещества живых организмов. В качестве примера на рис. 1.1 представлено рентгенографическое изображение пяточной кости человека.

Следующим этапом практического применения рентгеновских лучей стал рентгеноструктурный анализ. Физик – теоретик М. Лауэ в 1912 году доказал возможность получения дифракционных картин пространственного расположения атомов кристаллов различных соединений при использовании рентгеновских лучей. В 1913 – 1914 г.г. английский физик Г. Мозли заложил основы рентгеноспектрального анализа. В 20-е годы прошлого века применение рентгеноспектрального анализа позволило открыть предсказанные Д.И. Менделеевым элементы: гафний и рений.

В дальнейшем рентгеновское излучение нашло применение в технической дефектоскопии, геологии, горнодобывающей промышленности, криминалистике, досмотровой и другой просвечивающей технике. Особо следует отметить импульсную рентгенографию, широко используемую при исследованиях в военной технике: при изучении баллистиче-

ских законов, детонации при взрывах и других быстротекущих процессов.

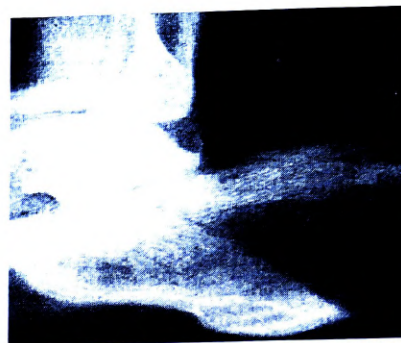


Рис.1.1 – Рентгеновский снимок пяточной кости человека

В России производство рентгеновских трубок начало интенсивно развиваться уже в начале XX века. Активное участие в разработке принимали известные ученые: А.Ф. Иоффе, А.А. Чернышев, и др. В 20-х годах создается электровакуумный завод, где производство рентгеновских трубок успешно развивал Ф.Н. Хараджа, возглавивший впоследствии кафедру рентгеновских и электронно – лучевых приборов в ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина). Начиная с 50-х годов, в составе ленинградского завода «Светлана» создается и развивается завод рентгеновских приборов, где разрабатывались и осваивались практически все отечественные рентгеновские трубки. В настоящее время завод носит название ЗАО «Светлана – Рентген» и является единственным отечественным производителем рентгеновских приборов, выпускающим около ста типов трубок для всей гаммы рентгеновских аппаратов. Завод имеет международный сертификат качества в соответствии со стандартом ISO 9001 и успешно конкурирует с западными производителями трубок на мировом рынке [2].

Условно можно выделить следующие группы приборов:

- трубки для медицинской диагностики и терапии;
- трубки для досмотровой аппаратуры;
- трубки для промышленного просвечивания (дефектоскопии) и проекционной микроскопии;
- импульсные трубки для исследования быстротекущих процессов и других целей;
- трубки для рентгеноструктурного анализа;
- трубки для рентгеноспектрального анализа;
- источники излучения для рентгенолитографии.

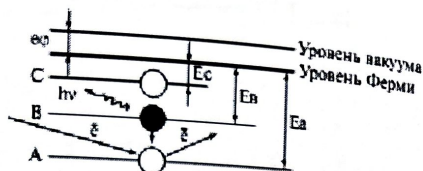


Рис. 1.6 – Схема процесса взаимодействия быстрого электрона с атомом поверхности

При бомбардировке атома электронами с достаточно высокой энергией на его внутренней оболочке (атомном энергетическом уровне) А может образоваться вакансия (дырка) за счет выхода вторичного электрона. Возбужденный атом неустойчив и возвращается в основное состояние путем заполнения этой вакансии электроном с более высокого энергетического уровня, например, с уровня В. При этом должна выделяться энергия, равная разности энергий связи электронов $E_A - E_B$ этих уровней. Если эта энергия выделяется в виде кванта $h\nu = E_A - E_B$ (излучательный переход). Но эта энергия может быть передана и другому электрону в атоме (например, находящемуся на уровне С), который сможет покинуть атом. Энергия эмитируемого электрона приблизительно равна $E = E_A - E_B - E_C$.

Такой электрон называется оже – электроном (по имени французского физика Пьера Оже), а процесс – безызлучательным переходом или оже – переходом. Эти два процесса конкурирующие и определяются вероятностью того или иного перехода. Если обозначить вероятность испускания рентгеновского излучения через ω_x , а через W_x и W_A – соответственно, скорости излучательного и безызлучательного переходов, то можно записать следующее выражение:

$$\omega_x = W_x / (W_A + W_x) \quad (1.2)$$

Время жизни возбужденного состояния τ равно $1 / (W_x + W_A)$ и составляет примерно $10^{-10} - 10^{-12}$ с. При этом следует отметить, что для переходов на вакансии в К-оболочке вероятность излучательного снятия возбуждения пропорциональна Z , а вероятность оже – перехода, в сущности, не зависит от Z .

Как видно из рисунка 1.7, оже – переходы преобладают для элементов с малым Z . Такая зависимость не означает уменьшение скорости оже – переходов от Z , а лишь подчеркивает, что рентгеновские переходы становятся преобладающим способом снятия возбуждения при больших Z .

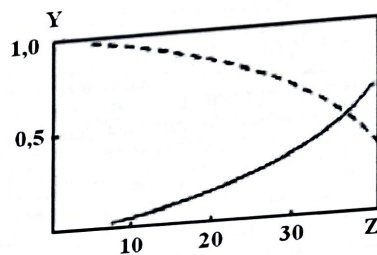


Рис.1.7 – Зависимость выхода оже – электронов (штриховая линия) и рентгеновских квантов (сплошная линия), приходящихся на одну К-вакансию, от атомного номера

На рис. 1.5 показана схема возможных переходов электронов между уровнями энергии атома, в результате которых возникают фотоны характеристического излучения. Переходы электронов с уровней L-, M-,... на уровень ближайшей к ядру К-оболочки приводят к испусканию характеристического излучения К-серии. Соответственно, при заполнении вакансий на уровнях L-оболочки ($L_1, \dots, L_3$) возникает излучение L-серии и т.д. Излучение каждой серии возникает тогда, когда приложенное к рентгеновской трубке ускоряющее напряжение U достигает определенного значения, называемого потенциалом возбуждения. Длина волны и, соответственно, энергия фотонов характеристического излучения являются однозначными функциями атомного номера химического элемента. Это позволяет по длине волны (энергии фотонов) линий определять атомы какого элемента их испустили. На этом основан метод рентгеновского спектрального анализа.

Таким образом, мы рассмотрели механизм образования характеристических рентгеновских квантов излучения. Остановимся теперь на особенностях возникновения тормозного рентгеновского излучения. Какое бы то ни было, если заставить пучок электронов, обладающих одинаковыми скоростями, тормозиться на аноде, то мы должны получить рентгеновские лучи одной и той же длины волны, определяемой уравнением $\lambda_{\min} = hc/E$. Однако, опыт показывает, что при торможении электронов, летящих с одинаковыми скоростями, возникают рентгеновские лучи со всевозможными длинами волн, равными или превышающими $\lambda_{\min}$, т.е. рентгеновские лучи торможения представляют собой смесь лучей различных длин волн $\lambda \geq \lambda_{\min}$. Это объясняется следующим образом. Торможение электронов может происходить разнообразными способами – одни из них тормозятся на самой поверхности и излучают всю свою энергию, другие проникают в глубь вещества, постепенно теряя свою скорость при взаимодействии с атомами, и излучают, обладая уже меньшей энергией.

Таким образом, когда электрон тормозится в глубине тела (и уже потерял часть своей энергии), то на возбуждение одного кванта лучи-

1) Тормозного излучения, вызываемого торможением электронов в аноде рентгеновской трубки, которое дает сплошной спектр, состоящий из непрерывного ряда длин волн. Важнейшая особенность этого спектра заключается в том, что он имеет резкую границу со стороны коротких волн; эта граница находится при тем меньшей длине волны, чем большей энергией будут обладать тормозящиеся электроны.

2. Характеристического излучения, которое дает спектр линейчатый и возникает только тогда, когда энергия электронов превышает определенное значение, характерное для атомов вещества, в котором они тормозятся.

Для того, чтобы понять, каким образом происходит процесс генерации излучения, остановимся на атомной модели, предложенной Резерфордом. Как известно, в соответствии с моделью Резерфорда - Бора атом представляет собой сложную систему, в которой вокруг положительно заряженного ядра вращаются электроны. (Рис.1.3). Каждый электрон вращается по своей орбите. Число электронов определяется Z (атомный номер) элемента.

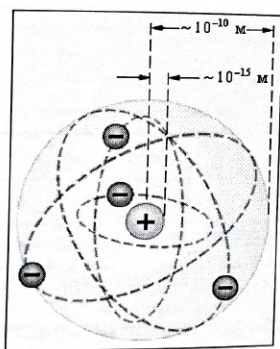


Рис.1.3 - Атомная модель Резерфорда

Обычно для простоты орбиты схематически изображаются в виде кругов, описанных вокруг ядра как центра. На рис.1.4 представлены схематически модели атомов некоторых элементов.

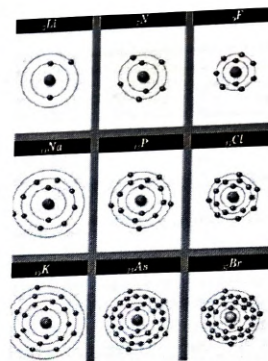


Рис. 1.4 - Модели атомов некоторых элементов

Отдельные группы электронов обладают одинаковыми запасами энергии; эти электроны объединяют в так называемые уровни, которые обозначаются буквами K, L, M, N, O, P, причем уровень K - ближайший к ядру. Каждый следующий уровень находится дальше от ядра, чем предыдущий. Исходя из квантово-механических представлений, энергетические уровни имеют подуровни, которые обозначаются как L_1, L_{11}, L_{111} и т.д. На рис. 1.5 представлена такая схема атома.

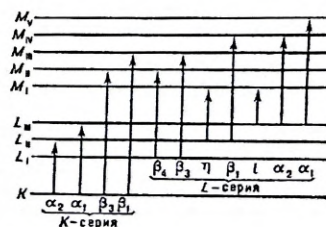


Рис. 1.5 - Энергетические уровни в атоме и серии рентгеновского излучения

Взаимодействие электронного пучка с электронами внутренних оболочек атомов может привести к выбиванию связанного электрона, покидающего атом в возбужденном состоянии, с образованием вакансии. Механизм такого процесса, приводящего в конечном счете к возникновению характеристического рентгеновского излучения, иллюстрируется рисунком 1.6.

1.1. Природа рентгеновского излучения.

Только через 17 лет со времени открытия рентгеновских лучей удалось опытным путем доказать, что они имеют ту же природу, что и лучи видимого света, т.е. являются электромагнитными колебаниями, но с очень малой длиной волны. Подтверждением такой аналогии являются прямолинейное распространение, отсутствие отклонения при воздействии электрическим и магнитным полями, интерференция и дифракция.

1.1.1. Дифракция на кристаллах

Кристалл состоит из ряда параллельных атомных плоскостей, находящихся на одинаковых расстояниях. Обозначим это расстояние через d . Предположим, что на кристалл падает узкий пучок рентгеновских лучей одной определенной длины волны λ под некоторым углом θ к атомной плоскости кристалла. Рентгеновские лучи будут отражаться от первой, второй и т.д. атомных плоскостей. Эти отраженные лучи накладываются друг на друга и, если лучи совпадают по фазе, происходит их усиление, как показано на рис. 1.2.

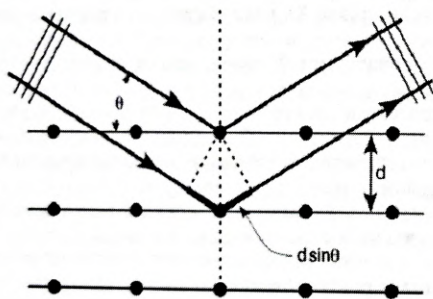


Рис. 1.2 – Схематическое изображение дифракции рентгеновских лучей на кристалле

Все названные ранее величины связаны одной формулой, являющейся основным уравнением рентгеновского анализа и называемой уравнением Вульфа – Брэгга:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

Брэгговская дифракция получила свое название в честь отца и сына Брэггов, открывших это явление в 1913 году. В 1915 году за это открытие отец и сын получили Нобелевскую премию по физике.

Из этого уравнения следует, что если на кристалл падает монохроматическое (одной длины волны) излучение, то отражения не бу-

дет до тех пор, пока угол между направлением лучей и поверхностью кристалла не будет отвечать этому уравнению.

Если пучок лучей будет содержать лучи различных длин волн, то при заданном угле скольжения будут отражаться только лучи тех длин волн, которые удовлетворяют этому уравнению; лучи всех других длин волн отражаться не будут. Таким образом, следствием уравнения (1.1) являются:

- возможность измерения длины волны излучения с помощью кристаллов с известными параметрами решетки,
- возможность исследования структуры кристаллов и идентификация различных кристаллических структур по имеющимся таблицам.

На этом явлении основан метод рентгеновского структурного анализа материалов.

Место, которое занимают рентгеновские лучи по длине волны среди других видов электромагнитного излучения, показано в табл. 1.1.

Следует отметить, что рентгеновские лучи возникают только тогда, когда быстро движущиеся электроны резко затормаживаются поставленной на их пути преградой.

Таблица 1.1 – Распределение видов электромагнитного излучения по длинам волн

Название лучей	Длина волны
Радиоволны	30 км – 0,3 мм
Инфракрасные лучи	0,3 мм – 7800 Å
Лучи видимого света	7800 – 3900 Å
Ультрафиолетовые лучи	3900 – 200 Å
Рентгеновские лучи (техническая область)	2,5 – 0,006 Å
Лучи радия	0,25 – 0,003 Å
Сверхжесткое рентгеновское излучение бетатронов (100 МэВ)	12 – 10 ⁻⁵ Å

1.2. Особенности характеристического и тормозного излучения

При взаимодействии электронных пучков больших энергий с твердым телом происходит множество взаимодействий, которые можно разделить на два основных класса:

- 1) Упругие взаимодействия, которые воздействуют на траектории электронов без существенного изменения их энергии.
- 2) Неупругие процессы, при которых происходит передача энергии твердому телу, приводящая к рождению вторичных электронов, оже-электронов и рентгеновского излучения.

Систематическое изучение рентгеновского излучения показало, что возникающие при этом лучи в общем случае состоят из двух компонентов:

стой энергии будет расходоваться только сохранившаяся в электро-
части кинетической энергии и, следовательно, частота ν возникающих
лучей будет меньше. Так как потеря энергии у различных электронов
при столкновении с атомами анода разная, то и возникающие электроны
обладать различными частотами, равными или меньшими $\nu_{\text{макс}}$, т.е.
рентгеновские лучи торможения должны давать сплошной спектр,
имеющий границу со стороны коротких волн.

Основные закономерности поведения спектра тормозного излуче-
ния видны из рис. 1.8.

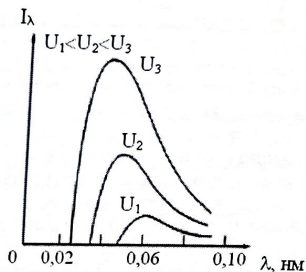


Рис.1.8 – Изменение спектра излучения мишени от энергии электронов

При увеличении ускоряющего напряжения растет интенсивность
лучей каждой длины волны λ в непрерывном спектре и полное излуче-
ние трубки. При этом смещается в сторону коротких волн не только
длина граничной волны $\lambda_{\text{мин}}$, но и длина волны максимума кривой спек-
трального распределения интенсивности. Это можно понять исходя из
квантово-механических представлений. Если электрон с зарядом e про-
летел разность потенциалов U , то энергия его к моменту торможения в
аноде будет:

$$E_k = eU \quad (1.3)$$

Если вся кинетическая энергия электрона полностью преобразует-
ся в один квант энергии рентгеновского излучения, то в этом случае
возникает максимальный квант энергии $h\nu_{\text{макс}}$. Очевидно, должно суще-
ствовать равенство:

$$eU = h\nu_{\text{макс}} = hc / \lambda_{\text{мин}}, \quad (1.4)$$

$$\lambda_{\text{мин}} = hc / eU \quad (1.5)$$

Если ввести все числовые значения, выражение (1.5) примет вид:

$$\lambda_{\text{мин}} = 12,35 / U_{\text{(кВ)}} \text{ (Å)} \quad (1.6)$$

Заметим, что преобладающая часть энергии тормозящихся элек-
тронов при этом превращается в теплоту, и только ничтожная часть их
энергии ($\sim 0,1-1\%$ при U до 200 кВ) превращается в энергию рентгенов-
ских лучей.

Таким образом, рентгеновское излучение состоит из двух компо-
нентов: тормозного, которое разлагается в непрерывный спектр от $\lambda_{\text{мин}}$,
и характеристического, представляющего линейчатый спектр и возни-
кающего только тогда, когда энергия бомбардирующих электронов пре-
взойдет определенное значение, характерное для атомов вещества.

Характерный вид полного спектра рентгеновского излучения пред-
ставлен на рис. 1.9.

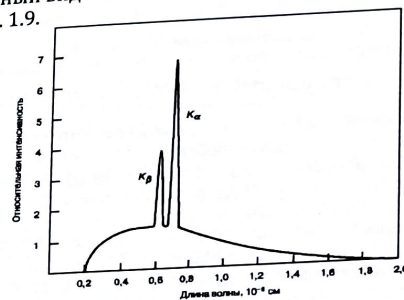


Рис.1.9 – Полный спектр рентгеновского излучения

Рассмотрим зависимость интенсивности рентгеновского излуче-
ния от напряжения и тока трубки. В идеализированном случае, без учета
ослабления в мишени, интенсивность тормозного излучения I описы-
вается выражением [3]:

$$I_1 = K_1 i Z U^2, \quad (1.7)$$

а характеристического:

$$I_2 = K_2 i (U - U_0)^n, \quad (1.8)$$

где i и U – анодный ток и напряжение; U_0 – потенциал возбуждения дан-
ной серии излучения; Z – атомный номер вещества; n – константы, зави-
сящие от серии излучения.

Из приведенных формул следует, что основным способом увеличе-
ния интенсивности излучения является повышение тока и напряжения
трубки, причем второй способ является более эффективным. Как уже
упоминалось выше, интенсивность излучения зависит от атомного но-
мера материала. Эта зависимость приведена на рис.1.10. Видно, что при
одних и тех же i и U интенсивность тормозного излучения прямо про-

порциональна атомному номеру Z . Поэтому наилучшими материалами для анодов рентгеновских трубок являются элементы с большим Z .

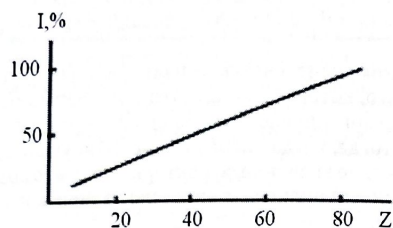


Рис.1.10 – Зависимость интенсивности излучения от атомного номера элемента

1.3. Глубина генерации рентгеновского излучения

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется в значительной части области взаимодействия, образованной рассеянными в твердом теле электронами, и зависит от глубины проникновения. В общем случае уравнение для пробега электронов имеет вид [4]:

$$\rho R = K E_0^n, \quad (1.9)$$

где ρ – плотность вещества мишени, E_0 – начальная энергия пучка, R – длина пробега электрона, K – коэффициент, зависящий от параметров материала, а n изменяется от 1,2 до 1,7.

Глубина генерации всегда меньше величины R . Характеристическое рентгеновское излучение может возникать лишь внутри огибающей, содержащей электроны с энергией выше критической энергии ионизации $E_{кр}$ для заданной линии. Точно так же непрерывное рентгеновское излучение может возникать лишь за счет электронов с энергией E , которая больше или равна данному значению энергии непрерывного излучения. Чтобы учесть этот предел по энергии, массовая глубина генерации излучения данной энергии записывается в виде:

$$\rho R_x = K(E_0^n - E_{кр}^n), \quad (1.10)$$

где $E_{кр}$ – критическая энергия ионизации, а K – некая константа. Например, в работе [5] выражение (1.10) принимает вид:

$$\rho R = 0,0064(E_0^{1,68} - E_{кр}^{1,68}), \quad (1.11)$$

где K измеряется в микронах.

1.4 Прохождение рентгеновских лучей через твердое тело

При прохождении через слой вещества интенсивность пучка рентгеновского излучения уменьшается. Ослабление пучка рентгеновского излучения вызывается тремя основными процессами: выбиванием фотоэлектронов, комптоновским рассеянием и за счет возникновения электрон-позитронных пар. Подробно эти процессы рассмотрены в ряде работ, например [6].

Под фотопоглощением понимается процесс выбивания фотоном электрона из оболочки атома, для чего требуется, чтобы энергия фотона была больше некоторого минимального значения. Если рассматривать вероятность акта поглощения в зависимости от энергии фотона, то при достижении определенной энергии она (вероятность) резко возрастает до своего максимального значения. Для более высоких значений энергии вероятность непрерывно уменьшается. По причине такой зависимости говорят, что существует граница или край поглощения.

Место выбитого при акте поглощения электрона занимает другой электрон, при этом испускается либо излучение с меньшей энергией фотона (происходит т.н. процесс флюоресценции), либо оже-электрон, т.е. происходят процессы, описанные ранее (см. рис. 1.6).

Комптон – эффект заключается в следующем. Рентгеновский фотон может взаимодействовать не только со связанными электронами, но и со свободными, а также со слабосвязанными электронами. В этом процессе проявляется корпускулярная природа рентгеновского излучения: фотон с энергией ϵ претерпевает соударение с покоящимся свободным электроном, передает ему часть своей энергии E , а сам движется в новом направлении, т.е. рассеивается, имея меньшую энергию ϵ_s . Такое рассеяние и носит название комптоновского. В зависимости от угла рассеяния, длина волны фотона увеличивается на определенную величину и, соответственно, энергия уменьшается. Комптоновское рассеяние, по сравнению с фотопоглощением, становится преобладающим при более высоких энергиях фотона.

В дополнение к названным процессам существует еще одна принципиальная возможность поглощения – за счет возникновения электрон-позитронных пар. Однако для этого необходимы энергии более 1,022 МэВ, которые лежат вне вышеозначенной границы рентгеновского излучения. Однако при другом подходе, когда «рентгеновским» называется излучение, возникшее при взаимодействии электрона и ядра или только электронов, такой процесс может иметь место. Кроме того, очень жесткое рентгеновское излучение с энергией кванта более 1 МэВ, способно вызвать ядерный фотоэффект.

Каждый из перечисленных процессов преобладает в определенной области энергий фотонов, как показано на рис. 1.11 [6].

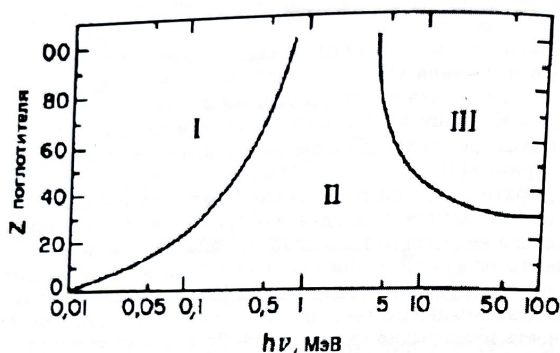


Рис.1.11 – Относительный вклад типов взаимодействия в поглощении фотонов
I – преобладание фотоэффекта; II – преобладание комптоновского рассеяния;
III – преобладание рождения пар

Интенсивность I рентгеновского излучения, прошедшего через тонкую пленку вещества толщиной d и плотностью ρ , подчиняется экспоненциальному закону убывания от начального значения I_0 :

$$I = I_0 \exp(-\mu d) = I_0 \exp [(-\mu/\rho) \rho d], \quad (1.12)$$

где μ – линейный коэффициент поглощения, μ/ρ – массовый коэффициент поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$).

Измеренные величины массового коэффициента поглощения для ряда материалов показаны на рис.1.12.

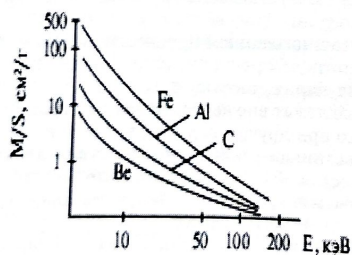


Рис.1.12 – Зависимость массового коэффициента поглощения от энергии фотонов для различных веществ

На рис. 1.13 показано наличие скачка коэффициента μ , обусловленное рассмотренным ранее краем поглощения. В промежутках между крайями величина μ плавно нарастает при уменьшении энергии фотонов. Такой характер зависимости объясняется следующим: пока энергия фотонов ϵ_k превышает значение, определяемое длиной волны λ_k , происходит вырывание фотоэлектронов из любой оболочки атомов. Как только энергия фотонов становится несколько меньше ϵ_k , она оказывается недостаточной для вырывания электронов из K-оболочки. Поглощение фотонов в K-оболочке прекращается, величина μ скачком уменьшается. При последующем уменьшении ϵ поочередно превращается вырывание электронов с L- и т.д. уровней.

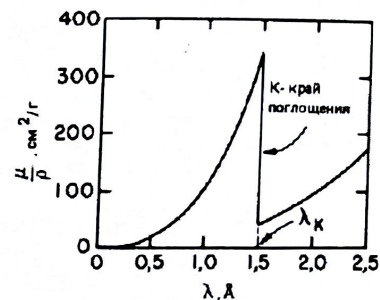


Рис.1.13 – Зависимость массового коэффициента поглощения в Ni от λ

1.5. Устройство рентгеновской трубки.

В общем случае рентгеновская трубка, как и любой электровакуумный прибор, изготавливается в виде замкнутого баллона из стекла или керамики, в который различными технологическими приемами герметично помещаются электроды. Внутри прибора создается и поддерживается в течение всего срока эксплуатации вакуум $10^{-4} - 10^{-6}$ Па.

В зависимости от назначения трубок конструктивные особенности могут быть весьма разнообразны. Описание различных трубок можно найти в ряде специальной литературы, например [3, 7, 8, 9]. Поэтому мы рассмотрим лишь общие принципы построения таких приборов.

В качестве примера остановимся на устройстве типичного представителя трубок для аппаратуры таможенного контроля – рентгеновской трубки 0,18БПМ54 – 180, изображенной на рис. 1.14.

В вакуумированном стеклянном баллоне 1 располагаются анодный 3 и катодный 2 узлы, являющиеся двумя основными электродами трубки. В современных отечественных рентгеновских трубках для изготовления баллонов применяют стекла марок С-52 и С-47, имеющих хорошие диэлектрические, вакуумные и термические свойства. Коэффициент

термического расширения этих стекол позволяет производить согласованные спаи с молибденом и коваром. В последнее время также широко используется стекло немецкой фирмы Schott.

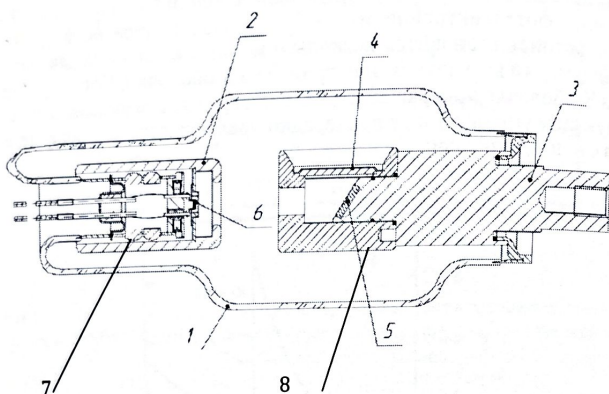


Рис. 1.14 - Конструкция рентгеновской трубки 0,18БПМ54 - 180

1 - стеклянная колба, 2 - катодный чехол (фокусирующий электрод), 3 - анод, 4 - бериллиевое окно, 5 - вольфрамовая мишень, 6 - катод, 7 - газопоглотитель, 8 - анодная головка

Фокусирующий электрод 2 совместно с катодной головкой являются электронно - оптической системой, формирующей электронный пучок заданной конфигурации и определяющей положение кроссовера. Одновременно элементы катодного узла являются защитой от осевого рентгеновского излучения анодной мишени.

Катодом 6 служит в большинстве случаев спираль из вольфрамовой проволоки марки ВА с рабочей температурой 2200 - 2700 К. В некоторых типах приборов используются пленочные типы катодов (торированный карбидированный вольфрамовый катод - ТКВК, оксидные, импрегнированные и другие типы). В импульсных рентгеновских трубках применяются автоэмиссионные и взрывоэмиссионные катоды.

Анод 3 в большинстве случаев изготовлен из обладающей высокой теплопроводностью меди. Это необходимо для того, чтобы обеспечить электронными потоками. Ведь, как уже говорилось ранее, бомбардирующая часть энергии электронного пучка преобразуется в рентгеновское излучение, а основная часть кинетической энергии выделяется на аноде в виде тепла. С этой же целью на внешний хвостовик анода запрессовывается радиатор, обеспечивающий контакт с внешней средой. Охлаждающую часть внутренней полости анода вплавлена под определенным

углом (определяющим направление основного потока рентгеновского излучения) мишень из вольфрама. Выбор вольфрама продиктован следующими обстоятельствами: главной причиной, ограничивающей интенсивность излучения, величину энергии квантов рентгеновского излучения и минимальный размер фокусного пятна является сильный локальный нагрев мишени анода, что может привести к ее разрушению. Вольфрам является самым тугоплавким металлом. Высокая температура плавления 3665 К и относительно хорошая теплопроводность (0,3 кал/см·с·град.) допускают повышенную удельную нагрузку на мишень при электронной бомбардировке, при этом температура в фокусе пятна может достигать 3300 К. Кроме того, благодаря высокому атомному номеру ($Z = 74$) вольфрам обладает и высоким выходом тормозного рентгеновского излучения (см. формулу 1.7).

В ряде трубок специального назначения (прежде всего, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа), где требуется характеристическое рентгеновское излучение определенной длины волны, в качестве мишеней применяются золото, серебро, родий, рений и другие металлы. Как правило, такие мишени представляют собой тонкие (толщиной в несколько мкм) пленки, нанесенные на выходные окна трубок с анодами прострельного типа, либо фольги, также являющиеся выходными окнами.

Массивная анодная головка 8 с отверстием для входа электронов, служит для поглощения неиспользуемого рентгеновского излучения и выполнена, как правило, или из меди, или из специального псевдосплава W-Cu, имеющего плотность, близкую к плотности вольфрама, и обеспечивающего надежную защиту при меньшей по сравнению с медью толщиной стенок.

В зоне выхода рабочего пучка рентгеновского излучения в анодную головку вмонтировано выходное окно из бериллия 4, назначение которого - пропускать с минимальными потерями кванты излучения и в то же время являться препятствием для вторичных электронов, возникающих в фокусе анода. Интенсивная бомбардировка такими электронами поверхности оболочки может приводить к зарядке отдельных областей изолятора, искажению распределения поля и дальнейшим отрицательным последствиям, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

Уникальность бериллия состоит, прежде всего, в высокой прозрачности для рентгеновского излучения благодаря его самому малому атомному номеру ($Z = 4$) из всех металлов. На рис.1.15 приведены сравнительные характеристики пропускания бериллия и других материалов, а в табл. 1.2 - эквивалентные толщины пропускания для ряда металлов. Как видно из данных, приведенных в табл. 1.2, ценность бериллия как материала для выходных окон рентгеновских трубок заключается не только в его уникальной прозрачности для мягкого рентгеновского излучения, но также в его высокой теплопроводности. Кроме того, он обладает и высокой температурой плавления (1557 К).

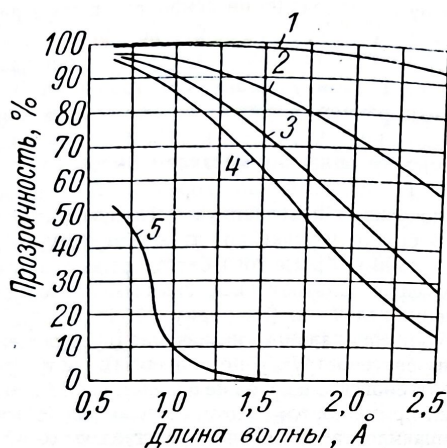


Рис. 1.15 – Прозрачность различных материалов, применяемых для изготовления окон трубок. 1 – целлофан 0,02 мм, 2 – бериллий 0,5 мм, 3 – алюминий 0,025 мм, 4 – линдемановское стекло 0,25 мм, 5 – «пирекс» 1 мм

Таблица 1.2 – Сравнительные характеристики материалов

Металл	Теплопроводность	Эквивалентная толщина d
	Вт/м·К	мкм
Be	179	48
Al	221	30
Ti	17	19
Ta	45	6

2. СОВРЕМЕННЫЙ РЫНОК РЕНТГЕНОВСКОЙ ТЕХНИКИ

В настоящее время во всем мире сохраняется большой спрос на рентгеновскую аппаратуру различного назначения. Это связано с тем обстоятельством, что, несмотря на развитие многих современных методов диагностики, неразрушающего контроля как живых организмов, так и материалов и изделий, рентгеновские приборы в силу своих специфических возможностей занимают большую нишу в области аппаратостроения. Естественно, что при этом расширяются требования и к основному элементу аппаратов – рентгеновским трубкам.

В соответствии с классификацией, приведенной в предыдущем разделе, остановимся на структуре современного рынка рентгеновской техники и тенденциях его развития.

Наиболее массовой продукцией на мировом рынке рентгеновских трубок являются трубки медицинского назначения, которые включают в себя трубки для общей медицинской рентгенодиагностики (флюорография, травматология), для специальной диагностики (маммография, томография, ангиография) и трубки для стоматологических целей. Особенностью этого сегмента рынка является то, что главные позиции на нем занимают крупные корпорации (Siemens, Philips, Toshiba), которые производят как конечную рентгеновскую аппаратуру, так и комплектуют к ней. Кроме того, в большинстве стран выпуск медицинской диагностической аппаратуры в различных формах и пропорциях поддерживается государством, что дополнительно повышает их устойчивость на рынке. Производителями этого класса трубок являются также такие компании, как «Varian» (США) и «IAE» (Италия). В последние годы аналогичное производство очень динамично развивается в Китае.

В России выпуск общедиагностической медаппаратуры осуществляют «Мосрентген» и «Орел – Научприбор», а также ряд молодых предприятий, таких, как ЗАО «АМИКО», ОАО СП «Гелпик», ЗАО «Геолинк» (все Москва), ЗАО «Электрон» (Санкт – Петербург) и др. 80% аппаратуры этих фирм комплектуется рентгеновскими трубками производства ЗАО «Светлана-Рентген» (Санкт-Петербург).

Если проанализировать объем рынка медицинского сегмента в натуральном выражении, то наиболее массовой продукцией является аппаратура для дентальных исследований. Ежегодно в мире продается более 50 тысяч единиц таких аппаратов. Основными производителями аппаратов являются следующие фирмы: «Sirona Dental Systems» (Италия), «Gendex Dental Systeme» (Германия), «Trophil Radiology» (Франция), «Blue X Imaging» (Италия) и др. Рентгеновские трубки для такой аппаратуры выпускают более 15 фирм, в том числе, «CEI» (Италия), «Toshiba», «Patrik» (Германия), «Светлана – Рентген» (Россия).

Научно – техническое развитие этого сегмента рынка идет по пути достижения максимальной информативности при минимальных дозах облучения пациентов путем перехода к цифровым методам реги-

страции и обработки результатов. С целью снижения габаритно – весовых характеристик диагностической аппаратуры и соответственно повышения ее мобильности решается задача внедрения высокочастотной техники в высоковольтные блоки питания и снижения габаритов комплектующих изделий, включая рентгеновские трубки.

Вторым по объему рынка сегментом являются трубки для рентгеновской аппаратуры досмотра багажа и грузов. Это наиболее динамичный сегмент рынка в части внедрения технических инноваций, что, в свою очередь, требует постоянного мониторинга мирового технического уровня и удовлетворения соответствующих технических требований к рентгеновским трубкам.

Лидирующие позиции на рынке досмотровой рентгеновской аппаратуры занимают фирмы «Smiths Detection» (Германия), «Rapiscan» (Великобритания), «L3» (США), «Gilardoni» (Италия), а ведущими производителями рентгеновских трубок – фирмы «Lohmann» (Германия), «Светлана – Рентген» (Россия), «Varian» и «Nago» (КНР). Конструктивно трубки этого класса представляют собой приборы с неподвижным анодом, работающие в диапазоне рабочих напряжений 70 – 180 кВ с различной формой пучка рентгеновского излучения.

Совершенствование этого класса техники идет как по пути повышения информативности процесса досмотра (наряду с обнаружением подозрительных предметов определять их химический состав и структуру), так и одновременно сокращения времени обработки багажа и грузов. Достигается это путем совершенствования рентгенооптической системы аппаратуры, использованием многолучевого просвечивания объектов, использованием методов рентгеноспектрального анализа, а также высокоскоростных компьютерных программ для цифровой обработки информации.

Следующим по объему сегментом рынка являются трубки для неразрушающего контроля металлических материалов и конструкций (дефектоскопии). Лидерами в производстве аппаратуры этого направления являются фирмы «Balteau-NDT» (Бельгия), «Philips» и «RTD» (Голландия), «Pantak» (США). В последнее время на этот рынок интенсивно внедряются фирмы КНР.

Рентгеновские трубки для данного вида аппаратуры производят такие фирмы, как «Varian», «Toshiba», «Comet» (Швейцария), «Thales» (Франция), «Lohmann». Конструктивно трубки данного класса являются приборами с наиболее высоким напряжением (до 450 кВ), имеют стационарный анод, панорамный или направленный пучок рентгеновского излучения и имеют стеклянную или керамическую оболочку.

Рентгеновская аналитическая аппаратура широко применяется при проведении спектрального и/или структурного анализа материалов в научных исследованиях, а также в различных отраслях промышленности. Основными производителями такой аппаратуры являются фирмы «Philips», «Rigaku» и «Shimadzu» (Япония), «ARL» (Швейцария), «AXS» (Германия), «Oxford Instruments» (США), а производителями рентгеновских трубок фирмы «Varian», «Thales» (Франция), «Toshiba» (Япония),

«Philips». Конструктивно эти трубки имеют стационарный анод, бериллиево-выходное окно (одно, или несколько), систему водяного, воздушного или масляного охлаждения анода и имеют высокую выходную мощность.

Развитие аппаратуры этого класса традиционно идет по пути повышения мощности рентгеновских трубок и уменьшения толщины выходного окна, что позволяет обеспечить экспрессность проведения анализов и осуществлять анализ легких элементов таблицы Менделеева.

Самым малочисленным, но важным в применении в промышленно-сти является класс контрольно – измерительных промышленных рентгеновских приборов, используемый для точного контроля толщины при производстве листовых материалов из металла и пластика, для контроля уровня жидкостей при их промышленном розливе и т.п. Ведущими производителями аппаратуры в этом сегменте являются фирмы «DMC» и «Oxford Instruments» (США), «Philips», «Radiometrie» (Германия), а производителями трубок – фирмы «Toshiba», «Moxtec» и «Varian» (США), «CEI» (Италия), «Siemens».

Следует отдельно остановиться на применении рентгеновской техники в микроэлектронике, основной тенденцией которой остается снижение геометрических размеров структур и увеличение чипов на пластине. Это стимулировало поиск измерительной аппаратуры, способной разрешать сверхмалые размеры в десятки нм. Такими методами стали рентгеновские методы исследования. Применение техники оптического коллимирования рентгеновского излучения позволяет сконцентрировать луч на структуре в десятки мкм, при этом достигается высокая точность измерений на пленках нанометрического диапазона. Одновременно проводится измерение толщин металлических структур и определяется их состав. Основные фирмы, выпускающие установки: «Jordan Valley Semiconductors, Inc» и «Ne X-ray» (США), «Bede Scientific Instruments Ltd» (Великобритания), «Philips Analytical» (Нидерланды), а трубки – «Phoemix/x-ray Systems + Services» (США), «Feinfocus USA Inc.» (США).

С подробной информацией об особенностях конструкции рентгеновских трубок различных классов можно ознакомиться в специальной литературе, например, [8,9].

3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

3.1. Особенности поверхности

Поверхность твердого тела имеет ряд специфических свойств, отличающихся от объемных. Поверхность твердого тела представляет собой «обрыв» его объема, она нарушает симметрию его структуры и вместе с так называемым приповерхностным слоем образует особую неравновесную область. Любая обработка твердого тела (механическая, химическая) приводит к возникновению «свежей» поверхности, которая отличается неравновесным состоянием. В естественных условиях окружающей среды переход поверхности в равновесное состояние сопровождается различными процессами: адсорбцией газов, паров и жидкостей, окислением или образованием твердых пленок, диффузией различных элементов и т.д.

Любой атом на поверхности имеет меньшее, чем в объеме, число ближайших соседей. Потеря симметрии частично компенсируется искажением упаковки атомов вблизи поверхности. Однако полного восстановления не происходит и поэтому поверхность представляет собой особую неравновесную область, глубина которой может составлять несколько параметров решетки.

Наглядная иллюстрация изменения свойств твердого тела при переходе от объема к поверхности приведена в книге М. Праттона [10]. Представим себе, что поверхность образовалась путем разрезания твердого тела параллельно выбранной плоскости атомов. Если эта операция не сдвигает атомы относительно их равновесных положений в объеме, то про такую поверхность можно сказать, что она представляет одну из плоскостей твердого тела (рис. 3.1а). Такая плоскость характеризуется минимальным нарушением твердого тела, возникающим при образовании поверхности. Но даже в этом случае, в результате того, что многие электронные свойства объема зависят от трехмерной периодичности поверхности приведет к изменению электронных состояний на поверхности отличаются от объемных. Кроме этого, отсутствие ближайших соседей с одной стороны от поверхностных атомов может привести к возмущению химических связей, которые будут готовы вступить в химические реакции. Более вероятным является то, что возмущение, вызванное обрывом твердого тела на поверхности, особенно за счет отсутствия положений атомов на поверхности и вблизи нее. Простейшее изменение этого типа — это релаксация, показанная на рис. 3.1 б. Здесь расстояние поверхностной плоскости от ближайшей к ней плоскости ато-

мов показано большим, чем, например, соответствующее расстояние в объеме твердого тела. Это отклонение от объемного межплоскостного расстояния может простирается, хотя и с затуханием по амплитуде, вглубь твердого тела. Поверхностную область, в которой имеется отклонение от объемного межплоскостного расстояния, называют кромкой. Релаксация сохраняет симметрию расположения атомов параллельно поверхности, но изменяет расстояния между атомными плоскостями в направлении, перпендикулярном поверхности. Она может приводить к изменению свойств на поверхности, поскольку, например, она может создать электрический дипольный момент в области кромки. Гораздо более сильное разрушение происходит, когда поверхностные атомы перестраиваются в структуру, симметрия которой совершенно отлична от симметрии объемного кристалла. Это явление называется реконструкцией и пример ее показан на рис. 3.1 в. Реконструкция изменяет симметрию вблизи поверхности и влияет на все структурно — зависимые свойства поверхности — колебания атомов, химические, оптические и электронные свойства. На поверхности происходит много различного вида процессов, представляющих интерес как с научной, так и с технологической точки зрения. От состояния поверхности зависят такие основополагающие свойства, как все виды эмиссии, диффузионные и миграционные процессы и т.д.

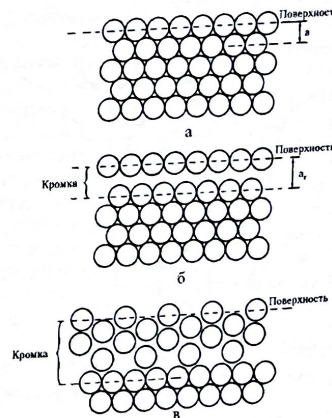


Рис. 3.1 — Перестройка атомов на поверхности твердого тела. Гексагональная плотная упаковка: а — поверхностная плоскость, сохраняющая объемную структуру; б — релаксация поверхностной плоскости, сопровождающаяся удалением ее от кристалла; в — реконструкция (гипотетическая) четырех крайних атомных плоскостей.

3.2. Взаимодействие атомов. Потенциальный барьер на поверхности твердых тел

В итоге взаимодействия атомов твердого тела на его поверхности возникает потенциальное поле, которое зависит от электронного состояния атомов. Рассмотрим потенциальные функции (зависимость потенциальной энергии электронов от расстояния) ядер двух изолированного атома на расстоянии до «первой орбиты» действует электрическое поле, эквивалентное положительному заряду Ze (Z - атомный номер, а e - заряд электрона).

Потенциальная энергия электрона, находящегося в поле такого заряда, равна $-Ze^2/r$ (где r - расстояние от ядра). За этой первой орбитой поле ядра частично ослаблено, так как содержащиеся в квантовом состоянии $n=1$ (n - номер орбиты) два электрона частично экранируют его. Поэтому потенциальная энергия электрона в этой области равна $-(Z-2)e^2/r$.

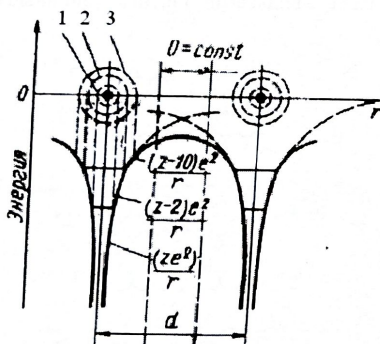


Рис. 3.2 – Качественная зависимость потенциальной функции зарядов двух атомных ядер от расстояния. 1, 2, 3 – электронные слои.

На еще больших расстояниях от ядра поле ослабляется еще сильнее и т.д. Качественная зависимость потенциальной функции заряда каждого из ядер от расстояния показана на рис. 3.2 пунктиром, а геометрическая сумма их – сплошной линией. Видно, что вблизи от ядер потенциальная энергия электронов изменяется очень сильно, а в середине между ядрами – слабо.

Из представленных зависимостей следует, что в пространстве между атомами значение потенциальной энергии должно быть меньше, чем в пространстве справа и слева от них. Пользуясь распределением потен-

циала внутри и на поверхности твердого тела, можно предсказать, как поведут себя электроны с различной энергией. Если электроны принадлежат электронным слоям с низким квантовым состоянием (так называемые «внутренние» электроны), положение которых на энергетической схеме (рис. 3.3) обозначено цифрой 1, то они в основном могут двигаться лишь в границах «потенциальной ямы», т.е. справа и слева они «натякаются» на высокий потенциальный барьер.

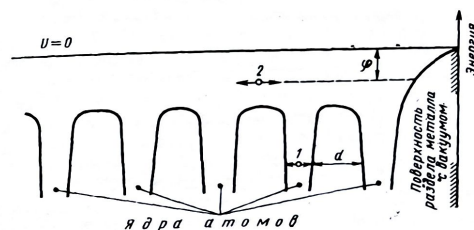


Рис. 3.3 – «Потенциальный барьер» на поверхности металла

Если же электроны имеют высокую энергию (цифра 2 на рис. 3.3.) и к тому же они находятся в не полностью заполненной зоне, как, например, валентные электроны у металлов, то, не встречая никаких потенциальных препятствий, эти электроны (называемые электронами проводимости) могут перемещаться в объеме металла «почти свободно», как молекулы в объеме с газом. Такая аналогия позволила называть электроны проводимости свободными. На границе с вакуумом электроны проводимости отражаются потенциальным барьером обратно в объем металла. Для того, чтобы электрон покинул твердое тело, ему необходимо передать кинетическую энергию, достаточную для преодоления поверхностного потенциального барьера. Эта энергия называется работой выхода электронов ϕ .

3.3. Распределение электронов на границе твердое тело – вакуум. Работа выхода электронов

На границе с внешней средой у металла, как уже отмечалось выше, возникает потенциальный барьер. Наглядная картина состояния электронов в металле представлена на рис. 3.4. Как правило, потенциальная энергия свободных электронов отсчитывается от нулевого уровня, совпадающего с «дном» потенциального ящика (выбор шкалы отсчета – вопрос совершенно произвольный). Значение предельной кинетической энергии электронов E_F в твердых телах носит название энергии (или уровня) Ферми. Энергия E_F возрастает с увеличением числа валентных

электронов, приходящихся на каждый атом металла, и уменьшается с увеличением атомного объема металла. Энергетический барьер, препятствующий удалению электронов с верхней энергетической границы, обозначенный на рисунке ϕ , есть работа выхода. Иначе говоря, работа выхода есть разность между энергией электрона, находящегося в состоянии покоя в вакууме за пределами образца, и электрона, находящегося на уровне Ферми.



Рис. 3.4 — Энергетическая схема электронных уровней металла в модели свободных электронов. E_F — есть энергия Ферми; ϕ — работа выхода; W — глубина потенциальной ямы, в которой находятся валентные электроны твердого тела.

При таком представлении получается довольно наглядная модель «потенциальной ямы» с плоским дном, заполненной «электронной жидкостью» до уровня Ферми. Высота «берега» этой «ямы», удерживающего жидкость от вытекания, и есть работа выхода ϕ [12]. Работа выхода важный параметр в тех случаях, когда из твердого тела удаляются электроны. Например, она играет важную роль в термоэлектронной эмиссии, влияет на контактную разность потенциалов между различными материалами, на эмиссию электронов в сильных электрических полях и на образование связей примесных атомов с поверхностью.

Существует несколько физических факторов, определяющих величину ϕ [10]. Из рис. 3.4 можно видеть, что величина ϕ зависит, в первую очередь, от глубины потенциальной ямы W для электронов проводимости внутри твердого тела. Этот параметр является объемным свойством и определяется притяжением электронов положительно заряженными ионами всей решетки, которое, в свою очередь, зависит от типа и расположения положительных ионов кристаллической решетки. Его энергия порядка нескольких электронвольт.

Наряду с объемным вкладом, существуют специфически поверхностные вклады в W . Один из таких вкладов — потенциал изображения. В электростатике известно, что заряд $-e$, расположенный вне проводника, притягивается зарядом изображения $+e$, расположенным в той точке внутри образца, которая получается отражением заряда $-e$ в плоскости поверхности. Если заряд $-e$ находится на расстоянии z от плоскости по-

верхности, то сила изображения будет равна $e^2/4\pi\epsilon_0 (2z)^2$. Эта сила действует на электрон, вышедший в вакуум, и поэтому дает вклад в работу выхода. Можно показать, что она становится пренебрежимо малой на расстояниях больших, чем 10^{-6} – 10^{-5} см от поверхности. Классическое описание сил изображения неприменимо, если электрон находится слишком близко от поверхности (менее 0,1 нм). Здесь необходимо квантовомеханически описывать взаимодействие электрона с электронами, оставшимися на поверхности.

Второй поверхностный вклад в W может возникнуть за счет образования двойного электрического слоя на поверхности. Так как с одной стороны от поверхностных атомов есть атомы, а с другой — нет, то распределение электронов вокруг них будет асимметричным относительно положительных ионных остовов. Это приводит к появлению двойного слоя заряда. Два существенных эффекта этого двойного слоя состоят в том, что работа выхода становится чувствительной как к поверхностному загрязнению, так и к тому, какая кристаллографическая грань представлена на поверхности. Загрязнение будет влиять на ϕ потому, что оно по-разному будет изменять двойной электрический слой в зависимости от сродства загрязняющих атомов к электрону. Поскольку сродство к электрону зависит от типа атомов, то ϕ будет меняться в соответствии с типом загрязняющих атомов. Тип кристаллической грани, выходящей на поверхность, также будет влиять на ϕ , потому что дипольный момент двойного электрического слоя зависит от плотности положительных ионных остовов на поверхности, которая, в свою очередь, зависит от типа грани. Вклад электрического двойного слоя в ϕ составляет порядка нескольких десятых электронвольта.

3.4. Межатомные силы

Образование химической связи можно представить, рассматривая силы взаимодействия между нейтральными атомами. Когда атомы удалены друг от друга на бесконечное расстояние, сила, действующая между ними, равна нулю и поэтому потенциальная энергия их взаимодействия также равна нулю. При сближении атомов возникают силы притяжения и отталкивания, в результате чего потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами принимает либо положительное, либо отрицательное значение. На достаточно больших расстояниях действуют силы притяжения, возникающие вследствие электростатического взаимодействия между атомами. Эти силы носят название сил Ван-дер-Ваальса и возникают за счет поляризационного эффекта, вызываемого влиянием поля электронов, движущихся вокруг ядра данного атома, на движение электронов вокруг ядра соседнего атома. Способность атомов к сцеплению как — раз объясняется наличием у них этих сил. Здесь проявляется общая для всех систем закономерность, согласно которой любая система стремится к такому состоянию, при котором ее энергия минимальна. В системе, состоящей, например, из двух симметричных взаимодействующих атомов, такое состояние с мини-

мальной энергией достигается как раз тогда, когда между атомами возникают силы притяжения, а не отталкивания [12].

Энергия взаимодействия атомов E , обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, оказывается в общем случае пропорциональной произведению коэффициентов поляризуемости взаимодействующих атомов α_1 и α_2 и обратно пропорциональной шестой степени расстояния между атомами:

$$E = -A \alpha_1 \alpha_2 / r^6, \quad (3.1)$$

где A – постоянная величина.

В соответствии с уравнением (3.1), силы взаимодействия между атомами уже на расстояниях, равных 2 – 3 диаметра атомов, становятся близкими к нулю. Практически получается, что на частицу, окруженную другими частицами, действуют только ее непосредственные «соседи». Рассмотренный механизм взаимодействия атомов позволяет сделать очень важный практический вывод: на расстояниях, равных нескольким диаметрам атомов, возможно только притяжение, но не отталкивание атомов независимо от того, имеют или нет эти атомы постоянные электрические диполи. При сближении взаимодействующих атомов «вплотную» т.е. до таких расстояний, когда их электронные оболочки начинают сильно проникать друг в друга, начинают преобладать силы отталкивания между одноименными зарядами атомов и суммарная потенциальная энергия взаимодействия становится положительной, так как для сближения атомов теперь необходимо затратить работу. Наглядно такое взаимодействие хорошо иллюстрируется диаграммой, представленной на рис. 3.5. Расстояние r , соответствующее минимуму потенциальной энергии, равно равновесному межатомному расстоянию при 0 К, так как результирующая сила, которая представляет производную от потенциальной энергии в этой точке, равна нулю, а силы притяжения и отталкивания полностью уравновешены.

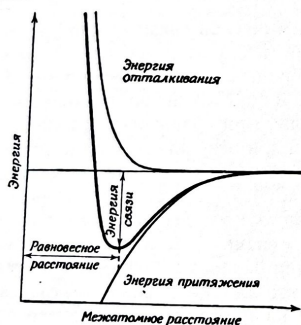


Рис. 3.5. Энергия как функция расстояния между двумя атомами [13]

3.5. Энергетика сорбционных процессов

Различают два вида адсорбции – физическую и химическую. В случае физической адсорбции адсорбированная молекула связывается с поверхностью посредством слабых связей типа Ван-дер-Ваальса. Эти связи не сопровождаются переносом заряда от подложки к адатому или наоборот. Но силы притяжения все же возникают, как уже говорилось в предыдущем параграфе, за счет взаимодействия между мгновенными дипольными моментами самого адатома и ближайших к нему поверхностных атомов. Это взаимодействие как раз и описывается кривой потенциальной энергии, показанной на рис. 3.5. Молекула, подлетающая к поверхности с кинетической энергией $E_{кин}$, должна, как минимум, потратить эту энергию для того, чтобы удержаться на поверхности. Она теряет энергию (аккомодирует) за счет возбуждения решеточных фононов подложки. После этого молекула приходит в состояние равновесия, осциллируя в потенциальной яме, глубина которой равна энергии связи, или, что то же самое, энергии адсорбции E_a . Чтобы уйти с поверхности, молекула должна получить энергию, достаточную для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер высотой E_a . Таким образом, энергия десорбции равна энергии адсорбции. Типичные энергии связи физически сорбированных молекул составляют 0,25 эВ и менее. Такие связи возникают при адсорбции инертных газов на металлах и стеклах.

Чаше всего все же происходит обмен электронами между адсорбированной молекулой и поверхностью, при котором образуется довольно сильная химическая связь между ними и о молекуле тогда говорят, что она хемосорбирована. Крайний случай хемосорбции – когда все валентные электроны переходят от адсорбированной молекулы на ближайший атом подложки (или наоборот). Это была бы чисто ионная связь. Но чаще волновые функции валентных электронов молекулы смешиваются с волновыми функциями валентных электронов подложки, образуя новую волновую функцию. Тогда можно считать, что электроны, отвечающие за связь, двигаются по орбитам между подложкой и адатомами и образуют тем самым ковалентную связь. На рис. 3.6 показан простой пример графика потенциальной энергии для случая хемосорбции. Некоторые из падающих на образец молекул аккомодируют на поверхности и становятся слабо связанными в физически адсорбированном состоянии (называемом также состоянием-предшественником), имеющем энергию связи E_p . В период их пребывания в этом состоянии могут произойти электронные или колебательные процессы, которые позволяют им преодолеть небольшой энергетический барьер E_c (энергия активации $E_c + E_p$), в результате чего возникает электронный обмен между адсорбатом и подложкой. Каждый адатом теперь оказывается в гораздо более глубокой яме E_a . Это и есть хемосорбция. Диапазон энергий связи (теплот адсорбции) при хемосорбции достаточно велик, от 0,43 эВ для азота на никеле до 8,4 эВ для кислорода на вольфраме.

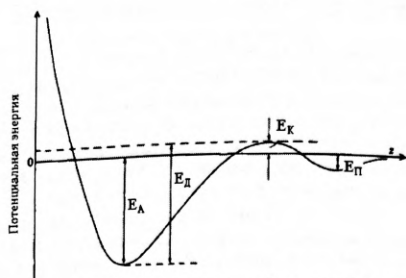


Рис. 3.6 – Один из простейших вариантов графика потенциальной энергии для случая хемосорбции на плоской поверхности

Заметим, что в случае хемосорбции энергия десорбции E_D больше, чем энергия адсорбции E_A – Потенциальные ямы содержат дискретные уровни энергии, которые соответствуют разрешенным состояниям адатома.

Таким образом, различие между двумя типами адсорбции определяется типом электронной связи адсорбата с подложкой. Если электронное состояние адсорбированной молекулы претерпевает значительное изменение по сравнению с состоянием в газовой фазе, так что при этом образуется химическая связь с поверхностью (ковалентная или ионная), то считается, что молекула хемосорбируется. Если же молекула удерживается на поверхности только силами Ван-дер-Ваальса, обусловленными поляризуемостью невозмущенной молекулы, то ее называют физически адсорбированной. Ясно, что физическая адсорбция обусловлена образованием слабых связей в то время как хемосорбция сопровождается при образовании сильных связей адсорбируемых атомов или молекул с поверхностью.

Физическая адсорбция является активирующим процессом и протекает почти мгновенно, как только молекулы газа соударяются с твердой поверхностью. При хемосорбции реакция может протекать медленно, поскольку связана с определенной энергией активации. Однако при взаимодействии газов с чистыми металлическими поверхностями наблюдается очень быстрая хемосорбция. В этих условиях связи атомов на поверхности металла ненасыщены и хемосорбция протекает без заметной энергии активации.

Принято считать, что хемосорбция происходит только до тех пор, пока вся поверхность не покроется монослоем адсорбата. Физическая адсорбция может происходить на всех поверхностях и приводить к образованию полимолекулярных слоев. При повышении температуры физическая адсорбция может переходить в хемосорбцию. Для этого необходимо, чтобы тепловая энергия превышала энергию активации процесса хемосорбции.

Теоретическое описание хемосорбции весьма сложно и все еще далеко от своего завершения. Тем не менее, ключ к разгадке того, каким образом адатом может переходить из физически адсорбированного в хемосорбированное состояние, может дать рассмотрение тех процессов, которые протекают в ходе сближения атома с поверхностью простого металла, электроны проводимости в котором можно считать почти свободными (рис. 3.7). Если энергия ионизации I адсорбированного атома (адатома) (Потенциал ионизации I определяется как энергия, необходимая для того, чтобы удалить электрон с данного уровня на бесконечность) меньше, чем работа выхода ϕ металла, то валентный электрон адатома будет отдан металлу, а адатом станет ионизированным. Пример такого процесса — цезий ($I = 3,87$ эВ) на поверхности вольфрама ($\phi \sim 4,5$ эВ). С другой стороны, если сродство к электрону A адатома (сродство к электрону A определяется как энергия, выделяемая, когда мы берем электрон, покоившийся за пределами адатома, и помещаем его на свободный уровень атома) больше, чем ϕ металла, то электрон перейдет от подложки к адатому. Примером этого может служить адсорбция фтора ($I = 3,6$ эВ) на цезии ($\phi \sim 1,8$ эВ); здесь адатом остается в нейтральном состоянии. Например, у водорода $I = 13,6$ эВ, а $A = 0,7$ эВ; поэтому можно ожидать, что с большинством металлов ($\phi = 4 - 6$ эВ) он будет образовывать нейтральные связи.

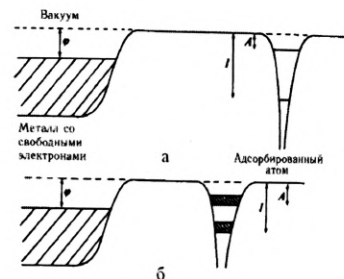


Рис. 3.7 – Электронные уровни адатома, находящегося на таком расстоянии от поверхности металла со свободными электронами, что его уровни не возмущены (а) и при расположении адатома ближе к поверхности металла при слабом взаимодействии с ней (б), когда его уровни сродства и ионизации упираются в полосы.

Приведенные выше рассуждения исходили из предположения, что электронные уровни адатома и металла не влияют друг на друга. Строго говоря, это, конечно, не так. Когда адатом подходит к поверхности, он сначала слабо взаимодействует с металлом; при этом электроны могут начать туннелировать между адатомом и твердым телом. Это приведет к

сдвигу и уширению состояний адатома (рис.3.7 б); при этом как уровень сродства, так и уровень ионизации превращается в узкие полосы. Хвосты обеих этих полос могут перекрыться с уровнем Ферми металла, и, таким образом, как уровень сродства, так и уровень ионизации могут стать частично заполненными. Когда адатом близко приближается к поверхности, может возникнуть совершенно новая электронная структура, поскольку сильное взаимодействие между твердым телом и адатомом изменяет электронные уровни обоих. Если все больше атомов и молекул прибывает на поверхность, то начинает образовываться адсорбированный слой.

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ПРИБОРОВ И ПРИЧИНЫ ЕЕ НАРУШЕНИЯ

4.1. Общие понятия об электрической прочности

Исходя из многообразия представленных направлений рентгеновского аппаратостроения, становится понятным, какой широкий круг проблем нужно решать производителям трубок для удовлетворения потребителей. Одной из главных задач при этом является обеспечение запаса электрической прочности. Проблема повышения электрической прочности высоковольтных электровакуумных приборов и, в первую очередь, рентгеновских трубок до настоящего времени является весьма актуальной. Это связано с несколькими обстоятельствами, поскольку:

- требования снижения габаритов аппаратуры повлекли за собой и желание разработчиков уменьшения моноблоков генераторов и, соответственно, самих трубок;

- использование в современном аппаратостроении цифровой техники не допускает наличия разрядных явлений в процессе эксплуатации, т.к. они вызывают сбои и отключения в схемах регистрации;

- чувствительные телевизионные системы визуализации реагируют на любые мгновенные изменения в анодном токе (и, как следствие, интенсивности излучения) в виде различных возмущений на экране монитора, что мешает работе оператора и снижает информативность сигнала.

Нарушение электрической прочности проявляется в общем случае в виде трех явлений: увеличение тока утечки (в литературе часто употребляются понятия темнового или предпробойного тока) до величины выше допустимой; появление шумов как низко-, так и высокочастотных на анодной характеристике, вызванных наличием кратковременных событий, в том числе, микроразрядов; возникновение разрядов, инициирующих пробой вакуумного промежутка или оболочки. Поэтому в общем случае под электрической прочностью нужно подразумевать отсутствие любых стационарных и нестационарных возмущений внутри электровакуумного прибора, превышающих установленные нормы и вызывающих недопустимые изменения его электрических характеристик при высоком напряжении. В качестве примера на рисунке 4.1 представлены требуемые критерии по току утечки, размаху шумовой дорожки и наличию микроразрядов для одной из рентгеновских трубок, используемых в аппаратуре досмотрового таможенного контроля, при номинальном напряжении 160 кВ. Наличие микроразрядов, превышающих по амплитуде пороговую величину $I_{ш.пор.}$, является в данном случае причиной несоответствия трубок установленным нормам.

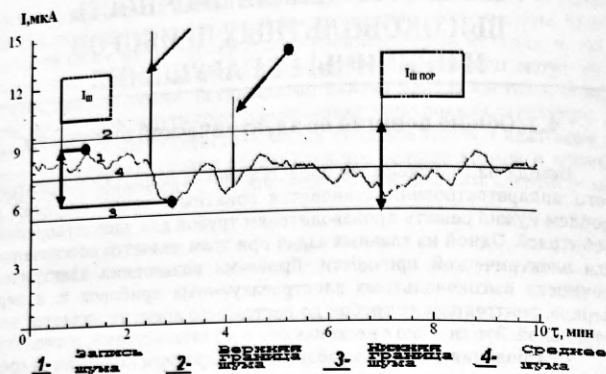


Рис.4.1 – Критерии выбраковки при испытаниях рентгеновской трубки 0,32БПМ35 – 160. Стрелками указаны импульсы разрядов

В следующих разделах обобщен накопленный материал по исследованию процессов, вызывающих те или иные проявления нарушения электрической прочности высоковольтных приборов и возможные причины, вызывающие ее снижение, в первую очередь, рентгеновских трубок, и предложены некоторые новые подходы, обеспечивающие её повышение.

4.2. Причины нарушения электрической прочности прибора при подаче высокого напряжения

В общем случае при работе высоковольтных приборов могут наблюдаться следующие виды нарушения электропрочности [15, 16]:

- появление при подаче высокого напряжения более или менее стабильного тока со средней плотностью до $10^{-4} - 10^{-3} \text{ А/см}^2$, который зависит от напряжения в промежутке между электродами. Этот ток называется, как правило, темновым или током утечки;
- возникновение периодически или спонтанно появляющихся самогасящихся импульсов тока плотностью до $10^{-4} - 10^{-3} \text{ А/см}^2$ и длительно-стью до 0,1-10 мс. Такие импульсы принято называть микрозарядами;
- наличие флуктуаций анодного тока небольшой амплитуды, характеризующихся как постоянно присутствующая низко-, либо высокочастотная составляющая на характеристике анодного тока в координатах $I_a = f(t)$ (эту составляющую принято называть шумом трубки);
- возникновение пробоя – искрового разряда, приводящего к катастрофическим нарушениям в приборе: подплавление электродов, пробой баллона вплоть до его разгерметизации.

Следует иметь в виду, что возникновение возмущений, ответственных за нарушение электропрочности, происходит как бы в двух альтернативных областях 1 – непосредственно в вакуумном промежутке между электродами; 2 – на стеклянной или керамической оболочке в близкой от неё приповерхностной зоне. Физические процессы, происходящие при этом, могут быть существенно различны, особенно для рабочего режима и режима без токоотбора (только при подаче высокого напряжения), который можно условно назвать режимом холостого хода (ХХ). Поэтому необходимо систематизировать основные гипотезы и представления, имеющиеся в литературе.

4.2.1. Токи утечки.

Известно, что в любом высоковольтном приборе, независимо от геометрии электродов, степени их обработки, вакуума в рентгеновской трубке, при достижении определенных напряженностей электрического поля наблюдается появление темновых токов (токов утечки), которые возрастают с увеличением приложенной между электродами разности потенциалов.

При этом имеются две составляющие этого тока: ток утечки между электродами через вакуумный промежуток; ток утечки по поверхности и в приповерхностной области стеклянной или керамической оболочки прибора. Причем, если первая составляющая определяется состоянием поверхности электродов, степенью их шероховатости, наличием адсорбированных чужеродных атомов, то вторая обусловлена, помимо перечисленного, напылением на изоляторы проводящих пленок при разложении углеводородов, а также состоянием изоляции высоковольтных элементов внешней цепи (сопротивление масла, утечки в высоковольтных цепях схемы).

4.2.1.1. Природа появления токов утечки в междуэлектродном промежутке

Существуют несколько гипотез о природе возникновения темновых токов, хотя в настоящее время предпочтение отдается мнению, что в чистых вакуумных условиях (предельный вакуум не хуже $10^{-5} - 10^{-6} \text{ Па}$, безмасляный спектр остаточных газов) основная часть таких токов обязана эмиссии электронов, а именно, автоэлектронной эмиссии с катодного узла [15, 16]. Не случайно авторами оговаривается условие чистоты вакуумных условий. Рассмотрим более подробно явление автоэлектронной эмиссии (АЭЭ) с целью оценки вероятности ее возникновения в рабочих условиях реальных рентгеновских приборов.

Автоэлектронной эмиссией называют испускание отрицательным электродом электронов под действием сильного внешнего электрического поля напряженностью порядка $10^7 - 10^8 \text{ В/см}$. Такое поле превращает потенциальный барьер на границе проводник – вакуум в достаточно тонкий порог, сквозь который электроны с известной вероятностью

могут проходить за счет туннельного эффекта. Подробно теория автоэмиссии рассмотрена во многих публикациях, например [11, 17 – 19], хотя все они в конечном счете базируются на работах Фаулера – Нордхейма.

Явление автоэлектронной эмиссии не может быть объяснено с помощью законов классической механики и термодинамики, базирующихся на представлении электрона как частицы. Объяснение дает квантовая механика на основе волновых свойств электрона.

Поскольку в дальнейшем нам неоднократно придется пользоваться графическим представлением энергетического состояния границы твердое тело – вакуум, рассмотрим его на диаграмме, представленной на рисунке 4.2.

На этой диаграмме по оси абсцисс откладывается расстояние от поверхности, а по оси ординат – потенциальная энергия электронов. Все электроны находятся в потенциальной «яме». Энергия наивысшего заполненного уровня в металле, отсчитываемая от минимума потенциала, называется энергией Ферми E_F и равна химическому потенциалу электронов в металле μ . Разница между энергией уровня Ферми и потенциальной энергией электронов в вакууме есть термоэлектронная работа выхода ϕ . Электроны зоны проводимости ниже уровня Ферми образуют ферми-жидкость, причем большинство электронов располагается на энергетических уровнях вблизи E_F .

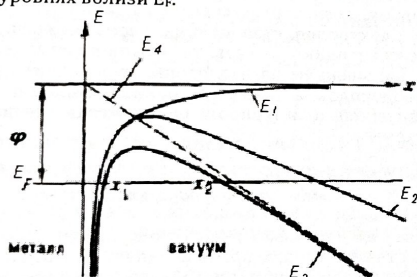


Рис. 4.2. Потенциальная энергия электрона вблизи поверхности металла.

E_1 – в отсутствие электрического поля; E_2 – обусловленная слабым внешним электрическим полем; E_3 – более сильным полем; E_4 – энергия, соответствующая отсутствию сил изображения в случае сильного поля; E_F – энергия Ферми; x_1 – x_2 – ширина потенциального барьера при наличии внешнего поля; ϕ – работа выхода.

В отсутствие внешнего электрического поля электроны удерживаются в металле полубесконечным потенциальным барьером. Этот барьер создается так называемыми силами зеркального изображения, связанными с тем, что электрон, покидающий катод, поляризует электронный газ внутри твердого тела таким образом, как будто он создает по-

ложительный заряд, равный по абсолютной величине заряду эмитированного электрона. Поэтому электрон может покинуть металл, только пройдя над барьером, что и происходит при термоэмиссии.

Величина потенциального барьера в зависимости от расстояния описывается выражением:

$$U(x) = -e^2/4x \quad (4.1)$$

и представлена на рис. 4.2. кривой E_1 . Здесь x – расстояние электрона от плоскости изображения, которую отождествляют с поверхностью металла, e – заряд электрона.

При наложении внешнего поля $-eE_x$ (E_4 на рис. 4.2) суммарный потенциальный барьер снижается как по ширине, так и по высоте (E_2 и E_3 на рис. 4.2). Величина барьера теперь оказывается равной:

$$U(x) = -eE_x - (e^2/4x) \quad (4.2)$$

В случае, когда барьер становится очень низким и тонким (кривая E_3), что происходит при напряженности поля $10^7 - 10^8$ В/см, возникает вероятность проникновения электронов туннельным способом – не над потенциальным барьером, а сквозь него. Именно в результате такого эффекта просачивания электрона сквозь потенциальный барьер и возникает автоэлектронная эмиссия.

Согласно квантово-механическим представлениям, эта вероятность становится значительной, когда длина волны электрона становится соизмеримой с шириной потенциального барьера. Аналитическое выражение автоэлектронной эмиссии (АЭЭ) представляет вид:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{r^2 \cdot (y) \phi} \cdot \exp \left[-6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{E} \cdot \theta \cdot (y) \right] \quad (4.3)$$

Причем $y = 3,79 \cdot 10^{-4} (E/\phi)^{1/2}$, функция $t(y)$ весьма близка к единице и слабо меняется с изменением аргумента. Поэтому часто при проведении расчетов она полагается равной единице. Так называемая функция Нордхейма $\theta(y)$ задается обычно в виде таблиц: ϕ – работа выхода поверхности, а E – напряженность электрического поля. Основным следствием формулы является то, что $\lg J/E^2$ будет линейно зависеть от $1/E$, а практически от $1/U$.

Представление о плотностях тока АЭЭ, следующих из зависимости 4.2, даны в таблицах 4.1, 4.2.

Более полезной для интерпретации результатов при производственных испытаниях рентгеновских приборов может дать таблица 4.3, составленная авторами настоящей работы в результате собственных расчетов с использованием формулы 4.2. При расчете использована некая абстрактная модель автоэммиттера, обеспечивающая в рабочем интервале напряжений (100-200 кВ) токи, близкие к реальным значениям токов утечки, характерным для трубок. При этом конфигурация поверхности (наличие микроострий с необходимым β) обеспечивает напряженность

поля $1 \div 2 \cdot 10^7$ В/см, а работа выхода принята равной 3,5 эВ. Эта таблица дает представление о примерном соотношении токов утечки при различных напряжениях в случае автоэлектронной природы этих токов.

Получение прямых линий в координатах $\lg I/U^2 = f(1/U)$, где $I = j \cdot S$ – эмиссионный ток, S – площадь поверхности, U – напряжение между электродами, можно рассматривать как качественное подтверждение соответствия экспериментальных результатов теории АЭЭ.

Вопросу природы темновых токов посвящено достаточно много работ. Так, например, для ориентировочного определения состава темнового тока (содержания в нем отрицательно и положительно заряженных частиц) в ряде работ измерялась скорость нагрева при бомбардировке темновыми токами отдельно катода и анода, которые были хорошо теплоизолированы. Установлено, что скорость нагрева анода примерно на два порядка выше скорости нагрева катода, т. е. темновой ток примерно на 99% состоит из отрицательно заряженных частиц. С помощью магнитной сепарации отрицательно заряженных частиц обнаружено, что ток отрицательно заряженных частиц при напряжении 80–100 кВ превышает ток положительных ионов в 300 раз для алюминиевых и более чем в 1000 раз для стальных электродов.

Таблица 4.1 – Плотности автоэлектронного тока из металлов при различных внешних полях и трех значениях работы выхода (j в А/см²) [18].

Е, В/см	$\lg j$	Е, В/см	$\lg j$	Е, В/см	$\lg j$
$\varphi = 2,0 \text{ эВ}$		$\varphi = 4,5 \text{ эВ}$		$\varphi = 6,3 \text{ эВ}$	
$1,0 \cdot 10^7$	2,98	$2,0 \cdot 10^7$	-3,33	$2,0 \cdot 10^7$	-12,90
$1,2 \cdot 10^7$	4,45	$3,0 \cdot 10^7$	1,57	$4,0 \cdot 10^7$	-0,88
$1,4 \cdot 10^7$	5,49	$4,0 \cdot 10^7$	4,06	$6,0 \cdot 10^7$	3,25
$1,6 \cdot 10^7$	6,27	$5,0 \cdot 10^7$	5,59	$8,0 \cdot 10^7$	5,34
$1,8 \cdot 10^7$	6,89	$6,0 \cdot 10^7$	6,62	$10,0 \cdot 10^7$	6,66
$2,0 \cdot 10^7$	7,40	$7,0 \cdot 10^7$	7,36	$12,0 \cdot 10^7$	7,52
$2,2 \cdot 10^7$	7,82	$8,0 \cdot 10^7$	7,94	$14,0 \cdot 10^7$	8,16
$2,4 \cdot 10^7$	8,16	$9,0 \cdot 10^7$	8,39	$16,0 \cdot 10^7$	8,65
$2,6 \cdot 10^7$	8,45	$10,0 \cdot 10^7$	8,76	$18,0 \cdot 10^7$	9,04
—	—	$12,0 \cdot 10^7$	9,32	$20,0 \cdot 10^7$	9,36

Таблица 4.2 – Плотности автоэлектронного тока при различных внешних полях и значении работы выхода эмиттера 4,5 эВ

Напряженность Е, В/см $\cdot 10^7$	1,5	2	3	4	5	6	7
Плотность тока АЭЭ, А/см ²	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^1$	$1,17 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^7$

Таблица 4.3 – Относительное изменение токов утечки при различных напряженностях поля для эмиттера с работой выхода 3,5 эВ

U, кВ	120	140	160	180	200
$E_{\text{усл}}, \text{В/см} \cdot 10^7$	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
I, мкА	0,03	0,4	1,8	7,7	25

Проведенные на более высоком экспериментальном уровне исследования [20–21], где с помощью растрового электронного микроскопа исследована природа эмиссионных катодных центров, еще раз убедительно доказали электронную природу основной доли темновых токов. Такие катодные центры представляют собой одиночные острые выступы высотой 1–2 мкм и диаметром ~0,1 мкм.

Отметим, что по мнению ряда авторов, например [22], кроме автоэлектронной эмиссии с острых выступов есть еще электронная эмиссия в виде тонких пучков из мест расположения неоднородных включений а также из мест с нарушенной структурой поверхности катода. Подробно результаты многочисленных экспериментов изложены в [15, 23].

Основной вывод этих работ состоит в том, что темновой ток определяется в основном напряженностью на катоде, а характер зависимости силы тока от этой напряженности близок к аналогичной зависимости для тока автоэлектронной эмиссии:

$$I = B \cdot E^2 \exp \frac{b}{E}, \quad (4.4)$$

где B и b – константы, определяемые эмпирически для каждого отдельного случая.

Основной вопрос, стоявший перед исследователями, состоял в том, что средняя напряженность полей в высоковольтных приборах, например, рентгеновских трубках, составляет $1 \div 2 \cdot 10^5$ В/см, тогда как для появления заметных токов АЭЭ требуется величина на 1,5 – 2 порядка выше. Такое противоречие объясняется тем, что поверхность электродов никогда не бывает идеально гладкой и даже на тщательно отполированной поверхности существует определенный микрорельеф. Отмечается [16, 23], что при механической обработке происходит разрушение зерен кристаллической структуры металла и образуется аморфный слой, в котором могут присутствовать вкрапления абразивных материалов и карбидов. Кроме того, на поверхности металла имеются продукты различных химических реакций. Если после механической обработки электроды подвергнуть электролитической полировке, то верхний аморфный слой снимается. При этом происходит преимущественное растворение выступающих частей, поэтому удается получить гладкие поверхности со средним размером неровностей порядка 1000 нм. Тем не менее, при этом не гарантируется отсутствие отдельных выступов с размерами в доли мкм.

Значительные изменения микрорельефа поверхности металла наблюдаются при его нагреве, в результате чего первоначально гладкая поверхность становится шероховатой. Грани с меньшим поверхностным натяжением выходят на поверхность, образуя различные уступы, параллельные ступеньки, высота и расстояние между которыми могут изменяться от зерна к зерну [15]. При нагреве в вакууме этому способствует также испарение и конденсация, рекристаллизация, фазовые превращения и т.д.

При подаче высокого напряжения происходит также изменение микрорельефа поверхности. На тщательно подготовленных чистых поверхностях появляются острые выступы, микронагромождения. Такие выступы, особенно длинные и острые, в значительной мере определяют качество вакуумной изоляции.

Особенно большие неоднородности на поверхности металлов возникают при появлении нитевидных кристаллов, у которых отношение высоты к радиусу может превышать 1000. В зарубежной литературе их часто называют "whiskers" (усы). При работе электродов в вакууме в присутствии электрического поля высокой напряженности условия для роста нитевидных кристаллов более благоприятны. Из-за местного нагрева электродов или катодного распыления может создаваться высокая концентрация металлического пара, превышающая равновесную. Такие условия имели место, например, в электронных лампах с сеткой из молибдена, покрытой золотом [24]. В электронном микроскопе на таких сетках обнаруживались нитевидные кристаллы из золота высотой 1-5 мкм и диаметром 0,06-2 мкм (рис. 4.3).



Рис. 4.3 – Нитевидные кристаллы на поверхности золоченых сеток $\times 3000$ [24]

Для количественной оценки характеристик микрорельефа поверхности катода введено понятие коэффициента усиления электрического поля β , представляющего собой отношение истинного значения напряженности электрического поля на вершине выступа к её среднему макроскопическому значению $E_{cp} = U/d$, где U – напряжение на зазоре, d – расстояние между электродами. $\beta = E/E_0$. Коэффициент усиления β определяется отношением высоты выступа h к радиусу его вершины r и может составлять величину 50-100, а по мнению некоторых авторов и более 1000. В таком случае становится понятным, что в данной ситуации токи АЭЭ могут достигать значительной величины. Существование таких выступов подтверждает дискретность распределения АЭЭ по поверхности электродов и наличие в предпробойном токе тонких элек-

тронных пучков. [25 – 27]. Изучение профилей этих выступов с помощью теневого электронного микроскопа [20] позволило оценить коэффициент усиления поля, который составлял >100 . Большое количество микровыступов наблюдали и другие исследователи, например, [28 – 29].

Во всех случаях зависимость эмиссионного тока от напряженности электрического поля удовлетворяет уравнению Нордхейма-Фаулера, однако исследованные участки катодной поверхности не содержали микроострий со значениями >200 . Так, например, исследования эмиссионных центров на плоском катоде, расположенном внутри камеры сканирующего электронного микроскопа, выполнены в работах [30, 31].

Применение зондирующих анодных отверстий позволило определить эмиссионные параметры отдельных участков поверхности катода с последующим изучением их микрорельефа. Участки не содержали микроострий с большим β , хотя токи соответствовали уравнению Нордхейма-Фаулера. Центрам эмиссии со значением $500 \leq \beta \leq 700$ соответствовали инородные включения. Применение анодного микрозонда в СЭМ позволило определить диэлектрические включения в центрах эмиссии [32].

Имеется и другое объяснение появления центров anomalно высокой эмиссии [33]. Исследование на монокристаллическом вольфрамовом остром и протяженной медной поверхности, выполненное в условиях отсутствия неметаллических включений, показало, что коэффициент усиления поля и площадь эмиссии, вычисленные по предпробойным токам, имели значения от 200 до 800 и площади эмиссии от 10^{-18} до 10^{-16} м², что в свете предыдущих рассуждений соответствует неметаллическим центрам эмиссии. Высокие значения β в этом случае объясняются комплексным взаимодействием электронной эмиссии и ионной бомбардировки.

В любом случае коэффициент усиления поля можно рассматривать как критерий общего состояния поверхности электродов. Он характеризует не только микрорельеф, но и чистоту поверхности катода, наличие на ней различных дефектов и загрязнений.

Если иметь в виду, что реальные напряженности поля в рабочих режимах рентгеновских трубок составляют $1-3 \cdot 10^5$ В/см, то появление на поверхности катодных деталей микроучастков с $\beta \approx 100$ может вызывать появление токов в несколько десятков мкА, что зачастую наблюдается в действительности.

Таким образом, с большой долей вероятности можно утверждать, что наблюдаемые в реальных рентгеновских приборах токи утечки в значительной мере могут быть обусловлены электронной составляющей, являющейся следствием автоэмиссии с различных микронеоднородностей катодной арматуры. Это явление усугубляется наличием на поверхности инородных включений и адсорбированных пленок газов. Наличие включений усугубляет возможность появления тонких автоэлектронных пучков из мест с нарушенной структурой поверхности и создания дополнительного тока. В сорбированных пленках могут возникать каналы, где электропроводность на несколько порядков выше, чем в основном объеме пленки. Это оказывает на электрическое поле такое

же влияние, как и появление на гладкой металлической поверхности вискера [34]. Таким образом, параметр β , вычисленный по предпробойным токам, является мерилем общего состояния катодной поверхности.

Следует отметить еще одну наблюдаемую на практике особенность. Даже чисто автоэлектронная природа измеряемого тока не всегда дает вольт – амперную характеристику, соответствующую уравнению 4.3, что вполне объяснимо. Ведь теория Нордхейма – Фаулера описывает поведение идеального источника электронов с атомно гладкой поверхностью. На самом деле на реальных поверхностях одновременно существует большое количество эмиссионных центров [34 – 35] с разной величиной β и ϕ , причем состояние центров находится в постоянной динамике (возникновение одних и исчезновение других), так что измеряются интегральные токи, имеющие место в данный момент времени. Хотя нужно отметить, что при наличии стабильных во времени участков поверхности с малой работой выхода интегральный эмиссионный ток определяется токами именно с этих участков в силу экспоненциальной зависимости $j = f(\exp - \phi^{3/2})$ (1), и линейность зависимости $\lg j/U^2 = f(1/U)$ может сохраняться.

Согласно установившимся представлениям, в темновой ток, кроме электронов, дают вклад и ионы. Например, положительные ионы могут появиться в результате электронной бомбардировки газов и паров, адсорбированных на аноде (так называемая электронно стимулированная десорбция ионов) [15]. Однако и в отсутствие электронных потоков, вызывающих ионизацию поверхностных атомов, ионная составляющая в темновых токах и микрозарядах также имеет место. Поэтому необходимо рассмотреть физические представления о возможном появлении значительных ионных токов в межэлектродном пространстве.

Изучение влияния остаточной газовой среды в откачанных приборах, проводимое многими авторами, показало, что изменение вакуума в диапазоне реально существующих давлений $10^{-3} \div 10^{-7}$ Па практически не влияет ни на величину темновых токов, ни на появление микрозарядов и пробоев. Это объясняется тем обстоятельством, что в хорошем вакууме плотность газовых частиц настолько мала, что процесс «размножения» носителей заряда благодаря ионизации газов практически не может происходить [12]. Например, при комнатной температуре и давлении $1,3 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. плотность частиц остаточных газов составляет приблизительно 10^8 атомов/см³. Для возникновения же заметных проводящих каналов (стримеров) между анодом и катодом необходима плотность ионизированных частиц на несколько порядков больше. Поэтому можно утверждать, что поставщиком этих частиц могут быть только сами электроды прибора.

Заслуживает внимания предположение, что основная причина появления ионного тока – поверхностная ионизация веществ с низким потенциалом ионизации, например сорбированных газов, щелочных металлов, присутствующих в виде примесей в большинстве технически чистых металлов, обычно применяемых в качестве материала для электродов [23].

Теория поверхностной ионизации рассмотрена во многих работах. Большой вклад в развитие понимания физической природы поверхностной ионизации и ионной эмиссии внесли работы Э. Я. Зандберг и Н.И. Ионов, обобщенные в их монографии [36], а также Л.Н. Добрецова [11].

Основные положения данной теории разработаны на представлении классической термодинамики. При падении потока атомов или молекул пара на поверхность раскаленного металла они адсорбируются и затем вновь испаряются, причем некоторая часть их отлетает в виде так называемых нейтральных частиц, а другая – в виде положительных или отрицательных ионов. Это явление ионизации на поверхности раскаленного металла и названо поверхностной ионизацией [11]. При этом атомы возмущаются не в результате отражения падающих атомов пара, а в результате испарения их из слоя адатомов. Поэтому элементарные процессы эмиссии ионов и атомов вызваны не воздействием газа, имеющегося над поверхностью слоя, а воздействием подложки на слой адатомов.

Каким же образом происходит рождение ионов? С химической точки зрения адсорбент можно рассматривать как гигантскую молекулу, поверхность атомы которой обладают ненасыщенными валентностями. Концентрация ненасыщенных связей кратна концентрации поверхностных атомов. Это означает, что на поверхности адсорбента существует поле химических сил, которые и обеспечивают связь с адсорбированными частицами [36]. При адсорбции имеет место уменьшение свободной поверхностной энергии и энтропии системы. С ростом концентрации адсорбированных частиц уменьшается концентрация свободных химических связей на поверхности. Количество частиц, достаточное для насыщения всех поверхностных связей, образует монослой. Поэтому дальнейшая адсорбция может происходить лишь под влиянием поляризационных сил (физическая адсорбция) и последующие рассуждения с позиции хемосорбции будут относиться, строго говоря, к взаимодействию адсорбента с первым монослоем адсорбата.

Хемосорбированная частица находится в поверхностной потенциальной яме, форма и глубина которой определяются характером сил химической связи с поверхностью и силами отталкивания электронных оболочек атомов адсорбата и адсорбента на близких от поверхности расстояниях. Для того, чтобы адсорбированный атом мог десорбироваться, система должна затратить энергию активации десорбции E_d . Во многих случаях адсорбция также требует энергии активации E^* . Величина $E_d - E^*$ равна теплоте хемосорбции адсорбированной частицы.

В общем случае, при отсутствии у поверхности адсорбента внешнего электрического поля, может иметь место одновременная десорбция частиц в трех зарядовых состояниях, а именно в виде нейтральных частиц и в виде положительных и отрицательных ионов. Степенью поверхностной ионизации называют отношение:

$$\alpha_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_0}, \quad (4.5)$$

где γ_0 , γ_+ и γ_- – соответствующие потоки нейтральных частиц, положительных и отрицательных ионов.

Величина α определяет зарядовый состав десорбируемых частиц, т.е. относительную вероятность десорбции в виде ионов. Уравнение, определяющее величину α , имеет вид:

$$\alpha = \frac{(1 - R_+)}{(1 - R_0)} \cdot A \cdot \exp \frac{e \cdot (\phi - I)}{kT}, \quad (4.6)$$

где R_+ и R_0 – коэффициенты отражения ионов и нейтральных частиц от поверхности, I – потенциал ионизации частиц, ϕ – работа выхода поверхности.

Это уравнение носит название уравнения Саха – Ленгмюра [11, 36]. Степень поверхностной ионизации α определяется закономерностями десорбции частиц из термодинамически равновесного слоя адсорбированных частиц.

Установленные закономерности относятся не только к испарению адатомов, появившихся на поверхности извне, но и к испарению чужеродных атомов, поступающих вследствие диффузии их изнутри эмиттера, а также к испарению атомов самого металла и объясняют ионную эмиссию чистых металлов, наблюдаемую при высоких температурах. Как указывалось выше, лишь в области высоких температур металла покрытие его адатомами ионизируемого вещества очень мало, работа выхода практически не изменяется при наличии слоя адатомов, а поверхностная ионизация подчиняется уравнению Саха – Ленгмюра со значением работы выхода, равным работе выхода для чистой подложки. Однако при понижении температуры металла покрытие его адатомами увеличивается; если при этом работа выхода металла понижается, то ионный ток довольно резко падает. Температура T^* , при которой по этой причине начинается заметный спад ионного тока, называется температурным порогом поверхностной ионизации [11, 36].

Термически равновесную эмиссию ионов, в зависимости от способа поступления ионизирующих частиц на поверхность эмиттера, условно подразделяют на термоионную эмиссию (эмиссия ионов материала самого эмиттера и содержащихся в нем примесных элементов) и поверхностную ионизацию (термодесорбция ионов из состава адсорбирующихся на поверхности эмиттера частиц). Еще раз подчеркнем, что все виды термоионной эмиссии связаны с удалением частиц из поверхностного слоя эмиттера.

Отметим, что все рассуждения, изложенные выше, основаны на взаимодействии адсорбатов и подложки в условиях высоких температур, в то время как темновые токи появляются и при комнатных температурах электродов. Поэтому вероятность образования ионов в классическом представлении поверхностной ионизации в таких условиях затруднена, хотя при определенных условиях (особенно, связанных с появлением тонких электронных лучей [25 – 27] и локальным разогревом участков

поверхности анода) этот механизм безусловно возможен. Подробно это явление будет обсуждено в дальнейшем.

Интересно рассмотреть возможность образования ионов в концепции так называемой полевой ионизации. Современная теоретическая модель ионизации атомов и молекул в сильных электрических полях с образованием положительных ионов изложена во многих работах, например, [19, 37, 38], хотя безусловный приоритет принадлежит Е. Мюллеру, обобщившему результаты в [39].

Процесс ионизации полем очень похож на процесс автоэмиссии электронов с той разницей, что для возникновения автоэмиссии электронов создаются поля, вызывающие туннелирование электронов из поверхности, а во втором случае направление поля изменяется, что приводит к туннелированию электронов из атомов адсорбата в поверхностный слой металла, создавая таким образом положительные ионы.

Ионизация полем происходит, когда атом или молекула, находясь в сильном электрическом поле, теряет электрон в результате его квантовомеханического туннельного перехода сквозь барьер, образуемый потенциалом атомного остатка и внешним полем. Явление ионизации в поле иллюстрируется рисунком 4.4.

Электрон в свободном атоме находится в потенциальной яме (рис. 4.4, а) и для его возбуждения и ионизации атома требуется приложить энергию E_i , равную энергии ионизации. В электрическом поле потенциальный барьер снижается (рис. 4.4, б, в) и туннелирование электрона через барьер при определенных условиях может происходить без возбуждения. Ширина проходимого барьера уменьшается по мере приближения атома к поверхности металла. Существует кратчайшее расстояние x_0 , на котором атом все еще может быть ионизован полем; это расстояние определяется условием, что уровень основного состояния атома располагается непосредственно над уровнем Ферми в металле. На расстояниях, меньших x_0 (рис. 4.4, в), металл не может принять электрон, поскольку основное состояние атома располагается ниже уровня Ферми, а все состояния ниже E_F заняты.

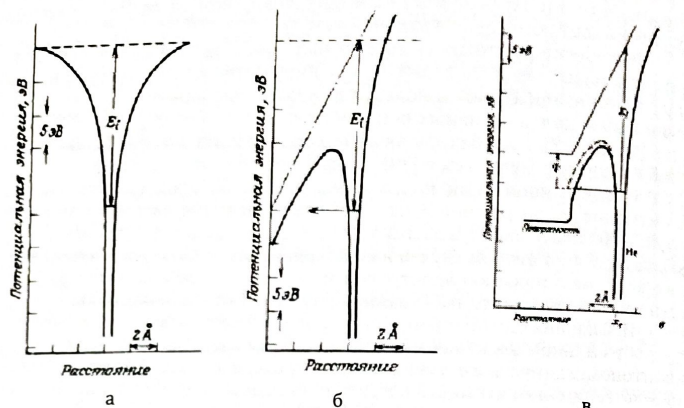


Рис.4.4 – Схема потенциальной ямы свободного атома (а); атома в свободном пространстве при наличии сильного электрического поля (б); для этого же атома вблизи поверхности металла (в) [19]. (ϕ – работа выхода; E_i – потенциал ионизации атома; x_c – расстояние от плоскости зеркального изображения, на котором уровень атома становится равен уровню Ферми).

Таким образом, при значениях x , меньших x_c , полевая ионизация путем туннелирования электрона в металл не может осуществляться. Одновременно с этим расстояние, соответствующее наибольшей вероятности прохождения барьера, получается приравниванием энергий атомного и ионного состояний:

$$eEx_c = E_i - \phi - e^2/4x_c + \frac{1}{2}(a_a - a_i) \cdot E^2, \quad (4.7)$$

где E_i – энергия ионизации атома, ϕ – работа выхода электронов из металла, a_a и a_i – поляризуемости атома и возникающего иона, E – напряженность внешнего электрического поля.

Следует иметь в виду, что рассмотренный процесс ионизации возможен только в условиях существования очень высоких значений напряженности поля – 10^8 В/см и выше. Более полная картина взаимодействия адатомов с адсорбентом представлена Н.В. Черепнинным [12].

На рис. 4.5 показаны «потенциальные ямы» металла и свободных атомов. Когда свободный атом расположен на большом расстоянии от металла, волновая функция его электрона не перекрывается с волновыми функциями электронов атомов металла, валентные электроны металла занимают полосу энергетических уровней, а в свободном атоме они расположены на дискретных энергетических уровнях. При сближении с металлом у свободного атома происходит расщепление энергетических состояний. В зависимости от величины уровня Ферми E_F металла

и электронных состояний в атомах возможны несколько случаев взаимодействия.

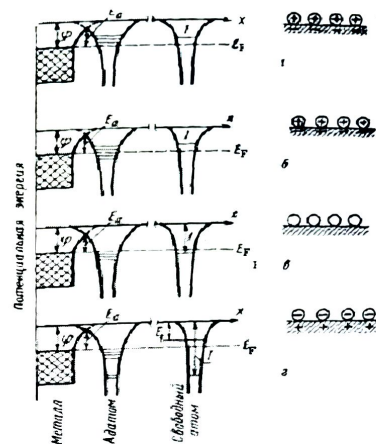


Рис.4.5 – Электронные переходы при хемсорбции атомов на чистых металлах

1. Потенциал ионизации I свободного атома меньше ϕ металла, а самые низкие из расщепленных уровней атома не лежат ниже уровня Ферми E_F металла (рис. 4.5, а). В этом случае валентный электрон свободного атома, приблизившегося к поверхности на расстояние в несколько ангстрем, имеет шансы перейти на свободные энергетические уровни металла. Однако при этом электрон должен преодолеть потенциальный барьер E_a . Такое преодоление возможно благодаря рассмотренному ранее туннельному эффекту. Это означает, что атом и металл могут обмениваться электронами, причем, поскольку энергетический уровень электронов у атома выше, чем у металла, вероятность перехода электрона от адатома к металлу намного больше, чем в обратном направлении. Адаптомы при этом полностью ионизируются и на поверхности образуется слой положительных ионов, как показано на рис. 4.5, а.

Мерилом вероятности ионизации при этом служит разность $\phi - I$; чем больше работа выхода металла ϕ и меньше потенциал ионизации атома I , тем вероятнее ионизация. Типичный случай адсорбции с образованием положительных ионов – адсорбция щелочных металлов на металлах с большой ϕ , например на вольфраме.

2. I также меньше ϕ , но некоторая часть электронных уровней атома лежит ниже уровня Ферми металла E_F (рис. 4.5, б). Следовательно, часть электронов металла может переходить на свободные нижние уровни адатома. Но, так как верхние расщепленные уровни у адатома находятся все

же выше уровня Ферми, существует также вероятность перехода электрона от адатома к металлу, причем эта вероятность может быть больше вероятности перехода электрона в обратном направлении. В этом случае заряд адатома также может оказаться положительным, т.е. адатом оказывается как бы частично ионизированным, и на поверхности адсорбента также образуется положительно заряженный слой адатомов.

3. I и ϕ примерно одинаковы, а верхний расщепленный уровень адатома совпадает с уровнем Ферми адсорбента. В этом случае вероятности перетоков электронов из объема адатома в объем металла и обратно совершенно одинаковы, поэтому слой адатомов окажется электрически нейтральным (рис. 4.5, в).

4. I намного больше ϕ (рис. 4.5, г). При сближении такого атома с адсорбентом его электронный уровень расщепляется очень слабо. Поэтому электроны металла не переходят к адатому, т.к. его орбита с потенциалом ионизации I уже занята. Но у такого атома могут быть другие разрешенные и пустые энергетические уровни с более высокой потенциальной энергией, например, уровень E_1 . Расщепление этого энергетического уровня при сближении свободного атома с адсорбентом может быть таким, что некоторые из уровней окажутся ниже уровня Ферми и тогда электроны из металла станут переходить на эти незаполненные уровни адатома и «зарядят» его отрицательно. При этом на поверхности образуется слой отрицательных ионов, как схематически показано на рис. 4 справа. Типичным случаем такого вида адсорбции служит адсорбция кислорода на металлах.

Таким образом, установлено, что при адсорбции чужеродных атомов на поверхности металла всегда существует вероятность образования ионов разных знаков. При этом в полях, настолько слабых, что x_e больше радиуса действия сил, связывающих адатом с поверхностью, адатом вначале должен быть термически десорбирован. Только затем может происходить ионизация. Однако ионизация может совершаться и без термической активации при таком увеличении поля, когда энергия иона понижается почти до дна потенциальной ямы [19].

Если адсорбированные частицы на поверхности ионизированы, то под действием поля сорбционные силы таких частиц могут ослабляться настолько, что частицы начинают мигрировать по поверхности или даже испаряться (так называемая полевая десорбция ионов). В пользу такого объяснения приводятся результаты работ, где наблюдалась эмиссия ионов щелочных металлов, присутствовавших как примесь в технически чистых никеле и вольфрам. Кроме ионов с массой, соответствующей щелочным металлам, присутствовали ионы с массой порядка 100, что позволяет предположить ионизацию адсорбированных паров органических соединений (измерения проводили в вакууме 10^{-5} Па).

Процесс полевой десорбции ионов подробно описан в [38 – 40]. Для иона, находящегося на расстоянии x_e от поверхности, правая часть кривой потенциальной энергии в отсутствие поля может быть хорошо аппроксимирована потенциалом зеркального изображения. Если теперь приложить большое поле, то на результирующей кривой ниже уровня вакуума при нулевом поле появится максимум или так называемое седло Шоттки (рис.

4.6). При дальнейшем увеличении поля седло может опуститься настолько, что совпадет с уровнем основного состояния иона. Тогда даже при $T = 0$ К произойдет испарение в поле, равном:

$$E_e^3 = (E_a + E_i - \phi + E_e x_e)^2, \quad (4.8)$$

где E_a – энергия десорбции иона.

При таком механизме образования положительных ионов создаваемый ими ток должен возрастать с увеличением неровности анода, так как увеличивается локальная напряженность на выступах, где происходит полевая ионизация. Именно этим и объясняется увеличение темнового тока после интенсивного прогрева анода, приводящего к увеличению неровности анода. Другое возможное объяснение этого же эффекта – увеличение на поверхности анода концентрации легко ионизируемых примесей в результате их диффузии из анода. Такой выход примесей на поверхность наблюдали, например, при нагреве эмиттирующих острий, изготовленных из весьма чистых металлов. В связи с этим можно предполагать, что локальный нагрев анода при бомбардировке его электронами также приведет к выходу примесей на поверхность и к повышению тока положительных ионов.

Ток полевой ионизации зависит от напряженности электрического поля слабее, чем ток автоэлектронной эмиссии. Кроме того, максимальная плотность тока полевой ионизации ограничена скоростью поступления на поверхность электрода ионизируемых примесей. При отсутствии искусственного источника этих примесей плотность тока ионов вряд ли может превышать 1 мкА/см^2 . Поэтому наибольшая ионная составляющая темнового тока должна быть при средних напряженностях до 10–20 кВ/мм, когда существенно влияние поля на полевую ионизацию, а автоэлектронная эмиссия еще мала [23]. Также ионы образуются в межэлектродном зазоре, в основном, вблизи катода из-за ионизации электронами остаточного газа. Относительная доля ионного компонента тока утечки обычно не превышает десятых долей процента, однако в системах с масляной откачкой эта составляющая может быть на порядок больше.

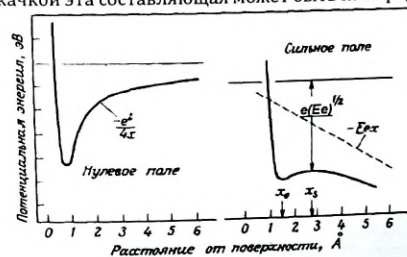


Рис. 4.6 – Полевая десорбция иона. а – случай с нулевым полем (показано основное состояние иона на поверхности относительно уровня вакуума); б – случай сильного поля; x_s – положение седла Шоттки; x_e – равновесное положение иона; E – внешнее поле.

4.2.2. Микроразряды

В системах с недостаточно чистыми вакуумными условиями на фоне относительно стабильных токов утечки определенной величины возникают кратковременные (длительностью меньше секунды) всплески тока [15]. По мнению большинства исследователей [20, 41] такие явления при всех вариациях состава и давления газов в вакуумном промежутке вызваны изменением работы выхода в местах АЭЭ на катоде, которое, в свою очередь, связано с образованием, видоизменением, частичной или полной ликвидацией хемосорбированного слоя. На эти изменения сильно влияют положительные ионы, образующиеся под действием электронной бомбардировки анода и в зазоре. Все эти явления постепенно приводят к появлению микроразрядов.

Микроразряды – это самогасящиеся маломощные импульсы тока продолжительностью $10^{-4} - 10^{-1}$ с, периодически повторяющиеся с частотой $0,1-100$ Гц при длительном приложении постоянного напряжения. Обычно микроразряды возникают при наличии на электродах окисных пленок и загрязнений, или они находятся в техническом вакууме $10^{-2} - 10^{-5}$ Па, не свободном от присутствия паров органических соединений.

Хотя амплитуда токов при микроразрядах не превышает, как правило, 1 мА, они могут существенно нарушать работу рентгеновских аппаратов с маломощными источниками питания, особенно, если требуется высокая стабильность рабочего напряжения, а также вносить искажения в получаемую от рассматриваемого объекта информацию.

Одним из вероятных объяснений развития микроразряда может быть следующее. Как уже указывалось ранее, АЭЭ возникает, в первую очередь, на выступах катодной поверхности, где поле сильнее. Кроме того, искажение электрического поля вблизи выступов способствует притягиванию к ним подлетающих к электроду заряженных частиц. В результате выступы подвергаются более интенсивной бомбардировке, чем остальная поверхность. Сильному нагреву выступов как при протекании по ним тока, так и при бомбардировке способствует и худший отвод от них тепла. При этом на автоэмиссионную составляющую тока накладывается, по – видимому, и термоэмиссия, причем усиленная эффектом Шоттки [11]. Эффект Шоттки состоит в том, что в присутствии электрического поля у поверхности эмиттера снижается его работа выхода (см. рис. 4.2).

На диаграмме (Рис. 4.7) более детально представлены все рассматриваемые величины [19].

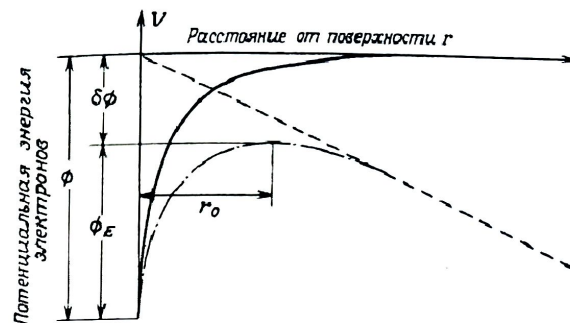


Рис. 4.7 – Влияние ускоряющего электрического поля на величину работы выхода металла. Сплошная линия – потенциал изображения; штриховая линия – потенциал, обусловленный внешним электрическим полем; штрихпунктирная линия – результирующий потенциал.

Уменьшение работы выхода $\delta\phi$, равное разности ϕ и ϕ_E , определяется выражением:

$$\delta\phi = -V(r_0) = [eE/(4\pi\epsilon_0)]^{1/2} = 3,8 \cdot 10^{-4} E^{1/2}, \quad (4.9)$$

где V – потенциал сил зеркального изображения; E – приложенное поле, В/см.; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Такое снижение работы выхода приводит как к увеличению автоэлектронного тока, так и к возрастанию термоэмиссии. Ток термоэмиссии возрастает в соответствии с формулой (4.10):

$$\ln \frac{j_s}{j_{s0}} = \frac{e^{1/2} \cdot E^{1/2}}{kT} \quad (4.10)$$

Подставляя значения e и k и переходя к десятичным логарифмам, имеем:

$$\lg(j_s/j_{s0}) = 1,906 E^{1/2}/T, \quad (4.11)$$

где j_s – плотность тока в результате эф-та Шоттки; j_{s0} – плотность тока, определяемая уравнением Ричардсона – Дэшмана:

$$j_s = A_0 \cdot T^2 \exp\left[-\frac{e\phi}{kT}\right], \quad (4.12)$$

здесь A_0 – универсальная постоянная, равная $120,4 \text{ А см}^{-2} \text{ град}^{-2}$.

В табл. 4.4 приведены данные по изменению тока термоэмиссии при различных значениях напряженности поля для поверхности с рабочей выхода, равной 3,5 эВ.

Таблица 4.4 – Плотность тока термоэмиссии при различных температурах эмиттера с учетом влияния эффекта Шоттки, A/cm^2 . $\phi_0=3,5$ эВ.

T, K	E = 0	E = $5 \cdot 10^5$ В/см $\delta\phi = 0,27$	E = 10^6 В/см $\delta\phi = 0,38$	E = $5 \cdot 10^6$ В/см $\delta\phi = 0,85$
1500	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-1}$
1800	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$	10
2100	2	10	20	250

Изложенные положения теории и, соответственно, соотношения (4.8 – 4.10) будут справедливы до таких значений внешних полей $E > E_k$, для которых расстояние электрона от поверхности металла x соизмеримо с постоянной решетки, когда уже нельзя силу взаимодействия электрона с металлом рассчитывать по методу зеркального изображения. Если считать, что $x_k \sim 10^{-7}$ см еще лежит в пределах применимости теории, то $E_k = e/4x_k^2 \sim 3 \cdot 10^6$ В/см [11].

Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что ток микрозарядов помимо электронной составляющей содержит положительные и отрицательные ионы адсорбированных газов. По различным измерениям ток электронов в 3 – 8 раз больше тока ионов [42]. Такой состав тока, сильное влияние адсорбции углеводородов, явление самогашения микрозарядов после непродолжительного времени привели к сложившемуся мнению, что самогасящиеся микрозаряды обусловлены взаимной вторичной эмиссией положительных и отрицательных ионов, а электроны, по-видимому, хотя и являются основной составляющей тока, не играют существенной роли в возникновении и поддержании микрозарядов. Следует отметить, что в литературе последних лет приводятся данные, указывающие на возможность реализации микрозарядов другой природы. Доказывается, что микрозаряды, не вызывающие пробоя вакуумного промежутка, обусловлены разрушением локальных агрегатов атомов, адсорбированных на катодных остриях и мигрирующих под действием электрического поля к их вершинам. Причем значительная часть энергии, необходимой для поверхностной миграции, поставляется ионами, бомбардирующими катод. Предполагается, что микрозаряды могут быть связаны со взрывным разрушением под действием автоэмиссионного тока субмикроскопических выступов на катоде, общее количество вещества в которых недостаточно для развития пробоя [12, 16, 23].

В процессе прохождения импульса тока поверхность электродов частично очищается, главным образом, от адсорбированных газов и паров, и заряд прекращается вплоть до того момента, когда из-за увеличения адсорбированного слоя условие $K_{вз} \dots K_{вз+} \geq 1$ (где $K_{вз}$ – коэффициенты вторичной эмиссии ионов) становится вновь выполняемым. Такое предположение косвенно подтверждается появлением микрозаря-

дов после длительного хранения готовых приборов. По-видимому, во время тренировки пленки загрязнений удаляются с рабочей поверхности электродов, но после хранения в связи с миграцией их по поверхности они снова появляются в рабочей зоне. Иногда бывает достаточно прохождения нескольких десятков микрозарядов для восстановления электропрочности.

Следует отметить еще одно обстоятельство, связанное с наличием токов утечки и микрозарядов. В результате многочисленных экспериментов, проведенных, в том числе, авторами настоящей работы, установлено, что рентгеновским трубкам, имеющим повышенные токи утечки, свойственно также наличие больших флуктуаций при записи шумовой дорожки анодного тока. По всей вероятности, это связано с уже рассмотренными факторами. И наиболее существенный из них – процесс автоэмиссии. Поскольку эмиттирующие центры находятся в постоянной динамике (рост одних неоднородностей и сгорание других), то при наличии таких неоднородностей ток постоянно меняется и изменения его тем выше, чем больше величина вклада каждого участника процесса. Вторым по значимости фактором является наличие на поверхности электродов примесных атомов, ионизирующихся как под действием электрического поля, так и под действием даже незначительных токов утечки. Появляющаяся при этом полевая либо электронно – стимулированная десорбция ионов вносят свой вклад на размах шумовой дорожки.

4.2.3. Причины возникновения вакуумного пробоя

Рассмотренные выше причины появления в межэлектродном промежутке возмущений в виде темновых токов и микрозарядов могут, при определенных условиях, явиться инициаторами более серьезных нарушений электропрочности, проявляющихся в виде разрядов и пробоев. Несмотря на сложность процессов, влияющих на пробой, непременным условием для его возникновения является наличие интенсивного первичного источника носителей заряда и создание хорошо проводящей среды в объеме. Такая среда может создаваться в виде плазмы, паров материала электродов и десорбируемых с них газов.

Для установления причин инициирования пробоя нужно, по крайней мере, указать ту неустойчивость в вакуумном промежутке, которая приводит к быстрому и необратимому изменению его состояния. Неустойчивость проявляется [43] в локальном разрушении одного из электродов и появлении в результате этого в вакуумном промежутке материальной среды в виде пара, десорбированных газов, расплавленных или твердых частиц материала электродов, в которой могут протекать процессы умножения заряженных частиц, прежде всего, электронов. Поэтому модель инициирования вакуумного пробоя, претендующая на сравнительно адекватное отражение этого процесса, должна включать в себя механизм такой неустойчивости.

По мнению В.А. Невровского [43], имеются три типа неустойчивости, которые могут привести к необратимому переходу промежутка из

предпробойного состояния к дуговому разряду. К ним относится тепловая неустойчивость катодных микровыступов [44], гидродинамическая неустойчивость небольшого участка поверхности анода, расплавленного попадающим на него пучком автоэмиссионных электронов [45], и тепловая неустойчивость анода, нагреваемого приходящими из вакуумного промежутка электронами [43].

В настоящее время существует несколько гипотез пробоя, которые можно условно разделить на несколько групп. Наиболее полно гипотезы рассмотрены И.Н. Сливковым [15].

4.2.3.1. Вакуумный пробой, вызванный автоэлектронной эмиссией

В ряде гипотез основную роль в возникновении вакуумного пробоя отводится АЭЭ. При этом могут существовать два различных механизма развития процесса, так называемые катодный и анодный.

а) Катодный механизм пробоя.

Экспериментально установлено, что переходу к пробую предшествует процесс самопроизвольного роста эмиссионного тока при поддержании U_a . Пробой наступает при достижении плотности АЭ тока в пределах $j_{\text{пр}} = (4 - 7) \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$, что соответствует напряженности поля на вершине эмиттера $E_{\text{пр}} = (6 - 7) \cdot 10^7 \text{ В/см}$ [15,23]. Причина возникновения пробоя объясняется влиянием нагрева острия катода собственным током эмиссии.

Еще в работах Дайка по автоэмиссии [46,47] было установлено, что при величине тока эмиссии выше некоторой граничной величины возникают самопроизвольный рост тока и появление яркого кольца на эмиссионном изображении. Было высказано предположение, что при достижении некоторой плотности автоэлектронный ток инициирует джоулев разогрев острия катода, который приводит к переходу АЭЭ в термо-АЭЭ (ТАЭЭ). ТАЭЭ вызывает дальнейшее повышение температуры эмиттера и т.д. Лавинообразный рост температуры вызывает расплавление и испарение материала острия, ионизация которого электронным потоком компенсирует пространственный заряд электронов, приводя к лавинообразному росту тока и развитию пробоя.

Большой вклад в развитие представлений о механизмах возникновения пробоя внесли многочисленные работы сотрудников Института сильноточной электроники СО РАН РФ (г.Томск), Института электрофизики (г.Екатеринбург) во главе с академиком РАН Г.А. Месяцем и СПбГЭТИ связи (Университет телекоммуникаций) под руководством Г.Н. Фурсея, создавшими теорию взрывной электронной эмиссии (ВЭЭ) [48] (В дальнейшем тексте мы будем обозначать ее как ВЭЭ, чтобы не путать с традиционным обозначением ВЭЭ явления вторичной электронной эмиссии). Явление взрывной электронной эмиссии заключается [49,50] в интенсивном испускании электронного тока вследствие взрыва микро-

скопического объема материала катода и перехода его из конденсированной фазы в плотную плазму в результате разогрева локальных областей собственным эмиссионным током. Это происходит следующим образом: ток автоэлектронной эмиссии разогревает микрообъем эмиттера за счет джоулева тепла и эффекта Ноттингема, заключающегося в поглощении или выделении тепла на эмитирующей поверхности и обусловленного разницей между энергией эмитируемых электронов и энергией электронов, которые поступают к поверхности из приповерхностного слоя металла. При низкой температуре – случай автоэмиссии – сквозь потенциальный барьер уходят электроны, энергия которых несколько ниже уровня Ферми. При этом происходит нагревание эмиттера за счет энергии электронов, приходящих из электрической цепи на освобождающиеся уровни. В случае термоавтоэмиссии – при высокой температуре – электроны уходят с уровней, лежащих выше уровня Ферми. Заполнение этих уровней электронами, приходящими из цепи, приводит к охлаждению эмиттера. Оба эти эффекта приводят к повышению температуры кончика эмиттера и его микровзрыву. После взрыва микрообъема эмиттера образуется, так называемый, катодный факел, состоящий, в основном, из микросгустков плазмы и материала эмиттера, а также плазмы адсорбированного газа. Все основные закономерности проходящих процессов подробно изложены в недавно вышедших монографиях Г.А. Месяца [51-53]. Основные позиции, на которых основана теория – признание фундаментальной роли микровзрывов участков поверхности катода, которые приводят к ВЭЭ. Так как взрывной процесс длится сравнительно коротко ($10^{-9} - 10^{-8} \text{ с}$), то испускание электронов в течение ВЭЭ идет отдельными пакетами (до $10^{10} - 10^{12}$ шт.), которые авторы назвали эктонами (от первых букв слов Explosive Centre) [51]. Появление каждого эктона сопровождается разрушением участка поверхности катода, который затем превращается в кратер, появлением жидкого металла в виде струй и капель, струй плазмы и т.д.

Сюда следует добавить еще один важный физический эффект – это разогрев анода пучком электронов в искровой стадии и появление анодной плазмы и перенос жидкого металла с анода на катод. Распределение концентрации частиц в плазме в катодном факеле неоднородно (у поверхности превышает 10^{20} см^{-3} и уменьшается по мере удаления от нее). Плазма расширяется, заполняя вакуумный промежуток. Средняя скорость расширения составляет приблизительно $(1 \div 3) \cdot 10^6 \text{ см/с}$ [50]. Расширение факела сопровождается интенсивной электронной эмиссией из плазмы. Электроны покидают факел, пересекают вакуумный промежуток и попадают на анод. После протекания импульса тока взрывной эмиссии на катоде наблюдаются следы эрозии. Таким образом, в процессе ВЭЭ часть материала катода превращается в плазму.

Можно назвать три возможных результата взаимодействия плазмы с поверхностью катода.

Во-первых, при воздействии плазмы на диэлектрические пленки и включения они заряжаются ионным потоком плазмы, а затем происхо-

дит их электрический пробой, приводящий к новому микровзрыву на катоде.

Во-вторых, микровзрыв может возникать за счет высокой концентрации энергии в микровыступах катода, расположенных рядом с начальным взрывом.

В-третьих, новый вторичный микровзрыв возникает при взаимодействии плазмы со струями жидкого металла, которые образуются при самом взрыве.

Несмотря на кажущуюся сложность явлений, происходящих в различных стадиях вакуумного разряда, основными являются два процесса: во-первых, взрыв микроучастка поверхности катода и сопутствующие ему явления (взрывная эмиссия электронов, эктоны, струи жидкого металла, капли и т.д.) и, во-вторых, взаимодействие плазмы, образуемой от этого микровзрыва или от внешнего источника, с катодом и появляющиеся в результате этого новые микровзрывы.

Наиболее полно закономерности поведения катодов в сильных полях, в том числе, появление коррозии, экспериментально изучены на специально приготовленных остриях, например, в [54, 55]. При этом отмечается сложный многостадийный рост тока в неустойчивом процессе.

В какой-то момент этого процесса выступ разрушается частично или полностью. Разрушение может произойти различными путями.

1. Поскольку максимальная температура в стационарных условиях наблюдается на некотором удалении от вершины выступа, то можно предположить, что температура плавления материала катода будет достигнута здесь раньше, чем на вершине. В этом случае электрическое поле вблизи поверхности выступа может разорвать его по расплавленному участку. В результате этого в вакуумный зазор эмиттируется раскаленная заряженная твердая частица, которая и может стать инициирующим фактором электрического пробоя.

2. Другой путь разрушения выступа при катодной неустойчивости состоит в его быстром плавлении и испарении до того, как от него оторвется твердая частичка.

3. Третья возможность разрушения выступа – это разрыв его под действием термических напряжений, вызванных большими градиентами температуры в самом выступе или в месте его перехода в тело катода.

Во всех этих случаях в объем между электродами выделяется материальная среда, в которой должен развиваться процесс увеличения концентрации заряженных частиц, чтобы рассматриваемая неустойчивость завершилась вакуумным пробоем.

Электрическое поле на кончике микровыступа может усиливаться в 100 и более раз. Следовательно, при среднем электрическом поле в промежутке 10^6 В/см поле на кончике может быть 10^8 В/см, что соответствует плотности тока АЭЭ 10^8 – 10^9 А/см². При таких плотностях взрыв микроострий происходит за время 10^{-8} – 10^{-9} с. Зависимость времени задержки взрыва острия τ от плотности тока j определяется из зависимости $j^2\tau = h$, где h – удельное действие, которое зависит от сорта катода.

Если считать, что пробой обусловлен взрывом микроострий на катоде током АЭЭ, то пробивное напряжение должно быть прямо пропорционально длине промежутка. Однако в ряде случаев наблюдается отклонение от этой закономерности. Этот эффект, заключающийся в уменьшении пробивной напряженности электрического поля с ростом длины промежутка, получил название эффекта «полного напряжения». Он означает, что иногда для микровзрыва недостаточно только тока АЭЭ, а нужны другие явления, которые также приводят к концентрации энергии в микрообъемах катода. К этим явлениям относятся отрыв частиц от анода и удар их о катод, разогрев анода микропучками электронов АЭЭ из микровыступов на катоде, испарение участков анода при ударе о него микрочастиц с катода и т.д. Все эти процессы приводят к образованию на катоде плазмы, которая ускоряет процесс концентрации энергии в микрообъемах катода. Наиболее полно работы по этому вопросу систематизированы в [15, 51].

Взрывная эмиссия может возникать и при использовании плоских электродов. Это объясняется, как уже отмечалось ранее, значительным усилением поля и понижением работы выхода локальных областей катода, что обусловлено наличием на любой плоской поверхности катода микроскопических выступов, диэлектрических пленок и включений, а также адсорбированных газов.

В большом числе измерений показано, что на плоском катоде взрывная эмиссия возникает за время $\tau_v \sim 10^{-9}$ с при поле $E \geq 10^5$ В/см. Это объясняется совместным влиянием острия катода и диэлектрических пленок и включений, что проявляется, в частности, в значительных темновых токах электронов при $E \leq 10^5$ В/см, а также в сильном влиянии загрязнений катода на снижение электрической прочности вакуумных промежутков. Их влияние на инициирование взрывной эмиссии обусловлено образованием островков, роль которых проявляется в снижении работы выхода участков поверхности катода, а также в «самозарядке», приводящей к дополнительному повышению электрического поля на катоде [56].

Такая «самозарядка» может происходить как за счет бомбардировки диэлектрических пленок ионами, образующимися из остаточного и десорбированного продукта с анода, так и за счет процессов в самом диэлектрике (ударная ионизация в объеме и в порах островка, выход электронов из диэлектрика в вакуум, фотоэффект и т.д.). Поверхностная зарядка островка до напряженности поля 10^6 В/см приводит к его пробоем, что инициирует появление взрывной эмиссии.

Как уже отмечалось выше, микровзрывы должны существенным образом изменять микрорельеф поверхности электродов: на катоде должны оставаться следы в виде кратеров, а большая мощность, передаваемая поверхности анода пучком электронов с катода, должна приводить к сильному разрушению анода и переносу его материала на катод. Наиболее полно результаты экспериментальных работ по исследованию процессов эрозии рассмотрены в монографии [16]. В зависимости от условий эксперимента меняются вид, плотность расположения и качества

венный состав микрократеров. В качестве иллюстрации этого явления на рисунке 4.8. представлен типичный вид кратеров.

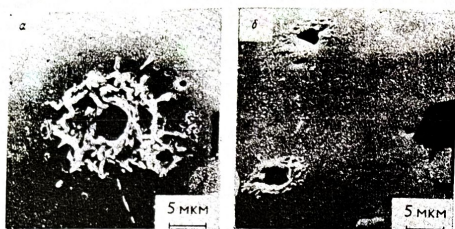


Рис.4.8 – Кратер, свидетельствующий о нескольких взрывах в пределах одного эмиссионного центра (а), и кратеры –зародыши на поверхности катода [51]

Как правило, они возникают на дефектах поверхности катода, микровыступах, местах загрязнений и т.д. [51]. Большое количество следов эрозии экспериментально обнаружено и на аноде [16]. Это вполне закономерно, так как плотность мощности на аноде от ВЗЭЭ может достигать 10^9 Вт/см² в течение 10^{-8} с. При этом происходят разогрев анода, плавление и испарение, а также появляются анодная плазма. Причем анодные ионы, компенсируя объемный заряд пучка электронов от ВЗЭЭ, увеличивают ток этого пучка, что приводит к еще большему разогреву анода [51]. Все это свидетельствует о воздействии на анод чрезвычайно интенсивного потока энергии, испускаемого током электронов катодных факелов. Еще раз отметим, что в соответствии с катодной моделью инициирования пробоя последний возникает в результате прогрессирующего нагрева электронным током эмиттирующих микровыступов на поверхности катода [57]. Эта модель дает критерий пробоя в виде предельной плотности тока автоэмиссии, которую способен пропустить микровыступ без разрушения.

Таким образом, авторы этих работ однозначно указывают на ведущую роль катода в процессе инициирования пробоя. Появление катодных факелов, которые представляют собой сгустки плазмы, приводит к эффективной взрывной эмиссии электронов из них.

б) Анодный механизм пробоя

Рядом авторов расчетным и экспериментальным путем было показано, что при бомбардировке анода электронными пучками достаточной плотности температура некоторых его участков может достигать таких величин, когда происходит интенсивное испарение как сорбированных пленок, так и поверхностных атомных слоев металла. Подробно эти исследования рассмотрены в [15]. При этом создаются предпосылки для развития разрядов в парах продуктов испарения вплоть до пробоя вакуумного промежутка. Одна из возможных цепочек процесса, который мо-

жет привести к пробую, рассмотрена в [58]. Исходное состояние – узкий электронный пучок, эмиттируемый острым катодным выступом, бомбардирует анод и нагревает его небольшой участок до появления заметного испарения. Пары, попадая в межэлектродный зазор, частично ионизируются тем же электронным пучком, а образовавшиеся при этом электроны и ионы летят соответственно на анод и катод. Учено, что ионы, попадающие на катод, выбивают оттуда вторичные электроны (коэффициент эмиссии $K_{вэ} > 1$). Эти электроны вместе с электронами, образовавшимися в межэлектродном зазоре, бомбардируют анод, вызывая дополнительный нагрев и испарение. Увеличение испарения, т.е. повышение плотности паров в зазоре, увеличивает число ионов и электронов, образующихся под действием того же электронного пучка с катода. Это ведет к усилению бомбардировки анода, усилению испарения и т.д. При определенных условиях такой процесс может стать коммутативным. По видимому, такая схема развития процессов представляется весьма правдоподобной, хотя авторами не указываются порядок толщин поверхностных пленок и концентрации загрязнений, определяющих саму возможность протекания процесса.

Один из механизмов развития процесса был предложен академиком Н.Н. Семеновым. Уже при небольшой силе поля из катода вырываются электроны. Ударяясь об анод, эти электроны испаряют часть газа, содержащегося в металле. В газовом облачке происходит образование определенного количества положительных ионов, которые, в свою очередь, ударяясь о катод, вызывают последующий выход электронов – вторичной эмиссии и термоэмиссии. Позднее эта гипотеза была поддержана другими авторами в том направлении, что эмиттируемые с микровыступов катода электроны вызывают локальный нагрев анода и его испарение, и разряд развивается не только в газах, но и в парах металла электродов.

В работах [59, 60] для объяснения влияния анода на инициирование пробоя также было выдвинуто предположение о локальном нагреве и испарении анода под действием падающего на него пучка автоэлектронов. Правда, нагрев анода рассматривался изолированно от других процессов в предпробойной стадии вакуумного пробоя, таких как испарение анода и десорбция покрывающих его пленок загрязнений, ионизация пара и отделившихся с поверхности анода газов, вторичные электронные и ионные процессы на электродах.

И. Н. Сливков [61] рассматривал также вопрос возникновения газового разряда в парах, выделяющихся из анода. В связи с особенностью газового разряда в парах металла возникновение его, по мнению автора, наиболее вероятно в сравнительно небольшом объеме непосредственно вблизи мест испарения на аноде. Однако плотность ионизованных частиц в нем будет высока. «Закорачивание» части междуэлектродного зазора газоразрядной плазмой и объемный заряд потока ионов из нее на катод увеличивают напряженность на катоде, что приводит к пробую.

В работе [57] неустойчивость катодных микровыступов сравнивается с тепловой неустойчивостью анода, предложенной в [62], где рас-

считаются два одновременно идущих процесса: а) локальный нагрев анода электронами, б) обмен ионами и электронами между катодом и анодом, который может привести к лавинообразному росту концентрации частиц в зазоре. При учете совместного действия двух указанных процессов [62] и в предположении, что ионы не выбиваются электронами непосредственно из анода, а образуются в результате ионизации пара материала и продуктов десорбции, возможен неконтролируемый рост температуры анода ($T_{ан}$). Следовательно, концентрация пара в зазоре и ток также будут расти, т.к. они однозначно связаны с $T_{ан}$. Причиной такого роста $T_{ан}$ является дополнительный нагрев анода в результате увеличения электронного тока при ионизации пара и в результате вторичных процессов на катоде. Температура возникновения неустойчивости близка к температуре плавления анода [62]. Эта неустойчивость развивается еще до того, как в паре анода возникнет электронно-ионная лавина. Возникновение тепловой неустойчивости определяется, с одной стороны, степенью ионизации анодного пара и интенсивностью вторичных процессов на катоде, а с другой – нагревом и охлаждением анода.

Из сказанного выше видно, что АЭЭ может привести к пробоем из – за развития нескольких процессов на обоих электродах. В основе их лежат либо катодный механизм (иницирование пробоя тепловым взрывом эмиттирующего катодного выступа из – за его нагрева протекающим током), либо анодный механизм, когда процессы на аноде играют решающую роль. При этом, согласно [57], при малых зазорах l имеет преимущество катодный механизм инициирования пробоя, при больших l – анодный. Граничное значение l зависит от теплоты испарения или десорбции поверхностного слоя анода и от размеров микроненормодностей на поверхности катода.

Ряд эффектов, наблюдаемых в вакуумном зазоре, на который подано напряжение, указывает на возможность изменения эмиссионной способности плоского катода в предпробойной стадии в зависимости от формы электродов и полярности их относительно вакуумной камеры [63]. Это связывается с интенсификацией миграционных процессов на поверхности катода (и особенно на катодном микровыступе) под действием бомбардировки ионами остаточных и десорбированных со стенок вакуумной камеры газов. По-видимому, при больших зазорах эта бомбардировка играет более существенную роль, чем при малых. По мнению автора работы [57], любая модель инициирования вакуумного пробоя, основанная на АЭЭ и не принимающая во внимание возможность изменения β и ϕ при изменении условий эксперимента, в частности при увеличении зазора l , не будет способна объяснить эффект «полного напряжения», а следовательно, будет предсказывать завышенное пробойное напряжение.

4.2.3.2. Вакуумный пробой, инициируемый отдельной частицей в межэлектродном промежутке

Рядом авторов рассматривается инициирование пробоя благодаря попаданию в междуэлектродный зазор небольших свободных частиц. Такая частица при наличии достаточно высокой напряженности поля ударяется об электрод, приобретает заряд и ускоряется к противоположному электроду.

Согласно гипотезе Кренберга, пробой происходит благодаря отделению частиц с поверхности одного из электродов. При приложении напряжения к электродам на них возникают поверхностные заряды, плотность которых пропорциональна полю. Частица, плотно прилипающая к электроду, приобретает заряд и может быть оторвана от электрода силами электростатического отталкивания. Затем частицы ускоряются полем и бомбардируют противоположный электрод. Поскольку частицы обладают большой кинетической энергией, они могут вызвать локальный разогрев электрода и пробой вакуумного промежутка.

Н. Б. Розанова [64], проводя эксперименты по изучению вакуумного пробоя промежутка, в который вносились металлические частицы, показала, что гипотеза Кренберга сомнительна применительно к инициированию пробоя частицами, слабо связанными с электродом. Она считает, что высокие напряжения для пробоя нужны не для придания кинетической энергии частице, за счет которой она инициирует пробой, а для создания свободных частиц в промежутке за счет отрыва их от электрода.

Согласно утверждению Н.В. Черепнина [12], в зависимости от того, с каким из электродов происходит взаимодействие, могут существовать два процесса:

- если частица подлетает к катоду, то она получает импульс энергии от бомбардировки электронным потоком; если этой энергии достаточно, происходит мгновенное испарение частицы и образование плазмы у катода, усиливающей поле у его поверхности. Возникающая лавина отрицательно заряженных частиц бомбардирует анод. При этом может произойти локальное расплавление микроучастков анода и испарение анодного материала в количестве, достаточном для образования проводящего стримера;

- в том случае, когда свободная частица подлетает к аноду, локальное проплавление анода происходит из-за бомбардировки его авто- и термоэлектронами, имитируемыми самой частицей; затем происходит ионизация распыленного анодом вещества и образование проводящего канала.

Несмотря на то, что вопросу инициирования пробоя микрочастицей посвящено очень много работ, например [15, 16, 65-68], в физике этого явления остается еще много неясного.

4.2.3.3. Десорбционный механизм пробоя

Как уже указывалось ранее, на поверхности электродов в условиях обычного технического вакуума всегда существуют пленки адсорбированных веществ. При приложении высокого напряжения возможна частичная десорбция паров и газов, при этом интерпретация происходящих процессов разными авторами не всегда одинакова. Например, причинами десорбции могут быть микроразряды и нагрев вакуумного прибора. Л. В. Тарасова [69] высказала предположение о поверхностном газоотделении под действием электрического поля величиной $10^4 - 10^6$ В/см. Состав адсорбированных газов и паров весьма разнообразен и зависит во многом от способов откачки. Значительная часть адсорбированного слоя состоит из полярных молекул (продукты разложения вакуумных масел, CO , H_2O). Если направление электрического поля противоположно направлению дипольного момента или проекции его на направление поля, то теплота адсорбции понижается, уменьшается время адсорбции и происходит отделение полярных молекул с поверхностей. Десорбция может усиливаться за счет вторичных эффектов, обусловленных движением диполей в неоднородном электрическом поле вблизи микронеровностей металла и столкновений с поверхностью. По мнению ряда авторов, в условиях технического вакуума десорбционный механизм пробоя является решающим.

Н. И. Ионовым [70] высказана гипотеза, согласно которой иницирование начальной проводимости промежутка вызвано термоионной эмиссией в электрическом поле положительных ионов с анода и отрицательных с катода. На поверхности электродов, как уже говорилось ранее, всегда имеются адсорбированные пленки и примеси посторонних веществ. Определяющим фактором появления носителей по мнению авторов [36], как уже отмечалось ранее, является поверхностная ионизация. Вероятно, на поверхности электродов имеются в достаточном количестве примесные атомы и молекулы, обладающие малыми потенциалами ионизации I или же большими значениями сродства к электрону S . В электрическом поле частицы с малой величиной I могут десорбироваться с анода в виде положительных ионов, а частицы с большим S могут десорбироваться с катода как отрицательные ионы. Электрическое поле снижает теплоты десорбции ионов и с ростом E она может начаться при комнатных температурах. Эмиссия с катода начнется раньше всего в тех точках поверхности, где локальная работа выхода будет иметь минимальное значение.

Эмиссия положительных ионов с анода будет иметь место в тех точках, где работа выхода будет максимальной. По мнению автора зазоров АЭЭ еще не может достигать значительных величин, то начало проводимости промежутка обязано только эмиссии отрицательных ионов с катода и положительных с анода. Ускоренные ионы, ударяясь о противоположные электроды, вызовут локальные разогревы электро-

дов и все виды вторичной эмиссии с них. Таким образом процесс может приобрести лавинный характер.

На основании проведенного анализа результатов рассмотренных выше работ по причинам пробоя, можно заключить, что иницирование пробоя может быть вызвано следующими причинами [16]:

1. Автоэлектронной эмиссии, поскольку ток АЭ, протекая через микроострия на катоде, вызывает их разогрев, плавление и испарение, что в конечном счете ведет к пробую. С другой стороны, электроны, ускоренные в вакуумном промежутке, передают энергию участку поверхности анода, вызывая его нагрев и испарение, что также может вызвать развитие пробоя вакуумного промежутка.
2. Взаимной вторичной эмиссией электронов, ионов и фотонов. В этом случае, по-видимому, пробой может произойти, если процесс окажется коммутативным.
3. Присутствием частиц металла или загрязнений, слабо связанных с электродами, которые под действием приложенного U_a могут отрываться и при ударе, создавая условия для пробоя: нагрев и испарение частицы, деформация поверхности электрода.
4. Неметаллическими пленками и включениями на катоде, которые могут стать эффективными центрами эмиссии.
5. Десорбцией газов с поверхности электродов, способствующей возникновению газового разряда и последующим переходом к пробую.

4.2.4. Процессы в диэлектрической оболочке

Диэлектрическая оболочка – один из основных конструктивных элементов вакуумного прибора. Обеспечивая вакуумную герметичность прибора, оболочка одновременно выполняет роль высоковольтного изолятора.

Анализ рассмотренных выше работ показывает, что многие авторы при определении основных факторов, вызывающих возникновение возмущений вплоть до развития вакуумного пробоя, в своих рассуждениях учитывают процессы на основных электродах – аноде и катоде в отрыве от оболочки. Вместе с тем понятно, что оболочка (как правило, керамика или стекло) вносит не меньший вклад в иницирование различных событий, ответственных за электрическую прочность прибора. При этом и пробой, приводящие к катастрофическим последствиям вплоть до разгерметизации ЭВП, происходят как раз на оболочке.

Внесение изолятора в вакуумный зазор приводит к резкому снижению электрической прочности промежутка. Здесь мы сталкиваемся с рядом явлений, отсутствующих в вакуумном промежутке. К их числу следует отнести усиление поля на катоде из-за наличия микрозазоров между металлом и диэлектриком, зарядку поверхности диэлектрика в результате бомбардировки электронами и, как следствие, искажение распределения потенциала по поверхности изолятора, а также появление газовой среды в разрядном промежутке вследствие десорбции газа с поверхности изолятора и его разрушения [51]. Вообще говоря, общая кар-

тина явлений на изоляторе очень схожа с процессами, происходящими в промежутке катод – анод. При постепенном подъёме высокого напряжения в цепи изолятора появляются токи, медленно меняющиеся во времени, общая тенденция которых быстрый рост $i = f(U)$, аналогичный росту АЗ. Сила медленно меняющегося тока (10^{-11} – 10^{-7} А) может иногда изменяться резко на 1 – 2 порядка при длительном приложении напряжения. Возникают также отдельные кратковременные броски тока, сначала очень малые (10^{-6} – 10^{-5} А), но по мере подъёма U возрастающие (более 10^{-3} А) [23, 71].

Медленно меняющийся ток, а также броски его часто сопровождаются свечением поверхности изолятора, особенно вблизи катода. Иногда возникает светящийся ореол, распространяющийся в вакууме от отдельных участков изолятора. Последнее говорит о значительном повышении давления в этом месте, очевидно в результате интенсивного газовыделения из изолятора. Опыт показывает, что давление в месте светящегося ореола должно превышать 10^{-2} Па, хотя в остальном объёме оно может быть на 1 – 2 порядка ниже.

Следующим этапом в нарушении электропрочности является проскакивание искры вдоль всей поверхности изолятора. При дальнейшем повышении U возникают непрекращающиеся поверхностные разряды, переходящие в дугу.

Изучение медленно меняющихся токов показало, что это почти целиком электронные токи, которые текут как по поверхности изоляции, так и в вакууме вблизи неё. При этом часть электронов, летящих в вакууме, из-за рассеяния или других причин может попасть на поверхность изолятора и выбить вторичные электроны. При коэффициенте вторичной эмиссии $\sigma > 1$ этот участок приобретет небольшой положительный (+) заряд, что создаст поле, притягивающее другие электроны. Однако рост заряда ограничен, т. к. на изолятор попадают электроны, еще не успевшие приобрести достаточную энергию в поле электродов. В этом случае $\sigma < 1$ и рост заряда прекратится, т.е. установится динамическое равновесие. [23]. П. Глейхауф [71] высказал другое мнение. Фотографируя рентгеновское излучение, вызываемое темновыми токами, текущими вдоль изолятора, он обнаружил удаление электронного потока от поверхности изолятора, что объясняется зарядом изолятора отрицательно.

Механизм появления микроразрядов на поверхности диэлектриков связан с локальной напряженностью поля на отдельных участках вакуумного промежутка. Причиной микроразряда в этих условиях является, как отмечалось ранее, резкое увеличение электронного тока с катода в результате взрывообразного разрушения микроострия под действием разогрева автоэмиссионным током [72]. Аргумент в пользу такого утверждения – большая скорость возрастания тока микроразряда (10^5 – 10^6 А/с и его кратковременность ($\tau_n \sim 10^{-8}$ с)).

Ток электронов вблизи изолятора представляет как бы цепочку из отдельных электронных потоков, рождающихся и скапливающихся на поверхности изолятора. При этом, по мнению некоторых авторов, максимальная энергия электронов такого потока определяется не общим

приложенным напряжением (U), а длиной одного звена такой цепочки и составляет ~ 50 эВ при $U_a = 10$ кВ. Предположительно, разряд вдоль поверхности вызывается одиночными электронами, эмитируемыми катодом вблизи кромки изолятора, а затем лавинообразно развивается в слое газа, адсорбированного на поверхности изолятора.

А.А. Авдиенко и М.Д. Малев [73] предлагают следующий механизм поверхностного пробоя: при увеличении напряженности поля возникает ток АЭЭ с микронеровностей на катоде. Автоэлектроны десорбируют газ, а затем инициируют рождение лавин с прилегающей к катоду области изолятора. Коэффициент ионизационного нарастания быстро увеличивается с увеличением количества десорбируемого газа. Поэтому, если предпробойный ток мал, концентрация электронов в лавине тоже мала и условие самостоятельного разряда может быть выполнено только при очень высокой напряженности поля. Увеличение предпробойного тока облегчает условия перехода разряда в самостоятельный, так как количество десорбированного газа растет. Очевидно, что существует некоторая критическая величина тока и соответствующая ей плотность десорбированного газа, при которой лавино-стримерный переход происходит на анодном конце промежутка.

В любом случае механизм появления микроразрядов и пробоев в диэлектрике связан с локальной перезарядкой участков поверхности под воздействием небольших пучков электронов и искажению распределения потенциала на этих участках. Проводящая плазма на диэлектрике может появиться в результате следующих процессов [72]: а) ионизации десорбируемого газа; б) испарения материала электродов; в) испарения материала диэлектрика. Первая гипотеза основана на следующем [73]: непосредственно в слое адсорбированного газа пробой развиваться не может. Формированию разряда должны предшествовать стадии десорбции и расширения газа. Как отмечалось выше, в соответствии с такой моделью пробой развивается по стримерному механизму в облаке десорбированного газа. Требуемое для такого механизма количество газа составляет 0,5 – 1 монослой и может быть обеспечено десорбцией его электронами, движущимися параллельно поверхности диэлектрика. При этом предполагается, что предразрядный ток локализуется в очень узком канале.

Авторы [74] предложили другую интерпретацию процесса, основанную на возникновении лавины вторичной эмиссии электронов. Появившись у катода, электроны дрейфуют у поверхности диэлектрика, постоянно сталкиваясь с его поверхностью и вызывают выход новых вторичных электронов. Предпробойный ток носит диффузный характер, а не концентрируется в узком канале. Вследствие электронно – стимулированной десорбции появляются нейтральные атомы и молекулы, некоторая часть которых ионизируется и движется к катоду, приводя к увеличению положительного заряда на катодном конце изолятора. Однако, по мнению авторов [72, 75], количества образованных вторичных электронов недостаточно для развития пробоя, поэтому логично предпо-

жить, что в увеличение числа носителей тока на этой стадии процесса вносят вклад образовавшиеся центры взрывной эмиссии.

Обстоятельное исследование процессов при разряде по диэлектрику дано, помимо перечисленных выше работ, в [76 – 78].

По-видимому, в зависимости от приложенного напряжения, геометрии и материалов диэлектрика и электродов те или иные механизмы могут иметь доминирующую роль.

4.3. Стимулирование возникновения микрозарядов и пробоев при токопрохождении в приборе

В предыдущих параграфах были рассмотрены возможные причины, вызывающие нарушение электрической прочности прибора в “холодном состоянии”, когда к электродам приложено высокое напряжение, но источник рабочего электронного пучка – катод – выключен. В условиях прохождения рабочих токов часть эффектов может усугубляться, создавая благоприятные предпосылки для развития пробойных процессов.

Заметим сразу, что в рентгеновских трубках с энергетической точки зрения возбуждение рентгеновского излучения из анода – процесс малоэффективный. Ведь при энергиях электронов в 100 – 200 кВ лишь небольшая часть мощности ($\sim 0,1 - 1\%$) преобразуется в излучение. Остальная ее часть расходуется на нагрев анода, стимулируя эффекты, рассмотренные в предыдущей главе: термодесорбцию атомов и молекул, а также поверхностную ионизацию за счет разогрева локальных участков поверхности анода, электронно – стимулированную десорбцию ионов, вторичную электронную эмиссию, выход рентгеновского излучения и связанную с ним фотоэлектронную эмиссию. Это приводит, в свою очередь, к развитию последующих явлений, таких как вторично – ионная эмиссия, ионно – электронная эмиссия с катода, интенсивная бомбардировка оболочки заряженными частицами и квантами рентгеновского излучения и т. д.

4.3.1. Вторичная эмиссия с электродов и её последствия

Существенное влияние на работу РТ оказывает явление вторичной электронной эмиссии, возникающее при бомбардировке анода электронным пучком с катода. Количественно его характеризуют коэффициентом вторичной эмиссии δ , под которым понимают отношение общего числа вторичных электронов, испускаемых бомбардируемым телом, к числу падающих на него электронов. Величина δ зависит от материала мишени и состояния её поверхности, энергии первичных электронов E_p и угла их падения на мишень. При постепенном увеличении энергии первичных электронов коэффициент δ возрастает, при некоторой энергии $E_{\text{макс}}$ достигает максимального значения $\delta_{\text{макс}}$, а затем медленно уменьшается [8, 9].

Поток вторичных электронов состоит из нескольких групп:

- освобожденных из мишени медленных, истинно вторичных электронов;
- упруго отраженных первичных электронов с энергией, близкой к энергии eU_p бомбардирующих мишень частиц;
- неупруго отраженных первичных электронов, имеющих широкий спектр значений энергии;
- оже-электронов, энергия которых относительно невелика и зависит от рода атомов мишени.

Полный спектр вторичных электронов содержит частицы с энергиями от 0 и практически до E_p . В нем отчетливо выражены два максимума, один из которых находится в области малых энергий, а другой – в области, близкой к E_p . Типичный вид энергетического спектра приведен на рис.4.9. Эти максимумы обусловлены соответственно электронами первых двух групп. В промежутке между максимумами распределение вторичных электронов по энергиям весьма близко к равномерному.

Распределение вторичных электронов по углам вылета приблизительно пропорционально косинусу угла вылета (угол отсчитывается по нормали к поверхности мишени). Вылетевшие из анода трубки вторичные электроны движутся в тормозящем электрическом поле между анодом и катодом. Так как энергия и угол вылета электронов различны, то движение их происходит по разным траекториям. При этом часть электронов попадает на баллон трубки, создавая заряд на его стенках. В результате распределение потенциала вдоль баллона становится неравномерным. Стеклоанодный баллон трубки может иметь достаточно высокую температуру ($150 \div 200^\circ\text{C}$). Под действием электронной бомбардировки происходит электролиз находящегося в электрическом поле нагретого стекла. Он сопровождается выделением газа в объём трубки, что увеличивает вероятность пробоев между её электродами.

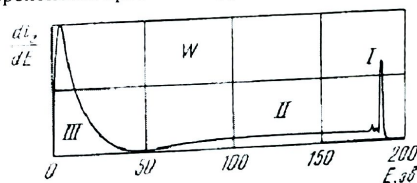


Рис.4.9. Кривая распределения по энергиям вторичных электронов, эммитированных вольфрамом. Цифрами I, II, III обозначены группы упруго отраженных первичных, неупруго отраженных первичных и истинно-вторичных электронов

Часть вторичных электронов возвращается обратно на анод и тормозится на его поверхности вне фокусного пятна. При их торможении возникает рентгеновское излучение, называемое афокальным. Афокальное излучение приводит к снижению резкости теневого изображения, получаемых с помощью трубки. Траектории вторичных электронов имеют значительную длину, а энергия большой группы

частиц невелика. Этими особенностями обусловлена достаточно высокая вероятность ионизации вторичными электронами молекул остаточного газа в приборе. Поэтому вторичные электроны могут инициировать разряды в трубке и интенсифицируют процесс ионной бомбардировки катодного узла, приводящий к переносу атомов материалов катодной арматуры.

Таким образом, вторичные электроны стимулируют ряд эффектов, отрицательно сказывающихся на нормальной работе рентгеновских приборов. Особенно это касается оболочки прибора.

4.3.2. Накопление и распределение заряда по оболочке

Как уже отмечалось ранее, за счет попадания заряженных частиц на баллон, последний приобретает определенный заряд. Механизму накопления заряда и возникновению условий пробойных явлений посвящено достаточно много работ, например [80 – 81]. Обобщив многие результаты, Р. Латам [82] сделал вывод, что перекрытие в твердых диэлектриках является прямым следствием процессов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ), которые ведут к тому, что поверхность изолятора приобретает положительный заряд. Необходимым условием при этом является эмиссия электронов с катода на границе, образованной металлом, вакуумом и поверхностью изолятора, при напряженности поля, превышающей некоторое пороговое значение. Первый этап процесса пробоя состоит в том, что поверхность диэлектрика приобретает положительный заряд в результате ВЭЭ под действием электронов, эмиттируемых в месте соединения. (Отметим, что для этого необходимо значение δ диэлектрика > 1). Это ведет к увеличению напряженности поля вблизи катода и, следовательно, к увеличению электронной эмиссии с катода до тех пор, пока заряженная область не распространится по поверхности диэлектрика. Под действием приложенного поля в вакуумном промежутке непосредственно над поверхностью изолятора электроны перемещаются вдоль изолятора по направлению к аноду, что дает начало предпробойному току. На практике процесс зарядки поверхности изолятора имеет лавинный характер и сопровождается быстрым увеличением числа вторичных электронов на большой площади изолятора и, следовательно, большими токами. Р. Андерсон [81] предложил модификацию десорбционной модели пробоя, основанную на возникновении лавины ВЭЭ. При этом наблюдается следующая последовательность событий:

- поверхность диэлектрика приобретает за счет вторичной эмиссии определенный электрический заряд;
- одновременно с этим процессом происходит увеличение вызванной электронами десорбции нейтральных или ионизованных атомов с поверхности изолятора;
- в дальнейшем нейтральные атомы ионизируются над поверхностью диэлектрика за счет столкновений с электронами;

- положительные ионы движутся по направлению к катоду и приводят к усилению поля в месте соединения и, как следствие, к увеличению электронной эмиссии;
- происходит дальнейшее увеличение скорости десорбции газа и образование плазмы вблизи поверхности диэлектрика;
- в результате пробоя диэлектрика развивается ряд самоподдерживающихся процессов, которые приводят к перекрытию по поверхности диэлектрика.

Большой объем экспериментальных работ по исследованию процессов в диэлектриках при высоких полях последовательно в течение многих лет проводился сотрудниками Рязанского радиотехнического института (РРТИ). По результатам этих работ имеются ряд публикаций, например, [83 – 87]. В работе [87] установлено, что пробой оболочки обычно происходит вблизи межэлектродного промежутка и, как правило, ему предшествует увеличение темнового тока и появление светящихся пятен на поверхности стекла. Утверждается, что эти пятна возникают в результате бомбардировки стекла автоэлектронами с отрицательного электрода, в основном, с его боковой поверхности. Кроме того, большой вклад в данный процесс вносят вторичноэлектронные процессы. Следствием такой бомбардировки является накопление заряда на поверхности и в объеме диэлектрика, что приводит к катастрофическому увеличению напряженности электрического поля и развитию пробоя стенки оболочки. Отметим, что в рентгеновских трубках пробой наблюдается также чаще всего в зоне межэлектродного пространства преимущественно у окончания катодной арматуры. След пробоя представляет собой сквозной цилиндрический канал диаметром до десятка мкм, который может разделяться на несколько каналов, выходящих на внешнюю поверхность оболочки.

По результатам исследований, проведенных в [83, 85], делается вывод, что при наличии облучения поверхности стекла электронным потоком с энергией 30 – 150 кэВ и плотностью тока 0,002 – 0,5 мкА/см появление пробоя вакуумного промежутка происходит при значительно меньших напряжениях на электродах, чем без бомбардировки. Авторами этих работ также установлено, что электропрочность промежутка зависит от материала мишени, энергии, плотности тока электронов. Замечено, что длительное облучение поверхности токами, большими 0,5 мкА, приводит к нагреву поверхности стекла до температуры 50 °С и к уменьшению и даже исчезновению пробоя [85] – при бомбардировке в непрерывном режиме при токе 150 мкА может возникнуть локальный перегрев и остается расплавленный участок. При токе от 1 до 100 мкА на бомбардируемом месте в стекле вследствие электролиза возникает пятно коричневого цвета. И только при токах меньше 1 мкА на поверхности стекла образуется матовое пятно, представляющее собой следы электрических пробоя. В последнем случае нагрев стекла был минимальным, в результате чего удельное сопротивление стекла остается большим.

При малых энергиях электропрочность слабо зависит от тока электронов в диапазоне 0,001-0,1 мкА, в то время как при больших эта зависимость очень сильна. В результате бомбардировки в стекле остаются древовидные следы и мелкие трещины [85]. При этом в первом случае через несколько минут после начала облучения на облучаемой поверхности появляются мелкие искры, в результате которых на стекле остаются следы пробоев. При энергиях облучающих электронов 150 кэВ под следами поверхностного пробоя появляются мелкие трещины и каналы приповерхностного пробоя, идущие, разветвляясь, на глубину до 250 мкм. Сквозного пробоя в образцах не обнаружено. По всей видимости, отсутствие сквозного пробоя в первом случае может быть связано с недостаточной величиной поля поверхностного заряда, либо электрического поля электродов, а также с утечкой поверхностного заряда в связи с контактом образца с металлической пленкой либо сеткой.

Под действием сильных полей, электронной и ионной бомбардировки в стеклянной оболочке может возникнуть поляризация [84, 86]. На основе этого эффекта можно осуществлять измерение образовавшихся зарядов. В работе [86] для измерения распределения заряда по оболочке использовался макет рентгеновской трубки с подвижным электродом, контактирующим с поверхностью стекла. Измерялись потенциалы между высоковольтными электродами и оболочкой макета как в режиме с обычным включением, так и при устранении токопрохождения между анодом и катодом. Результаты показывают, что значения электрических полей в анодной и катодной частях оболочки существенно различаются. В катодной области измеренный потенциал близок к потенциалу катода, и при изменении режима работы (при увеличении токов утечки, возникновении разрядов или пробоев) изменяется слабо. В анодной же области, наоборот, потенциал оболочки сильно зависит от режима работы. На образование заряда в катодной области в большей степени оказывают влияние электрические поля, действующие в этом районе оболочки, и в меньшей степени режим токопрохождения в промежутке. В анодной же области, наоборот, существенное влияние на заряд оболочки оказывает режим токопрохождения. Знак его зависит от места измерения. Например, в районе катодной ножки заряд с большей вероятностью имеет отрицательную величину, а в районе анода – положительную, т. е. знак заряда показывает, что он обусловлен возникновением гомозаряда в соответствующих областях.

Измеренный методом ТСДП (токи термостимулированной деполяризации) объемный заряд, так же как и поверхностный, накапливается на определенных участках оболочки, отличающихся величиной и знаком заряда. У катодной ножки он имеет положительный знак, но уже у торца катода появляется отрицательный заряд. Чем ближе к торцу анода и чем больше анодное напряжение, тем вероятность накопления отрицательного заряда больше. У анодной ножки появление как положительного, так и отрицательного заряда равновероятно. Отрицательный знак заряда обусловлен бомбардировкой стекла высокоэнергетическими электронами. А положительный заряд обусловлен, очевидно, бомбардиров-

кой поверхности оболочки электронами с низкой энергией [84]. На рисунке 4.10. показана картина распределения потенциала по длине оболочки [86].

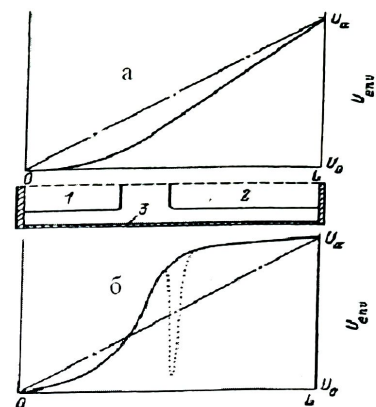


Рис. 4.10 – Распределение потенциала по длине оболочки рентгеновской трубки в режиме без разрядов (а), с разрядами (б). Штриховая линия – изменение потенциала в месте бомбардировки электронами автоэмиссии, 1 – катод, 2 – анод, 3 – диэлектрическая оболочка.

Обобщая все вышесказанное, можно предположить, что процесс сквозного пробоя можно разделить на две стадии. Первая: накопление объемного заряда на небольшой глубине от поверхности и его разряда с образованием большого количества тонких каналов. На второй стадии происходит дальнейшее накопление заряда, и, вследствие значительного локального усиления поля на концах каналов, развивается сквозной пробой.

В заключение рассмотренного в предыдущих параграфах материала приведем обобщенную схему процессов, которые могут иметь место на поверхности электродов при воздействии тех или иных факторов (рис. 4.11). Схема не претендует на исчерпывающую полноту, однако позволяет судить о многообразии взаимосвязанных явлений, влияющих в той или иной мере на электрическую прочность. Остановимся еще раз на некоторых из них:

А. Воздействие электрического поля.

При наличии в межэлектродном пространстве электрического поля достаточной напряженности могут происходить автоэлектронная эмиссия (АЭЭ) и полевая эмиссия ионов (ПЭИ), подробно рассмотренные ранее. В основе процессов лежит туннелирование электронов сквозь по-

тенциальный барьер на границе поверхность – вакуум, либо на границе адсорбированный атом – поверхность.

Б. Тепловое воздействие.

При нагреве поверхности прежде всего происходит десорбция адсорбированных пленок в виде нейтральных атомов и молекул. Это происходит при условии, если средняя энергия теплового движения, соответствующая температуре подложки, превышает энергию адсорбционной связи. Далее может наблюдаться термостимулированная десорбция ионов (ТСДИ), когда происходит поверхностная ионизация веществ. И, наконец, достаточно высокие температуры подложки ($T_{\text{подл}}$) приводят к термоэлектронной эмиссии, зависящей от $T_{\text{подл}}$ и ϕ .

В. Воздействие электронных пучков.

Бомбардировка поверхности потоком электронов вызывает вторичную электронную эмиссию (ВЭЭ). При этом происходят как упругие, так и неупругие столкновения. Первые из них вызывают появление вторичных электронов с энергией, близкой к энергии первичных электронов (упругоотраженные электроны), а вторые – истинно вторичных и неупругорассеянных, в том числе оже – электронов.

При таком взаимодействии помимо выхода вторичных электронов может происходить и излучение квантов рентгеновского излучения. Кратко процесс выглядит следующим образом. Электрон с достаточно высокой энергией выбивает электрон внутренней оболочки атома и переводит последний в возбужденное состояние. Из этого состояния атом может вернуться в основное состояние несколькими путями. Так, на вакантный уровень во внутренней оболочке может перейти электрон с более высокого энергетического уровня. Освободившаяся при этом энергия может быть передана другому электрону, который покинет атом (это и есть оже – электрон), а может быть испущена в виде фотона характеристического рентгеновского излучения.

Если на поверхности адсорбированы атомы или молекулы, то бомбардирующие электроны будут взаимодействовать и с ними, вызывая различные переходы. Если адсорбированная молекула перейдет в диссоциативное состояние, то ее фрагменты будут обладать достаточной кинетической энергией для того, чтобы покинуть поверхность. При диссоциативной ионизации такой фрагмент может быть десорбирован в виде иона. Такой процесс называют электронно – стимулированной десорбцией ионов (ЭСДИ). Заметим, что электроны, переводящие адсорбированные молекулы в состояние диссоциации, наряду с десорбцией ионов, несомненно, должны вызывать и десорбцию нейтральных фрагментов. Конечно, нельзя не отметить, что электронная бомбардировка вызывает еще и нагрев поверхности, так как основная часть энергии пучка рассеивается в виде джоулева тепла.

Г. Воздействие ионной бомбардировки.

Как видно из диаграммы (рис. 4.11), ионные пучки вызывают так же, как и электронные эмиссию всех четырех типов частиц. Основное отличие при облучении ионами состоит в том, что в этом случае может происходить значительный обмен кинетической энергией, так как масса

ионов сравнима с массой атомов бомбардируемой поверхности. Это может приводить к значительному распылению основного материала.

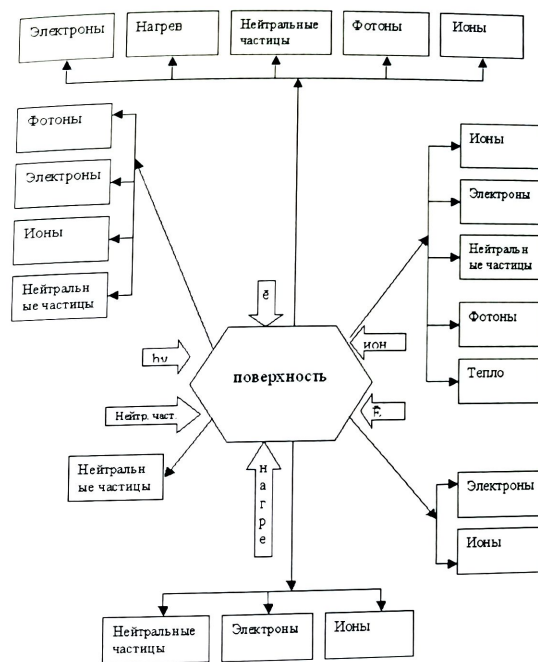


Рис. 4.11 – Различные виды воздействия на поверхность

При этом происходит как эмиссия ионов (вторичная ионная эмиссия -ВИЭ), так и эмиссия нейтральных частиц. Когда ион приближается к поверхности, он нейтрализуется и передает электрону поверхности энергию, которой может оказаться достаточно для того, чтобы этот электрон был эммитирован в вакуум. Такой выход электронов называется ионно – электронной эмиссией (ИЭЭ). Кроме того, как и при облучении электронами, возможен и выход квантов характеристического рентгеновского излучения.

Д. Воздействие фотонами.

При облучении поверхности рентгеновскими квантами происходит поглощение и рассеяние излучения в веществе. При поглощении энергия

излучения преобразуется в другие виды энергии. В результате рассеяния частично изменяется направление потока излучения, а также изменение его длины волны.

Одним из последствий поглощения является фотоэффект. При этом явлении энергия фотона затрачивается на вырывание электрона из какой-либо оболочки атома и сообщение ему кинетической энергии (картина полностью повторяет процесс, описанный при поведении системы при облучении электронами). В результате происходит испускание поверхностью электрона, называемого фотоэлектроном – в этом заключается фотоэлектронная эмиссия (ФЭЭ). В результате ФЭЭ атом оказывается ионизированным. Его переход в нормальное состояние сопровождается как и в ранее рассмотренном случае либо эмиссией α -электрона, либо характеристическим рентгеновским излучением, отличным по длине волны от облучающих фотонов и называемым флюоресцентным (так называемая рентгенофлюоресценция).

Помимо рассмотренного процесса может происходить несколько иное взаимодействие. Фотон с энергией ϵ претерпевает соударение с покоящимся свободным электроном, передавая ему часть своей энергии W , а сам движется в новом направлении, т.е. рассеивается, имея меньшую энергию ϵ_s . В силу закона сохранения энергии $\epsilon = W + \epsilon_s$, откуда $\epsilon_s < \epsilon$ или $\lambda_s > \lambda$: в результате рассеяния произошло увеличение длины волны излучения. Такой эффект называется комптон-эффектом.

В результате квантово-механических процессов взаимодействия, вообще говоря, возможна и фотодесорбция как нейтральных частиц, так и ионов, хотя этот процесс очень сложен, поскольку он вызывается не прямым действием, а является результатом вторичных процессов, происходящих после облучения.

5. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК

Возникновение возмущений в межэлектродном промежутке, проявляющихся в виде повышенных токов утечки, микроарядов, искрения, пробоев, является следствием влияния большого числа факторов, основными из которых можно считать следующие:

- чистота обработки поверхности электродов, включая предварительную механическую обработку, химическую и термическую очистку от загрязняющих примесей, окончательное формирование поверхности на этапах откачки и тренировки;

- материалы электродов, в т.ч. их структурная однородность, фазовый состав, наличие легколетучих примесей, термическая устойчивость, термо- и вторичноэлектронные свойства, реакция на воздействие электронных и ионных потоков и квантов рентгеновского излучения;

- конфигурация электродов и конструктивные особенности приборов, такие как наличие у деталей плохо скругленных кромок и выступающих частей, создающих дополнительную компрессию электрического поля; оптимальность геометрических размеров самих электродов и баллона, а также межэлектродных расстояний, обеспечивающих условия токопрохождения и фокусировки электронных пучков;

- вакуумные условия, создаваемые на этапах откачки и в готовом отпаянном приборе, в т.ч., спектральный состав газовой атмосферы, обеспечиваемый средствами откачки, предельный вакуум, полученный в приборе в результате всех необходимых технологических операций, наличие эффективных газопоглотителей внутри прибора, ответственных за удаление из герметичного объема трубки газов, выделяющихся из деталей во время эксплуатации.

С учетом отмеченного необходимо разрабатывать и методы повышения электрической прочности рентгеновских трубок.

5.1. Подготовка электродов

5.1.1. Механическая обработка

В ппзделе 4.2 подробно описаны дефекты, образующиеся на поверхности электродов при различных способах обработки и их влияние на возникновение нежелательных предпробойных явлений. При этом отмечалось, что любая механическая обработка сопровождается образованием поверхностного аморфного слоя, существенно отличающегося по структуре и составу от основной массы электрода. В этом слое помимо разрушенных и деформированных зерен основного материала присутствуют остатки абразивных материалов и других загрязнений [15]. Толщина такого слоя может составлять значительную величину (несколько мкм и более).

Как уже отмечалось ранее, приложение высокого напряжения к электродам изменяет микрорельеф поверхности. Длительное воздействие напряжения активизирует поверхностную диффузию и миграцию загрязнений, рост острых микровыступов, образование нитевидных кристаллов, перестройку поверхности, испарение и десорбцию под действием электрического поля, перенос микрочастиц на противоположный электрод. Поэтому одним из важных этапов в изготовлении приборов является подготовка поверхности электродов.

Хороший результат в формировании конечного рельефа даёт электрополировка, сглаживающая большинство микровыступов, однако и она не удаляет различные диэлектрические включения, около которых, кроме того, могут образовываться заметные неровности поверхности. Не исключено и наличие на поверхности углеводородов. Кроме того, нужно учитывать, что электрополировка даёт наилучшие результаты в случае химически чистых металлов. При использовании же в качестве электродных материалов различных сплавов эффект может оказаться даже обратным в силу локального вытравливания разных микрообластей поверхности.

Перспективными методами механической обработки деталей являются сферодвижная обкатка роликом и безабразивная ультразвуковая обработка (УБФО), применяемые после чистовой токарной обработки. Оба вида обработки деформируют и упрочняют поверхностный слой детали, сглаживают неровности и создают улучшенный поверхностный слой с регулярным характером микрорельефа. Первым способом удаётся снизить шероховатость поверхности с 5 до 10 класса, а во втором – с 5 до 14 класса. Кроме того, установлено, что при УЗ обработке существенно меняется структура металла: на глубине 15 – 20 мкм от поверхности обработки возникают слои наноструктур с размером зерен 5 – 10 нм и повышенной твердостью. Главное преимущество методов состоит в том, что исключается необходимость использования абразива в любых его комбинациях, и таким образом, предотвращается, в принципе, шаржирование поверхности металла абразивом. Отметим, что оба способа обработки применяются частично в изготовлении катодных чехлов рентгеновских трубок.

5.1.2 Способы обезгаживания и очистки поверхности

Одним из важных этапов обработки деталей электродов является обезгаживание в вакуумных или водородных печах. При этом происходит удаление как адсорбированных на поверхности загрязнений, так и газов, содержащихся в объеме металла. Дальнейшее удаление различных загрязняющих примесей происходит уже при обезгаживании приборов во время откачки. Режим прогрева деталей должен выбираться очень тщательно, чтобы не происходило заметного увеличения шероховатости поверхности. Нагрев может приводить к изменению микрорельефа [12, 15]. Стремление системы к уменьшению своей энергии связано с образованием некоторой шероховатости на первоначально гладкой поверхно-

сти. Такая шероховатость образуется часто в виде совокупности параллельных уступов, высота и период ступенек которых меняются от зерна к зерну. Формирование рельефа при прогреве в вакууме металлов происходит за счет процессов испарения, поверхностной деформации, рекристаллизации, фазовых превращений.

По завершении общего обезгаживания, проходящего, как правило, при температурах 450-500 °С в печах общего прогрева откачных постов, электроды обрабатывают ионным распылением (тлеющим разрядом, током в низком вакууме), электронной бомбардировкой предпробойными токами и пробоями при длительно воздействующих напряжениях [15, 88, 89]. Такая обработка (кондиционирование) электродов повторяющимся электрическим воздействием имеет целью максимально очистить поверхность электродов от возможных микронеоднородностей, газовых и диэлектрических включений, микрочастиц, приводящих к неустойчивой работе вакуумного промежутка.

Этапы и способы кондиционирования могут реализовываться как при откачке приборов, так и в отпаянных ЭВП. В практике изготовления рентгеновских приборов на этапе откачки используется ионно – плазменная очистка деталей катодной арматуры, основанная на явлении катодного распыления в тлеющем разряде. Сущность ее состоит в том, что обрабатываемые детали подвергаются бомбардировке потоком ионов инертных или активных газов, в результате чего слои органического и неорганического происхождения удаляются с его поверхности. Кроме этого, существенно меняется структура поверхностного слоя материала [90 – 91]. Во время кондиционирования свечение должно равномерно покрывать всю поверхность электродов. При обработке тлеющим разрядом на анод через балластное сопротивление подается постоянное напряжение положительной полярности, катод заземляется. Подбираются рабочий газ и величина его давления, ток тлеющего разряда и время обработки. Типичные режимы обработки катодной арматуры рентгеновских приборов: рабочий газ – остаточная атмосфера с давлением $2 - 3 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст., ток разряда – 15-30 мА, время обработки – 10 – 30 мин., напряжение источника – до 3 кВ.

В тлеющем разряде энергия бомбардирующих катод ионов не превышает, как правило, 0,5 кэВ и не приводит к существенным изменениям его поверхности. Кондиционирование током в низком вакууме, или «газовое» кондиционирование, основано на сглаживании микровыступов поверхности катода в результате бомбардировки ионами инертного газа [89]. Оно более мощное и обладает избирательным воздействием на эмиссионные участки катодной поверхности. Тренировка заключается в напуске в вакуумную систему инертного газа при давлении $10^{-2} \leq p \leq 10^{-1}$ Па и пропускании через промежуток тока $\sim 10^{-4}$ А при напряжении ~ 20 кВ. Электроны, эмитированные с поверхности катода, ионизуют молекулы инертного газа вблизи центров эмиссии, поэтому ионной бомбардировке подвергаются именно эмитирующие участки катода. Кондиционирование продолжают до ликвидации источника эмиссии.

Еще более сложные процессы происходят во время электронного обезгаживания электродов. При электронной бомбардировке окисленных поверхностей наряду с ионами и атомами кислорода испаряются и металлические атомы [12]. Причем испарение их обусловлено не нагревом детали, а тем, что при разрушении молекулы, например, оксида атомы как металла, так и кислорода оказываются неустойчивым и ведут себя подобно адсорбированному газу. Получив дополнительный "тепловой" импульс количества движения в направлении от поверхности, такие атомы испаряются даже тогда, когда температура электрода невысока.

Повышение интенсивности испарения металлических атомов наблюдается даже тогда, когда металл растворяет кислород из поверхностного оксида. При этом в пограничном с металлом слое оксида создается высокая концентрация свободных металлических атомов, которые диффундируют к поверхности. Там эти атомы слабо связаны с подложкой: они как бы «изолированы» от нее слоем оксида. Поэтому металлические атомы испаряются с такой поверхности интенсивнее, чем из узлов решетки металла. Повышенной испаряемостью в присутствии активных газов могут обладать и чистые металлические поверхности, поскольку хемосорбция ими таких газов ускоряет самодиффузию поверхностных атомов. Следовательно, разрушение связей металлических атомов в кристаллической решетке при каталитическом действии металлов должно сопровождаться повышением скорости их испарения. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что в присутствии кислорода тугоплавкие материалы (C, W, Mo, Re, Ta, Nb) образуют не только летучие оксиды, но и сами начинают распыляться уже при низких температурах [12]. Исходя из этого, можно предположить, что и в случае обезгаживания деталей при откачке, когда выделяются химически активные газы H_2 , CO, CO_2 , интенсивность испарения металлов также должна возрастать. Транспортные реакции протекают и при воздействии водяных паров на некоторые твердые оксиды, в результате чего образуются летучие гидрооксиды. При дальнейшем воздействии электронных потоков они разлагаются, высвобождая H_2O для повторной реакции, образуя "круговой цикл".

Важным фактором при откачке является и вакуум, а точнее спектральный состав газовой атмосферы. Как отмечалось выше, в хорошем техническом вакууме (10^{-5} – 10^{-6} Па) процесс формирования носителей заряда благодаря ионизации остаточных газов практически не может происходить из-за малого количества газовых молекул. Значит, поставщиком этих частиц могут быть только сами электроды. При повышении давления в вакуумном объеме процессы переноса интенсифицируются. Известно, что при наличии агрессивных газов (хлора и кислорода) медь интенсивно испаряется даже при температуре 400 – 450 °С. Здесь можно напомнить и об опыте использования вакуумных печей, откачиваемых форвакуумными насосами (давление 10^{-9} – 10^{-1} Па), для обезгаживания электровакуумных приборов. Интенсивность переноса различных веществ при таком низком вакууме столь велика, что на внешней поверх-

ности керамики откачиваемых приборов образуются налеты, резко увеличивающие поверхностные токи утечки, поэтому такие печи часто заполняют азотом, что, однако, нежелательно. Причинами переноса при этом могут быть водород и углерод (как продукт распада углеводородных молекул насосного масла), которые восстанавливают оксиды металла, в результате чего испарение металлов ускоряется. Неблагоприятное влияние на электрическую прочность приборов оказывает откачка их паромасляными насосами, так как при этом на электродах образуются масляные отложения, полимеризующиеся при нагреве и бомбардировке заряженными частицами. Поэтому одним из непереносимых условий обеспечения благоприятной атмосферы является безмасляная откачка.

Исходя из вышесказанного, процесс обработки прибора на этапе откачки должен тщательно отрабатываться в каждом конкретном случае.

5.1.3. Высоковольтная тренировка

Окончательным этапом в подготовке поверхности всех элементов трубок является высоковольтная тренировка в отпаянных приборах. По виду высоковольтного напряжения такая стадия может осуществляться переменным напряжением, постоянным напряжением, импульсным, в том числе наносекундной длительности, напряжением. По принципу действия различают тренировку предпробойными токами и тренировку пробоями [88]. Общая схема тренировки предпробойными токами сводится к следующему [8, 23, 88]: на электроды подается напряжение, при котором не наблюдаются разряды, затем оно повышается постепенно до появления микроразрядов, одновременно фиксируются значения токов утечки. При этом напряжении рентгеновская трубка выдерживается до исчезновения разрядов и снижения токов утечки, далее напряжение снова увеличивают до появления следующей серии микроразрядов. Эти операции повторяются до значения напряжения, превышающего номинальное (рабочее) на 10 – 20 %. Считается, что после этого в рабочих режимах сохраняется запас электрической прочности в 10 – 20%. Косвенно благоприятное состояние межэлектродного промежутка оценивается как отсутствием микроразрядов, так и значительным снижением токов утечки и их стабилизацией.

Балластный резистор, включенный последовательно вакуумному промежутку, должен иметь сопротивление много большее сопротивление промежутка. При этом он играет роль элемента обратной связи, стабилизирует кондиционирующее напряжение на электродах ЭВП, не допуская его увеличения до напряжения пробоя. С ростом предпробойного тока во время кондиционирования возрастает падение напряжения на сопротивлении R_b , что приводит к уменьшению напряжения на промежутке. Медленное увеличение напряжения на электродах способствует удалению из промежутка десорбированного газа и слабосвязанных частиц, уменьшая при этом постоянную составляющую предпробойного тока и частоту следования микроразрядов [92]. Как правило, при трени-

ровке рентгеновских трубок в паузах между подъемами напряжения проводится периодический разогрев анода электронной бомбардировкой при пониженных напряжениях с целью возгонки с поверхности остаточных загрязнений и эвакуации их с помощью встроенных геттеров. Повышение в процессе тренировки пробивного напряжения связано как с улучшением электродов (постепенное выжигание микроострий на катодной арматуре, десорбция молекул и ионов, адсорбированных на поверхности и т.д.), так и изолятора. При тренировке разрядами может быть использовано постоянное, переменное или импульсное напряжение. Следует иметь в виду, что энергия в разряде выше критической может вызывать разрушение не только микронеровностей и различных пленок, но и значительную эрозию электродов. Поэтому режим тренировки, как правило, подбирается для каждой группы приборов индивидуально.

Типичный пример режима тренировки рентгеновских трубок, разработанного и используемого в ЗАО «Светлана – Рентген», представлен на рисунках 5.1, 5.2.

Пробои, с одной стороны, уничтожают имеющиеся центры иницирования токов большой плотности, кондиционируют электроды и повышают ЭП, с другой стороны, создают новые иницирующие центры, снижая прочность. В ходе кондиционирования устанавливается равновесие между процессами уничтожения имеющихся и создания новых центров иницирования пробоя. Различные уровни равновесия этих процессов и, соответственно, разные значения ЭП достигаются изменением условий кондиционирования. Регулируя энергию, выделяемую на электродах при пробое, можно не только повысить ЭП тренируемого ЭВП, но и необратимо ухудшить ее [12] или даже разрушить электроды прибора [88]. При малой энергии интенсивность разрушения неоднородностей выше интенсивности их образования. Менее мощные пробои оказывают кондиционирующее действие, тогда как пробои большей мощности снижают ЭП. Важнейшую роль при проведении процесса играют параметры цепи и, прежде всего, величины шунтирующей емкости и балластного сопротивления. Из анализа экспериментальных данных авторами [93] предложен способ повышения электрической прочности путем тренировки электродов пробоями постоянного тока с разрядом шунтирующего конденсатора. Тренировку начинают при значениях шунтирующей емкости, превышающих оптимальную величину, и продолжают, постепенно уменьшая емкость до оптимального значения. Обычно значения энергии разряда при тренировке ЭВП пробоями составляют $(2-5) \cdot 10^{-3}$ Дж для приборов малой мощности и $0,1 \div 0,5$ Дж для мощных ЭВП. Тренировка пробоями импульсного напряжения малой длительности, выполняемая при большом перенапряжении, так же как и тренировка пробоями постоянного тока при значительной емкости

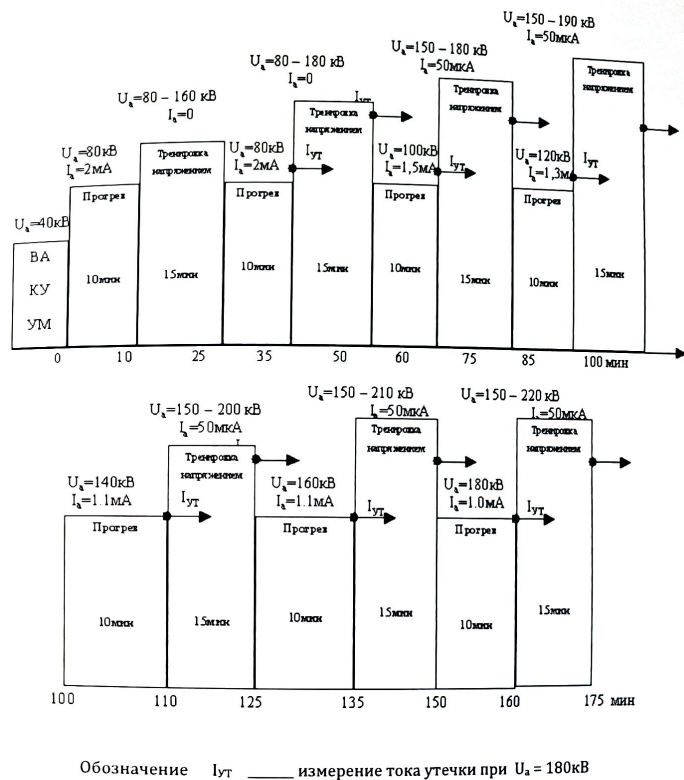
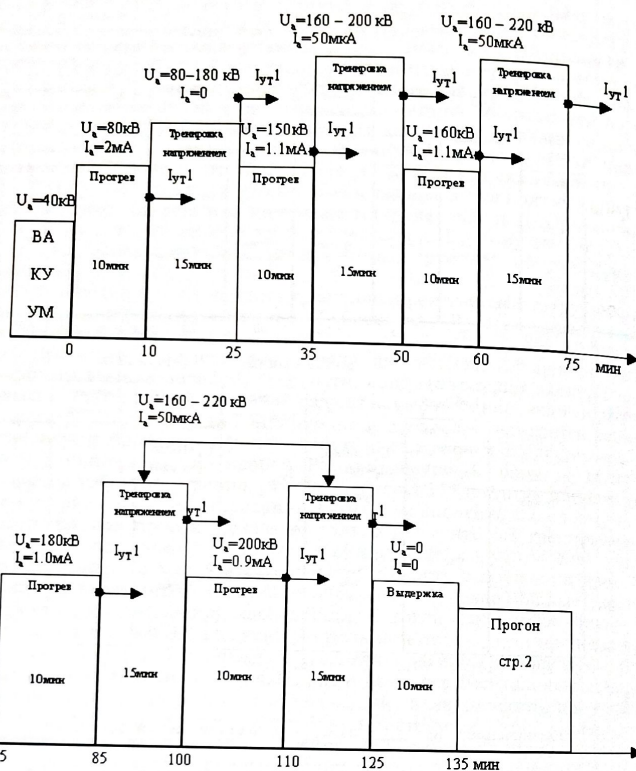


Рис.5.1. Циклограмма первой тренировки рентгеновской трубки 0.18БПМ54-180



Обозначение $I_{ут1}$ — измерение тока утечки при $U_a = 180\text{кВ}$

Рис.5.2 - Циклограмма второй тренировки с прогоном рентгеновской трубки 0.18БПМ54-1

шунтирующего конденсатора, оказывает декондиционирующее действие. Так же, как и в режиме постоянного тока, после мощных импульсных пробоев необходима дополнительная тренировка пробоями меньшей мощности, которую можно осуществить в режиме постоянного тока. С целью повышения ЭП электроды предварительно тренируют мощными импульсными пробоями до достижения стабильной величины пробивного напряжения, а по окончании импульсной тренировки осуществляют обработку пробоями постоянного тока при оптимальном значении емкости шунтирующего конденсатора [94].

5.1.3.1. Высоковольтные наносекундные импульсы

Импульсный режим тренировки может быть разработан только с учетом того обстоятельства, что развитие разряда в межэлектродном промежутке требует определенного времени для завершения коммутационных процессов. Следовательно, можно осуществить импульсную тренировку при такой длительности, когда острия на отрицательно заряженном электроде успевают испариться, но дуговой разряд не возникает. Эффективность кондиционирования существенно зависит от степени перенапряжения и длительности высоковольтных импульсов. В работе [95] показано, что в промежутках $d \sim 1\text{мм}$ время развития пробоя составляет от 10^{-7}с до 10^{-6}с . Можно предположить, что, с одной стороны, при длительностях импульса $t_{и} > 10^{-7}\text{с}$, превышающих время развития пробоя, импульсное кондиционирование не будет эффективнее тренировки пробоями постоянного напряжения. С другой стороны, в наносекундном диапазоне при длительностях $t_{и} < 10^{-7}\text{с}$, меньших времени формирования разряда, следует ожидать существенного повышения эффективности импульсного кондиционирования [96]. Эффективность растет по мере приближения длительности $t_{и}$ к времени запаздывания вакуумного пробоя $t_{з}$, определяемому интервалом между моментами подачи высоковольтного импульса и началом резкого спада напряжения или роста тока в промежутке. Предпробойный режим обработки электродов при $t_{и} < t_{з}$ сокращает число центров эмиссии, уменьшая коэффициент усиления β [89].

А.А. Емельянов [97] предложил следующий критерий оптимальности импульсного кондиционирования: при воздействии на вакуумный промежуток высоковольтного импульса длительностью $t_{и} > t_{з}$ его энергии достаточно не только для разрушения эмиттера, но и на возникновение и развитие коммутационных процессов в межэлектродном промежутке. С увеличением длительности импульса тока взрывной эмиссии электронов возрастает степень поражения поверхности катода, что проявляется в увеличении размеров катодных микрократеров. С уменьшением длительности импульса тока размеры кратеров на поверхности катода сокращаются, а при приближении к критическому значению $t_{и} \approx 1\text{нс}$, равному времени запаздывания пробоя, наблюдают полировку поверхности [98]. В случае обработки электродов импульсами длительностью $t_{и} = t_{з}$ в эмиттере выделяется энергия, равная

энергии его разрушения. При этом энергия импульса расходуется лишь на инициирование пробоя, ее недостаточно для возникновения и развития коммутационных процессов. Обработка катода импульсами длительностью $\tau_k = \tau_s$ разрушает существующие центры эмиссии без возникновения новых образований.

Таким образом, если длительность импульса равна времени запаздывания, условие инициирования вакуумного пробоя превращается в условие оптимальности импульсного кондиционирования. Критерий оптимальности импульсного кондиционирования может быть представлен в виде выражения [97]:

$$\int_0^{\tau_k} j^2(\tau) d\tau = a \frac{\rho c}{k_0}, \quad (5.1)$$

где j – плотность тока эмиссии, ρ и c – плотность кг/м^3 и удельная теплоемкость, Дж/(кг·К) соответственно, k_0 – коэффициент пропорциональности, определяющий зависимость удельного сопротивления материала эмиттера от температуры.

Согласно критерию оптимальности, разрушение эмиттера происходит при выделении в нем одной и той же энергии, определяемой свойствами материала эмиттера. С ростом амплитуды растет мощность кондиционирующих импульсов. Рост мощности импульсов, удовлетворяющих условию $\tau_k = \tau_s$, сопровождается повышением эффективности обработки поверхности катода и, в пределе, при длительностях $\tau_k \leq 1$ нс, обеспечивает идеально гладкую поверхность с минимально возможным коэффициентом усиления $\beta = 1$.

5.2 Конструкторские и технологические приёмы снижения авто-, термо- и вторичноэлектронных токов

В условиях больших напряженностей электрического поля существенное значения имеет конфигурация электродов и соотношение между размерами катодной и анодной арматуры [8, 15, 52, 82]. Наличие у деталей плохо скругленных краев создает дополнительную компрессию поля, поэтому, как правило, элементы катодных чехлов, фокусирующей системы выполнены с радиусами на торцевых поверхностях. Для борьбы с паразитными вторично электронными потоками с анода применяются специальные улавливающие пластины, предотвращающие попадание вторичных электронов на оболочку [99]. С этой же целью в ряде высоковольтных приборов, например, мощных генераторных лампах, используются так называемые камерные аноды, где стенки анода являются механическими улавливателями для потока отраженных электронов [100]. В рентгеновских трубках с закрытой конструкцией анода выходные окна закрываются пластинами из бериллия или фольгой из алюминия и титана. Такие окна практически без потерь пропускают рентгеновское излучение и препятствуют выходу из тела анода отраженных от мишени электронов.

Значительное число работ посвящено сравнительным исследованиям различных материалов для электродов высоковольтных приборов и попыткам связать электрическую прочность с их физическими свойствами. В общем случае, на возникновение предпробойных и рядных явлений оказывают влияние и физические константы, такие как работа выхода и коэффициент вторичной эмиссии, теплопроводность и энергия парообразования, и механические свойства, от которых зависят процессы при ударе быстрых микрочастиц, в частности формирование микрорельефа, и комплекс свойств, влияющих на загрязнения поверхности электродов, наличие инородных включений, эрозию и т.д. Наиболее полно результаты этих исследований обобщены в [15, 23]. Результаты одной из таких работ [101] представлены в таблице 5.1. Как следует из приведенных данных, существенное различие пробивного напряжения при электродах из никеля и горячекатаной стали, с одной стороны, и из железоникелевых сплавов, с другой, хотя в обоих случаях в состав материала входят одни и те же химические элементы. Из этого следует, что важен не только элементный состав, но и другие свойства, например определяемые структурой материала, а также малыми примесями.

Таблица 5.1 – Пробивное напряжение
(пересчет на зазор 1 мм) при разном материале электродов

Материал электродов	Пробивное напряжение, кВ
Железоникелевые сплавы (инвар, нерж. сталь)	134 – 192
Горячекатаная сталь	89
Никель	80
Медь	54 – 79
Графит	36

Ряд авторов, например [102], считают, что основное влияние на пробивное напряжение оказывает материал анода. Это объясняется переносом материала анода на катод, происходящим при микропробоях в процессе тренировки или длительном приложении к электродам напряжения ниже пробивного. Однако нужно отметить, что такой перенос веществ может происходить и в обратном направлении в зависимости от формы и величины приложенного напряжения и стадии развития пробоя. Отмечается также, что если катод и анод сделаны из разных материалов с резко различными свойствами, то пробивное напряжение может оказаться ниже, чем при изготовлении обоих электродов из одинакового материала, худшего по пробивному напряжению [15]. Видимо, в этом случае сказывается плохая адгезия переносимого продукта с основным материалом электрода. Считается, что большее напряжение выдерживают те металлы, которые меньше образуют металлической пыли при одинаковой частоте пробоев и меньше разрушаются.

Большой интерес представляет применение специальных покрытий на электродах. Например, в работе [103] рассматривается возможность покрытия катодной арматуры пленками диэлектриков Al_2O_3 , эпоксидной смолой, искусственным окислением. В табл. 5.2. приведены результаты испытаний таких образцов. Видно, что нанесение таких покрытий увеличивает значение выдерживаемых напряжений ($U_{дл}$) и снижает величину тока, однако при этом нужно учитывать устойчивость пленок к разрушению под влиянием микроразрядов и ионной бомбардировки. Недостатком большинства экспериментальных работ является, на наш взгляд, тот факт, что в них не проводится физического обоснования использования тех или иных материалов и покрытий.

Таблица 5.2 – Влияние покрытия катода диэлектрическими пленками на предпробойный ток

Покрытие катода	$U_{дл}$, кВ	I, А	Число пробоев до порчи электродов
Без покрытия	220	10^{-5}	320
Al_2O_3 – (0,1 – 10 мкм)	250	10^{-8}	280
SiO_2 – (3 мкм)	260	10^{-9}	270
Эпоксидная плёнка – 130 мкм	300	10^{-9}	17

5.2.1. Антиэмиссионные покрытия

Учитывая, что основное назначение пленок на катодном узле – снижение автоэлектронного и термоавтоэлектронного тока, в качестве покрытий необходимо использовать материалы с большой работой выхода поверхности – антиэмиссионные покрытия. Свойства таких материалов подробно рассмотрены в работе [104]. Предпочтительны среди них такие металлы как Ir ($\phi=5,3$ эВ), Pt ($\phi=5,3$ эВ); Re ($\phi=5,3$ эВ), бориды TiB_2 , ZrB_2 , карбиды и нитриды тугоплавких металлов. Основные эмиссионные свойства перечисленных материалов представлены в таблицах 5.3, 5.4.

Таблица 5.3 – Физико-химические свойства металлов. [105, 106]

Металл	Работа выхода, эВ	Кэфф. излучения, ϵ	$T_{пл}$, К	Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·см	Электроотрицательность χ
Pt	5,3	0,3	2046	9,4	2,2
Ir	5,3	0,3	2733	4,9	2,2
Os	4,7	0,35	3313	9,0	2,2
Re	5,0	0,4	3443	19,3	1,9
Ta	4,2	0,4	3253	12,5	1,5

Таблица 5.4 – Работа выхода и коэффициенты излучения тугоплавких соединений [13, 107, 108]

Материал	TiC	ZrC	Mo ₂ C	TaC	MoB ₂	Mo ₂ B ₅	TiB ₂	ZrB ₂	TiN	ZrN	MoSi ₂
ϕ , эВ	3,6	3,6	3,85	3,65	3,4	3,7	3,9	3,7	3,75	3,9	4,02
ϵ	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,65	0,7	–	–	0,75

Следует отметить, что помимо высокой работы выхода материалы должны соответствовать еще ряду требований:

- термостойкость при работе в вакууме при максимально допустимых температурах;
- отсутствие взаимной диффузии и образование интерметаллидов с подложкой;
- технологичность нанесения;
- устойчивость к воздействию ионной бомбардировки и рентгеновского излучения.

Пример использования такого рода покрытий в рентгеновских трубках описан в [109]. В рентгеновской трубке на катодный чехол (фокусирующий электрод, окружающий катод) наносят слой тугоплавкого материала (молибден, толщина ~250 – 500 мкм). На этот слой наносят покрытие из материала с высокой работой выхода электронов (Pt, углерод, Be). Предпочтительно это покрытие состоит из элементов с низким атомным номером (например, C, Be), т. к. легкие элементы при бомбардировке электронами дают более слабое рентгеновское излучение, чем тяжелые (на покрытие может попадать обратный поток электронов с анода). Аналогичные решения предлагаются для трубок с вращающимся анодом [110]. Рентгеновская трубка с вращающимся анодом; проволочный катод смонтирован в углублении чашечного фокусирующего электрода; фокусирующий электрод может быть изготовлен из стали, никеля, молибдена, алюмооксидной керамики. Для предотвращения полевой эмиссии электронов с фокусирующего электрода на катод и анод первый покрыт слоем материала с высокой работой выхода электронов (Pt, Au). Покрытие наносят после очистки поверхности методами напыления в вакууме или осаждением из раствора. Толщина покрытия при осаждении из раствора – около 25 мкм. После вакуумного напыления для улучшения адгезии может проводиться кратковременная термообработка в вакууме (30-60 с. при 1000°C). После осаждения золота из раствора проводится приплавление покрытия Au в вакууме (30 с. при 1070 °C).

Отметим, что помимо своих основных функций – снижения уровня авто- и термоэмиссии – такие покрытия могут оказать влияние на создание более энергетически однородной поверхности и, соответственно, менее подверженной образованию микрорельефа.

Для снижения вторичной электронной эмиссии с анода перспективно использование так называемых антидинаatronных покрытий, широко используемых в СВЧ приборах [111], генераторных и модуляторных лампах [112]. Перспективны с этой точки зрения такие материалы как

пирографит, имеющий значение коэффициента вторичной эмиссии δ меньше 1 во всех интервалах энергий, и другие модификации углерода, бориды титана и циркония, некоторые нитриды и карбиды, обладающие малым значением коэффициента неупругого отражения η (доля электронов в спектре, обладающая энергией выше 50 эВ), не превышающим 0,3 [112]. При этом более медленные электроны просто задерживаются полем прианодного пространства. Сравнительные характеристики некоторых материалов представлены на рис.5.3. [113].

В работе [114] рассматриваются особенности обработки пирографита с целью снижения δ . Отмечается, что пиролитический графит со специально текстурированной поверхностью дает чрезвычайно низкий выход вторичных электронов и уменьшает количество отраженных первичных электронов при бомбардировке высокоэнергетическими электронами. Шероховатую (текстурированную) поверхность получают облучением потоком ионов (Ar^+) с энергией $E_i=0,5 - 1$ кэВ и плотностью тока $j = 1 - 6$ мА в вакууме $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение времени $t=4 - 6$ часов. Полученная текстурированная поверхность применяется для анодных коллекторов в электронных трубках высокой эффективности (в СВЧ-усилителях высокой мощности). Коэффициент ВЭЭ δ и коэффициент отражения первичных электронов π измеряли для образцов пирографита в виде диска $\varnothing 21 \times 2$ мм, торцевая поверхность диска параллельна базисным слоям атомов углерода, кристаллографической оси a , зольность графита $\leq 0,01$ %. Образцом сравнения при измерении δ , π служила сажа.

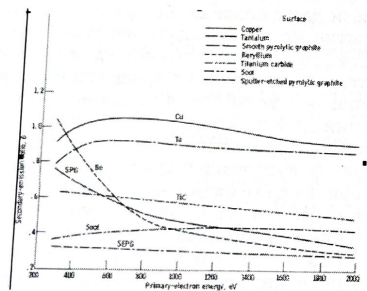


Рис.5.3 – Коэффициент ВЭЭ в зависимости от энергии первичных электронов для чистых поверхностей меди, тантала, гладкого пирографита, бериллия, карбида титана, сажи, шероховатого пирографита

Загрязнения на поверхности, такие, как адсорбированные газы, могут изменять коэффициент ВЭЭ. Поэтому образцы были отожжены при 850 °С в вакууме. Результаты представлены на рис. 5.4, 5.5. Из представленных данных следует, что чем выше на поверхности шероховатость (высота выступов) и плотность микроструктур, которые являются ловушками электронов, тем ниже коэффициенты δ и π .

В ряде работ акцентируется внимание на привлекательности использования в качестве антидинаatronного покрытия нитрида титана. Так, в работе [115] исследован ряд материалов и покрытий, имеющих низкий выход вторичных электронов и используемых в этом качестве в вакуумной технике. Измерения коэффициента ВЭЭ при энергиях первичных электронов $E_p=0,1 - 5$ кэВ проведены в ультравысоком вакууме 10^{-10} мм рт.ст. для исходных поверхностей и после дополнительной очистки – травливания ионами аргона слоя толщиной от 6 до 300 нм. Состав поверхности контролировался методами рентгенофотоэлектронной и оптической спектроскопии. Данные представлены в табл. 5.6. и на рис. 5.6.

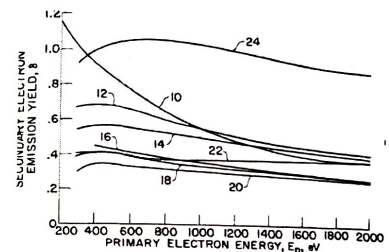


Рис.5.4 – Коэффициент ВЭЭ в зависимости от энергии первичных электронов для меди (24), сажи (22) и различным образом обработанного с поверхности пирографита (см. табл. 5.5)

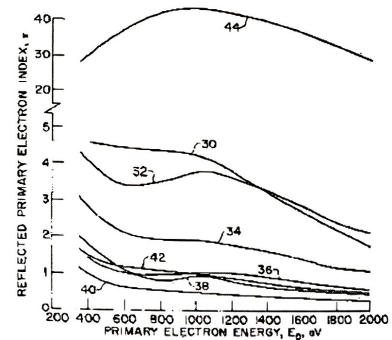


Рис.5.5 – Коэффициент отражения первичных электронов в зависимости от энергии первичных электронов для меди (44), сажи (42) и различным образом обработанного с поверхности пирографита (см. табл. 5.5)

Из рис. 5.6 видно, что на кривых зависимости коэффициента ВЭЭ от E_p в области $E_p \sim 0,1 - 0,6$ кэВ наблюдается максимум, который заметно снижается после дополнительной очистки для всех материалов.

Наблюдаются небольшой резкий пик упругого рассеяния около 3 кэВ, широкий пик слабой интенсивности неупругого рассеяния около 2 кэВ, и интенсивный пик вторичных электронов при 7 эВ. Обращает внимание, что для исходных поверхностей коэффициент ВЭЭ ниже для стальной подложки, чем для покрытия TiN_x, что объясняется, вероятно, нестехиометрическим составом данного покрытия и, как следствие, загрязненностью его кислородом и углеродом.

После облучения электронами коэффициенты ВЭЭ покрытия нитрида титана и стали приблизительно одинаковы. При этом, хотя атомный состав поверхности меняется в результате облучения электронами незначительно, изменения в коэффициенте ВЭЭ очень сильные. Бомбардировка ионами аргона приводит к более значительному снижению коэффициента ВЭЭ, чем облучение электронами, однако максимум кривой коэффициента ВЭЭ - $E_{перв}$ при этом располагается при более высоких энергиях первичных электронов $E_{перв}$.

Табл.5.5 - Обозначения образцов и пояснения к рис. 5.4, 5.5

Рис	№ кривой	Материал	Условия обработки	Микроструктура поверхности
5.4	24	медь	-	гладкая
5.5	44			
5.4	22	сажа	-	шероховатая
5.5	42			
5.4	10	пирографит	-	гладкая
5.5	30			
5.4	12	пирографит	Ag ⁺ , ВЧ-разряд, $E_i=1,8$ кэВ, $j=0,7$ мА/см ² , $\tau=13,7$ ч	рассеянные скопления зубчатых выступов микрометрового размера
5.5	32			
5.4	14	пирографит	Ag ⁺ , ионно-лучевой источник, $E_i=0,75$ кэВ, $j=1,1$ мА/см ² , $\tau=0,5$ ч	плотный массив мелких конусов одинакового размера
5.5	34			
5.4	16	пирографит	То же, $\tau=4,6$ ч	случайно распределенные конусы большего размера высотой несколько мкм
5.5	36			
5.4	18	пирографит	Ag ⁺ , триодная система постоянного тока, $E_i=0,5$ кэВ, $j=5$ мА/см ² , $\tau=4-19$ ч	высокие тонкие конусы или игольчатые выступы в плотном окружении мелких конусов
5.5	38			
5.4	20	пирографит	То же, $E_i=1$ кэВ,	высокие тонкие конусы или игольчатые выступы в плотном окружении мелких конусов
5.5	40			

В работе [116] решается задача повышения мощности ВЧ-приборов, работающих в космическом вакууме. Для подавления вторичных разрядов, лавин электронов в резонансе с ВЧ-полем, предлагается использование покрытий, снижающих ВЭЭ.

Получены покрытия нитридов титана, хрома и углерода. Покрытия нанесены на алюминиевую подложку реактивным напылением (например, графита в атмосфере азота) с электронным испарением, с дополнительной бомбардировкой растущего слоя ионами Ag⁺ или без нее, в вакууме при остаточном давлении 10^{-6} Па. Полученные покрытия выдерживали на воздухе несколько суток. Состав и структуру покрытий анализировали методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии.

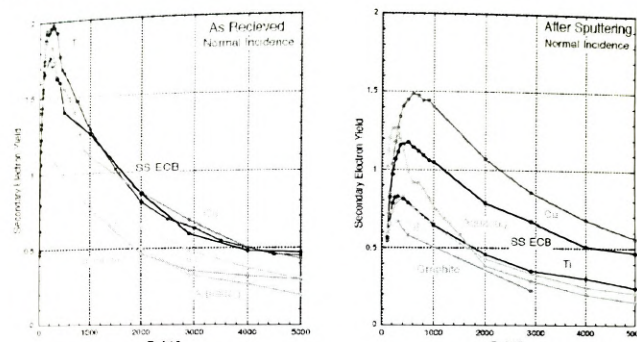


Рис.5.6 Коэффициент ВЭЭ в зависимости от энергии первичных электронов при нормальном падении первичных электронов для исходных поверхностей и после ионного травления меди, нержавеющей стали, титана, нитрида титана, аквадага, графита

Табл.5.6 - Образцы для измерений ВЭЭ (рис.5.6)

Материал	Характеристика
Cu	бескислородная медь, обработанная водным раствором H ₂ O ₂ и H ₂ SO ₄
SS304	нержавеющая сталь после электрохимической полировки
Ti	чистый титан с окислом на поверхности
TiN	покрытие нитрида титана толщиной 1,5 мкм, полученное ионным напылением на подложке из нержавеющей стали SS304
TiN _x	покрытие нитрида титана толщиной 0,1-0,2 мкм, полученное магнетронным напылением на подложке из нержавеющей стали SS304
графит	изотропный высококачественный графит, очищенный газообразным галогеном
аквадаг	покрытие ультрадисперсных частиц графита толщиной несколько десятков мкм, осажденное на медную подложку

Измерены коэффициент ВЭЭ, а также пороговая мощность, при которой возникает вторичный разряд на частоте 5,3 ГГц в вакууме 10^{-4} Па. Сообщается, что покрытия нитрида титана успешно используются в ВЧ-приборах в условиях вакуума, однако воздействие воздуха на эти пленки приводит к столь значительному повышению коэффициента ВЭЭ, что они перестают функционировать (подавлять вторичный разряд). Покрытия нитрида хрома гораздо более стабильны на воздухе, но значения коэффициента ВЭЭ для них выше. (Окисление нитрида хрома на воздухе приводит к образованию Cr_2O_3 , имеющего достаточно низкий коэффициент ВЭЭ). Графит и sp^2 -гибридизованный аморфный углерод обладают минимальными значениями коэффициента ВЭЭ среди всех известных веществ. Нитрид углерода синтезирован сравнительно недавно. Свежеполученные пленки состава углерод – нитрид углерода обладали коэффициентом ВЭЭ < 1 (что обеспечивало отсутствие вторичного разряда), но деградировали на воздухе с увеличением δ_m до 1,2–1,4 (δ_m – максимум зависимости $\delta(E)$ коэффициента ВЭЭ от энергии первичных электронов). На рис. 5.7 представлена пороговая мощность вторичного разряда для полученных покрытий по сравнению со стандартным пассивирующим покрытием марки алодин (сплав Al-Cu-Mg-Mn), который применяется в аэрокосмической промышленности для предотвращения вторичных электронных разрядов [116].

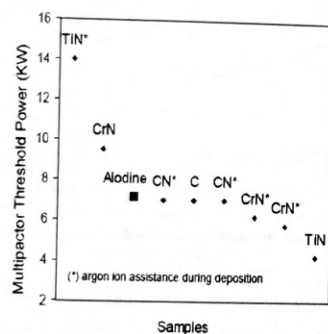


Рис. 5.7. Пороговая мощность вторичного разряда электронов для различных покрытий (* – покрытия, осажденные с одновременной ионной бомбардировкой [116])

Авторами [116] отмечается что так как ВЭЭ в значительной степени зависит от состава атомных слоев, ближайших к поверхности, а загрязнение кислородом и углеродом резко повышает коэффициент ВЭЭ, то пассивация поверхности во избежание ее деградации под действием воздуха является необходимой, чтобы изначально высокое средство покрытия к электрону сохранялось или восстанавливалось после простой обработки, например, после кондиционирующего облучения электронами.

5.3. Методы формирования поверхности изоляторов с заданными значениями электропроводности

5.3.1 Общие требования к сопротивлению поверхности изолятора высоковольтного прибора

Одной из самых актуальных задач до настоящего времени остается проблема создания на поверхности вакуумной оболочки (баллона трубки) условий, препятствующих накоплению на ней зарядов, возникающих при интенсивной бомбардировке заряженными частицами.

Такая бомбардировка приводит к процессу перезарядки локальных участков поверхности и накоплению зарядов в этих участках. При этом распределение электрического поля на внутренней поверхности баллона существенно искажается, что приводит к появлению катастрофических градиентов потенциалов между наружной и внутренней поверхностями и, как следствие, возникновению разрядов и пробоев [85, 86]. Кроме того, под действием такой бомбардировки происходит эрозия поверхности, появление в стекле древовидных следов и мелких трещин, что в свою очередь инициирует развитие сквозного пробоя, т.к. именно в зоне дефектов и структурных неоднородностей значительно повышается накапливаемый объемный заряд.

Для борьбы с этим явлением необходимо иметь такие свойства внутренней части оболочки, которые бы максимально обеспечивали стекание накопившихся зарядов, но в то же время не допускали наличия дополнительного тока утечки. Оптимально иметь величину удельного сопротивления 10^8 – 10^9 Ом·см в приповерхностном слое, толщина которого соизмерима с длиной свободного пробега электронов (для рентгеновских трубок, работающих при энергиях электронов до 300 кэВ она составляет ~ 30 мкм. Сопротивление стекол, используемых в рентгеновских трубках, составляет 10^{13} – 10^{14} Ом·см).

Поскольку в литературе имеются некоторые разногласия в части обозначений сопротивления полупроводящих пленок и, соответственно, публикуемых и рекомендуемых величин, остановимся подробно на принятой терминологии [117].

Известно, что зависимость сопротивления R проводящей пленки длиной l и шириной h от толщины можно представить в виде

$$R = \rho l / hd, \quad (5.2)$$

где d – толщина пленки; ρ – удельное объемное сопротивление (Ом·см).

Метод измерения сопротивления предусматривает наличие стеклянной подложки с двумя контактами, а также маски над подложкой, которая задает величины l и h пленки между контактами. Отсюда следует, что, измерив сопротивление между контактами и зная величины l , h и d , можно определить величину удельного объемного сопротивления.

Поскольку толщина пленки, как правило, неизвестна, интерес представляет величина поверхностного сопротивления R_s , определяемая соотношением $R = R_d/h$ и представляющая собой отношение удельного сопротивления к толщине ρ/d . При фиксированном отношении l/h может быть определено поверхностное сопротивление. Размерность для R_s , принятая в терминологии специалистов по тонким пленкам, записывается как Ом/квадрат (Ом/□), где под квадратом имеется ввиду ячейка произвольного размера, у которой $l = h$. (Часто многие авторы обозначают его просто в Ом, например [118]).

Ниже приведен расчет величины допустимого сопротивления оболочки реальных изделий на примере рентгеновской трубки 0,32БПМ35-160. Условием для расчета является требование, чтобы максимальный ток утечки по оболочке при напряжении 200 кВ не превышал 2 мкА. Тогда общее сопротивление оболочки должно составлять не менее $2 \cdot 10^5 / 2 \cdot 10^{-6} = 10^{11}$ Ом. Если исходить из среднего диаметра баллона 60 мм, а длины 180 мм, оказывается, что развертка баллона на плоскости представляет собой приблизительно квадрат. Тогда поверхностное сопротивление должно составлять 10^{11} Ом/□. Учитывая различную геометрию баллонов рентгеновских приборов и требования по токам утечки, оптимальная величина поверхностного сопротивления применяемых покрытий должна быть в пределах $5 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{11}$ Ом/□. Далее можно вычислить величину удельного объемного сопротивления, так как в литературе часто приводится именно его значения. В соответствии с уравнением:

$$\rho = RS/l = R \cdot h \cdot d / l \quad (5.3)$$

и, принимая $R = 10^{11}$ Ом, $h = 18$ см, $l = 18$ см, имеем $\rho = 10^{11} \cdot h$, т.е. для пленок толщиной в 1 и 10 мкм удельное объемное сопротивление ρ_v будет составлять 10^7 и 10^8 Ом·см.

Поскольку в справочной литературе величина удельного сопротивления обычно представлена в Ом·мм²/м, а при измерениях поверхностного сопротивления удобнее использовать Ом·см, то получим следующее выражение:

$$1 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2 / \text{м} = 1 \text{ Ом} \cdot (\text{см}^{-1})^2 / \text{см} \cdot 10^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (5.4)$$

5.3.2. Полупроводящие покрытия

Одним из способов снижения сопротивления изолятора является применение полупроводящих покрытий, наносимых на внутреннюю поверхность оболочки. Авторами [119, 120] предложено использовать в качестве материала покрытия оксиды хрома, бора, циркония или кремния в виде поликристаллической массы с объемным сопротивлением $\rho_v \cdot 10^{10} - 10^{14}$ Ом·см. Толщина покрытия должна соответствовать длине свободного пробега электронов, бомбардирующих оболочку, в местах, подверженных сквозным пробоям. В работе [121] указывается, что регулировать величину сопротивления

наносимого покрытия можно как подбором гранулометрического состава (например, в случае оксида хрома сопротивление покрытия тем выше, чем меньше размер частиц), так и добавлением в суспензию различных добавок: для уменьшения сопротивления рекомендуется добавлять перекись марганца (2,5 г на 1 кг пасты) или небольшого количества продукта на основе коллоидного графита. Примерный состав пасты: оксид хрома (III) – 500 г; силикат натрия – 100 г; желатина – 5 г; дистиллированная вода – 365 г. Силикат натрия служит для сцепления частиц оксида хрома (III) с поверхностью стекла и обеспечивает механическую прочность покрытия. Желатин облегчает помол оксида хрома (III) до требуемого размера, предотвращает слипание, комкование частиц и расслоение пасты; также он, как и любое ПАВ, улучшает смачивание стекла и облегчает растекание пасты по поверхности колбы. Одно из таких покрытий в настоящее время используется в ЗАО "Светлана – Рентген". Оно наносится из суспензии, состоящей из оксида хрома (III) и кремнийорганического биндера (28 % $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 70 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 % HCl) с последующим высушиванием при 150°C в течение 3-4 мин на воздухе для удаления растворителя. Затем баллоны помещаются в муфельные печи, где происходит спекание покрытия. Полученный слой состоит из частиц светло-зеленого цвета, полностью перекрывающих внутреннюю стеклянную поверхность рентгеновской трубки. Характерные размеры частиц составляют 1.0 - 15 мкм. Хотя это покрытие используется на предприятии в течение многих лет, однако оно имеет ряд принципиальных недостатков. Прежде всего, по-видимому, недостаточная проводимость не обеспечивает полного стекания накопленных зарядов. Покрытие не имеет достаточной однородности, что приводит к анизотропии его свойств вдоль поверхности, не всегда обеспечивается должная адгезия. Поскольку подобные недостатки существенным образом влияют на качество приборов, представляло интерес провести анализ состояния хромоксидного покрытия, наносимого по стандартной методике как в процессе изготовления на различных технологических стадиях, так при дальнейшей эксплуатации. Контроль состояния покрытия проводили на основании анализа состояния поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и изменения величины электропроводности в СПбГТИ(ТУ) на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники.

Образцы стекла с хромоксидным покрытием размером 10 x 15 мм были отобраны в контрольных точках технологии их нанесения (после отжига биндера (образец 1), после откочки и тренировки готового изделия (образец 2)) и после эксплуатации рентгеновской трубки в течение около 500 часов (образец 3). Топографию внутренней поверхности оболочки рентгеновских трубок с покрытием исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе с использованием кремниевое кантилевера с электропроводным покрытием (Au). Образцы сканировали в трех режимах, позволяющих получать различную информацию о структуре и свойствах материала:

- измерения топографии;

- фазового контраста, позволяющем определять различия в составе участков поверхности образца путем анализа вызываемых адгезионными взаимодействиями изменений фазового сдвига АЧХ кантилевера;
- зонда Кельвина, позволяющего получить карту распределения поверхностного потенциала.

Исследование зондом АСМ осуществляли в 4 - 5 точках на поверхности образца. Также снимали изображение поверхности с использованием оптического микроскопа Optemint (увеличение от 58х до 578х), совмещенного с цифровой видеокамерой SONY SSC DC 54AP.

Электропроводность хромоксидных покрытий определяли двухконтактным методом (расстояние между контактами составляло $5 - 6 \cdot 10^{-4}$ м) на постоянном токе в условиях непрерывной откачки в интервале температур 30 - 90 °С на установке, включающей в себя следующие основные элементы: вакуумная система, система нагрева и система для снятия электрофизических параметров. Откачка образцов при измерениях необходима для получения достоверных результатов, так как известно, что наличие на поверхности атмосферной влаги может уменьшать поверхностное сопротивление на два порядка. Образец помещали в малоинерционный криостат (рис. 5.8). Держатель 1 образца 2 с контактами 3 расположен в вакуумной камере, откачанной до остаточного давления 10^{-1} Па. Фиксаторы 4 прижимали образец 2 к держателю 1. Температуру измеряли с помощью термопары 5. Поддержание и изменение температуры осуществляли путем подачи жидкого азота по каналу 6 и нагревателем 7. Для обеспечения надежного контакта поверхности образцов с измерительной цепью использовались прижимные индиевые контакты. Необходимое для измерений напряжение подавалось от стабилизированного источника питания П-4105 и контролировалось цифровым вольтметром В7-21А (рис. 5.9). Электрический ток, протекающий через образец, усиливается с помощью усилителя У5-9 (У) и регистрируется вольтметром В7-27 (И). Для уменьшения влияния паразитных емкостей и внешних полей токоподводы к образцу были снабжены электростатическими экранами и выполнены из короткого провода с большой толщиной межшинной изоляции.

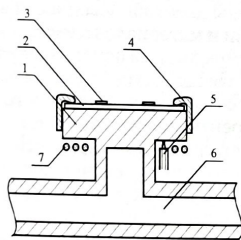


Рисунок 5.8 - Схема криостата

1 - держатель образца; 2 - образец; 3 - контакты; 4 - фиксаторы образца;
5 - термопара; 6 - канал для жидкого азота; 7 - нагреватель.

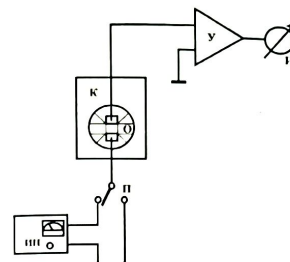


Рисунок 5.9 - Блок-схема измерения проводимости пленок
ИП - источник питания П-4105; К - криостат; О - образец; У - усилитель У5-9;
И - регистрирующий прибор (цифровой вольтметр В7-27); П - переключатель

Поверхностную проводимость рассчитывали по формуле:

$$\sigma_s = \frac{l}{R \cdot a}, \quad (5.5)$$

где σ_s - поверхностная проводимость, См;

l - расстояние между электродами, см;

a - ширина электрода, см;

R - измеренное сопротивление, Ом.

Результаты сканирования поверхности образцов с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что свежеприготовленное (образец 1) хромоксидное покрытие (рис. 5.10. А) состоит из частиц светло-зеленого цвета, полностью перекрывающих внутреннюю стеклянную поверхность баллона рентгеновской трубки. Характерные размеры частиц, составляющих покрытие, приведены в табл. 5.7.

После откачки и тренировки трубки (образец 2) покрытие на отдельных участках приобретает темно-зеленый цвет, характерный для крупных кристаллов оксида хрома (рис. 5.10 В, Г), и появляются участки белого цвета (рис. 5.10 А). Наблюдаемые участки темно-зеленого цвета (рис. 5.10 А) представляют собой сросшиеся в единый конгломерат размером до 30 - 50 мкм кристаллиты. Хромоксидные частицы, сохраняя очертания эллипсоидов (рис. 5.10 В), покрываются многочисленными наростами и чешуйками. Это отчетливо проявляется при сканировании образца в режиме фазового контраста, когда видны как деградация межкуристаллитных границ (рис. 5.10 Г), так и зоны роста дислокаций и зародышей рекристаллизующейся фазы на поверхности отдельной частицы, что резко контрастирует с бездефектными исходными покрытиями (рис. 5.10 Б). Размеры отдельного зародыша фазы Cr_2O_3 , находятся в пределах 80-120 нм латерально и 7-10 нм в высоту. Исследования поверхности образца покрытия из трубки, отработавшей 500 часов (образец 3), показали, что практически вся внутренняя поверхность оболочки приобрела темно-зеленый цвет (рис. 5.10. Д), что обусловлено протеканием процесса дальнейшего укрупнения хромоксидных конгломератов на поверхности стекла. Отдельные частицы срастаются в массивы, размером до 2-3

мкм латерально и до 1 мкм в высоту (рис. 5.10 Д, табл. 5.7.), объединяющиеся в агломераты размерами ~ 50 мкм. АСМ в режиме фазового контраста позволяет четко выявить многочисленные дефекты структуры и границы раздела отдельных сросшихся хромоксидных кристаллитов (рис. 5.10 Е), а также зоны рекристаллизационного роста на поверхности отдельных частиц.

Следует отметить, что после вакуумирования и термотренировки (образец 2) на внутренней стеклянной поверхности рентгеновской трубки наблюдаются также участки неправильной формы белого цвета, количество и размер которых с увеличением времени эксплуатации трубки возрастает от 5 – 25 мкм и 10-12 шт/мм² после 20 час. до 100 – 150 мкм и 20 – 25 шт/мм² после эксплуатации в течение 500 час. При исследовании таких участков методами АСМ установлено исчезновение зернистой структуры (рис. 5.11 А, Б), характерной для хромоксидного покрытия.

Сканирование поверхности по методу зонда Кельвина показало, что при удалении от границы к центру участка стекла, утратившего электропроводное покрытие, значительно возрастает поверхностный потенциал (Ψ) материала с -0,33 В до 0,02 В (рис. 5.12 В), что свидетельствует о существенном снижении электрической проводимости на указанных участках. Появление таких плохо проводящих участков на внутренней поверхности рентгеновской трубки может спровоцировать накопление объемного заряда на небольшой глубине (~20 – 30 мкм), усиление электрического поля и, вследствие низкой электропроводности самого стекла, протекание разряда с образованием большого количества каналов и развитием сквозного пробоя оболочки стекла рентгеновской трубки.

Из представленных данных следует, что в ходе вакуумирования и термотренировки рентгеновских трубок на отдельных участках их внутренней поверхности происходит агломерация частиц оксида хрома (III) и отслаивание покрытия с обнажением внутренней поверхности стекла.

Таблица 5.7 – Электрофизические и структурные характеристики хромоксидного покрытия

Образец	Размер частиц		D _{окр} , нм	σ_0 , См	Энергия активации проводимости, Е _а	
	l, мкм	h, мкм			Дж	эВ
1	1,0 – 1,5	0,5	25 – 31	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-20}$	0,47
2	1,0 – 1,5	0,5	—	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-20}$	0,43
3	2,0 – 3,0	1,0	23 – 28	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$6,7 \cdot 10^{-20}$	0,42

Наряду с изменением состояния хромоксидного покрытия, была исследована поверхностная проводимость (σ_s) образцов. Для удаления сорбированной воды и моделирования условий эксплуатации покрытия в рентгеновской трубке, образцы вакуумировали в измерительной ячей-

ке при 90 °С и остаточном давлении газов 10^{-1} Па в течение 1 час. Результаты измерения поверхностной проводимости в вакууме 10^{-1} Па в интервале температур 30 – 90 °С приведены на рисунке 5.13. Для всех образцов величины σ_0 одного порядка ($1,6 – 6,5 \cdot 10^{-12}$ См), что свидетельствует о примерно одинаковом, независимо от срока эксплуатации рентгеновской трубки, содержании носителей заряда.

Таким образом, проведенные исследования показали, что применяемый в настоящее время жидкофазный способ нанесения проводящих хромоксидных покрытий не обеспечивает однородного и прочного связывания покрытия с поверхностью стеклянного баллона, а возникающие в процессе изготовления и эксплуатации рентгеновских трубок механические напряжения на границе оксидный слой – поверхность стекла содействуют частичным разрушениям проводящего покрытия, снижая электрическую прочность изделия. С более подробным описанием методов и результатов экспериментов можно ознакомиться в работах [122, 123].

Наличие дефектов и структурных неоднородностей значительно повышает величину накапливаемого объемного заряда, что способствует электрическому пробое. Для снижения их величины и количества был использован золь-гель метод, с помощью которого на внутреннюю поверхность партии стеклянных баллонов рентгеновских трубок были нанесены оксидные покрытия. Выбор технологических режимов, химической природы покрытий, оценка толщины наносимых покрытий и их влияние на состояние поверхности и электросопротивление был осуществлен предварительно на модельных объектах стекол. Данные по свойствам покрытий сведены в табл. 5.8.

Проведенные натурные испытания показали повышение стабильности работы рентгеновских трубок с покрытиями, нанесенными по золь-методу.

Для повышения качества покрытий в ряде работ используют дополнительные воздействия на систему ультразвуком (УЗВ), что улучшает гомогенизацию золь-гель систем и дисперсий на их основе [124, 125]. Влияние УЗВ на химические реакции связано с эффектом кавитации. Кавитационные пузырьки образуются при облучении жидкости ультразвуком. При схлопывании этих пузырьков выделяется энергия, которая влияет на химические реакции за счет разрушения некоторых существующих в растворителе структур (например, водородных связей), а также за счет изменения сольватации компонентов реакции. Кавитационной ударной волны вполне достаточно для разрушения полимерных частиц. В таких условиях могут возникать возбужденные молекулы и радикалы. Кроме того, может возрастать скорость реакции за счет увеличения числа столкновений молекул.

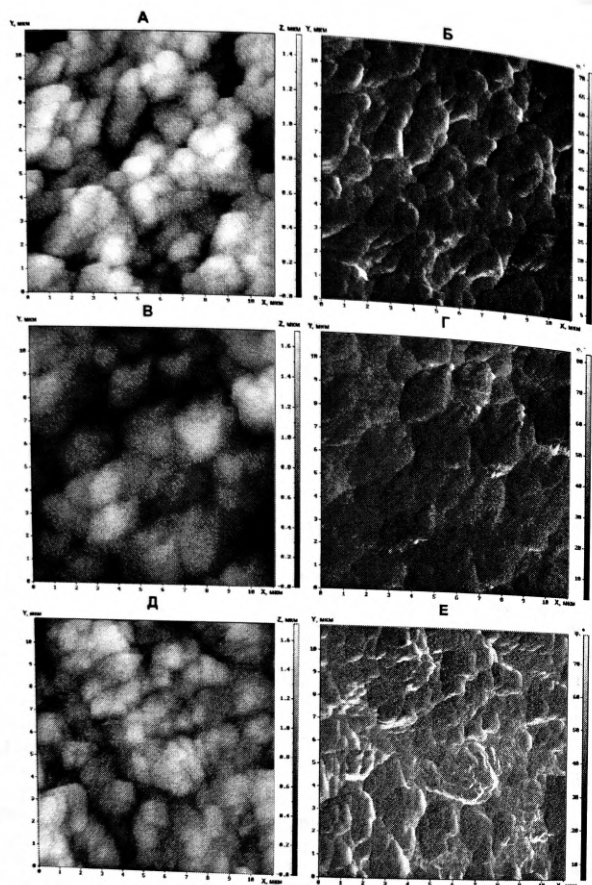


Рисунок 5.10 – АСМ- изображение хромоксидных покрытий на поверхности рентгеновской трубки. Образцы: 1 (А, Б), 2 (В, Г) и 3 (Д, Е). А, В, Д – топография поверхности; Б, Г, Е – режим фазового контраста

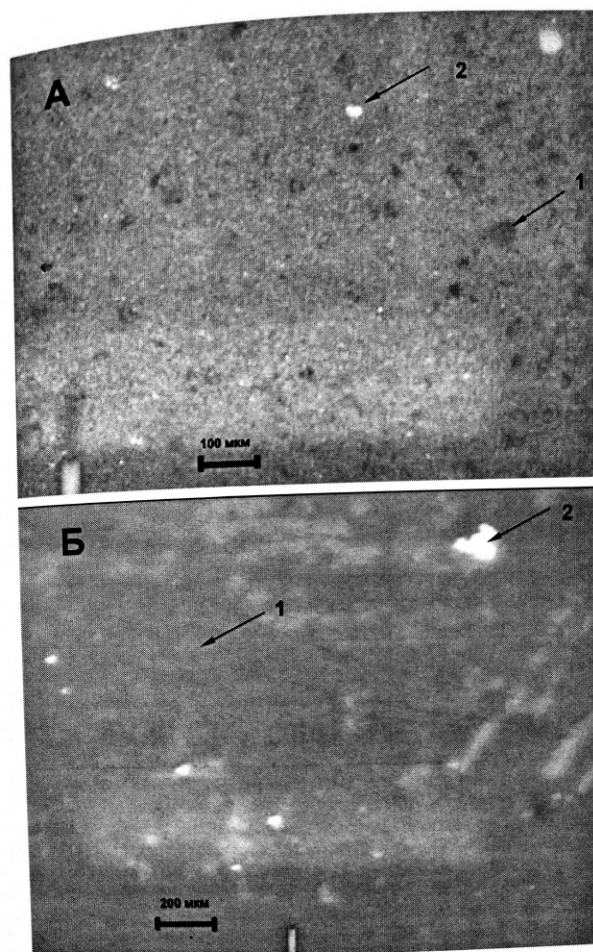


Рисунок 5.11 – Микрофотография поверхности образцов 2 (А) и 3 (Б)
1 – сращенные кристаллиты Cr_2O_3 ; 2 – участки стекла, потерявшие покрытие

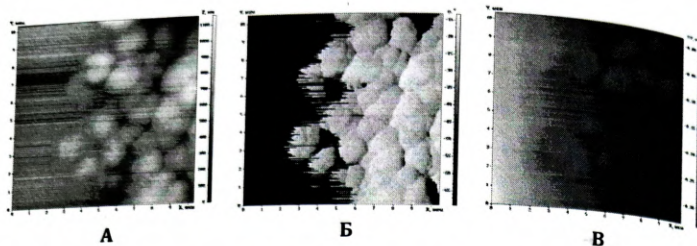


Рисунок 5.12 – АСМ-изображение границы участка стекла с хромоксидным покрытием и без него (образец 2): А – топография поверхности; Б – режим фазового контраста; В – режим зонда Кельвина. Справа – кристаллиты Cr_2O_3 ; слева – участок стекла, потерявший хромоксидное покрытие.

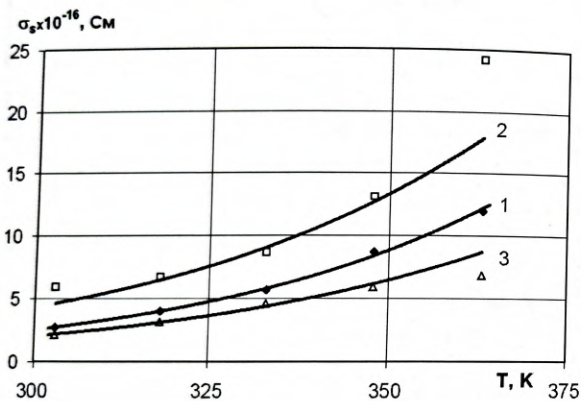


Рис. 5.13 – Поверхностная проводимость стекол с хромоксидным покрытием

Таблица 5.8. – Характеристики синтезированных оксидных плёнок

Химическая природа нанесенного покрытия	Толщина h , нм		Электросопротивление R , Ом		Данные рентгеновской дифракции
	по массе	МРСА	на воздухе	в вакууме при 30°C	
*	—	—	$3 \cdot 10^{11}$	10^{16}	аморф.
диоксид циркония	20	25	$(1 -) \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{13}$	ZrO_2 куб.
	50		$(2 - 7) \cdot 10^{11}$		ZrO_2 куб.

диоксид титана	30	35	$(2 - 5) \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	#
	30		$(2 - 5) \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{10}$	#
	110		$(2 - 3) \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$	TiO_2 (анатаз)
оксид хрома (III)	10	10	$(2 - 3) \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{13}$	#
	10		$(1 - 3) \cdot 10^8$		#
диоксид олова	10	40	$(1 - 2) \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$	#
	30		$(3 - 7) \cdot 10^7$		SnO_2 тетрагон.
	140		$(1 - 2) \cdot 10^7$		SnO_2 тетрагон.

* исходная подложка без пленок

толщина плёнки ниже предела чувствительности или плёнка аморфная

Применение ультразвука в химии, в частности, в катализе, один из примеров использования нетрадиционных методов воздействия на реакционную систему. Специфических эффектов можно добиться с помощью мощных ультразвуковых колебаний – с частотой 20-60 кГц и плотностью потока энергии порядка 0,1 Вт/см². Кроме того, ультразвук способен интенсифицировать многие физические и физико-химические процессы, на которые катализаторы вообще не влияют. В последние годы выяснилось, что ультразвук увеличивает удельную поверхность катализатора, так как кавитация препятствует агрегации частиц, а также отмечено, что он способствует углублению процесса гелеобразования системы, вызывает быстрый рост SiO_2 сетки, предотвращая порошковое зерно от переагломерации.

С целью улучшения однородности структуры покрытия совместно с Институтом химии силикатов (ИХС РАН) была проведена работа по гомогенизации исходной золь-гель системы. Оработан режим диспергирования и проведен анализ состояния поверхности покрытия после нанесения его на оболочку приборов. Установлено, что в суспензиях, обработанных ультразвуковым диспергатором, получается более равномерное распределение наполнителя – оксида хрома, что обеспечивает однородность покрытия [126].

Следует остановиться еще на одном обстоятельстве, связанном с использованием данного покрытия в рентгеновских трубках. Традиционно по рекомендации Рязанского РТИ «проводящее» покрытие наносится не на весь баллон, а только в прикатодную область. По утверждению авторов такая геометрия базируется на выводах об иницировании пробоя из мест с локально высокой плотностью объемного заряда. Объемный заряд, имея большую плотность в ограниченном объеме, добавляет практически незаметный ток на фоне обычного для данного прибора тока утечки по поверхности оболочки. Растекание таких зарядов с большей поверхности или из большего объема привело бы по мнению авторов к возникновению значительных градиентов на границе покрытия – оболочка из-за различия в величине проводимости и к ухудшению электропрочности. На наш взгляд такая концепция достаточно противоречива – из-за разрыва покрытия в приэлектродных областях затруднена нейтрализация общего поверхностного заряда, приводящая к появлению градиентов поля между внутренней и наружной стенками изолято-

перспективным использование прецизионного синтеза поверхностных структур с привлечением нанотехнологических подходов.

5.4. Нанотехнологические подходы при создании покрытий с пониженным электросопротивлением

5.4.1. Динамика развития нанотехнологии тонкопленочных и других типов поверхностных наноструктур

Динамику развития процессов формирования нанопокровов на поверхности различных видов твердофазных матриц можно проиллюстрировать на основе таких приемов как молекулярно-пучковая эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы, в том числе, в сочетании с внешними физическими воздействиями, технология пленок Ленгмюра-Блоджетт, туннельно-зондовая нанотехнология.

Молекулярно-лучевая эпитаксия. Традиционно одним из первых процессов, на основе которого были синтезированы нанопленки, считают молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ), первая информация о которой была опубликована в 1968 году. Поэтому, прежде, чем мы будем говорить о химических методах в нанотехнологии поверхностных наноструктур, рассмотрим основные принципы МЛЭ [132].

Выращивание сверхтонких пленок указанным методом осуществляют путем осаждения на нагретую до определенной температуры подложку вещества при соударении с ее поверхностью молекулярного или атомного пучка испаряемого в сверхвысоком вакууме материала. Толщина пленки в выбранных температурных и концентрационных условиях определяется временем пропускания реагента. По существу МЛЭ представляет собой известный метод получения тонких пленок вакуумным испарением, но только реализуемый в сверхвысоком вакууме. Благодаря сверхвысокому вакууму контроль толщины, состава и структуры пленки, а также газовой фазы реализуют в режиме "in situ" с применением рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной ионной масспектрометрии (ВИМС), масспектрометрии, эллипсометрии, дифракции электронов и др. Для прекращения процесса выращивания пленки на пути пучка испаряемого материала устанавливают механическую заслонку. Методом МЛЭ были синтезированы структуры сверхрешеток из монослоев арсенидов галлия и алюминия. Однако новая прецизионная технология не получила широкого промышленного применения по целому ряду причин, основными из которых являются высокая стоимость установки МЛЭ, сложность ее эксплуатации. В заключение можно отметить, что метод МЛЭ – это тот предел, который можно было достигнуть, усовершенствуя традиционные физические вакуумные технологии тонких пленок в микроэлектронике.

Химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений. Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ или часто употребляемый в литературе термин процесс CVD – "chemical vapour deposition") достаточно широко применяют, в частности, в микроэлек-

тронике для получения диэлектрических пленок нитрида кремния, оксида кремния, а также нитридов галлия, алюминия и др. Выращивание пленок путем осаждения материала из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений и гидридов (МОС-гидридная технология) считают в настоящее время одним из наиболее перспективных приемов нанотехнологии. [133] Указанным способом были получены полупроводниковые нанопленки на основе соединений типа $A^{III}B^V$. В качестве источника элемента III группы обычно используют металлоорганические соединения, например триметилгаллий, а в качестве источника элемента V группы – гидриды арсин или фосфин. МОС-гидридная технология обладает лучшими характеристиками по сравнению с МЛЭ по регулируемости толщины пленок, скорости их выращивания, может быть реализована как при атмосферном давлении, так и в вакууме, и является основным конкурентом МЛЭ.

В настоящее время, как отметил в своем докладе на общем собрании РАН в декабре 2002 г. академик Ж.И. Алферов, МОС-гидридная технология – это наиболее перспективный процесс для организации промышленного производства гетероструктур, лазеров на квантовых ямах, сверхрешетках. Однако следует отметить, что, как в традиционных тонкопленочных технологиях, а также и в МЛЭ, при реализации синтеза по МОС-гидридной технологии в заданных температурных и концентрационных условиях толщина пленок (или масса наращиваемого вещества) зависит от времени и количества подаваемых в реакционную камеру реагентов.

Получили развитие работы по синтезу тонких пленок в установках МЛЭ, в которых вместо испарителей используют газовые источники металлоорганических соединений. Последние подают в реактор через специальные вакуумные микронатекатели. А метод получил название «молекулярно-лучевая эпитаксия металлоорганических соединений» (МЛЭ-МОС).

Дальнейшее развитие исследований в области МОС-гидридной нанотехнологии, МЛЭМОС позволило выявить новые преимущества применения для получения наноструктур химических реакций в указанных процессах можно влиять, воздействуя на систему различными видами физических излучений (лазерные, ультрафиолетовые, электромагнитные и др.). Например, скорость выращивания пленки арсенида галлия методом МЛЭМОС (с использованием триметилгаллия и источника с твердым мышьяком) можно регулировать, облучая подложку светом ArF эксимерного лазера с длиной волны 193 нм и задавая различную частоту импульсов излучения. Скорость роста пленки линейно возрастает по мере увеличения частоты импульсного воздействия лазерного излучения. Важно отметить, что используя набор лазеров с различной длиной волны излучения и соответствующий набор реагентов возможно селективно воздействовать на МЛЭМОС, МОС-гидридные процессы, в результате которых формируется нанопленка на поверхности твердофазной матрицы.

Таким образом, сочетание химических подходов с дополнительными физическими воздействиями позволяет создавать нанотехнологии, в основе которых заложены иные принципы регулирования толщины и скорости роста нанопленок. При использовании традиционных методов, а также ранее рассмотренных, начало и завершение процесса выращивания пленки регулировали путем механического перекрытия подачи исходных реагентов (заслонки в МЛЭ, клапаны в МЛЭМОС, МОС-гидридной технологии), их концентрацией, временем. При воздействии лазерного или иного излучения толщина пленки уже не определяется временем пропускания и количеством реагентов в камере, а зависит от энергетических параметров дополнительного воздействия.

Технология пленок Ленгмюра-Блоджетт. Суть нанотехнологии с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт состоит в формировании на поверхности субфазы (жидкости – обычно бидистиллированная вода) мономолекулярной органической пленки с последующим переносом ее с поверхности субфазы на поверхность твердофазной матрицы [134]. Данная технология имеет определенные ограничения по химической природе переносимых на подложку пленок – это органические пленки. При создании таких структур используют амфифильные органические молекулы, концы которых обладают разными свойствами: один содержит гидрофильные, а с другой стороны находятся гидрофобные функциональные группы.

Процесс формирования наноструктур по данной технологии включает следующие стадии: 1) нанесение на поверхность субфазы в легкотечет растворителе вещества; 2) создание после испарения растворителя на поверхности субфазы мономолекулярного слоя с заданной эффективной площадкой, приходящейся на одну органическую молекулу; для этого с помощью подвижного барьера сжимают хаотически расположенные на поверхности молекулы для получения мономолекулярного слоя с заданными характеристиками; 3) погружение в раствор или извлечение из раствора подложки, в результате чего мономолекулярный слой переносят с поверхности субфазы на подложку.

В зависимости от состояния поверхности подложки (гидрофильная или гидрофобная) и направления перемещения подложки (погружение или извлечение) получают симметричные или асимметричные мономолекулярные слои Ленгмюра-Блоджетт. Многократно осуществляя операцию по п.3 на поверхности возможно создать слой заданной толщины. При этом, как это ясно из приведенного описания процесса, за каждый цикл на подложку переносится не более одного мономолекулярного слоя. А толщина формирующегося нанослоя определяется не временем, а числом циклов погружения и (или) извлечения подложки из субфазы с мономолекулярной поверхностной пленкой. Для сохранения структуры пленки на поверхности субфазы поддерживается требуемое давление сжатия в монослое с помощью подвижного барьера.

Основными технологическими параметрами рассматриваемой нанотехнологии, наряду с поверхностным давлением, являются температура и pH среды, скорость движения подложки при переносе пленки на

ее поверхность. Критерием степени покрытия подложки пленкой служит коэффициент переноса, равный отношению изменения площади монослоя на поверхности субфазы после удаления части его к площади подложки. Уже в настоящее время применение ЛБ пленок перспективно в качестве диэлектриков, в нанолитографии, в качестве просветляющих покрытий в оптике, как антифрикционные покрытия и др.

Туннельно-зондовая нанотехнология в сочетании с химическими процессами. Создание сотрудниками Швейцарского отделения фирмы IBM Г. Рорера (H. Rohrer) и Г. Биннига (G. Binnig) сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), позволяющего визуализировать с атомным разрешением поверхность проводящего твердого тела, является одним из самых заметных достижений в научно-технической сфере конца 20 века [135].

Традиционно нанотехнологию связывают с созданием СТМ, а затем и АСМ (атомно-силовой микроскоп). Еще авторы изобретения СТМ упоминали в своей нобелевской лекции также и о технологических перспективах созданных приборов. Используя зонд СТМ возможно перемещать атомы на поверхности подложки и формировать из них соответствующие наноструктуры. Японские ученые под руководством доктора Оскара Кустанце (Oscar Custance) из Испании с помощью кремниевой иглы АСМ успешно провели опыты по извлечению атома кремния с поверхности кремниевой пластины, формируя таким образом дырки. О подобных возможностях туннельно-зондовой нанотехнологии говорил 17 июня 2003 года в своей лекции в рамках Петербургской встречи лауреатов Нобелевской премии «Наука и прогресс человечества» один из его создателей лауреат Нобелевской премии профессор Г. Рорер. Перспективы туннельно-зондовой нанотехнологии не вызывают сомнений, особенно, если создавать многозондовые установки, которые позволят одновременно осуществлять перенос не одного, а десятков и сотен атомов одновременно.

Использование зонда СТМ для перемещения атомов на поверхности лежит в основе туннельно-зондовой нанотехнологии. В.К. Неволиным сформулированы физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии, которую автор определяет как "совокупность способов и приемов создания функциональных элементов нанометровых размеров на поверхности подложек, в том числе элементов из отдельных молекул и атомов, с возможностью их одновременной визуализации и контроля" [136].

В настоящее время исследователи все большее внимание уделяют применению СТМ для локального модифицирования поверхности путем проведения химических реакций между иглой СТМ и поверхностью, находящейся под ней. Такое сочетание химических подходов с уникальной разрешающей способностью СТМ открывает новые возможности для формирования необходимого рисунка из наноструктур на поверхности твердофазных матриц. На рис. 5.14 представлены возможные направления реализации туннельно-зондовой нанотехнологии с использованием химических взаимодействий, регулируемых потенциалом между зондом

и локальным участком поверхности [137]. Как следует из схем, представленных на рис. 5.14, наряду с перемещением и фиксацией атомов возможно проведение локальных химических реакций полимеризации, осаждения наноструктур, травления поверхности в заданной точке.

Краткий обзор развития нанотехнологии с применением химических взаимодействий охватывает далеко не все возможные и известные варианты. В то же время представленные данные позволяют достаточно убедительно показать основные направления развития новых процессов, которые связаны с широким применением химических подходов и элементов самоорганизации.

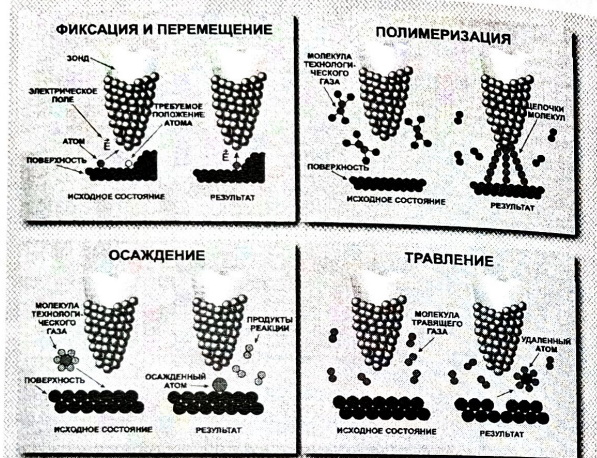


Рис. 5.14 – Туннельно-зондовая нанотехнология в сочетании с химическими подходами

5.4.2. Химическая нанотехнология на принципах метода молекулярного наслаивания

5.4.2.1. Принципы метода молекулярного наслаивания

Один из известных как в России, так и за рубежом новых химических нанотехнологических процессов, основанный на реализации химических реакций на поверхности различных твердофазных матриц – метод молекулярного наслаивания (МН) [138, 139], получивший в работах зарубежных авторов не совсем адекватное название «атомная слоевая эпитаксия» (atomic layer epitaxy, ALE), «атомно-слоевое осаждение» (atomic layer deposition, ALD) [140].

В основе химической сборки наноструктур на поверхности твердых тел методом (МН) лежат представления, развиваемые научной школой чл.-корр. РАН В.Б. Алесковского [141].

Развитие представлений о твердых телах в рамках научной школы «Химия высокоорганизованных веществ», основателем которой является чл.-корр. РАН В.Б. Алесковский, в период с конца сороковых – начала пятидесятих годов двадцатого века и по настоящее время привело к становлению новой части химии – химии надмолекулярных (твердых) соединений. Как пишет В.Б. Алесковский, химия надмолекулярных соединений изучает природу твердого вещества, рассматривая его как сверхмногоатомное надмолекулярное высокоорганизованное индивидуальное вещество, синтез которого сопряжен с производством большого количества информации и потому может происходить только в многостадийном необратимом программируемом процессе. Согласно «остовой» гипотезы, высказанной В.Б. Алесковским еще в 1952 году, в химическом строении любого твердого тела (кристаллического или аморфного, неорганического или органического) можно различать остов – сверхмногоатомный радикал, состоящий из структурных единиц Ш , соединенных в одно целое ковалентными (ионными, металлическими) связями, и облекающие его функциональные группы A1 , A2 , A3 ... и т. д. (рис. 5.15)

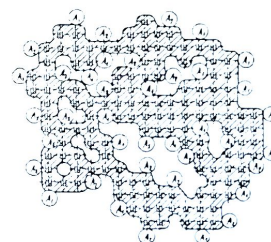


Рис. 5.15 – Остовная модель твердого тела по В.Б. Алесковскому

В.Б. Алесковским предложена универсальная классификация структур по размерности их остова: нуль-, одно-, двух-, трехмерный и координационный остов.

Размерность P остова связана с координационным числом K , установленным для данной структуры, соотношением:

$$P = K - 1 \quad (5.6)$$

Если $P > 3$, то вещество имеет координационный остов.

Формулу твердого вещества по химической модели В. Б. Алесковского можно представить как:

$$[\text{Ш}]_a \text{A} \quad (5.7)$$

В формуле (5.7) стехиометрический коэффициент «а» характеризует количество химических эквивалентов остова, приходящихся на один химический эквивалент функциональных групп. Если надмолекулярное соединение имеет трехмерный остов, то число эквивалентов Ш пропорционально объему, а число эквивалентов А пропорционально поверхности твердого тела. Исходя из приведенных рассуждений, можно записать:

$$\text{Ш}/\text{А} \approx \text{V}/\text{S} \approx a \quad (5.8)$$

Обратное отношение:

$$\text{S}/\text{V} = s \quad (5.9),$$

где «s» – удельная поверхность данного твердого вещества. Таким образом, стехиометрический коэффициент «а» связан с удельной поверхностью гиперболической зависимостью:

$$s = \text{K}/a, \quad (5.10)$$

где K – коэффициент.

Приведенные рассуждения были впервые экспериментально представлены в работах Алесковского В.Б. и Росляковой Н.Г. на примере зависимости значения удельной поверхности ряда поликремниевых кислот $[\text{SiO}_2]_a \cdot \text{OSi}(\text{OH})_2$ (кварц, разные марки силикагелей) от величины стехиометрического коэффициента «а» (гиперболическая зависимость) и от содержания силанольных групп (линейная зависимость).

Анализ с позиций «остовой» гипотезы В. Б. Алесковского возможных путей превращений надмолекулярных соединений позволяет выделить два основных: 1) за счет изменений остова (остовные реакции); 2) за счет взаимодействий функциональных групп, облегающих остов (функциональные, поверхностные реакции).

Возможно сочетание указанных видов превращений.

Для надмолекулярных соединений наиболее характерны взаимодействия, в которых участвуют только их функциональные группы. В работах В.Б. Алесковского, С.И. Кольцова и их учеников предложена классификация и рассмотрены различные типы поверхностных реакций надмолекулярных соединений.

Превращения надмолекулярных веществ за счет взаимодействий функциональных групп легли в основу создания прецизионных методов синтеза твердофазных материалов. Одним из таких способов, впервые разработанным в России получившем признание как в России, так и за рубежом, является «метод молекулярного наслаивания» (МН).

Принципы метода МН, базирующиеся на «остовой гипотезе» В.Б. Алесковского, были впервые изложены им совместно с С.И. Кольцовым в начале шестидесятых годов двадцатого века. В дальнейших публикациях

(шестидесятые – восьмидесятые годы) указанных авторов и их учеников А. Н. Волковой, Р. Р. Рачковского, В. М. Смирнова, А. А. Малыгина, Ю.К. Ежовского, Е.П. Смирнова, А.А. Малкова, С.А. Трифонова, С.Д. Дубровенского и др. подробно рассмотрены химические основы нового способа синтеза твердых веществ. В эти же годы появился целый ряд работ зарубежных авторов, которые, используя принципы метода МН, исследовали химические реакции на поверхности оксидов кремния и алюминия.

Основная идея метода МН, используемого для прецизионного синтеза твердых тел регулярного строения, состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава на поверхности твердофазной матрицы. Для осуществления указанного процесса необходимо соблюдение ряда принципов, основные из которых были сформулированы в работах [139, 141]. В качестве таких принципов можно отметить следующие:

1. Синтез основывается на протекании, практически, необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и молекулами подводящего извне реагента. При этом используемые реагенты и продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой.

2. Для постепенного наращивания слоя нового вещества на поверхности твердого тела необходимо проводить многократную и попеременную (в заданной последовательности) обработку последнего парами соответствующих соединений. Каждый вновь образующийся монослой новых функциональных групп после соответствующей обработки должен содержать активные атомы или группы атомов, способные реагировать с новой порцией того же или иного реагента.

3. Для осуществления реакций в процессе МН необходимо некоторое структурное соответствие между поверхностью исходной твердофазной матрицы и данным соединением. Но главное – это наличие на поверхности как исходной, так и образующейся в ходе синтеза, достаточного количества функциональных групп и с таким взаимным расположением, которое обуславливает возможность возникновения полеречных связей между присоединившимися атомами для образования трехмерной решетки синтезируемого твердого вещества.

Схема процесса химической сборки наноструктур на поверхности твердого тела методом МН, представленная на рис. 5.16, а также анализ имеющихся экспериментальных данных свидетельствуют, что методом МН возможно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы как наноструктуры различного химического состава (монослои, в том числе, многокомпонентные, рис. 5.15, в), так и осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе (рис. 5.16, а, б). Подчеркнем, что главным требованием при проведении воспроизводимого синтеза по методу МН является осуществление различных стадий взаимодействия реагентов (AC_4 , AB_4 , NB_4 , NC_4 , MC_4 , рис. 5.16) с функциональными группами (ФГ) твердого тела (В, С, рис. 5.16) в условиях максимального удаления от равновесия.

Среди многообразия известных химических способов формирования химического состава и строения поверхности твердого тела (пропитка, осаждение, соосаждение, смешение, золь-гель процессы) метод МН выделяется своей прецизионностью и высокой степенью воспроизводимости. Необходимо отметить, что метод МН гарантирует формирования нанослоев на поверхности твердой подложки с точностью до одного мономолекулярного слоя (см. рис. 5.16). При этом толщина нанослоя задается не временем пропускания реагентов, а числом циклов молекулярного наслаивания, включающем набор определенных химических реакций. Таким образом, в определенном смысле в процессе МН наблюдаются элементы самоорганизации при формировании первого и последующих мономолекулярных слоев.

Важно также отметить, что в основе процессов молекулярного наслаивания лежат, во-первых, всеобщность для различных областей химических знаний (молекулярной, высокомолекулярной химии, химии надмолекулярных соединений) таких фундаментальных законов химии, как закон постоянства состава, эквивалентных соотношений, стехиометрии; во-вторых, знание хорошо известных свойств реагентов и их химических реакций с ФГ подложки; в-третьих, задание технологических режимов и программы синтеза с учетом принципов метода МН, основным из которых является проведение процесса в условиях максимального удаления от равновесия.

Для экспериментальной оценки толщины синтезированных покрытий использовали эллипсометрию (для плоских подложек с высоким качеством поверхности), данные химического анализа в сочетании со значением удельной поверхности; информацию о толщине синтезированных слоев возможно получить также из результатов исследований с применением рентгенофотолитроночной спектроскопии, сканирующей туннельной и атомносиловой микроскопии и др.

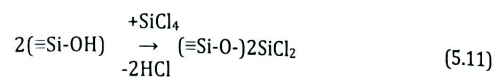
Далее представлены некоторые экспериментальные данные на примере синтеза методом МН оксидных наноструктур на поверхности пористого диоксида кремния – силикагеля [137, 141, 142].

5.4.2.2. Формирование нанослоя на поверхности твердых тел

Как известно, пористый диоксид кремния содержит на поверхности в качестве основных реакционноспособных центров гидроксильные группы. Учитывая химические свойства ОН-групп, в качестве реагента, способного активно взаимодействовать с ними, можно использовать легко гидролизующиеся вещества. К таким можно отнести, например, летучие галогениды многих элементов, гидриды, элементарорганические соединения. Чтобы доставить пары реагента к поверхности твердой матрицы используют газ-носитель или иную инертную по отношению к матрице и реагентам среду, которые не должны содержать примесей, способных вступать в химические взаимодействия с поверхностными функциональными группами, с транспортируемым веществом, а также с

продуктами реакции. Наиболее часто в качестве газа-носителя применяют азот, аргон, гелий или воздух. Процесс возможно осуществлять и в среде таких жидкостей, как бензол, тетрагидрид углерода, серный эфир и др., а также в вакууме.

При пропускании через слой частиц диоксида кремния газ-носитель, насыщенный, например, парами SiCl_4 , на поверхности протекает реакция с образованием нанослоя кремнийоксохлоридных групп по схеме:



Реакцию (5.11) проводят до полного замещения всех доступных реакционноспособных в условиях эксперимента гидроксильных групп.

Если использовать хлориды других элементов, то можно аналогичным образом получать структуры, содержащие атомы, отличные от имеющихся в матрице. Синтез можно осуществлять не только на поверхности диоксида кремния, но и других матриц (оксиды: титана, алюминия, циркония и др., нитриды: бора, кремния, карбид кремния, стекла, металлы, полимеры, углеродные матрицы, монокристаллический кремний, арсенид галлия и др.). Например, на поверхности диоксида кремния и других матриц были синтезированы новые функциональные группы, которые можно представить в общем виде как $(\text{>R-O})_n \text{Cl}_{m-n} \text{O}_k$, где (>R-O) – фрагмент поверхности твердой матрицы (органической или неорганической, кристаллической или аморфной); Э – элемент в составе новой функциональной группы (Ti, V, Cr, P, Zn, Fe, Al, W, Ta, Zr, В и др.); О – кислород; n, m, k – стехиометрические коэффициенты (k=0, если в качестве низкомолекулярного реагента применяют хлорид, а не оксохлорид). Подробно синтез таких структур рассмотрен в работах В.Б. Алесковского, С.И. Кольцова и др. [139,141]. Отметим важнейшую закономерность метода МН: после замещения протона в составе всех доступных гидроксильных групп, что достигается при проведении процесса в условиях максимального удаления от равновесия, сколько бы времени ни подавать тот же реагент в камеру, более одного мономолекулярного слоя новых функциональных групп, при соблюдении принципов МН, не удается получить. Это принципиальный вывод, так как во всех известных процессах получения покрытий (пропитка, химическое осаждение, вакуумное напыление и др.) с увеличением времени подачи реагентов возрастает и толщина слоя. Т.е. можно говорить об элементах самоорганизации, присущих рассматриваемому процессу.

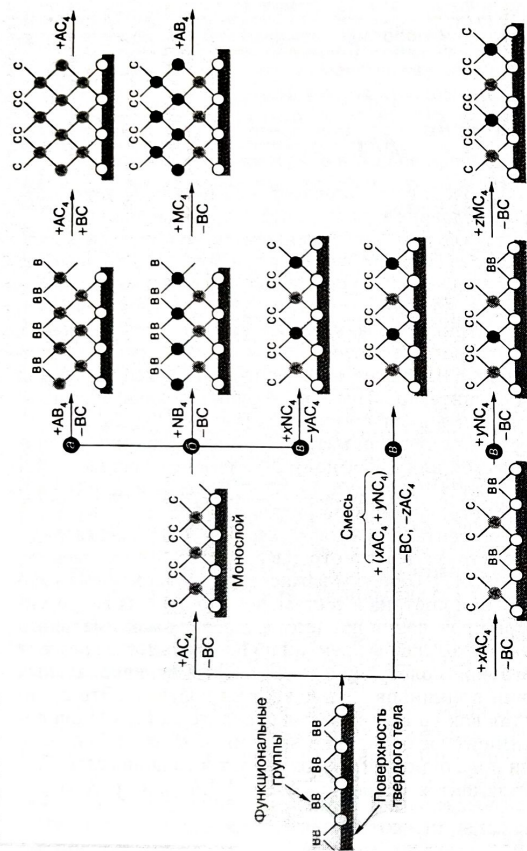
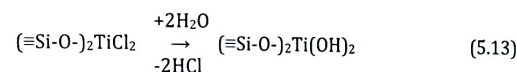
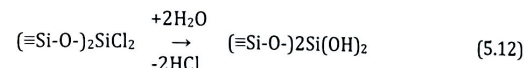


Рис. 5.16 - Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наплавления

5.4.2.3. Синтез нанослоев заданной толщины

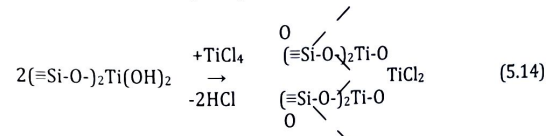
При получении нанослоев методом МН необходимо строго соблюдать принципы, о которых упоминалось выше, а также учитывать свойства образующейся поверхности с новыми привитыми функциональными группами при выборе режимов и реагентов для нанесения второго и последующих монослоев. Т.о. необходимо составить программу синтеза в зависимости от требований по составу и структуре целевого продукта.

С учетом состава привитых функциональных групп и их химических свойств возможны несколько путей вторичных превращений на поверхности. Например, при составе групп $(\equiv\text{Si-O})_2\text{SiCl}_2$, $(\equiv\text{Si-O})_2\text{TiCl}_2$ требуется подобрать такой реагент, который, во-первых, был бы способен заместить хлор-ионы в них и создать новые активные центры, а во-вторых, доставить на место хлора кислород, если поставлена задача получить на поверхности оксидный нанослой. Вполне логичным представляется использовать на стадии замещения Cl-ионов в качестве реагента пары воды - донора кислорода и активного хлорзамещающего реагента. При обработке парами воды на поверхности протекают, например, реакции по схемам:



Как и при синтезе элементохлоридного монослоя, процесс проводят до полного замещения Cl на OH с последующим удалением избытка физически сорбированной воды и хлороводорода - газообразного продукта реакции (5.12, 5.13). На этой стадии процесса МН вновь получают гидроксидированную поверхность, но OH-группы уже связаны не с атомами кремния исходной матрицы, а с атомами в составе привитых функциональных групп.

Гидроксидированную поверхность вновь обрабатывают парами соответствующего хлорида. На этой стадии образуется второй элементохлоридный монослой, например, по схеме:



Затем продукт реакции (5.14) вновь может быть подвергнут обработке парами воды и т. д.

Многokrатно и попеременно обрабатывая исходную твердотельную матрицу парами тетрахлорида титана и воды с соблюдением принципов МН можно сформировать на поверхности элементоксидный нанослой (рис. 5.17), толщина которого определяется числом циклов МН (рис. 5.18), а не временем подачи того или иного реагента, как это имеет место в традиционных тонкопленочных технологиях. Один цикл в данном примере включает реакции (5.13) и (12, 5).

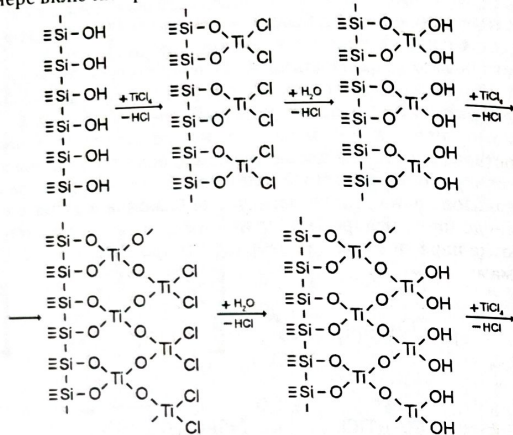


Рисунок 5.17 – Схема наращивания титаноксидного нанослоя

На рис. 5.18 представлены данные, полученные при синтезе титаноксидного слоя на поверхности диоксида кремния (белая сажа марки БС-30). Как следует из рис. 5.18, зависимость толщины оболочки (h) от числа циклов МН (n) имеет линейный вид, угол наклона прямой характеризует прирост за один цикл. Расчет толщины наращиваемого титаноксидного слоя проводили исходя из концентрации титана в образце (C , ммоль/г), размера частицы белой сажи (радиус $r=0,06$ мкм), плотности ядра ($d=2,6$ г/см³), плотности титаноксидной оболочки, которую приняли равной $d=3,8$ г/см³ (модификация анатаза в соответствии с данными РФА), молекулярной массы диоксида титана (M_{TiO_2}) по формуле:

$$h = R - r, \quad (5.15)$$

где R – радиус частицы с титаноксидным слоем, который рассчитывали по формуле:

$$R = r / (C M_{\text{TiO}_2} 10 + 1) \quad (5.16)$$

Полученные данные, несмотря на оценочный характер, подтверждают формирование на поверхности наноразмерных систем.

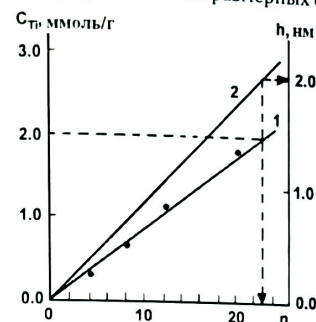


Рис. 5.17 – Зависимость толщины титаноксидного слоя от числа циклов МН (n)

На рис. 5.19 представлены эллипсометрические данные прямых измерений толщины элементоксидных нанопокровов, полученных методом МН на поверхности монокристаллического кремния.

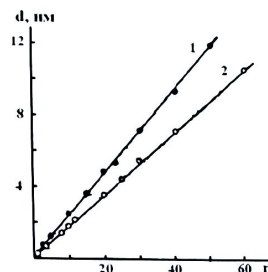
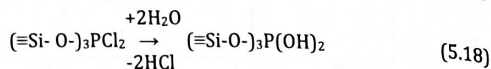


Рис. 5.19 – Линейная зависимость толщины, полученной из эллипсометрических данных, титаноксидных (1) и кремнийоксидных слоев (2) от числа циклов реакций молекулярного наплаивания на поверхности (111) монокристаллического кремния

В зависимости от химического состава и строения монослоя новых ФГ после первого цикла МН могут быть выбраны различные химические реакции для проведения второй и последующих стадий синтеза.

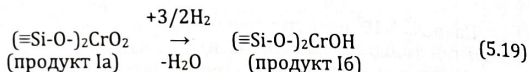
Например, дальнейшее наращивание нанослоя в случае продуктов, содержащих на поверхности группы $(\equiv\text{Si}-\text{O})_3\text{P}$, $(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{CrO}_2$, возможно с

Так, А.Н. Волкова и С.И. Кольцов синтезировали оксидный слой пентавалентного фосфора на силикагеле по следующим реакциям [143]:

$$(\equiv\text{Si-O})_3\text{P} \xrightarrow{+\text{Cl}_2} (\equiv\text{Si-O})_3\text{PCl}_2 \quad (5.17)$$


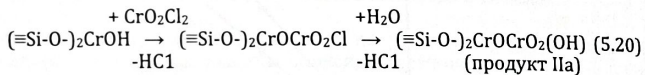
Затем вновь обрабатывают продукт реакции (5.18) парами PCl_3 . Многократно чередуя взаимодействие с PCl_3 и реакции (5.17, 5.18) можно сформировать на поверхности фосфороксидный нанослой заданной толщины.

Используя окислительные свойства хрома в составе групп ($\equiv\text{Si-O}$)₂CrO₂, для получения на поверхности гидроксильных групп, способных вступать в дальнейшем в реакции с оксохлоридом хрома(+6), продукт обрабатывают восстановителем – молекулярным водородом [142]. На поверхности при 200 °С протекает реакция по схеме:

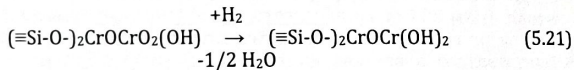


При этом в составе поверхностных функциональных групп шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного состояния.

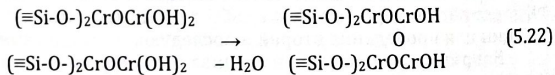
Присоединение второго монослоя осуществляют по реакции продукта 16 с оксохлоридом хрома(+6):



Восстановление шестивалентного хрома в полученном продукте IIa водородом по схеме:



приводит к увеличению концентрации гидроксидов на поверхности, что вызывает конденсацию их у соседних атомов хрома с образованием продукта IIб:



Процесс МН осуществляют путем многократного чередования реакций, аналогичных (5.19) – (5.22). На рис. 5.20 представлена предполагаемая схема продукта (VIб) после шести циклов МН. Схемы взаимодействия $(\text{--Si-O--})_2\text{CrO}_2$ по реакциям (5.19) – (5.22) хорошо согласуются с геометрическими соотношениями, связанными с изменением межатомных углов и расстояний в матрице и в образующихся поверхностных наноструктурах в процессе МН [142].

Анализ совокупности экспериментальных данных позволяют утверждать, что по мере наслаивания происходит образование связей Cr-O-Cr между соседними атомами хрома, находящимися как в одной плоскости, так и в параллельных плоскостях, т.е. в процессе МН формируется трехмерная оксидная структура трехвалентного хрома. Следует отметить, что формирование на поверхности нанослой фазы оксида трехвалентного хрома протекает не через зародышеобразование, а путем поэтапной химической сборки наноструктуры из атомов хрома и кислорода.

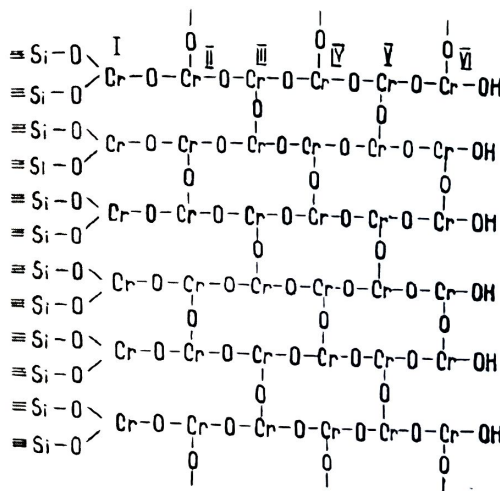


Рис. 5.20 – Химическая схема продукта шестикратной попеременной обработки силикагеля парами оксохлорида хрома(6), воды и водородом

В табл. 5.9 представлены данные по толщине цинкоксидного слоя, синтезированного методом МН на поверхности дисперсного диоксида кремния (белая сажа БС-100) методом МН путем попеременной и много-

кратной обработки подложки парами хлористого цинка, аммиака и воды. Толщину слоя оценивали из данных рентгенофотолучевого электронного спектро- скопии (РФЭС) в сравнении с расчетами, учитывающими изменение в процессе наслаивания величины удельной поверхности образца и кон- центрации цинка в нем. Как следует из данных табл. 5.9, наблюдается хорошее совпадение результатов расчета толщины слоя по данным РФЭС и из значений $S_{уд}$, также свидетельствующее о формировании в процессе МН на поверхности низкоразмерных оксидных структур.

Таблица 5.9 – Зависимость толщины цинкоксидного слоя от числа циклов МН

Число циклов n	Содержа- ние цинка ммоль/г	Удельная поверх- ность м ² /г		Интенсивность линий РФЭС			Толщина слоя в нм по данным	
		эксп.	расч.	Si _{2p}	O _{1s}	Zn _{2p_{3/2}}	РФЭС	$S_{уд}$
0	0	96	100	2,8	2,0	-	-	-
1	0,70	80	80	2,2	2,3	3,16	0,26	0,25
2	1,36	76	77	1,8	2,7	6,02	0,49	0,51
3	2,04	73	75	1,5	3,0	8,99	0,70	0,73

В таблице 5.10 представлены данные по химическому составу и толщине элементоксидных слоев, синтезированных на поверхности зернистого карбида кремния методом МН с использованием галогенидов и оксохлоридов различных элементов. Представленные результаты сви- детельствуют, что толщина покрытий (оценивали по данным РФЭС) в зависимости от природы реагента и числа циклов МН составляет от 0,15 до 0,9 нм.

Несмотря на оценочный характер представленных в таблице 5.10 данных по толщине слоев, формирующихся в процессе МН, можно с дос- таточной степенью уверенности утверждать о их надежности и, как следствие, о правомерности высказанного мнения о возможности созда- ния основ химической нанотехнологии на принципах нового метода.

В разобранных примерах проиллюстрированы пути формирова- ния на поверхности твердых тел оксидных наноструктур. Однако не сложно заметить, что при необходимости получения других по хими- ческому составу и природе продуктов требуется лишь разработать со- ответствующую программу синтеза, которая включает, наряду с техно- логическими режимами (температура, концентрация и др.), перечень реагентов и последовательность обработки ими поверхности матрицы. Например, для получения сульфидных, нитридных, углеродных поверх- ностных наноструктур, наряду с использованием хлоридов соответ- ствующих элементов, для введения соответственно серы, азота, углерода на другой стадии МН вместо паров воды обработку проводят парами се- роводорода, аммиака, метана.

Таблица 5.10 – Результаты количественного анализа поверхности зерен SiC с синте- зированными элементоксидными слоями

Вид обработки, число циклов	Относительная концентрация			Толщина, нм	
	O/Si	C/Si	Э/Si	Э-О слоя	Si-О слоя
КЗ 4 исх.	0,79	1,63	-		2,7
POCl ₃ , 1	1,02	1,82	0,03	0,25	3,2
POCl ₃ , 4	1,92	2,35	0,09	0,9	3,3
BBr ₃ , 1	1,12	1,86	0,06	0,18	3,1
BBr ₃ , 4	1,89	2,09	0,20	0,75	3,0
TiCl ₄ , 1	0,93	1,93	0,04	0,15	3,0
TiCl ₄ , 4	1,09	2,57	0,08	0,33	2,8
SiCl ₄ , 1	1,85	2,90	-	-	3,5
SiCl ₄ , 4	2,35	3,05	-	-	4,5
VOCl ₃ , 1	0,86	1,72	0,03	0,22	2,8
VOCl ₃ , 4	1,08	2,35	0,17	0,51	2,9
VOCl ₃ , 10	1,16	2,64	0,22	0,63	2,9
CrO ₂ Cl ₂ , 1	1,02	1,65	0,09	0,25	3,0
CrO ₂ Cl ₂ , 4	1,64	2,10	0,49	0,54	2,9
CrO ₂ Cl ₂ , 10	2,78	2,78	0,93	0,87	3,0

Отметим еще раз, что толщина нанослоя во всех указанных приме- рах задается не временем пропускания и количеством реагента, а числом циклов МН. Каждый цикл МН включает реализацию на поверхности со- ответствующей химической реакции или группы реакций.

5.4.2.4. Приемы синтеза многокомпонентных поверхностных наноструктур

Для создания многокомпонентных монослоев, а также наноструктур с чередующимися монослоями заданной химической природы, как следует из схем, представленных на рис. 5.16, на разных стадиях МН необходимо ис- пользовать различные реагенты. При этом выбор и последовательность по- дачи реагентов определяются свойствами синтезированных в предыдущем цикле МН новых функциональных групп на поверхности твердотельной матрицы.

Изучение взаимодействия групп $(\equiv\text{Si-O})_3\text{VO}$ с PCl_3 и $(\equiv\text{Si-O})_3\text{P}$ с VOCl_3 позволило получить на поверхности силикагеля двухкомпонентный оксидный нанослой, в котором в результате протекания окислительно-восстановительной реакции ванадий и фосфор находятся в трех- и пяти-валентном состоянии соответственно [144]. При этом, имея практически одинаковый химический состав, образцы отличаются взаимным расположением ванадий- и фосфорсодержащих монослоев, связанных дп-рп связями.

При обработке хромсодержащего силикагеля парами PCl_3 , наряду с окислительно-восстановительной реакцией между $(\equiv\text{Si-O})_2\text{CrO}_2$ группами и PCl_3 с образованием Cr-O-P -связей, осуществляется также присоединение PCl_3 к поверхности за счет Si-O-P -связей. Многократная попеременная обработка силикагеля парами CrO_2Cl_2 , PCl_3 и H_2O приводит к закономерному увеличению содержания хрома и фосфора в образцах с образованием нанослоя фосфата хрома.

Синтез многокомпонентных элементоксидных монослоев возможно реализовать в соответствии со схемами, изображенными на рис. 5.16 следующим образом: а) последовательной обработкой матрицы парами хлоридов элементов; б) замещением поверхностных элементоксохлоридных групп в реакции с хлоридами элементов иной химической природы; в) обработкой подложки смесью хлоридов различных элементов.

Последовательным взаимодействием кремнезема с оксохлоридом фосфора и хлоридом титана (или оксохлоридом ванадия) были синтезированы двухкомпонентные фосфортитан (ванадий)оксидные монослои с заданным соотношением функциональных групп $(\equiv\text{Si-O})_3\text{PO}$ и $(\equiv\text{Si-O})_3\text{VO}$ или $(\equiv\text{Si-O})_2\text{TiCl}_2$ в монослое.

В составе поверхностных наноструктур обнаружены латеральные взаимодействия между функциональными группами $(\equiv\text{Si-O})_3\text{PO}$ и $(\equiv\text{Si-O})_3\text{VO}$ или $(\equiv\text{Si-O})_2\text{TiCl}_2$. По данным РФЭС и электронных спектров диффузного отражения (ЭДРО) в двухкомпонентном монослое происходит перенос электронной плотности на атом титана, повышается координационное число титана в фосфортитансодержащих образцах, что обусловлено образованием донорно-акцепторной связи $\text{P=O} \rightarrow \text{Ti}$ в составе поверхностной группировки. В фосфорванадийсодержащих кремнеземах из-за склонности V^{5+} к восстановлению перенос электронной плотности на атом ванадия при образовании связи $\text{P=O} \rightarrow \text{V}$ приводит к переводу ванадия до V^{4+} .

По реакциям замещения ванадий-, титан- и хромсодержащих группировок на поверхности кремнезема при обработке их парами POCl_3 , TiCl_4 , VOCl_3 получены двухкомпонентные оксидные ванадийфосфор-, титанфосфор-, ванадийтитан-, хромванадий- и хромтитансодержащие монослои. При синтезе титанфосфор-, ванадийфосфорсодержащих образцов на поверхности протекают реакции замещения с образованием $(\equiv\text{Si-O})_n\text{POCl}_{3-n}$ групп и выделением в газовую фазу TiCl_4 и VOCl_3 . В синтезированных титанфосфор- и ванадийфосфорсодержащих кремнеземах аналогично фосфортитан- и фосфорванадийсодержащим образцам формируются донорно-акцепторные связи $\text{P=O} \rightarrow \text{Ti}$ и $\text{P=O} \rightarrow \text{V}$ в двухкомпонентном монослое.

При синтезе ванадийтитан- и титанванадийсодержащих кремнеземов, которые различаются последовательностью обработки исходного силикагеля парами TiCl_4 и VOCl_3 , в конечных продуктах межфункциональные взаимодействия в монослое отсутствуют. На поверхности образуются $(\equiv\text{Si-O})_n\text{TiCl}_{4-n}$ или $(\equiv\text{Si-O})_n\text{VOCl}_{3-n}$ группы, а в газовую фазу выделяются VOCl_3 или TiCl_4 .

При получении хромванадий- и хромтитансодержащих кремнеземов наряду с замещением хромсодержащих ФГ реализуется взаимодействие VOCl_3 (или TiCl_4) с остаточными ОН-группами хром(VI)содержащего кремнезема, а также протекают окислительно-восстановительные процессы с частичным переходом Cr^{6+} в Cr^{3+} на поверхности под действием HCl – газообразного продукта реакции.

При взаимодействии смеси TiCl_4 – VOCl_3 с кремнеземом на поверхности протекают последовательно – параллельные реакции силанольных групп с VOCl_3 и TiCl_4 , а также $(\equiv\text{Si-O})_n\text{VOCl}_{3-n}$ с TiCl_4 с выделением VOCl_3 . При достаточно длительном времени взаимодействия TiCl_4 , практически, избирательно хемосорбируется на силикагеле.

Путем обработки фосфортитансодержащего кремнезема парами VOCl_3 синтезирован трехкомпонентный фосфортитанванадийоксидный монослой с заданным соотношением компонентов.

На основе рассмотренных подходов методом МН были получены не только оксидные, но и сульфидные, углеродные, нитридные и др. монослои элементов II-VII групп Периодической системы на поверхности различных твердофазных матриц – оксиды кремния, алюминия, магния, циркония, стекла, металлы, углеродные волокна и др.

Нанесение нанослоев на поверхность полупроводниковых, металлических, стеклянных и других материалов в виде, например, пластин возможно осуществлять в вакуумных установках.

Проведенный анализ показывает, что, основываясь на принципах МН, используя одни и те же физико-химические операции, оборудование, возможно целенаправленно осуществлять формирование поверхности различных типов матриц и синтезировать объекты с прецизионным регулированием состава и строения на самом сложном для технологии материалов иерархическом уровне. При этом выбор конкретных технологических режимов будет определяться химической природой и свойствами исходной подложки, применяемых низкомолекулярных реагентов, образующихся новых поверхностных функциональных групп, а также последовательностью подачи реагентов [141, 142, 145, 146].

5.4.2.5 Формирование функциональных нанопокровов на поверхности полупроводниковых матриц

Как указывалось выше, для формирования наноструктур заданного химического состава на поверхности твердофазных матриц, одним из важных этапов является выбор необходимых реагентов и режимов процесса, в том числе и в сочетании с дополнительными физическими воздействиями. В предыдущих разделах подробно рассмотрен синтез оксидных наноструктур

на поверхности пористого диоксида кремния. Для создания оксидного нанослоя в качестве прекурсоров применяли, например, хлориды элементов (носитель металла или другого компонента) и пары воды (источник кислорода). При синтезе нитридных, сульфидных, карбидных наноструктур для введения атомов азота, серы, углерода можно применять, например, аммиак, сероводород, тетрагидрид углерода соответственно. Для синтеза углеродных нанослоев использовали многократную попеременную обработку подложки (с соблюдением принципов МН) такими соединениями, как метан и тетрагидрид углерода.

Дальнейшее развитие нанотехнологии на принципах метода МН показало, что сочетание в указанном процессе химических и физических воздействий на поверхность твердого тела может быть дополнительным фактором регулирования состава и структуры формируемых наносистем [147–148]. Интерес к использованию указанных подходов в процессах МН обусловлен целым рядом факторов: возможностью обеспечивать снижение температуры синтеза, активационного барьера химических реакций, интенсификацию процесса формирования наноструктур. Регулирование скорости и направления протекания химических реакций на поверхности подложек при получении наноструктур (слои, кластеры, функциональные группы) с применением различных дополнительных энергетических воздействий (электрические, лазерные, УФ, плазма и др.) представляет также интерес, как дополнительный фактор управления процессом МН, усиления эффектов самоорганизации.

Ниже представлены некоторые экспериментальные результаты по формированию нанослоев оксидов кремния, алюминия, тантала, а также нитрида кремния на поверхности монокристаллических пластин кремния и арсенида галлия с ориентациями (100), (110), (111), полученных в работе Ю.К. Ежовского с соавторами [148-151].

Изучение динамики роста слоев диоксида кремния показало, что на начальный этап (с числом циклов обработки $N < 10$) характеризовался малым приростом толщины (рис. 5.21, кривая 1) и значения параметра d_0 (условная толщина слоя за один цикл обработки) были значительно меньше размеров кремнийкислородных тетраэдров. По всей вероятности, это вызвано неполным заполнением поверхности и формированием двумерных островковых структур, что приводило к отклонению от общей линейной зависимости $d=f(N)$ (d – толщина нанослойа) при малых значениях N .

Для активации процесса синтеза можно использовать активатор обмена – реагент, обладающий протоноакцепторными свойствами. В качестве такового и был выбран триэтиламин (ТЭА), действие которого устраняет перечисленные причины. Он стабилизировал гидроксильный покров дополнительными водородными связями, активировал реакцию за счет образования промежуточного комплекса и связывал выделяющийся хлороводород. Несклонный к реакциям нуклеофильного замещения ТЭА подавался совместно с парами воды ($H_2O + N(C_2H_5)_3$). При этом происходило образование поверхностного комплекса типа $\equiv Si-OH \cdots N(C_2H_5)_3$, в котором гидроксильная группа должна быть достаточно протонизирована.

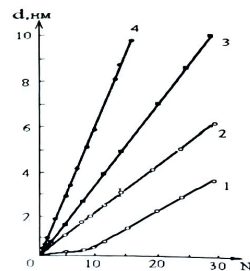
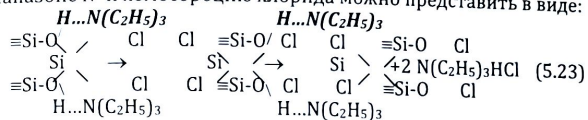


Рисунок 5.21 – Динамика роста слоев SiO_2 (1,2), Ta_2O_5 (3) и Al_2O_3 (4) на кремнии при 523K в отсутствии (1) и в присутствии триэтиламина (2, 3, 4)

Проведенные эксперименты полностью подтвердили эти предположения. Использование ТЭА сохраняло линейность зависимости $d=f(N)$ во всем диапазоне N и хемосорбцию хлорида можно представить в виде:



Активировать рост оксида кремния в процессе МН можно воздействием УФ-излучением с длиной волны $\lambda=240-400\text{нм}$, или совместным воздействием ТЭА и УФ-излучения. При этом скорость поверхностной реакции возрастала в 2-3 раза, что позволяло во столько же раз сократить время обработки.

Анализ серии зависимостей $d=f(N)$, полученных при различных температурах подложки для слоев SiO_2 , Al_2O_3 , и Ta_2O_5 , позволил установить влияние T_p на параметр роста слоев (рис. 5.20). Эта зависимость позволяет судить о механизме формирования наноструктур и определить условия их слоевого роста. Для сравнения на рис. 5.22 приведены зависимости $d_0=f(T_p)$ для SiO_2 и Al_2O_3 , полученные без использования ТЭА (3а, 5а), которые демонстрируют заметные отличия в характере роста слоев.

Повышенные значения параметра d_0 для всех оксидов при $T_A < 450^\circ\text{C}$ указывали на полимолекулярную сорбцию реагентов и их взаимодействие в адсорбированном слое с образованием гидратированного оксида. При $T > 423^\circ\text{C}$ хемосорбция галогенидов имеет уже слоевой и выраженный активационный характер (рис. 5.22, зависимости 1а, 3а). Как видно из представленных результатов реализовать слоевой рост оксидов в системах Si-SiO_2 и $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ без активатора было возможно только при $T > 550^\circ\text{C}$ и $T > 500^\circ\text{C}$ соответственно. В этих условиях параметр d_0 приближался к толщине монослоя для данного оксида. Использование ТЭА позволило практически ликвидировать активационный барьер, что привело не-

только к увеличению скорости хемосорбции галогенида, но и позволило снизить температуру слоевого роста более чем на 100°C.

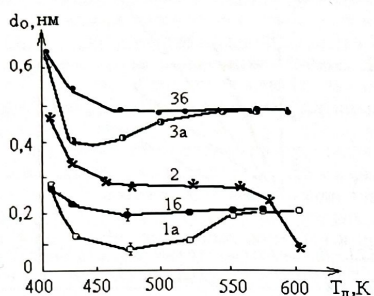


Рисунок 5.22 – Влияние температуры синтеза на параметр роста слоев SiO_2 (1a, 16), Ta_2O_5 (2) и Al_2O_3 (3a, 36) на кремнии без активатора (1a, 3a) и с активатором обмена (триэтиламин) (16, 2, 36).

Получение кремний-азотных наноструктур, в частности нитридных, методом МН представлял особый интерес, поскольку в обычных процессах эта реакция протекает с высоким активационным барьером. Изучение хемосорбции аммиака на кремнеземе показало, что образование и термическая устойчивость группировок $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$ сохраняется вплоть до 773 K, что позволяет использовать их в поверхностных химических реакциях.

Изучение роста кремний-азотных нанослоев проводили в диапазоне температур синтеза 373-873 K при попеременной обработке поверхности кремния парами SiCl_4 и аммиака, который был осушен до точки росы $t_{\text{mp}} = -55^\circ\text{C}$ и очищен от кислорода (медная стружка $T = 600-650\text{ K}$). Состав хемосорбированных продуктов анализировался по данным РФЭС.

Эллипсометрические исследования роста синтезируемых слоев (рис. 5.21) позволили установить, что в интервале температур 523-773 K зависимости $d=f(N)$ имели линейный характер при всех значениях N , что указывало на сохраняющуюся химическую активность поверхностных группировок. Особенностью роста кремний-азотных структур было существенное возрастание угла наклона прямых $d=f(N)$, а, следовательно, и выхода поверхностных реакций с увеличением температуры синтеза (рис. 5.23).

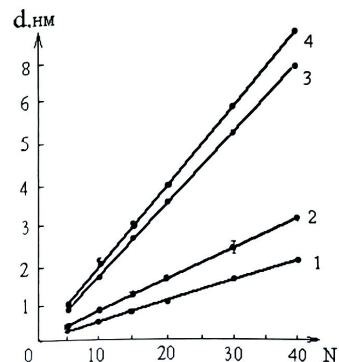
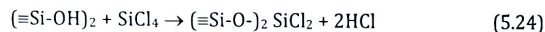


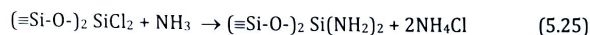
Рисунок 5.23- Зависимость толщины синтезируемых кремний-азотных слоев от числа циклов обработки парами SiCl_4 и NH_3 при температурах синтеза 423 (1), 573 (2), 673 (3) и 723 K (4)

Анализ состояний азота в синтезированных структурах по данным РФЭС с учетом состояния азота показал, что при $T_n < 523\text{ K}$ хемосорбированный азот находится преимущественно в имидной форме, а при больших температурах синтеза – в нитридной. Эти данные позволили заключить, что в зависимости от температуры синтеза протекают следующие реакции:

1) При хемосорбции тетрахлорида кремния на гидроксильной поверхности кремния:



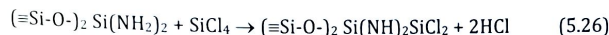
1. При последующей хемосорбции аммиака происходит образование амидных группировок с установлением связи кремний-азот:



Сдвиг равновесия реакции (5.25) вправо достигался связыванием выделяющегося HCl и образованием хлорида аммония, который при повышенных температурах десорбировался.

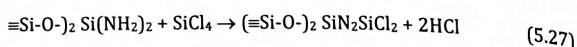
На основании результатов анализа состава синтезированных структур установлено, что многократное повторение реакций (5.24) и (5.25) приводило к росту кремний-азотного слоя по двум направлениям.

1) При $T_n < 523\text{ K}$ преобладает реакция образования силикоимида:



причем, вследствие пониженных температур при попременной обработки поверхности по реакциям (5.24, 5.25) происходило небольшое накопление и хлорида аммония в слое.

2) При $T_n > 523$ К преобладающей становится реакция образования продукта с нитридной связью кремний – азот:



При $T_n > 573$ К, по данным РФЭС, происходит формирование чистого нитрида кремния. Практически полное заполнение поверхности на всех этапах синтеза достигается при $T_n > 673$ К.

Изучение кинетики хемосорбции тетрахлорида кремния и аммиака показало, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция аммиака, участвующего в целом ряде параллельно и последовательно протекающих процессов по реакциям (5.26) и (5.27). Это увеличивает необходимое время контакта его в 4 раза по сравнению с тетрахлоридом кремния. Таким образом, в системе $\text{Si} - \text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$ синтез слоев Si_3N_4 методом МН может быть осуществлен только при $T_n > 523$ К, а слоевой рост при $T_n > 673$ К.

Изучение роста слоев TiN и TaN , полученных ALD-технологией с использованием хлоридов титана, тантала и аммиака показало, что слоевой рост этих нитридов наблюдается в диапазоне температур 523-573 К и 723-823 К соответственно. Это более чем на 100° ниже, чем при газо-фазном осаждении.

Значительно интенсифицировать процесс и снизить температуру синтеза нитридных слоев возможно дополнительной активацией аммиака, например, тлеющим разрядом. Это позволило использовать матрицы бинарных полупроводников группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, не выдерживающих высокотемпературный нагрев, и провести синтез слоев нитрида кремния на арсениде галлия при температуре 550-600 К.

Поскольку нитридные наноструктуры являются к настоящему времени наилучшими барьерными слоями, предотвращающие диффузию металлов из слоя металлизации в кремниевые структуры, то нанотехнология таких слоев на принципах метода МН имеет большие преимущества перед традиционными процессами (вакуумное осаждение, процессы химического осаждения покрытий из газовой фазы и др.).

Интересные данные представлены в работах А.П. Алехина с соавторами [152 – 153]. Справедливо отмечено в работе [152]: «Современные тенденции развития планарной технологии включают снижение температур технологических процессов и резкого повышения селективности и анизотропии технологического воздействия на подложку. Поэтому в последнее время усилился интерес к фотонно-индуцированным процессам, которые инициируются в специальной газовой среде ультрафиолетовым (УФ), вакуумным УФ (ВУФ), а также мягким рентгеновским излучением с энергией фотонов 2 – 200 эВ. Фотоны таких энергий эффективно поглощаются большинством применяемых в планарной технологии хими-

ческих соединений: O_2 , SiH_4 , Si_2H_6 , NH_3 , NF_3 , N_2O , SF_6 и др., вызывая их прямую фотодиссоциацию с образованием атомов или активных радикалов. Они не вызывают радиационных повреждений поверхности, чем выгодно отличаются от плазмохимических процессов».

Такие воздействия позволяют локализовать протекание реакций только в области воздействия излучения, активировать процессы при сколь угодно низком парциальном давлении, что позволяет формировать границы раздела на практически атомарно-чистой поверхности.

Отмеченное позволяет рассматривать УФ-индуцированные процессы как наиболее перспективные для низкотемпературной технологии газовой очистки/модификации поверхности пластин и химического осаждения различных функциональных слоев.

В качестве источников фотонного излучения УФ-диапазона применение ламповые источники (обладают достаточно приемлемой апертурой и являются наиболее дешёвыми средствами облучения), лазеры (отличаются большой интенсивностью воздействия и широким диапазоном энергий), синхротронное излучение (характеризуется широким спектром излучения, охватывающим в т. ч. и неисследованную область глубокого ультрафиолета и мягкого рентгена ($\lambda = 50 - 150$ нм)).

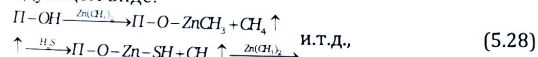
Апробация метода МН в сочетании с УФ воздействием проведена при получении широко применяемой в микроэлектронике структуры Si-SiO_2 . Как показали работы по синтезу SiO_2 методом МН, процесс характеризуется невысокими скоростями реакции функциональных групп и неполным удалением молекул воды с поверхности подложки даже при повышении температуры до 770 К и применении протоноакцепторного катализатора.

При синтезе методом МН SiO_2 на поверхности полупроводникового кремния использовали инициирование роста плёнки УФ-излучением с длиной волны $\lambda = 260 - 410$ нм. Излучение с такими длинами волн может приводить к ускорению реакций в адсорбированных слоях и диссоциативной десорбции молекул воды с поверхности растущего SiO_2 , что, в свою очередь, приводит к получению функционального слоя с более высокой стехиометрией.

В результате проведённых исследований установлено, что толщина формируемых плёнок SiO_2 растёт линейно в пределах ошибок её измерения с увеличением количества циклов насаивания.

В качестве прекурсоров могут быть использованы не только галогениды, но и целый ряд металл-органических соединений. Так синтез халькогенидов (A_3B_5 , A_2B_6 – халькогениды $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}$, CdTe) методом МН был осуществлён из металл-органических реагентов (МОС): диметил(этил) цинка(кадмия), диметилтеллура и сероводорода.

Схема МН, например, ZnS из диметилцинка и сероводорода автором представлена в следующем виде:



где П – поверхность подложки.

Реакции схемы (5.28) даже при достаточно низких температурах (300 – 400 К) протекают быстро и сопровождаются большим тепловым эффектом. Так как их побочные продукты – углеводороды – практически не вступают в обратную реакцию, то эти реакции необратимы и притом сдвинуты в сторону образования халькогенида. Эксперименты проводили на установке с автоматическим управлением [151], которая позволяет осуществлять операции с временами от 1,0 до 16×10^3 с. с точностью до 0,5 с., что вполне достаточно для реализации оптимального режима МН. Давление паров реагентов определяется системой дозировки и составляет 0,001 – 0,1 Па, что также соответствует оптимальным режимам.

Экспериментально при использовании различных полупроводниковых подложек (Si, GaAs, InSb) установлено, что толщина сульфида цинка d растёт линейно от количества проведённых циклов МН [139]. Синтез CdTe осуществляли из диметилкадмия и диметилтеллура при комнатной температуре [153]. Для сравнения авторы [153] использовали ещё один способ нанесения CdTe – лазерное импульсное (длительность импульса ≈ 1 мс) испарение. Отмечено, что метод МН позволяет получать плёнки более высокой стехиометрии (по соотношению количества кадмия и теллура). Применение лазерного испарения, проводимое в условиях более низкого остаточного давления (10^{-4} Па) и при сопутствующем воздействию лазерного излучения на поверхность подложки, позволило дополнительно провести очистку поверхности антимоноид индия за счёт лазерной возгонки примесей и высокой плотности потока испаряемого CdTe.

5.4.3. Оборудование для реализации нанотехнологии на принципах метода молекулярного наплавления

5.4.3.1. Основы создания аппаратного оформления процесса молекулярного наплавления

В исследованиях по созданию нанотехнологии и оборудования для химической сборки материалов методом молекулярного наплавления можно выделить три основных направления [137]:

1) проточная нанотехнология, преимущественно, для модифицирования высокодисперсных и пористых материалов (неорганические и органические наполнители, пигменты, пористые сорбенты, носители гетерогенных катализаторов, люминофоры, порошки для синтеза керамики, волокна и др.), характеризующиеся развитой поверхностью и большим отношением величины поверхности к объёму;

2) вакуумная нанотехнология для получения материалов полупроводниковой техники, тонких плёнок в нано-, микро- и оптоэлектронике и т.п., т.е. процессы, где в качестве матриц используют объекты с большим отношением объёма к величине поверхности;

3) комбинированная проточно-вакуумная нанотехнология. Проведённые исследования по синтезу наноструктур (оксидных, нитридных, углеродных, сульфидных, металлических) на поверхности

матриц различной химической природы (диэлектрики, полупроводники, металлы, стекла, полимеры и др.) показали, что во всех случаях необходимо реализовать определённую последовательность одних и тех же физико-химических стадий: 1) подготовка поверхности матрицы к проведению синтеза – формирование требуемого состава и расположения функциональных групп, например, путем термообработки или иным видом физико-химического воздействия (плазма, ультрафиолетовое облучение, лазерное излучение и др.); 2) стадия химической реакции соответствующего низкомолекулярного реагента с поверхностными функциональными группами – стадия хемосорбции; 3) удаление не вступившего в реакцию избытка реагента и газообразных продуктов реакции – стадия десорбции.

Указанные стадии могут повторяться требуемое число раз. Химический состав, структура, а, следовательно, и свойства продуктов с модифицированной поверхностью определяются соблюдением требуемой последовательности названных операций и химико-технологическими параметрами процесса – температурой, концентрацией реагентов, скоростью подвода и отвода газообразных веществ.

Выбор того или иного варианта аппаратного оформления процесса МН в значительной степени определяется видом и формой твёрдой матрицы, на поверхности которой необходимо сформировать функциональное нанопокрывание. При использовании сыпучих материалов, имеющих большое отношение величины поверхности к объёму частицы целесообразно использовать проточный вариант установки, например, цилиндрический аппарат с решетчатой перегородкой (типа адсорбера). При этом существенное влияние на скорость процесса синтеза оказывает гидродинамический режим в системе «газ – твёрдое». Например, синтез может быть реализован в условиях неподвижного, движущегося, псевдооживленного слоя твёрдой фазы.

При нанесении нанопокрываний на поверхность подложек с малым отношением поверхности к объёму, к которым относятся различные виды полупроводниковых пластин, стеклянные корпуса рентгеновских трубок и др., целесообразно применять вакуумные или проточно-вакуумные установки.

Учитывая, что в качестве объектов для нанесения нанопокрываний с пониженным электросопротивлением в производстве рентгеновских трубок используют стальные баллоны, предпочтительны как с технологической, так и с экономической точки зрения использование именно вакуумных или проточно-вакуумных способов организации процесса.

При этом возможны два основных подхода к созданию промышленного оборудования для реализации нанотехнологии на принципах метода МН: 1) модернизация действующих и 2) создание новых установок.

Для реализации вакуумной нанотехнологии МН с небольшими конструктивными доработками могут использоваться промышленные установки для получения тонких плёнок катодным распылением, испарением в вакууме и аппаратура молекулярно-лучевой эпитаксии. В то же вре-

мя имеется целый ряд публикаций по разработке типовых схем установок для реализации вакуумного варианта МН.

5.4.3.2 Модернизация промышленных вакуумных и проточно-вакуумных технологических установок для синтеза нанопокровов методом МН

Исходя из анализа динамики развития нанотехнологии (см. раздел 5.4.2) и ее аппаратного оформления, для реализации процессов химической сборки по методу МН можно использовать имеющиеся варианты установок, используемых при молекулярно-лучевой эпитаксии, химическом осаждении из газовой фазы, катодном распылении, вакуумном испарении. Одной из основных задач при этом является организация поэтапной подачи реагентов в химический реактор, а также удаление газообразных продуктов процесса после завершения соответствующей стадии процесса.

Рассмотрим несколько видов промышленных установок и возможности их применения в процессах МН.

Одним из таких примеров может служить установка по синтезу покрытий нитрида кремния на поверхности кремниевых пластин, описанная в [154].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5.24. Кварцевый реактор (1) имеет внутренний диаметр 98 мм и обогревается печью сопротивления (2). Длина зоны равномерной температуры составляет 600 мм. Кремниевые пластины диаметром 76 мм (3) устанавливают вертикально друг за другом перпендикулярно газовому потоку. Контроль и регулировку газовых потоков аммиака и аргона обеспечивает система ротаметров (8) и натекателей (9). Аргон, насыщенный парами тетрахлорида кремния в барботере (10) поступает в реактор через систему кранов (11) и вводится непосредственно в горячую зону по трубке (12) во избежание взаимодействия тетрахлорида с аммиаком до зоны осаждения. Откачивание газовой смеси, проходящей через реактор, при выходе из которого был установлен механический фильтр (6), производится насосом НВЗ-20 (4). Требуемое давление устанавливается с помощью регулятора скорости откачивания (5) и измеряется кремниевым датчиком (7) с точностью $\pm 5\%$. В качестве исходных реагентов использовали аммиак ГОСТ 6221-75 и тетрахлорид кремния марки о.с.ч., в качестве газа-носителя – аргон марки ч.

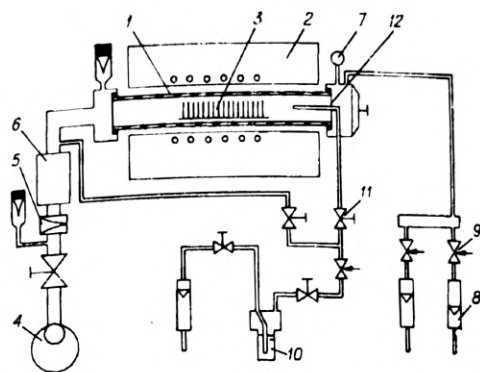


Рисунок 5.24 – Схема установки для синтеза нитрида кремния

С учетом вышеизложенного в таблице 5.11 представлен состав комплекта оборудования проточно-вакуумной нанотехнологической установки, включающий в себя стандартные комплектующие, производимые промышленностью.

Таблица 5.11 – Состав комплекта стандартного оборудования для комплектации проточно-вакуумной нанотехнологической установки

№	Наименование	Описание	Кол-во
1	Вакуумный насос 2НВР-5ДМ		1
2	Вакуумметр + лампа		1
3	Клапан D144V4 – 1/4", 5.5 мм Уплотнение – Витон напряжение катушки ~24В	1-главный клапан, 2,3 – подача реагентов, 4 – вакуумная лампа, 5 – напуск воздуха	5
4	азотная ловушка	Разборная, стальная	1
5	Реактор	Стекло	1
6	Печь для реактора	Нихромовая проволока на стеклянной трубке	1
7	Печь для подогрева исходных реагентов	Нихромовая проволока на ампулах с реагентами	2
8	Вакуумный шланги, стальные трубы, резьбовые соединения		
9	Термопара, ХА	1- реактор, 2,3 – ампулы с реагентами	3
10	Терморегуляторы ТМР 311	1- реактор, 2,3 – ампулы с реагентами	3
11	ЛАТР	Пониженное напряжение для нагрева печей	1

12	Тиристорный блок	1- реактор, 2,3 – ампулы с реагентами	3
13	Силовой блок управления клапанами	Обеспечивает питание клапанов с возможностью управления от компьютера	1
14	Компьютер		1
15	Управляющая программа		1

Исходя из основных принципов метода МН и требований к его аппаратурному оформлению, представленная установка требует незначительных конструктивных доработок. Например, необходимо предусмотреть предварительную дополнительную осушку газа-носителя (аргон). С целью повышения универсализации установки и возможности создания различных видов нанопокрывтий, целесообразно расширить набор источников прекурсоров: в дополнение к использующимся хлориду кремния и аммиаку, установить сменные емкости для других галогенидов или элементоорганических соединений, а также паров воды, сероводорода. Такая модернизация позволит создавать не только кремнийнитридные, но и оксидные, сульфидные нанопокрывтия различных элементов.

Другой пример промышленной оборудования, которое может быть модернизировано, в том числе, и под процесс МН – полуавтоматическая плазмохимическая установка «Плазма-600Т» (рис. 5.25), предназначенная для обработки кремниевых пластин диаметром до 100 мм. Процесс включает операции травления, окисления, снятия фоторезиста. Полуавтомат работает на частоте 13,56 МГц от четырехпроводной трехфазной сети переменного тока напряжением 380/220 В и частотой 50 Гц. В установке может использоваться для проведения реакций газы: CF_4 (и другие фреоны), O_2 , H_2 , Ar , N_2 и их смеси.

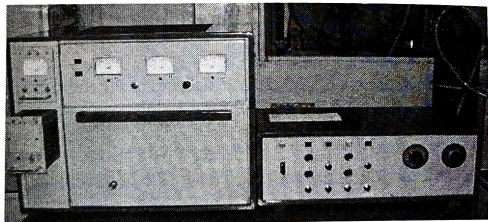


Рис. 5.25 – Полуавтомат плазмохимической обработки полупроводниковых пластин «Плазма-600Т»

Полуавтомат состоит из блока обработки, в котором пластины подвергаются воздействию ВЧ плазмы, блока управления и вакуумного блока. Основой вакуумного блока является пластинчато-роторный вакуумный насос 2НВР-3 (или 2НВР-5) и два электромагнитных клапана. Один из клапанов разгерметизирует насос, а другой открывает для откачки реакционную камеру.

Группой студентов кафедры ХНиМЭТ Д.С. Абрамовым и Н.Ю. Ефимовым под руководством нач. лаб. ОАО «НПП «Радар ммс» Туренко Георгия Яковлевича в период производственной практики и выполнения дипломной работы была разработана документация для модернизации плазмохимической установки «Плазма-600Т» с целью возможности ее использования в процессе МН.

При постановке задачи исходили из того, что, в первую очередь, разрабатываемая установка МН должна быть предназначена для получения ZnO , AlN , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Ni , Cu , Cr и полиимидов. Эти материалы используются в производстве акустоэлектронных приборов, которые являются специализацией ОАО «НПП «Радар ммс».

Структурная, функциональная схемы, а также общий вид установки МН на базе Плазма-600Т приведены на рисунках 5.26, 5.27 и 5.28 соответственно. На функциональной схеме хорошо видны добавленные к установке «Плазма-600Т» блоки и их функциональные связи с другими блоками.

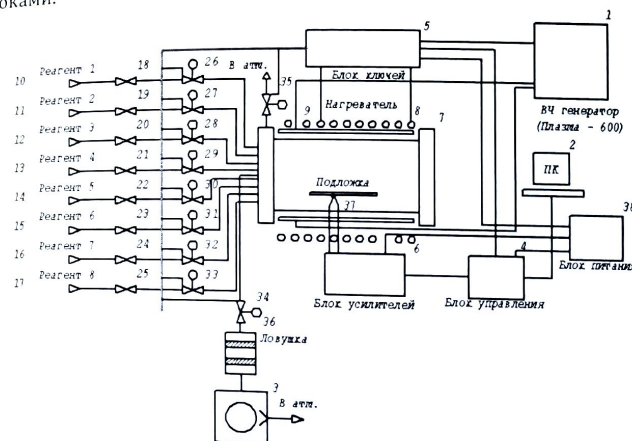


Рис. 5.26 – Структурная схема установки для молекулярного наплавления. На рисунке: 1) – ВЧ генератор установки «Плазма-600Т»; 2) – ЭВМ типа РС; 3) – форвакуумный насос 2НВР-5Д; 4) – блок управления; 5) – блок ключей; 6) – блок усилителей; 7) – реактор; 8) – нагреватель реактора; 9) – Обкладки реактора; 10) – 17) – источники реагентов; 18) – 25) – вентили вакуумные; 26) – 35) – электромагнитные вакуумные клапаны; 36) – ловушка азотная; 37) – термопара; 38) – блок питания.

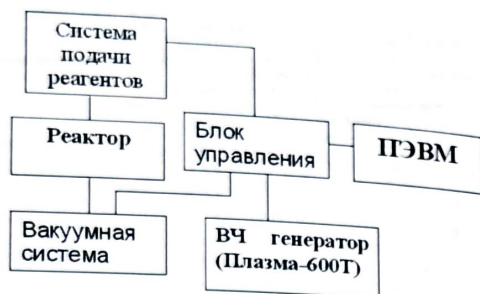


Рис. 5.27 – Функциональная схема установки для молекулярного напыления

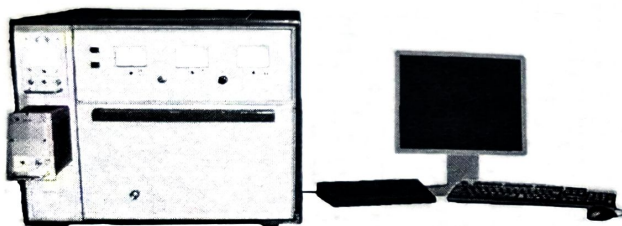


Рис. 5.28 – Общий вид проектируемой установки МН

Контроль процесса нанесения пленок и покрытий осуществляется с помощью ПЭВМ, как и в промышленных установках фирм Beneq и Oxford Instruments. Программа, заложенная в ПК, управляет открытием клапанов, включением/выключением нагрева реактора и ВЧ генератора. ЭВМ соединяется с блоком управления напрямую через соответствующий разъем. В установке «Плазма-600Т» контроль уровня вакуума осуществляется вакуумметром PMT-6-3 и регулируется вручную с помощью вентилей и манометров на задней стенке блока обработки. Эта система не претерпела изменений и перешла на проектируемую установку МН.

Установка МН, созданная на основе «Плазма-600», сохраняет функции исходного оборудования. Планируемые характеристики проектируемой установки приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12. Технические характеристики проектируемой установки МН

Размеры реакционной камеры	Ø200 мм, длина 370 мм
Максимальный диаметр пластин	Ø 100 мм
Максимальное количество пластин - в режиме «горячая плита» - в режиме конвекционного обмена	4 шт. 10 шт.
Количество источников реагентов	8
Диапазон температур осаждения	25-500°C
Давление в реакторе	10 ⁻³ Па
Мощность	4 кВт
Базовая модель	«Плазма 600Т»
Время цикла обработки	Задается ЭВМ
Система управления	Микроконтроллерная система Atmel AVR с интерфейсом для ПК RS-232

Существенному изменению будет подвергнута система подачи реагентов в реактор для проведения молекулярного напыления. Указанный узел будет содержать восемь источников, что сделано для упрощения эксплуатации, увеличения номенклатуры наносимых методом МН многослойных (из слоев различных веществ) пленок. Исходя из анализа литературных данных, а также информации из рекламных проспектов, аналогичный подход в выборе количества источников используют и зарубежные компании, специализирующиеся в проектировании и изготовлении установок для ALD (например, фирмы «Beneq» (Финляндия), «Oxford Instruments» (Великобритания)).

Вакуумная система в целом соответствует используемой в установке «Плазма-600Т», но в нее введен новый элемент – азотная ловушка для поглощения не только паров масла, но и избытка реагентов и газообразных продуктов реакции.

Одним из главных узлов установки МН является реактор, конструкция которого в значительной степени определяется подложкой, на которую необходимо наносить нанопокрывание. При модернизации «Плазмы-600Т» было рассмотрено несколько возможных вариантов реактора, сохраняющих геометрию рабочей камеры и электроды (обкладки) возбуждения ВЧ-разряда базовой системы.

Разработанная система автоматизации и контроля процесса МН представляет собой программно аппаратный комплекс, построенный на базе восьмиразрядной монокристалльной микро-ЭВМ производства Atmel Corporation® среднего подсемейства серии AVR ATmega32A (далее микроконтроллера), управляемой персональным компьютером посредством специально созданного ПО. Данная система реализует

совокупность операций управления параметрами остальных систем установки МН с целью поддержания физико-химических условий реакционной камеры необходимых для корректного проведения каждой технологической стадии обработки целевого объекта методом МН и организует циклическую последовательность протекания реакций МН и определяемую выбором конкретного процесса.

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют о достаточно перспективном и экономически целесообразном направлении модернизации промышленного оборудования для реализации процесса молекулярного наплавления.

5.4.3.3 Вакуумные установки молекулярного наплавления

Процессы химической сборки могут осуществляться в вакуумных установках двух типов. Первый тип установок предусматривает использование среднего вакуума с разрежением не выше 1 Па с напуском реагентов до давления 10^4 Па и рекомендуется для проведения процессов МН по известной схеме. Второй тип установок предназначен для процессов химической сборки из атомно-молекулярных пучков, которые предусматривают применение высокого вакуума (до 10^{-4} Па) и направленных молекулярных потоков реагента с давлением не выше 1 Па.

Вакуумную технологию химической сборки материалов характеризует ряд отличительных особенностей, дающих ей определенные преимущества при использовании объектов с относительно малой удельной поверхностью, например, кристаллов, крупнодисперсных металлических порошков и др.:

- быстрота протекания поверхностных реакций вследствие отсутствия диффузионных затруднений в условиях малых давлений;
- достаточно высокая чистота процесса, обусловленная как малой концентрацией загрязняющих примесей в вакууме, так и относительно высоким значением отношения парциального давления паров используемого реагента к давлению остаточных газов (до 10^5);
- отсутствие в большинстве случаев системы очистки газов-носителей;
- малые количества расходуемых реагентов.

Отличительная особенность химической сборки, заключающаяся в цикличности процессов с использованием достаточно активной газовой среды, предполагает повышенные требования к конструкционным материалам и элементам вакуумной системы. Особо следует отметить требования к их коррозионной стойкости и малой сорбируемости газов, поэтому в таких установках следует применять из широко используемых материалов лишь специальные сорта стали (X18H9T и 12X18H9T) и алюминий, который благодаря наличию пассивирующей защитной пленки оксида удовлетворительно работает в условиях процесса. Из оксидных материалов допускается использование стекла, кварца, керамики, хотя следует учитывать их высокую сорбционную активность к парам воды.

Из эластомеров наиболее устойчивыми являются тефлон и фторкаучук (фторопрен).

Синтез проводится в активной газовой среде, поэтому накладываются ограничения и на выбор средств откачки. Из известных насосов абсолютно неприменимы геттерные насосы любой модификации, включая магнитозарядные. Это объясняется тем, что используемый в качестве геттера титан в атмосфере, содержащей галогены и галогениды металлов, образует легколетучие соединения, что нарушает условие его нормальной работы.

Типовая схема установки для проведения процесса молекулярного наплавления при низком вакууме представлена на рис. 5.29. Реактор 1 может быть выполнен из металла, кварца или стекла, снабжен печью с резистивным нагревом. Регулировка и поддержание температуры осуществляются блоком питания 2. Давление газа в системе контролируется термоманометром 3. Напуск реагента в рабочую камеру осуществляется с помощью дозирующих кранов или кранов-напекателей 4 из резервуаров с реагентами 5. Для газообразного реагента необходимо использовать систему очистки газа 6. Откачку воздуха и неактивных паров (воды, спирта) осуществляют форвакуумным масляно-ротационным насосом 7, снабженным ловушкой для улавливания паров масла и вентилем 10 6. Активные пары откачивают двухступенчатый сорбционный насос 9, который в зависимости от положения вентилей 10 может работать в параллельном, последовательном или циклическом режимах. Эксплуатация установки осуществляется следующим образом. В рабочую камеру помещают подложки и после герметизации открывают вентиль 10 6 и форвакуумным насосом 7, производят откачку воздуха из камеры до давления не ниже 10^{-1} Па. Одновременно проводят охлаждение сорбционных насосов, после чего открывают клапан 10а и проводят откачку сорбционным насосом 9а до предельно низкого давления в рабочей камере.

После достижения необходимой температуры открытием одного из кранов 5 осуществляют напуск в рабочую камеру первого реагента, например, паров воды. Выдержав подложки в парах воды для гидроксирования, на необходимое время открывают вновь клапан 10а и осуществляют удаление избытка реагентов и продуктов реакции до первоначального разрежения (не ниже 10^{-1} Па). Затем осуществляют напуск в камеру второго низкомолекулярного реагента, например, хлорида металла, открытием следующего клапана 5б. После необходимой выдержки реагента в реакторе для завершения реакции его избыток и продукты реакции удаляют откачкой сорбционным насосом 10б. Повторяя операцию в описанной последовательности необходимое число раз на подложке синтезируют слой оксида металла необходимой толщины.

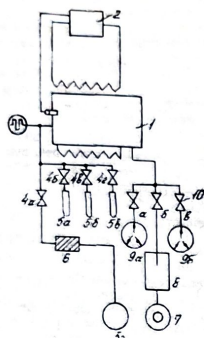


Рисунок 5.29 – Схема вакуумной установки для процесса МН
1-вакуумный реактор; 2-блок питания и контроля температуры;
3 – термопарный манометр; 4(a-в), 10(a-г)-вакуумные вентили;
5(a-г)-дозаторы реагентов; 6-система очистки газа; 7-форвакуумный насос;
8 – охлаждаемая ловушка; 9(a,б) – цеолитовый вакуумный агрегат (ЦВА)

Работу установок подобного типа легко автоматизировать путем обеспечения открытия клапанов 5 и 10 в необходимой последовательности и на необходимое время по заданной программе с учетом числа проведенных циклов.

Представленный тип установок позволяет осуществить процессы химической сборки как в условиях низкого и среднего вакуума, так и в непрерывном потоке газа-транспортера при пониженном давлении (проточно-вакуумный вариант). В последнем случае в работу включается только форвакуумный насос. Преимуществом этих установок является возможность серийной обработки большого числа подложек, так как в процессе синтеза реагентом заполняется весь объем рабочей камеры. К недостаткам следует отнести относительно малую скорость процесса, например, при выращивании тонких пленок, так как удаление откачкой избытка реагентов и продуктов реакции требуют во много раз больше времени, чем на проведение поверхностных реакций.

По описанной схеме целесообразно проводить процессы химической сборки с реагентами, имеющими достаточно высокую упругость паров, например, с галогенидами элементов IV–VII групп Периодической системы (SiCl_4 , GeCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2 и др.), что ограничивает круг используемых веществ.

Практически устранить указанные недостатки позволяет процесс химической сборки из атомно-молекулярных пучков в вакууме, реализуемый в системе, схема которой представлена на рис. 5.30. Вакуумная камера 1, где проводится процесс, непрерывно откачивается турбомолекулярным насосом 5. Для предотвращения попадания паров масла из

форвакуумного насоса система снабжена охлаждаемой ловушкой 6. Циклическая подача реагентов в рабочую камеру осуществляется автоматически с помощью блока программного управления 9.

В зависимости от летучести используемых реагентов оснастка вакуумных камер может быть различной (рис. 5.31). Реагенты с высокой упругостью пара при температурах, близких к комнатной, подаются через вентили-напекатели с форсункой (рис. 5.31, а). Формирование направленного молекулярного потока осуществляется капилляром, находящимся на конце форсунки. Прерываются потоки попеременным открытием вентилей.

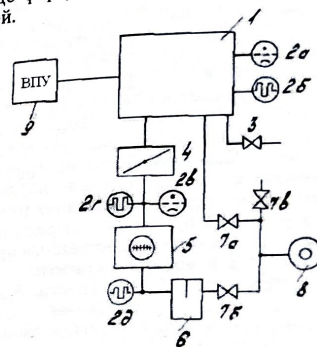
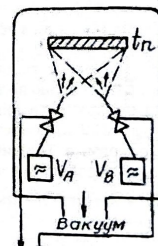
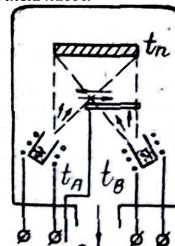


Рисунок 5.30 – Схема вакуумной установки для химической сборки из атомно-молекулярных пучков
1 – вакуумная камера; 2(a-г) – вакуумметры; 3, 7(a-в) – вакуумные вентили;
4 – вакуумный клапан; 5 – турбомолекулярный насос; 6 – охлаждаемая ловушка;
8 – форвакуумный насос.



К системе управления
а



К системе управления
б

Рисунок 5.31 – Виды оснастки вакуумных камер для подачи реагентов.
а – вентили-напекатели с форсункой; б – испарители типа ячеек Кнудсена

Для реагентов с относительно малой упругостью паров требующих нагрева до температур 200-1000°C, используются испарители типа ячеек Кнудсена (рис. 5.31, б). Циклическая подача реагентов производится пучком специальной заслонкой, например, щелевого типа. Подача реагентов на подложку осуществляется при непрерывной работе насоса. Это обеспечивает быстрое удаление при непрерывной работе значительно ускоряет процесс синтеза пленок.

Эксплуатация такого типа системы производится следующим образом. После загрузки подложки в рабочую камеру включается форвакуумный насос 8, открывается клапан 7 б и после достижения в объеме турбомолекулярного насоса необходимого разрежения производится его включение и вывод в рабочее состояние. Затем закрывается клапан 7 а для создания в рабочей камере необходимого разрежения (~1 Па), после чего закрывается клапан 7 а и открывается клапан 7 б и шиббер-заслонка 4. В рабочей камере создается предельное разрежение (10⁻⁴ Па). Подложки и испарители разогреваются до необходимой температуры, после чего с помощью блока программного управления производится циклическая подача реагентов на подложку. Это осуществляется либо попеременным открытием клапанов (рис. 5.31, а), либо перемещением заслонки (рис. 5.31, б). Толщина выраженного слоя задается числом циклов обработки подложки. Существенные преимущества этого метода – быстрота процесса и возможность использования широкого круга реагентов. К недостаткам следует отнести невозможность одновременной обработки большого числа подложек.

В лаборатории кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ) совместно с ООО «Химическая сборка наноматериалов» была изготовлена серия установок молекулярного напыления УМН – 1, 2, 3, 4, различающихся конструкциями некоторых узлов и предназначенных для нанесения оксидных и других видов функциональных нанопокровов на различные подложки. Главным разработчиком указанного варианта является В.В. Антипов.

На рис. 5.32 представлен общий вид одного из вариантов установки молекулярного напыления УМН-2

Установка УМН-2 предназначена для получения титаноксидных покрытий методом молекулярного напыления с точностью по толщине на уровне одного мономолекулярного слоя на поверхности при заданных технологических режимах и температуре до 300°C. Синтез проводится в автоматическом режиме по заданной программе. Толщина наносимого покрытия определяется числом циклов обработки соответствующими реагентами.

Технические характеристики:

1. Питание оборудования осуществляется от трехфазной сети переменного тока, напряжение 220 В, частота 50 Гц при использовании трехфазного форвакуумного насоса и от однофазной сети при использовании однофазного форвакуумного насоса.

2. Габаритные размеры 550х900х1500 мм.
3. Потребляемая мощность – не более 2,5 кВт.
4. Температура реактора до 300°C (зависит от термостойкости материалов реактора и уплотнений и может быть увеличена до 600 – 800°C).
5. Температура коллектора до 220°C (зависит от термостойкости коллектора и уплотнений).
6. Остаточное давление в вакуумной системе задается форвакуумным насосом и составляет не более 2 Па.

Установка УМН-2 (рис. 5.32) состоит из металлического основания (станины) 1, на котором размещены реактор 3, где протекает синтез; коллектор 4 (обеспечивает подвод реагентов в реактор из разных источников); нагреватели реактора, коллектора и исходных реагентов; вакуумная система, обеспечивающая откачку реактора; система автоматической подачи азота 6 и азотная ловушка 5, предотвращающая попадание агрессивных реагентов на форвакуумный насос; персональный компьютер с программой управления технологическим процессом, приборная панель управления 2.

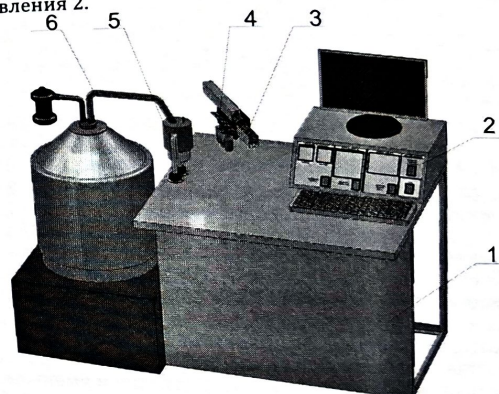


Рисунок 5.32 – Внешний вид УМН-2

В качестве откачного агрегата используется пластинчатороторный вакуумный насос 2НВР – 5ДМ. Быстрота действия насоса 5,5 л/с, остаточное давление 0,7 Па, мощность двигателя 0,55 кВт. Можно использовать другие насосы с аналогичными характеристиками.

Панель блок управления 2 (рис. 5.32) поделена на четыре части (рис. 5.33):

- первая – управление температурой, с помощью кнопки 8 «вкл/выкл нагрев» включают или выключают питание для нагрева кол-

лктора и реактора; температура задается соответствующим терморегулятором 1 и 2;

- вторая – контроль вакуума, с помощью кнопки 7 «вкл/выкл фор- насос» осуществляют включение и выключение форвакуумного насоса; значение вакуума отображается вакуумметром 3;

- третья – азотная ловушка, с помощью кнопки 6 «вкл/выкл подачу азота» управляют автоматической подачей жидкого азота в азотную ловушку;

- четвертая – система клапанов, с помощью кнопки 4 «вкл/выкл питание клапанов» управляют питанием всех клапанов. Общее питание установки включается с помощью кнопки 5.

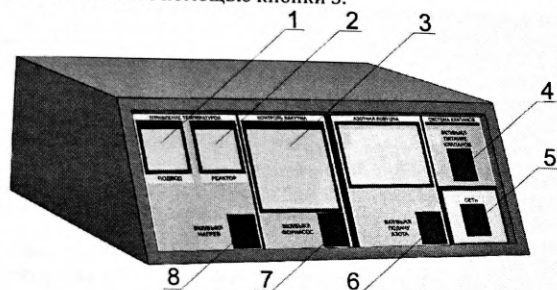


Рисунок 5.33 – Приборная панель

Реактор 3 изготовлен из стекла пирекс т.к. материал должен удовлетворять условиям химической стойкости и термическим нагрузкам до 300 °С. Возможно изготовление реактора из кварца, что позволит увеличить температуру в нем. Нагреватель реактора 3 служит для поддержания заданной температуры в реакционной области (реакторе). Предлагаемый вариант – ИК нагреватель, изготовленный аналогично нагревателю коллектора, мощность ламп по 500 Вт. Могут быть и другие варианты нагревателей, например, резистивный нагрев.

Нагреватель коллектора 4 служит для ускорения процесса десорбции, что приводит к увеличению скорости откачки и уменьшению общее время синтеза. Достаточно максимальная температура 220°С. Рекомендуемый вариант – ИК нагреватель, изготовленный из двух галогенных ламп 1 мощностью 1,5 КВт, включенных последовательно.

Важным узлом УМН-2 является система напуска реагентов (рис. 5.34), предназначенная для автоматической подачи реагентов в реактор. Напуск реагентов из емкости 1 осуществляется, с помощью электромагнитных клапанов 6, в коллектор 7, к которому с помощью штуцера 8 крепится реактор. Клапаны к коллектору крепятся через армированные ПВХ шланги 5 и с помощью гайки 4, которые обеспечивают гибкость конструкции. Вся конструкция крепится к перекладине с помощью штанных крепежей клапанов 3. Емкости с исходными реагентами при-

соединяются к клапанам с помощью гаек 2. Клапан 9, относительно других клапанов, развернут на 180 градусов, т.к. откачка через него идет сверху вниз, а в остальных – снизу вверх.



Рисунок 5.34 – Система напуска реагентов

Для решения экологических проблем в установке используется азотная ловушка для поглощения токсичных продуктов в процессе синтеза нанопокровов. На рис. 5.35 представлен общий вид системы автоматической подачи азота в ловушку (АПАЛ). Автоматическая подача азота (АПАЛ) необходима для поддержания необходимого уровня жидкого азота в ловушке. Система (АПАЛ) (рис. 5.35) состоит из сосуда Дьюара 1 с жидким азотом, герметичной теплоизоляционной пробки 2, насоса 3 (служит для создания избыточного давления в сосуде Дьюара), трубки 4 соединения насоса с сосудом Дьюара, теплоизолированного трубопровода 5, соединяющего сосуд Дьюара и азотную ловушку, термодары 6, предназначенной для контроля уровня жидкого азота в ловушке, теплоизоляционного кожуха 7 и ловушки 8.

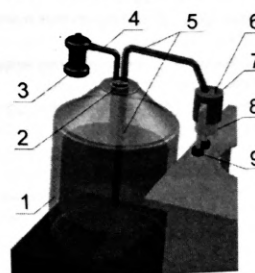


Рисунок 5.35 – Автоматическая подача азота (АПАЛ)

Принцип контроля уровня жидкого азота в ловушке основан на резком увеличении ЭДС термопары в результате погружения спая термопары в жидкий азот и в соответствии с заложенной программой происходит отключение подачи азота; при снижении уровня жидкого азота ниже спая термопары, последняя нагревается, ЭДС уменьшается до определенного значения, при котором в соответствии с заложенной программой включается насос и возобновляется подача жидкого азота в ловушку. Ловушка присоединяется к вакуумной системе с помощью двух штуцеров 9. Таким образом, система работает следующим образом: от термопары приходит сигнал в контроллер, сигнализируя о снижении уровня азота в ловушке, контроллер подает управляющий сигнал на реле включения насоса, насос нагнетает давление в сосуд и жидкий азот перетекает в ловушку до заданного уровня расположения термопары.

На рис. 5.36 представлена схема пульта управления установкой УМН-2, выведенная на монитор персонального компьютера (ПК).

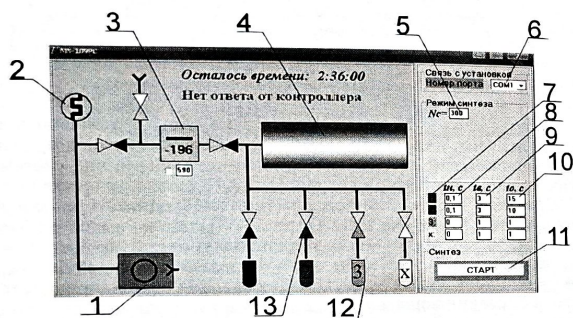


Рисунок 5.36 – Схема пульта управления на мониторе ПК.

- 1 – Форвакуумный насос, 2 – Термопарная лампа для измерения вакуума ПМТ-2,
- 3 – Азотная ловушка, 4 – Реактор, 5 – Перед синтезом, в этом окне устанавливается необходимое количество циклов, а во время синтеза – отображается оставшееся количество циклов, 6 – Выбор порта для связи с контроллером установки,
- 7 – Номер клапана, 8 – В данном окне устанавливается время напуска реагента в реактор, 9 – В данном окне устанавливается время выдержки реагента в реакторе,
- 10 – В данном окне устанавливается время отсчета продуктов реакции,
- 11 – Кнопка для запуска и остановки синтеза, 12 – Емкости с исходными реагентами,
- 13 – Электромагнитные клапаны.

С помощью управляющей программы устанавливаются режим работы клапанов, количество циклов синтеза, автоматическая блокировка при нагреве азотной ловушки, старт и стоп процесса.

Порядок работы на установке УМН

Управление установкой УМН-2 осуществляется при помощи пульта управления на мониторе ПК и приборной панели (Рис. 5.37).

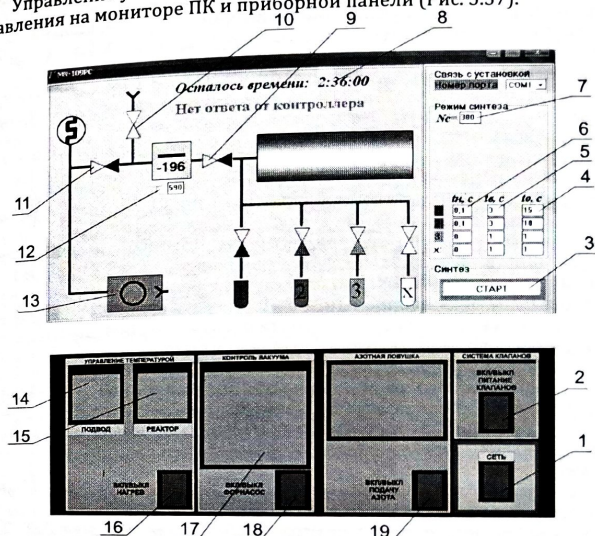


Рисунок – 5.37 Схема пульта управления на мониторе ПК (сверху) и приборная панель управления (снизу).

При эксплуатации установки и проведении синтеза необходимо выполнить следующие операции:

- 1) Провести внешний осмотр установки. Осмотр проводится на предмет внешних повреждений, целостности стеклянных конструкций.
- 2) Включить питание кнопкой 1.
- 3) Включить форвакуумный насос кнопкой 18.
- 4) Включить компьютер, запустить управляющую программу UMN2.exe.
- 5) Снять показания значения вакуума на табло вакуумметра 17. На данном этапе форвакуумный насос работает сам на себя и остаточное давление, по истечении некоторого времени, должно быть не более 2 Па, в противном случае искать неисправность (см. пункт «возможные неисправности»).
- 6) Установить азотную ловушку в штуцеры, закрутить. Подключить холодильник системы АПАЛ к ловушке, как показано на рисунке 5.35.

- 7) Установить откачку азотной ловушки, открыв клапан 11 нажатием на левую клавишу мыши.
- 8) Снять показания значения вакуума на табло вакуумметра 17. На данном этапе форвакуумный насос работает на откачку азотной ловушки и остаточное давление, по истечении некоторого времени, должно быть не более 2 Па, в противном случае искать неисправность (см. пункт «возможные неисправности»).
- 9) Включить напуск воздуха в реактор. Для этого необходимо закрыть клапан 11, открыть клапаны 10 и 9 нажатием на левую клавишу мыши.
- 10) Включить подачу жидкого азота в ловушку кнопкой 19.
- 11) Установить откачку азотной ловушки, открыв клапан 11 нажатием на левую клавишу мыши.
- 12) Загрузить образцы в реактор, закрутить соединения.
- 13) Включить откачку реактора, открыв клапан 9 нажатием на левую клавишу мыши.
- 14) Установить температуры коллектора и реактора с помощью терморегуляторов 14 и 15 соответственно, включить нагрев кнопкой 16.
- 15) По достижении остаточного давления не более 2 Па, включить подачу азота в ловушку кнопкой 19.
- 16) Установить время откачки реагента после реакции в окне 4.
- 17) Установить время выдержки (реакции) в окне 5.
- 18) Установить время напуска реагента в окне 6.
- 19) Установить необходимое количество циклов в окне 7, необходимое время на синтез отобразится на месте 8.
- 20) Подождать, пока терморегуляторы 14 и 15 обеспечат установку заданных температур.
- 21) Нажать кнопку старт 3.
- 22) После завершения программы синтеза, когда в окне 7 значение станет равно 0, выключить нагрев кнопкой 16.
- 23) Подождать, пока остынет реактор до безопасной (менее 100°C) температуры.
- 24) Включить напуск воздуха в реактор. Для этого необходимо закрыть клапан 11, открыть клапаны 10 и 9, нажатием на левую клавишу мыши.
- 25) Извлечь образцы из реактора.
- 26) Выключить форвакуумный насос кнопкой 18 и установить напуск воздуха в форвакуумный насос открыв клапаны 11 и 10 нажатием на левую клавишу мыши.
- 27) Выключить подачу жидкого азота в ловушку кнопкой 19.
- 28) Выключить питание клапанов кнопкой 2.
- 29) Выключить питание установки кнопкой 1.
- 30) Открутить два штуцера крепления азотной ловушки (см. рисунок 10), снять азотную ловушку и промыть под вытяжкой.
- 31) Закрывать управляющую программу на компьютере.
- 32) Выключить компьютер.

5.4.3.4 Конструктивные особенности промышленных и экспериментальных установках молекулярного напыления некоторых зарубежных фирм

Анализируя конструктивные особенности вакуумных установок молекулярного напыления, следует отметить некоторые общие их закономерности. Можно выделить достаточно стандартную их часть – базовую вакуумную систему, которая не имеет принципиальных различий в созданных и проектируемых установках. То же касается и узлов подачи прекурсоров, которые, в основном, различаются количеством источников для реагентов. Их количество составляет, как правило, от 2 (минимум) до 8. При этом необходимо отметить, что в качестве исходных могут использоваться вещества как в жидком, так и в твердом и газообразном состояниях. Безусловно, фазовое состояние реагента существенно влияет на конструкцию для его емкости для его хранения и подачи в реактор. Наиболее значимой частью установки является синтез. Его конструкция является реактор, в котором осуществляется синтез. Его конструкция в значительной степени определяется видом, геометрическими размерами и формой используемых подложек. Это могут быть и пластины, и волокна, и пленки, и зернистые матрицы, и готовые изделия сложной конфигурации.

В связи с изложенным представляется целесообразным рассмотреть некоторые виды реакционных камер, которые рекомендуют в своих разработках некоторые зарубежные фирмы – производители оборудования для реализации процесса молекулярного напыления, который за рубежом чаще используют по названию Atomic Layer Deposition (ALD).

Наиболее широкое распространение получили установки европейских фирм Veeco (Финляндия, марки TFS-200 и TFS-500) и Oxford Instruments (Великобритания, марки OpAl и FlexAl) [155-157].

Установка TFS-500 [155] имеет реактор (рис. 5.38), предназначенный как для термической активации (индукционный нагрев), так и для плазменной. В реактор могут подаваться реагенты из 2-8 источников в виде газов, паров жидкостей или твердых веществ. На рисунке показан один из нескольких предлагаемых для этой установки фирмой реакторов – все они отличаются друг от друга размерами и расположением. Сам реактор представляет собой небольшой металлический сосуд, на торцах которого располагаются электроды для возбуждения разряда. Он установлен на подставке и к нему подведены системы подачи реагентов, вакуумной откачки и подачи напряжения на электроды. Реактор, в свою очередь, помещается в вакуумируемую камеру, где и нагревается. Таким образом, реактор может быть сменным, в зависимости от вида исходных подложек. Предлагаемая конструкция исключает возможность взаимодействия нагревателя с плазмой и ВЧ генератором.



Рис. 5.38 – Реактор установки ALD TFS-500

Для различных целей установка TFS-500 может комплектоваться различными реакторами – самый большой занимает все внутреннее пространство нагревательной камеры (рис. 5.39) [155].

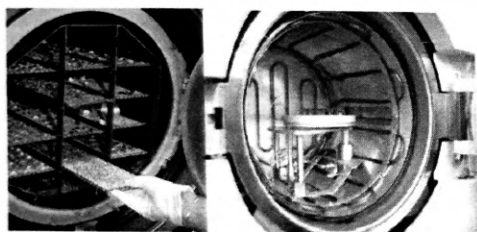


Рис. 5.39 – Варианты конструкций реакторов установки TFS500 для разных целей.
Слева – самый большой реактор для покрытия большого количества изделий;
справа – самый маленький реактор для обработки полупроводниковых пластин диаметром до 150 мм.

Другая финская фирма – Picosun – специализируется на установках с термической активацией процесса [156]. Главными специалистами этой фирмы являются Т. Сунтола (первый финский ученый, освоивший метод ALD и считающийся его создателем в Финляндии и других западных странах) и С. Линдфорс. Установки этой фирмы отличаются компактностью и специализация к обработке полупроводниковых пластин диаметром до 6 дюймов. Реакторы этих установок предназначены для нагрева до 500°C. В него может вводиться до 4 реагентов одновременно.

В отличие от Beneq и Picosun, фирма Oxford Instruments для реакторов своих установок избрала более интересную конструкцию (рис. 5.40) [157]. Если в установке TFS-500 разделение зоны возбуждения разряда и зоны реакции производится за счет перфорированной пластины, то в ус-

тановках серии FlexAl такое разделение обеспечивается геометрически – газ проходит через верхнюю часть реактора, где на него действует индуктор.

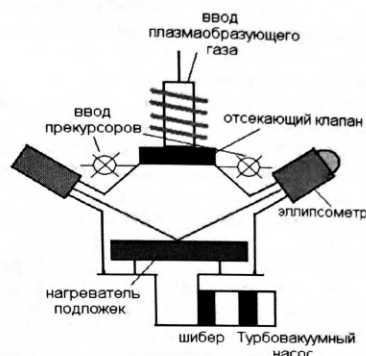


Рис. 5.40 – Реактор установки ALD серии FlexAl Oxford Instruments

Другие реагенты, участвующие в реакциях, вводятся в камеру у подложки. Там же располагается вывод вакуумной системы. Нагревается только та часть реактора, в объеме которой происходят химические реакции. Такая конструкция является наиболее привлекательной и удовлетворяющей техническим требованиям.

Отметим, что все рассмотренные схемы химических реакторов могут быть использованы для модифицирования широкого круга порошкообразных, зернистых, волокнистых материалов, т.е. их конструкции являются достаточно гибкими.

В заключение отметим следующее: одним из важных преимуществ нанотехнологии на принципах метода МН является то, что в основе указанного процесса лежат принципы синтеза, общие для разных по химической природе, реакционной способности, структуре, форме твердых веществ и материалов. Указанное обстоятельство позволяет при минимальных затратах осуществлять переход от производства одних видов материалов к другим. Предложенные технологические схемы и их аппаратное оформление могут быть положены в основу организации промышленного производства широкого набора продукции для разных областей материаловедения. Следовательно, представляется возможным проектировать и создавать на базе метода МН гибкие автоматизированные химические производства, что особенно важно для решения проблемы развития малотоннажных производств.

5.4.3.5. Применение метода МН для создания нанопокровов с повышенной электропроводностью

В настоящем разделе представлены результаты по изучению влияния толщины хром- и титаноксидных наноструктур, синтезированных методом молекулярного наплавления, на топографию поверхности и электропроводность стеклянных оболочек, используемых при изготовлении рентгеновских трубок.

В качестве объектов исследования использовали боросиликатное стекло молибденовой группы С52- (ОСТ 11 027.010-75), применяемое для изготовления корпусов рентгеновских трубок. Экспериментальные образцы представляли собой прямоугольные пластины размером 10×15 мм, вырезанные из цилиндрической части стеклянных баллонов. Синтез элементоксидных нанопокровов осуществляли на проточной либо вакуумной установках в условиях, исключающих протекание побочных химических превращений [158-163]. Толщину слоя регулировали количеством циклов последовательной обработки матрицы парами галогенида (CrO_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O) [158], (TiCl_4 и H_2O) [159].

Синтез проводили на специально разработанной и изготовленной вакуумной автоматизированной установке в условиях, исключающих протекание побочных химических превращений, принципиальная схема которой приведена на рисунке 5.41, а общий вид представлен на рисунке 5.42 [163]. Экспериментальная установка (рис. 5.41) включает в себя реактор из стекла «Пирекс» (3), обогреваемый печью сопротивления (4). Вакуум создается пластинчато-роторным насосом (1) с азотной ловушкой (2). Азотная ловушка защищает насос от воздействия паров реагентов, а также препятствует попаданию в реакционный объем паров вакуумного масла и продуктов его разложения, поступающих из насоса. Вакуум контролируют с помощью вакуумметра ВИТ-2 (10) с датчиком PMT-4М (8). Измерение и автоматическое поддержание температуры в реакторе производят при помощи блока (9), собранного на основе измерителя-регулятора ТРМ201.

Процесс молекулярного наплавления осуществляется в автоматическом режиме с помощью компьютерного управления нормально закрытыми электромагнитными клапанами. Управляющие сигналы посылаются в LPT-порт программой, работающей в среде MS-DOS. Из LPT-порта сигналы подаются на блок управления клапанами, генерирующий напряжения на обмотках электромагнитов. Электромагнитные клапаны способны открывать и закрывать ампулы с реагентами (11), датчик PMT-4М (8), а также обеспечивать откачку реактора. Датчик PMT-4М контролирует вакуум до и после синтеза. При нахождении в реакторе паров реагентов он должен быть закрыт во избежание выхода его из строя.

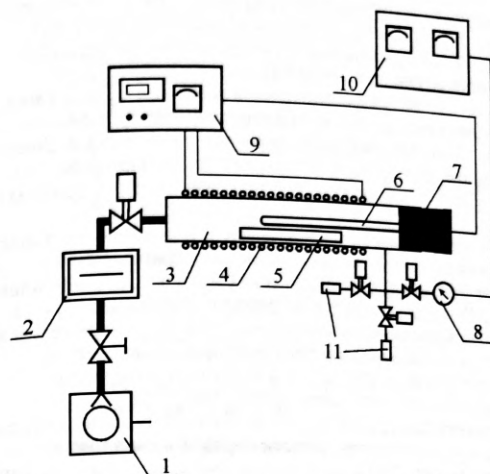


Рисунок 5.41 - Вакуумная схема установки для проведения синтеза методом МН элементоксидных нанослоев на поверхности твердофазных подложек
1 - пластинчато-роторный вакуумный насос НВР-5ДМ; 2 - азотная ловушка; 3 - стеклянный реактор; 4 - печь сопротивления; 5 - стеклянная лодочка для образцов; 6 - термopapa в стеклянном чехле; 7 - герметизирующая пробка; 8 - датчик PMT-4М; 9 - прибор для измерения и автоматического поддержания температуры на основе измерителя-регулятора ТРМ201; 10 - вакуумметр ВИТ-2; 11 - ампулы с реагентами.

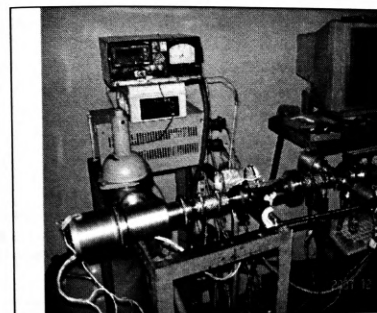


Рисунок 5.42 - Общий вид экспериментальной вакуумной установки для синтеза покрытий на внутренней поверхности стеклянных баллонов.

Изменение характера топографии поверхности методом АСМ анализировали на модельных образцах стеклянных изделий с хром и титаноксидными поверхностными структурами после осуществления 4, 8 и 12 циклов обработки по методу МН.

Контроль процесса формирования элементоксидных слоев проводили эллипсометрическим методом на лабораторном нуль-эллипсометре с He-Ne лазером ($\lambda=632,8$ нм), собранном по схеме PCSA с фиксированным компенсатором. Измерения выполняли по четырехзонной методике на воздухе при угле падения луча 70° . Чувствительность прибора составляла $\leq 0,1$ нм.

Состояние исходной поверхности и изменение ее топографии после нанесения покрытий исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе с использованием кремниевого кантилевера с электропроводным покрытием (Au). Образцы сканировали в трех режимах, позволяющих получать различную информацию о структуре и свойствах материала:

- измерения топографии;
- фазового контраста, обеспечивающего выявление различий в составе участков поверхности образца из анализа изменений фазового сдвига АЧХ кантилевера, вызываемых адгезионными взаимодействиями;
- зонда Кельвина, позволяющего получить карту распределения поверхностного потенциала.

Следует отметить, что в режимах фазового контраста и зонда Кельвина информация о свойствах поверхности несут не абсолютные значения измеряемых параметров (фазового сдвига (ϕ) и поверхностного потенциала (ψ)), которые зависят от характеристик используемого зонда и параметров сканирования, а их изменения.

Электропроводность формируемых покрытий определяли двухконтактным методом (расстояние между контактами составляло $5-6 \cdot 10^{-4}$ м) на постоянном токе в условиях непрерывной откачки до остаточного давления газов 10^{-1} Па в интервале температур $30-90^\circ\text{C}$ (точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$) на вакуумной установке, описанной в разделе (5.3.2).

Для снижения толщины наносимого оксидного слоя была рассмотрена возможность формирования на поверхности стекла сверхтонкого хромоксидного покрытия по методу МН. Синтез осуществляли в интервале температур (T_c) $160-220^\circ\text{C}$.

Зависимость толщины хромоксидного слоя ($d_{\text{эфф}}$) после 5 циклов МН от температуры проведения процесса представлена на рис. 5.43, кривая 1. Как следует из данных рис. 5.43, толщина синтезируемого покрытия имеет явно выраженный минимум при 170°C . Если при $T_c = 160^\circ\text{C}$ большая толщина формируемого слоя может быть обусловлена возможным гидролизом CrO_2Cl_2 физически адсорбированной на поверхности стекла водой, то при $T_c \geq 180^\circ\text{C}$ повышение $d_{\text{эфф}}$, вероятно, вызвано начинающимся в этих условиях термическим разложением паров CrO_2Cl_2 и

осаждением полученных продуктов (соединений типа $(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2$, Cr_5O_9 , CrO_2 и др.) на поверхность подложки аналогично CVD-процессам.

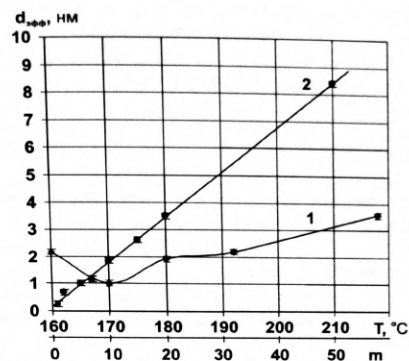


Рисунок 5.43. – Зависимость эффективной толщины хромоксидного нанослоя от T_c при $m = 5$ (1) и от числа m циклов МН ($T_c = 170^\circ\text{C}$, зависимость 2).

Исследование топографии поверхности синтезированных образцов методами АСМ показало, что при 170°C на поверхности стекла формируется равномерный слой хромоксидных структур с размерами ~ 50 нм латерально и $\sim 1,0$ нм в высоту (рисунок 5.44 А).

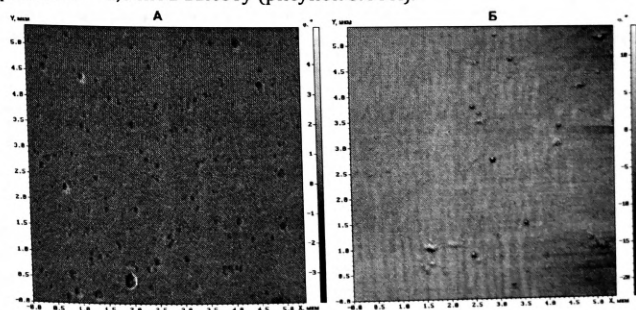


Рисунок 5.44 – АСМ-реконструкция поверхности хромоксидного покрытия ($n = 5$). Режим фазового контраста. T_c : 170 (А) и 218°C (Б).

Проведение процесса при $T_c > 180^\circ\text{C}$ приводит к неравномерному покрытию поверхности хромоксидным слоем, характеризующимся образованием округлых частиц диаметром до 250 нм, адгезионные характеристики которых резко отличаются от свойств остальной поверхности,

что наглядно видно при сканировании образца в режиме фазового контраста (рисунок 5.44 Б). Полученные результаты подтверждают протекание при $T_c > 180^\circ\text{C}$ CVD-процессов, приводящих к осаждению на поверхности матрицы неравномерных покрытий, значительно повышающих неоднородность поверхности, что само по себе может способствовать накоплению в приповерхностном слое паразитного избыточного заряда [8]. Поэтому в дальнейшем МН хромоксидных покрытий на стекле осуществляли при $T_c = 170^\circ\text{C}$ в условиях, не осложненных протеканием неконтролируемых вторичных процессов. При этом наблюдали прямую линейную зависимость толщины покрытия от числа циклов МН (рис. 5.43, 2)

АСМ-исследования образцов с хромоксидными покрытиями (рис. 5.45) показали, что после проведения первого цикла МН при $T_c = 170^\circ\text{C}$ топография поверхности стекла (рисунок 5.45 А) не претерпевает каких-либо видимых изменений, однако сканирование в режиме фазового контраста (рисунок 5.45 Б) и зонда Кельвина (рисунок 5.45 В) свидетельствуют о том, что вся поверхность стекла равномерно, без каких-либо pronounced дефектов покрыта хромоксидными структурами. Дальнейшее наращивание хромоксидного покрытия вплоть до 50 монослоев сопровождается формированием на поверхности отчетливо выраженных хромоксидных кластеров (размеры которых приведены в таблице 5.12), плотно перекрывающих исходную матрицу. Хорошее соответствие численной из данных эллипсометрии толщины синтезированного покрытия (рисунок 5.43 кривая 2) и экспериментально определенной высоты хромоксидных структур (таблица 5.12) также может свидетельствовать о равномерности перекрывания исходной поверхности синтезируемым слоем и об отсутствии в выбранных условиях синтеза неконтролируемых процессов, которые могли бы привести к формированию неоднородного покрытия.

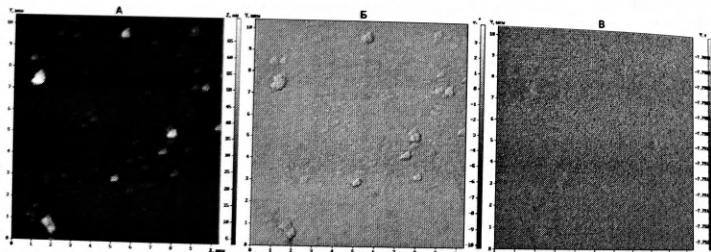
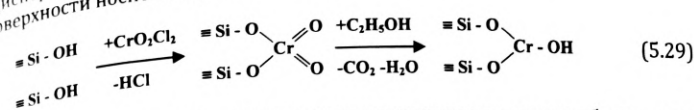


Рис. 5.45 – АСМ-реконструкция поверхности хромоксидного покрытия ($T_c = 170^\circ\text{C}$, $n = 1$). А – топография; Б – режим фазового контраста; В – режим зонда Кельвина.

Следует отметить, что хромоксидные наноструктуры покрывают не только гладкие участки стекла, заполняя и сглаживая имеющиеся тре-

щины и микродефекты, но и поверхность объемных микрообразований стеклянных частиц. То есть, синтез по методу МН обеспечивает нанесение конформного покрытия независимо от характера рельефа исходной поверхности.

Ранее проводившиеся химико-аналитические исследования элементного состава покрытий, синтезированных на модельных объектах (дисперсных кремнеземах) показали, что в ходе синтеза по методу МН на поверхности носителя протекает цикл химических реакций:



в результате которых формируется хромоксидное покрытие, близкое по стехиометрическому составу к Cr_2O_3 [123]. Однако РФА образца с $n=50$ не выявил рефлексов какой-либо из фаз оксидов хрома, что свидетельствует об образовании в выбранных условиях на поверхности стекла рентгеноаморфного покрытия. Указанный результат находится в хорошем соответствии с литературными данными по термическим превращениям CrOOH (структурой которого обладает поверхностный слой вновь формируемого хромоксидного покрытия (см. схему (2))), термообработка которого вплоть до 550°C приводит к формированию аморфной фазы Cr_2O_3 [164].

Таблица 5.12 – Геометрические размеры хромоксидных наноструктур по данным АСМ

Число циклов обработки, n	Размер синтезированных хромоксидных структур, нм	
	латеральный	высота
5	50 – 100	0,7 – 1,2
10	130 – 200	1,8 – 2,1
50	250 – 400	6 – 10

Наряду с хромоксидным покрытием определенный интерес с точки зрения электрической прочности представляет также покрытие на основе диоксида титана [148]. Высокая термическая устойчивость как TiCl_4 , так и оксидов титана [165] позволяет в широких интервалах температур синтеза (до 600°C) формировать титаноксидные покрытия заданного химического и фазового состава [166].

АСМ исследования полученных образцов показали, что уже после 4 циклов образуется сплошное равномерное покрытие из титаноксидных наноструктур, линейные размеры которых представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Геометрические размеры титаноксидных наноструктур по данным АСМ

Число циклов обработки, п	Размер синтезированных титаноксидных структур, нм	
	латеральный	высота
4	10 – 20	1 – 2
8	25 – 40	2 – 2,5
12	100 – 200	4 – 8

Увеличение числа циклов обработки до 8 приводит к повышению среднего размера отдельных титаноксидных наноструктур (таблица 5.13). При этом на АСМ-изображениях начинают проявляться межкристаллитные границы. После проведения 12 циклов МН шероховатость поверхности стекла заметно снижается, что обусловлено формированием слоя титаноксидных наноструктур (рисунок 5.46), латеральные размеры которых достигают 100 – 200 нм, а высота – от 4 до 8 нм (таблица 5.13). Из анализа АСМ-изображений поверхности образца можно установить, что отдельный титаноксидный кластер имеет куполообразную форму и окружен 6-8 соседними структурами, однако образования периодических структур с взаимопорядоченным расположением отдельных кристаллитов по поверхности стекла обнаружить не удалось. Границы контакта отдельных нанокластеров наблюдаются на уровне 2,0 – 3,5 нм, что свидетельствует о сращивании кристаллитов ниже этой отметки между собой и формировании на поверхности стекла сплошного бездефектного титаноксидного покрытия.

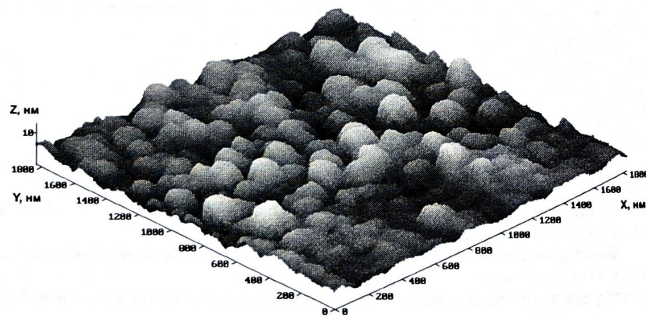


Рис. 5.46 – АСМ-реконструкция топографии поверхности титаноксидного покрытия ($T_c = 200^\circ\text{C}$, $n = 12$).

Измерение электропроводности полученных хром- и титаноксидных покрытий показало, что их поверхностная проводимость на воздухе при комнатной температуре близка и находится в пределах $1,0\text{--}5,5 \cdot 10^{-16}$ См. В то же время учитывая, что в реальных условиях эксплуатации рентгеновских трубок покрытия находятся в высоковакуумной среде, и что поверхностная электропроводность высокоомных материалов может существенно возрастать за счет адсорбции паров воды [167], для удаления сорбированной воды и моделирования условий эксплуатации покрытия в рентгеновской трубке, образцы вакуумировали в измерительной ячейке при 90°C и остаточном давлении газов 10^{-1} Па в течение 1 час. Результаты измерения поверхностной проводимости в вакууме 10^{-1} Па в интервале температур $30\text{--}90^\circ\text{C}$ приведены на рисунке 5.47.

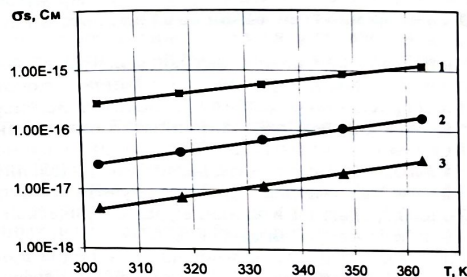


Рисунок 5.47 – Зависимость σ_s от температуры для покрытий: промышленного хромоксидного (1) и синтезированных по методу МН титан- ($T_c = 200^\circ\text{C}$, $n = 12$) (2) и хромоксидного ($T_c = 170^\circ\text{C}$, $n = 50$) (3).

Сравнение полученных по методу МН сверхтонких проводящих покрытий со свойствами применяемых в промышленности электропроводящих слоев на основе оксида хрома (III), показало (рисунок 5.47), что, несмотря на более низкие значения поверхностной проводимости элементоксидных покрытий, их проводимость сопоставима со свойствами покрытий, применяемых в настоящее время. В то же время покрытия, полученные по технологии МН характеризуются существенно меньшими толщинами и дефектностью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что формируемые по методу молекулярного наплавления на поверхности боросиликатного стекла защитные хром- и титаноксидные покрытия конформно покрывают поверхность матрицы, заживляя дефекты топографии, а его электрическая проводимость сопоставима со свойствами традиционных защитных слоев на основе оксида хрома

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленного обзора следует, что на электрическую прочность приборов влияет очень много факторов, значимость которых определяется конкретными условиями конструкции, применяемыми материалами, степенью подготовки деталей на различных технологических операциях, условиями откатки, тренировки и эксплуатации. Поэтому не существует единых рецептов по обеспечению требуемых эксплуатационных характеристик, а работы в этом направлении идут по пути минимизации вредных с точки зрения электропрочности эффектов на основе рассмотренных физических представлений.

Анализ литературных данных и представленных экспериментальных результатов позволяет высказать первоочередные направления, по которым целесообразно следовать разработчикам рентгеновских приборов для удовлетворения требований по электрической прочности указанных изделий.

1. Возникновение при подаче высокого напряжения между электродами таких процессов, как увеличение темновых токов, появление микроразрядов и пробоев, определяется в значительной мере геометрией электродов, их взаимным расположением, а также конфигурацией баллона. Поэтому на этапах разработки новых приборов и модернизации существующих необходимо проводить расчет распределения электрических полей на базе современных программ, учитывающих не только конфигурацию электродов, но и влияние диэлектрической оболочки, с целью оптимизации конструкции трубок.

2. Механическая обработка материала электродов приводит к существенному изменению поверхности – разрушению и деформированию зерен, перераспределению зон напряженного состояния, присутствию остатков абразивного материала при шлифовке и т.д. Все это в дальнейшем вызывает резкую энергетическую неоднородность тонкого внешнего слоя материала, способствует росту нитевидных кристаллов под действием поля, выходу на поверхность примесных атомов, что становится, в конечном счете, источником паразитных электронных и ионных токов.

Целесообразно при изготовлении деталей использовать современные методы металлообработки, позволяющие получать заданную степень шероховатости поверхности без применения абразивных материалов, остатки которых чрезвычайно трудно удалить на дальнейших технологических операциях. Одним из перспективных способов такой обработки является ультразвуковое воздействие в зоне резания обрабатываемых станков. Такое воздействие, помимо обеспечения заданного класса чистоты, значительно образом модифицирует свойства поверхности, способствуя «залечиванию» внутренних и внешних дефектов и созданию благоприятных условий для равномерного распределения дислокационных скоплений, примесей внедрения, а также частиц нерастворимых фаз. Подобного эффекта можно также достичь использованием при формообразовании метода гидроэкструзии – формировании за-

данной геометрии детали под действием гидростатического давления жидкости при давлении в несколько тысяч атмосфер.

3. Важным этапом технологической цепочки обработки деталей является химическое обезжиривание и отмывка от загрязняющих примесей, т.к. их присутствие также оказывают отрицательное воздействие на последующую электрическую прочность. Предпочтительно проводить процесс обезжиривания в среде активных моющих средств. Одним из таких средств является перхлорэтилен, характеризующийся высокой скоростью проникновения в загрязнения и обладающий прекрасной способностью к растворению жировых остатков. Этот растворитель используется, в частности, в отечественных моющих машинах «Эколайн». Практика использования метода в промышленной отмывке следует проводить в дистиллированной воде с применением ультразвука с обязательным контролем параметров ультразвукового генератора.

4. Не менее ответственной операцией обработки деталей является высокотемпературный отжиг в водородных или вакуумных печах. При этом нужно иметь в виду, что хотя основное его назначение – очистка поверхности металлов от окисных пленок, следов органических и неорганических загрязнений, различных газов, паров и легколетучих примесей, при этом происходит и существенное изменение самой структуры металла, связанное с рекристаллизацией, диффузионными процессами, перестройкой поверхностного микрорельефа. Поэтому при прогревах должны быть обеспечены условия как с точки зрения чистоты (особенно, в вакуумных печах) остаточной атмосферы, так и точного поддержания температурно – временных характеристик процесса.

5. Самым ответственным элементом технологической цепочки изготовления приборов является откатка, так как на этом этапе, фактически, формируются поверхности электродов, ответственные за дальнейшую электрическую прочность. Основное назначение всех операций откатки сводится в конечном счете к получению максимально возможной чистоты электродов (в терминологии многих авторов процесс носит название «кондиционирование») и благоприятной атмосферы в вакуумном объеме, обеспечивающих работоспособность приборов в течение всего срока эксплуатации. Как установлено, при обезгаживании деталей путем термической обработки, воздействия электронными и ионными пучками происходит интенсивный обмен между электродами продуктами испарения, причем зависящий и от газовой среды, особенно от наличия активных газов, существенно влияющих на скорость испарения металлов. Известно также влияние на процесс испарения наличия окисных пленок. При электронной бомбардировке окисленных поверхностей испаряются наряду с ионами и атомами кислорода и металлические атомы, причем испарение их обусловлено при этом не нагревом детали и не передачей атомам энергии бомбардирующих электронов, а тем, что при разрушении молекул окисла положение атомов как металла, так и кислорода оказывается неустойчивым и они ведут себя подобно адсорбированным атомам газа, не имеющим прочных сорбционных связей с подложкой.

Получив дополнительный "тепловой" импульс количества движения в направлении от поверхности, такие атомы испаряются даже тогда, когда температура поверхности невысока. Такой взаимоперенос металлических фрагментов может существенным образом изменить поверхностные свойства электродов, в первую очередь эмиссионную способность микрорельеф. Все это необходимо учитывать при разработке режимов откачки индивидуально для каждого типа приборов, причем желательно иметь современные информативные средства диагностики, например, масс-спектрометрические, позволяющие анализировать состав продуктов реакций на всех этапах обработки. Одним из важнейших условий повышения электропрочности приборов является их откачка с использованием безмасляных вакуумных насосов, обеспечивающих отсутствие в спектре остаточных газов углеводородов как продуктов испарения рабочих масел откачных агрегатов.

6. Последней стадией подготовки поверхности электродов в готовом изделии является высоковольтная тренировка, которая может осуществляться как на постоянном, так и на переменном или импульсном высоком напряжении. Выбор используемого напряжения подбирается индивидуально для каждого типа приборов. В рентгеновском производстве чаще применяется постоянное напряжение. Индикатором эффективности операции тренировки является снижение уровня токов утечки до нормированных значений и отсутствие разрядов. Существенным фактором, влияющим на процесс, являются также параметры самой схемы: величина ограничительного сопротивления в разрядной цепи, емкость межэлектродных промежутков и самой схемы. Это становится особенно важным, если учитывать, что по окончании тренировки часто на поверхности стекла наблюдаются следы разрядов разного вида и интенсивности, наличие которых является недопустимым. Поэтому, при разработке режима тренировки необходимо так подбирать параметры цепи (величины балластных сопротивлений и емкостей), чтобы запасенной энергии хватало на сглаживание микрорельефа поверхностей, но не вызывало заметных дефектов оболочки.

Кроме того, конкретно для каждого типа изделий нужно подбирать наиболее предпочтительный вариант используемого напряжения (постоянное, переменное, импульсное), а также опробовать при тренировке на постоянном напряжении периодическую смену полярности электродов, что по нашим исследованиям также может быть перспективным.

7. Из анализа как теоретических, так и многочисленных экспериментальных работ, представленных в обзоре, следует, что инициаторами возникновения нежелательных явлений, снижающих электрическую прочность приборов (повышенные токи утечки, микроразряды, микропробои) могут быть спонтанно или периодически возникающие автоэлектронные токи с катодного узла. При этом такие токи определяются как сформированным микрорельефом поверхности, ответственным за возникновение участков с высокими значениями коэффициента усиления поля, так и низкой работой выхода электронов с этих участков. Для уменьшения этого эффекта предлагается покрывать внешние элементы

катодного узла (катодные чехлы) антиэмиссионными покрытиями, основанные требования к которым сформулированы в обзоре. При этом материал покрытия помимо высокой работы выхода должен обладать низкой склонностью к образованию нитевидных кристаллов под воздействием температуры и высоких напряженностей электрического поля.

8. При прохождении в междуэлектродном пространстве рабочего электронного пучка при любой конструкции анодного узла (даже в так называемой закрытой конструкции, в которой анодная мишень помещена вглубь тела анода и закрыта специальным чехлом с входной апертурой), неизбежна бомбардировка внешних элементов анода электронами (и, следовательно, за несовершенства электронно-оптической системы. При этом возникают вторичные эффекты, рассмотренные в обзоре, а именно, электронно-стимулированная десорбция ионов (ЭСДИ) и вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ), которые, в свою очередь, существенным образом влияют на электропрочность. Одним из перспективных направлений частичного подавления паразитной вторичной эмиссии является использование защитных покрытий из антидинаatronных материалов, имеющих малое значение σ во всем интервале значений рабочих напряжений. Поэтому желательно опробование таких материалов непосредственно в реальных трубках с целью оценки их эффективности. Необходимо заметить, что при выборе конкретного покрытия может возникнуть компромисс между подавлением ВЭЭ и снижением вероятности возникновения ионной составляющей тока утечки (I.), т.к. большинство известных антидинаatronных материалов имеет и высокую работу выхода, в то время как вероятность образования положительных ионов уменьшается с уменьшением работы выхода поверхности.

9. В результате многих экспериментальных работ установлено, что одним из основных отрицательных последствий возникновения ВЭЭ является интенсивное облучение неупорядоченными потоками электронов внутренней поверхности стеклянного корпуса рентгеновской трубки. При этом происходит локальная перезарядка различных микроучастков поверхности, вызывающая возникновение больших градиентов поля между наружной и внутренней стенками изолятора и, как следствие, возникновение разрядов и пробоев. Снижение этого эффекта достигается путем создания на внутренней поверхности баллона поверхностного слоя с заданным значением проводимости, обеспечивающей растекание накопленных зарядов. Такая проводимость может создаваться нанесением специальных полупроводящих покрытий. Установлено, что из всей гаммы полупроводящих покрытий для баллонов трубок ни одно не отвечает в полной мере сформулированным требованиям по их функциональному назначению. Как показали последние эксперименты авторов, наиболее хорошие данные были получены с покрытием из оксида циркония, нанесенному жидкофазным методом. Трубки с таким покрытием успешно прошли испытания и тестирование по наиболее полному циклу, в том числе, долговечности. Кроме того, следует отметить отсутствие в большинстве экспериментов зависимости увеличения количества отрицательных явлений (микроразряды, амплитуда флуктуаций шу-

мальной дорожки) при повышении анодного тока, а, следовательно, и электронных нагрузок на оболочку за счет паразитной вторичной эмиссии с электродов, что косвенно свидетельствует об отсутствии существенного накопления локальных зарядов. Однако покрытие не удовлетворяет сформулированному требованию к поверхностной проводимости, а также к толщине нанесенного слоя.

Целесообразным для решения задачи создания полупроводящих покрытий на стеклянной поверхности баллонов рентгеновских трубок являются новые подходы, основанные на приемах нанотехнологии. Проведенный анализ и первые экспериментальные результаты свидетельствуют, что среди существующих нанотехнологий наибольший интерес, наряду с золь-гель процессами, представляет метод молекулярно-го наслаивания. В настоящее время нанотехнология на принципах метода молекулярного наслаивания находит применение для создания сверхтонких покрытий различного функционального назначения, разработаны основы аппаратного оформления указанного процесса. Основными преимуществами новой технологии являются формирование нанопокровов, химически связанных с поверхностью стеклянного баллона, а также возможность регулирования его толщины на атомно-молекулярном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хараджа Ф.Н. Общий курс рентгентехники. - М.: Энергия, 1966. - 588 с.
2. Куликов Н.А., Баженова О.Б., Сербин В.А., Завод рентгеновских приборов - ЗАО «Светлана - Рентген»// Петербургский журнал Электроники. 2008. - № 2-3. - С. 167-176.
3. Иванов С.А. Рентгеновские трубки для научных исследований, промышленного контроля и технологии// Обзоры по электронной технике. Сер.4.Электровакuumные и газоразрядные приборы. 1982. - Вып.1. - 48 с.
4. Баскаков А.В. Методы рентгеновского микроанализа тонких пленок// Обзоры по электронной технике. Сер.7. Технология, организация производства и оборудование. 1992. - Вып. 6 (1682). - 68с.
5. Heinrich K. Electron probe microanalysis. - New York. - 1981. - 411p.
6. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. - М: Мир, 1989. - 344с.
7. Зеленов Ю.Н. Рентгеновские трубки для диагностики// Обзоры по электронной технике. Сер.4. Электровакuumные и газоразрядные приборы. 1992. - Вып. 4. - 52с.
8. Иванов С. А., Шукин Г. А. Рентгеновские трубки технического назначения. Л., 1989. - 200с.
9. Брусиловский Г.Л. Рентгеновские приборы. Устройство и применение. - В кн. Базовые лекции по электронике. Т.1. Электровакuumная, плазменная и квантовая электроника. М: Техносфера, 2009. - С.46 - 86.
10. Праттон М. Введение в физику поверхности// Пер. с англ. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. - 256 с.
11. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. - М. "Сов. Радио", 1974. - 336 с.
12. Черепнин Н. В. Сорбционные явления в вакуумной технике// М.: Советское радио, 1973. - 384 с.
13. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений/ Под ред. Т.Я. Косолаповой.- М.: Металлургия, 1986. - 927 с.
14. Н. Хенней. Химия твердого тела/ Пер. с англ.- М.: Мир, 1971. - 223 с.
15. Сливков И.Н. Процессы при высоком напряжении в вакууме. - М.: Энергоатомиздат, 1986. - 256 с.
16. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. - Новосибирск: Наука, 1984. - 256 с.
17. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. - М.: Физматгиз, 1958. - 250 с.
18. В. Н. Шредник. Теория автоэлектронной эмиссии. - В кн. Ненакапливаемые катоды. Под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов. Радио, 1974. - С.166-207.

19. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. – 564 с.
20. Little R.P., Whitney W.T. Electron emission preceeding electrical breakdown in vacuum// J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34, № 8. – P. 2430 – 2433.
21. Cox B. M., Williams W. T. Anomalous field – emission sites on polished electrodes. – In VII ISDEIN, Novosibirsk, 1976. – P. 176 – 180.
22. Latham R. V. High voltage vacuum insulation. The physical basis. London.: Academ. Press, 1981. – 245 p.
23. Сливков И.Н. Электронизация и разряд в вакууме. – М.: Атомиздат, 1972. – 304 с.
24. Чистяков П.Н., Радионовский А.Л., Татарина Н.В. и др. Пробой вакуума при контролируемом состоянии поверхностей электродов// ЖТФ. – 1969. – Т. 39, № 6. – С. 1075 – 1079.
25. Пивовар Л.И., Тубаев В.М., Гордиенко В.И. Влияние электронной токовой компоненты на развитие электрического пробоя в вакууме// ЖТФ. – 1957. – Т. 27, № 5. – С. 997 – 1000.
26. Hawley R. Markings on copper electrodes after electrical breakdown in vacuum// Vacuum. – 1961. – V.11, №1. – P. 32-35.
27. DeGeeter D.J. Photographic observations of a pre-breakdown discharge transition between metal electrodes in vacuum// J. Appl. Phys. – 1963. – V.34, № 4, Part 1. – P. 919-920.
28. Hackam R. Formation of microprotrusions on a stainless steel cathode in high vacuum// Mat. Res. Bull. – 1973. – V.8. – P. 868-870.
29. Farrall G.A. Correlation of electrical breakdown and centers of strong electron emission on a zone-refined iron cathode in vacuum// J. Appl. Phys. – 1971. – V.42. – P. 2284-2293.
30. Cox B.M. The nature of field emission sites// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1975. – V.8. – P. 2065-2073.
31. Allen N.K., Cox B.M., Latham R.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1979. – V.12, №6. – P. 969-977.
32. Hurley R.E. Electrical phenomena occurring on surface of electrically stressed metal cathodes// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1979. – V.12, № 6. – P. 2229-2254.
33. Jüttner B., Zeitoun-Fakiris A. Pre-breakdown field emission influenced by ion bombardment and gas adsorption// Zentralinstitut für Elektronenphysik: Preprint 90-3. – Berlin, 1990. – 46 s.
34. Davies D.K. The initiation of electrical breakdown in vacuum – a review// J. Vac. Sci. Techn. – 1973. – V.10, №1. – P. 115-121.
35. Van Oostrom A. Surface effects in vacuum breakdown// Proc. IV-th ISDEIV, Waterloo, 1970. – P. 1-12.
36. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. – 432 с.
37. Gomer R., Field Emission and Field Ion Microscopy. Cambridge: Harvard University Press, 1961. – 195p.
38. Методы анализа поверхности. Под ред. А. Зандерны. Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 582 с.

39. Мюллер Е.В., Цонь Т. Автоионная микроскопия (принципы и применение). – М.: Металлургия, 1972. – 360 с.
40. Gomer R., Swanson I. W. Theory of field desorption. J. Chem. Phys. – 1963. – V.38, №7. – P.1613 – 1618.
41. Фурсей Г.Н., Карцев Г.К. Стабильность автоэлектронной эмиссии и миграционные процессы, подготавливающие развитие вакуумной дуги// ЖТФ. – 1970. – Т.40, №2. – С. 310-319.
42. Пивовар Л.И., Гордиенко В.И. Микропроцессы на электродах в высоком вакууме// ЖТФ. – 1958. – Т.28. – С. 2289.
43. В.А. Невровский. Динамика развития тепловой неустойчивости анода в предпробойной стадии вакуумного пробоя// ЖТФ. – 1982. – Т.52, вып.2. – С. 271-276.
44. Бугаев С.П., Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Взрывная эмиссия электронов// Успехи физ. наук. – 1975. – Т.115, №1. – С. 101-120.
45. Tonks L. A theory of liquid surface rupture by uniform electric fields// Phys. Rev. – 1935, V.48, № 6. – P. 562-570.
46. Dyke W.P. and Trolan J. K. Field emission: large current densities, space charge, and the vacuum arc// Phys. Rev. – 1953. – V.89, №4. – P.799-808.
47. Dyke W.P., Trolan J.K., Martin E.E. e.a. The field emission initiated vacuum arc. I. Experiments and arc initiation// Pys. Rev. – 1953. – V.91, №5. – P.1043-1054.
48. Бугаев С.П., Воронцов – Вельяминов П.Н., Искольдский А.М., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И., Фурсей Г.Н. Явление взрывной электронной эмиссии, в сб.: Открытия в СССР 1976 года, М., 1977.
49. Г.А. Месяц. Первичные и вторичные процессы взрывной электронной эмиссии// Журн. прикл. механики и техн. Физики/ – 1980. – №5. – С. 138-143.
50. Е.А. Литвинов, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах// Успехи физ. Наук. – 1983. – Т.139. – С. 65-302.
51. Месяц Г.А. Эктоны. в 3-х ч. Екатеринбург: Наука, 1993 – 1994. Ч.1. Взрывная эмиссия электронов. 1993. – 184с. Ч.2. Эктоны в электроческих разрядах. 1994. – 243с.
52. Месяц Г.А. Взрывная электронная эмиссия. М.: Физматлит, 2011. – 280 с.
53. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука, 2000. – 400 с.
54. Фурсей Г.Н., Жуков В.М. Экспериментальное исследование механизма взрывной эмиссии// ЖТФ. – 1976. – Т.46, вып.2. – С. 310-327.
55. Фурсей Г.Н., Воронцов – Вильяминов П.Н. Качественная модель вакуумной дуги// ЖТФ. – 1967. – Т. 37, №10. – С. 1870 – 1889.

56. Железников Ф.Г. О механизме эмиссионных процессов, вызывающих проводимость вакуумной изоляции// ЖТФ.-1978. - Т.48, вып.6.-С.1227-1242.
57. В.Г. Журбенко, В.А. Невровский. Тепловые процессы на электродах вакуумного промежутка и инициирование электрического пробоя. I. Тепловая неустойчивость катодных микровыступов// ЖТФ. - 1980. - Т.50, вып.12. - С.2532 - 2539.
58. Журбенко. В. Г., Невровский В. А. Тепловые процессы на электродах вакуумного промежутка и инициирование вакуумного пробоя. II. Тепловая неустойчивость анода// ЖТФ. - 1980. - Т.50, № 12. - С. 2540 - 2545.
59. Chatterton P.A. A theoretical study of field emission initiated vacuum breakdown//Proc. Phys. Soc. - 1966. - V.88, part1, № 559.. - P.231-245.
60. Davies D.K., Biondi M.A. Detection of electrode vapor in gap prior to current amplification in vacuum// In: Proc.III IS DEIV. Paris, 1968. - P.56-61.
61. Сливков И.Н. Электрический пробой в вакууме, вызываемый испарением на аноде// ЖТФ. - 1968. - Т.38, №8. - С. 1385 - 1390.
62. В.А. Невровский. Тепловая неустойчивость анода в предпробойной стадии вакуумного пробоя// ЖТФ. - 1978. - Т.48, вып. 11. - С.2301-2308.
63. Beukema G.P. Effect of clump and ion bombardment on electrical breakdown in vacuum// J. Phys. D: Appl. Phys. - 1974. - V.7, №12. - P.1740-1755.
64. Розанова Н.Б. Пробой вакуума, инициируемый микрочастицей// Изв. АН СССР, сер. физ. - 1962. - Т.26, № 11. - С. 1438 - 1442.
65. Мартынов Е.П., Иванов В.А. Микроразряд проводящих частиц и пробой вакуумного промежутка// Радиотехника и электроника. - 1969. - Т.14, №11. - С. 2005-2009.
66. Slattey J.C., Frichtenicht J.E., Hansen D.O. High-voltage breakdown initiated by particle impact// Appl. Phys. Lett. - 1965, V.7, № 1. - P.23-24.
67. Акишин А.И., Кирюхин В.П., Новиков Л.С., Сливков И.Н. К вопросу об инициировании пробоя в вакууме ударами быстролетающих микрочастиц// ЖТФ. - 1984, Т.54, №1. - С.179-181.
68. Пошехонов П.В., Соловьев В.И. Возникновение вакуумного пробоя на импульсном напряжении при отрыве микрочастицы от поверхности// Радиотехника и электроника. - 1971. - Т.16, №9. - С. 1705-1709.
69. Тарасова Л. В. Десорбционный механизм электрического пробоя в высоком вакууме// Доклады АН СССР. - 1966, Т.167, № 2. - С. 330 - 332.
70. Ионов Н. И. К вопросу о механизме предпробойной проводимости междуэлектродных промежутков в вакууме// ЖТФ.-1960, Т.30, №5.-С.561-567.
71. Gleichauf. P.H. Electrical breakdown over insulators in high vacuum// J. Appl. Phys. - 1955, V.22, №5,6, - P. 394 - 398.

72. Импульсный разряд в диэлектриках/ под. ред. Г.А. Месяца. - Новосибирск: Наука, 1985. - 161с.
73. Авдиенко А. А., Малев М.Д. Поверхностный пробой твердых диэлектриков в вакууме. II. Механизм поверхностного пробоя// ЖТФ. - 1977. - Т.47, вып. 8. - С. 1703 - 1711.
74. Anderson R.A., Breinard J. P. Surface flashover model based on electron-stimulated desorption. - In: Proc. XIII Intern. Symp. on Discharges and Electr. Insul. in Vacuum, Albuquerque, USA, 1978. - P. D4-15.
75. Бугаев С.П., Искольдский А.М., Месяц Г.А. Исследование механизма импульсного пробоя по поверхности диэлектрика в вакууме. 1. Однородное поле// ЖТФ. - 1967, Т. 37, №10. - С.1855 - 1860.
76. Cross J.D. High Speed Photography of Surface Flashover Involving Electron Stimulated Desorption// J. Appl. Phys. - 1980. V.51. - P. 1413 - 1421.
77. Ohki I. Surface flashover along a polycarbonate plate in vacuum under a non-uniform electric field// Proc. X Inter. Symp. Discharges Electr. Insul. Vacuum. Columbia, USA, 1982. - P. 322 - 326.
78. Jackson G. L., Hatfield L.L., Kristiansen M. et al. Pulse flashover of solid dielectrics in vacuum// Ibid. P. 276 - 280.
79. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969/ - 407 с.
80. Boersch H., Hamisch H., Ehrlich W. Oberflächene Ladungen über Isolatoren im Vacuum// Zt. für Ang. Phys. - 1963. - Bd 15, №6. - S.518.
81. Anderson R.A., Mechanism of fast surface flashover in vacuum// Appl. Phys. Lett. - 1974, V.24, № 2. - P. 54 - 56.
82. Латам Р. Вакуумная изоляция установок высокого напряжения. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 245 с.
83. Бочков В.Д., Погорельский М.М., Пошехонов П.В. Электрический пробой стеклянной оболочки высоковольтного прибора// Электронная техника. Сер.4. Электровacuумные и газоразрядные приборы. - 1977, вып.5. - С.50 - 54.
84. В.Д. Бочков. Измерение заряда оболочки в процессе работы рентгеновской трубки. Вакуумная и газоразрядная электроника. - Межвуз. сб., Рязань, 1981. - С.77-81.
85. Бочков В. Д. Электропрочность вакуумного промежутка с диэлектриком// Электронная техника, сер. 4. Электровacuумные и газоразрядные приборы. - 1981, вып. 2 (85). - С. 11-13.
86. Бочков В. Д., Погорельский М. М. Исследование распределения заряда по диэлектрической оболочке высоковольтного вакуумного прибора// ЖТФ. - 1999, Т. 69, вып. 6. - С. 30-34.
87. В.Д. Бочков, М.М. Погорельский. Исследование электрической прочности керамических изоляторов, работающих в условиях электронной бомбардировки// Электронная техника, сер.4. Электровacuумные и газоразрядные приборы. - 1987, вып.2(117). - С.38-40.

88. М.И. Ингберман, М.С. Эпштейн. Оптимальные режимы применения и эксплуатации электровакуумных приборов. - М.: Радио и связь, 1985. - 136 с.
89. А.А. Емельянов, Е.А. Емельянова. Импульсные технологии повышения электрической прочности в вакууме. - М.: Физматлит, 2009. - 160 с.
90. П.Н. Чистяков, Н.В. Татаринова. Повышение электрической прочности вакуумного промежутка обработкой электродов сильноточным тлеющим разрядом, Физическая электроника сб. МИФИ, вып. 3, М: Атомиздат, 1966-54. с.
91. Бабад-Захряпин Н.В., Кузнецов И.Н. Химико - термическая обработка в тлеющем разряде. М.: Атомиздат, 1975. - 176 с.
92. Покровская - Соболева А.С., Борисова Т.С., Мазурова Л.К. Влияние кондиционирования электродов на электрическую прочность вакуумного промежутка// ЖТФ. - 1971, Т.41, №11. - С.2363-2368.
93. А.с. № 911646 СССР. Способ повышения электрической прочности вакуумной изоляции / В.П. Буц, А.А. Емельянов, Н.С. Кузьминов и др. БИ, 1982. № 9. - С. 213.
94. А.с. №911648 СССР. Способ повышения электрической прочности вакуумной изоляции / А.А. Емельянов, Н.С. Кузьминов, В.П. Мальгин и др. БИ, 1982. № 9.
95. Каляцкий И.И., Кассиров Г.М. Импульсный пробой высокого вакуума при малых временах воздействия напряжения// Изв. вузов. Физика. - 1963. № 4. - С.78 - 81.
96. Jüttner B., Rohrbeck W., Wolf H. Zeretörung und erzeugung von feldemittern auf ausgedehnten Metalloberflächen// Beitr. Plasmaphys. - 1970. - 10, N. 4/5. - S.383-396.
97. Емельянов А.А. О критерии оптимальности электроимпульсного кондиционирования электродов в вакууме// Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: Тез.докл. VIII научн. шк. - Николаев, 1997. - С.39-40.
98. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И., Янкевич Е.Б. и др. Наблюдение регенерации микроострий и полировки катода при наносекундных импульсах тока взрывной эмиссии// ДАН СССР. - 1976, Т. 227, № 6. - С. 1335 - 1337.
99. Ж.Н. Бабанов, Г.Н. Купцов. Методы снижения вторичной электронной эмиссии с электродов СВЧ приборов// Обзоры по электронной технике. Сер.1. Электроника СВЧ, 1986, вып 1. - 25с.
100. Бушуев А.И. Экспериментальное исследование влияния вторичной электронной эмиссии на энергетические показатели высокочастотных ламповых генераторов// Электронная техника. Сер.4. Электровакуумные и газоразрядные приборы. - 1974, вып.7. - С.3 - 9.
101. Heard H.G. Electron loading and high-voltage sparcing of metal in vacuum.- Rept. UCRL-2252, California, USA, 1952. - 12 p.
102. Акишин А.И., Кирюхин В.П., Марьин Б.В., Новиков Л.С. Электронная и ионная эмиссия при соударении микронных металлических частиц со скоростями 1-5 км/сек с поверхностью твердого тела// ЖТФ. - 1981. - Т.51, №4. - С.823-827.
103. Jedinak L., Vacuum insulating of high voltage utilizing dielectric coated electrodes// J.Appl.Phys. - 1964, V.35, №6. - P.1727-1733.
104. Г.Л. Брусиловский, В.Г. Вильдгрубе, И.А. Картузова. Перспективы создания новых покрытий для сеток мощных генераторных ламп с вольфрамовым торированным карбидированным катодом, работающих в условиях повышенных удельных нагрузок// Электронная техника. Сер.4. - 1989. - вып 2 (125), - С.52-59.
105. Благородные металлы. Справочник/ Под ред. Е. М. Савицкого. - М: Металлургия.- 1984. - 592 с.
106. Физико-химия сплавов редких металлов/ Под ред. Е.М. Савицкого. - М.: Наука. - 1981. - 261с.
107. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - М.: Металлургия. - 1976. - 559 с.
108. В.С. Фоменко Эмиссионные свойства материалов. Справочник/ под ред. Г.В. Самсонова. - Киев : Наукова Думка. - 1970. - 146 с.
109. Пат. US 2671867. Electrode structure for X-ray tubes/ Z.J. Atlee (США); Dunlee Corp. (США).-№ 197,441- Заявл.24.11.50; опубл.09.03.1954. - 9с.
110. Пат. US Re30082, МКИ H01J 35/00. X-ray tube having focusing cup with non-emitting coating / Z.J. Atlee, R.F. Kasten (США); Picker Corp. (США). - № 645,835 - Заявл. 27.01.1977; Оpubл. 21.08.1979.
111. В.С. Горовец. Металлические антидинаatronные покрытия в переходных устройствах электронных СВЧ приборов// Обзоры по электронной технике. Сер.электроника СВЧ. - 1970, вып.2(149). - 35 с.
112. Брусиловский Г.Л. Вторично-эмиссионные свойства покрытий электродов модуляторных и генераторных ламп// Электронная техника. Сер.4. Электровакуумные и газоразрядные приборы. - 1984, вып.1(100). - С.5-7.
113. Forman R. Secondary-electron-emission properties of conducting surfaces with application to multistage depressed collectors for microwave amplifiers/ NASA Technical Paper 1097. - Cleveland: Lewis Research Center, 1977. - 33 p.
114. Пат. US 4417175, МКИ H01J 23/02. Ion sputter textured graphite electrode plates / A.N. Curren, R. Forman, J.S. Sovey, E.G. Wintucky (США); NASA (США). - № 364,072 - Заявл. 31.03.1982; Оpubл. 22.11.1983. - 6 с.
115. Kato S., Nishiwaki M. Secondary electron emission from metals and graphites// Technical Design Report for J-Parc. Japan Atomic Energy Research Institute, (JAERI), High Energy Accelerator Research Organization (KEK). March 2003. P.2.3.8-7 - 2.3.8.-13
116. Diaz N., Castaneda S., Ripalda J.M., Montero I., Galan L., Feltham S., Raboso D., Rueda F. Materials of low secondary electron emission to prevent the multipactor effect in high-power RF devices in space// 6th

- Spacecraft Charging Technology Conference, AFRL-VS-TR-20001578, 1 September 2000. – P.205-209.
117. Справочник по электротехническим материалам/ Под ред. Ю.В. Корицкого и др. – М.: Энергоатомиздат, Т.2, 1987. – 464 с.
118. Технология тонких пленок (справочник), под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. Под ред. М. И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.1., М.: Сов. Радио. – 1977. – 664 с.
119. В.Д. Бочков, Г.Н. Петров, М.М. Погорельский, П.В. Пошехонов. Исследование влияния диэлектрических покрытий оболочки на электропрочность рентгеновских трубок// Электронная техника. 2(85). – С.26-29.
120. В.Д. Бочков, П.В. Пошехонов, М.М. Погорельский, Н.В. Хрусталева. Объемный заряд в диэлектрических покрытиях, нанесенных на оболочку высоковольтного прибора. Вакуумная и газоразрядная электроника. Межвуз. сб., Рязань, 1980. – С.92-95.
121. Шейхмейстер Е.И. и др. Технохимические работы в электровакуумном производстве. Учебник для техн. училищ, М.: Высшая школа/ – 1978. – 287с.
122. Е.А. Соснов, А.А. Малков, А.А. Малыгин, Н.А. Куликов, Г. Л. Брусиловский, Е.Г. Калинин. Структурные и электрофизические характеристики хромоксидных покрытий на поверхности стеклянных оболочек высоковольтных вакуумных приборов. Пленки-2005. Материалы международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры". М.: 2005. ч.1. – С.175-180.
123. Структурные и электрофизические характеристики хромоксидных покрытий на поверхности рентгеновских трубок в процессе их получения и эксплуатации / Соснов Е.А., Малков А.Н., Малыгин А.Н., Куликов Н.А., Брусиловский Г.Л., Калинин Е.Г.; Редколл. Журн. Прикл. Химии РАН, СПб, 2005/ – 23с. Деп. в ВИНТИ 08.07. 2005.
124. Мейсон Т., Линдли Дж., Девидсон Р., Лиример Д., Гудвин Т. Химия и ультразвук. – М.: Мир, 1993. – 191с.
125. Сульман М.Г. Влияние ультразвука на каталитические процессы// Успехи химии. – 2000. – Т.62, № 2., – С. 178-191.
126. Шорников Р.С., Шилова О.А., Хашковский С.В., Силян В.А., Брусиловский Г.Л. Использование золь-гель технологии для получения диэлектрических покрытий для защиты баллонов рентгеновских трубок. Физика диэлектриков (Диэлектрики-2008) (материалы 11 международной конференции), СПб. 2008. – С.194-195.
127. Пат. US 3330707. Method for reducing electron multipactor on a dielectric window surface / L. Reed (США); Varian Associates (США). – № 314,184 – Заявл. 07.10.1963; Опубл. 11.07.1967. – 5 с.
128. Пат. US 4639385, МКИ В05Д 3/02. High voltage high vacuum coating / W.L. Jolitz, R.A. Williams (США); Ford Aerospace & Communications Corp. (США). – № 781,544 – Заявл. 30.09.1985; Опубл. 27.01.1987. – 5 с.
129. Olding, T., Sayer M., Barrow D. Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation// Thin Solid Films. 2001. V.398-399/ N1. P. 581-586.
130. Pilotekand S., Schmidt H.K. Wettability of Microstructured Hydrophobic Sol-Gel Coating// Journ. of Sol-Gel Science and Technology. 2003. V.26. N.1. p.789-792.
131. А.С. № 845395, СССР, Суспензия для получения покрытия Борисенко А.И., Николаева Л.В., Лапенкова В.Я. – №2887941, 1981.
132. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры/ Под ред. Л.Ченга, К.Плота. – М.: Мир, 1989. – 584 с.
133. Арбенин Д.Е., Бурляева Е.В., Мармалюк А.А. Выбор условий выращивания нелегированных и легированных слоев GaAs с использованием эмпирической модели процесса монокристаллической эпитаксии// Неорганические материалы. – 2010/ – Т. 46, № 1. – С. 5-10
134. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки// Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, вып. 3. – С. 443 – 480.
135. Г. Бинниг, Г. Рорер. Нобелевские лекции по физике – 1986. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности// Успехи физических наук. – 1988/ – Т.154, вып. 2. – С. 261 – 272.
136. Неволин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии// Электронная промышленность. – 1993, вып. 3. – С.8-11.
137. Беляков А.В., Жариков Е.В., Малыгин А.А. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного назначения: Учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2006, 102с.
138. Кольцов С.И. Тез.доклад. н.-техн. конфер. ЛТИ им. Ленсовета, 1963. – С.27.
139. Кольцов, С.И. Реакции молекулярного наслаивания: Текст лекций. – СПб.: СПбТИ. – 1992. – 63 с.
140. Ritala M., M. Leskela M. Atomic layer epitaxy – a valuable tool for nanotechnology?// Nanotechnology. – 1999. – V. 10. – P. 19-24.
141. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений: Учебное пособие/ СПбГУ. – СПб, 1996. – 256 с.
142. Малыгин А.А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания// Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №7. – С. 58 – 64.
143. Кольцов, С. И. Получение и исследование химического состава продуктов последовательной хемосорбции хлоридов титана и фосфора на поверхности силикагеля/ С. И. Кольцов, А. Н. Волкова, В. Б. Алесковский// Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42, № 5. – С. 1028-1034.
144. Малыгин А.А. Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наслаивания// ЖОХ. – 2002. – Т.72, вып. 4. – С.617 – 632.
145. Малыгин А.А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения// ЖПХ. – 1996, Т. 69, № 10. – С.1585 – 1593

146. Малыгин А.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания// Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 3-4. – С. 87-100.
147. Малыгин А.А., Ежовский Ю.К. Оборудование процесса химической сборки материалов: Учебное пособие/ ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1987. – 96 с.
148. Ежовский Ю.К. Основы тонкопленочного материаловедения и технологии интегральных устройств: Учебное пособие/ СПбГТИ (ТУ). – СПб., 2005. – 127 с.
149. Ежовский Ю.К. Физико-химические основы технологии микро- и нанозлектронных устройств: Учебное пособие/ СПбГТИ (ТУ). – СПб., 2007. – 144 с.
150. Ежовский Ю.К. Физико-химические основы технологии материалов электронной техники: Учебное пособие/ СПбГТИ (ТУ). – СПб., 2007. – 125 с.
151. Ежовский Ю.К. Химическая нанотехнология оксидных и нитридных низкоразмерных структур на полупроводниковых матрицах// Микроэлектроника. – 2010. – Т.39, № 3. – С.202-209.
152. Алехин А.П. Применение метода молекулярного наслаивания в технологии ИС//Электронная промышленность. – 1990. – № 2. – С.3 – 7.
153. Алехин А.П. Физико – химические основы субмикронной технологии/ МИФИ.- М., 1995. – С.31 – 35.
154. Васильев В.Ю., Васильева Л.Л. Закономерности осаждения слоев нитрида кремния при аммонолизе тетрахлорида кремния в реакторе низкого давления// Изв.СО АН СССР. – 1983.- №14, вып. 6. – С.86-89.
155. Atomic layer deposition: Материал из Beneq.com – официального сайта компании Beneq: Версия 837492, сохран. в 12:35 UTC 4 июля 2009 // Beneq – Электрон. дан. – Эспоо, Финляндия, 2009. – Режим доступа: <http://www.beneq.com>.
156. Atomic layer deposition: Материал из Picosun.com – официального сайта компании Picosun: Версия 714598, сохран. в 11:51 UTC 6 августа 2009 // Picosun – Электрон. дан. – Эспоо, Финляндия, 2009. – Режим доступа: <http://www.picosun.com>.
157. Atomic layer deposition Oxford Instruments: Материал из Oxford-instruments.com – официального сайта компании Oxford Instruments: Версия 714598, сохран. в 13:01 UTC 19 августа 2009 // Oxford Instruments – Электрон. дан. – Оксфорд, Великобритания, 2009. – Режим доступа: <http://www.oxford-instruments.com>.
158. Исследование методами СЗМ нанопокровов, синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности стеклянных матриц/ Е.А. Соснов, В.П. Дорофеев, А.А. Малков, А.А. Малыгин, Н.А. Куликов, Г.Л. Брусиловский// Тез. докл. XIV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел 30 мая-3 июня 2005г. – п. Черноголовка, 2005. – С.78-79.
159. Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А., Куликов Н.А., Брусиловский Г.Л., Калиникос Е.Г. Влияние титаноксидных нанопокровов на качество поверхности стеклянных изделий электронной техники// Физика и химия стекла. – 2006. – Т.32, № 1. – С.70-74.
160. Исследование нанопокровов, синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности стеклянных матриц Е.А. Соснов, В.П. Дорофеев, А.А. Малков, А.А. Малыгин, Н.А. Куликов, Г.Л.Брусиловский// Поверхность. Рентгеновские. Синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 9. – С.44-50.
161. AFM examination of nanolayers, synthesized by the molecular layering method on the surface of manufacturing glasses/ Е.А.Sosnov, V.P. Dorofeev, A.A. Malkov, A.A.Malygin, N.A.Kulikov, G.L. Brusilovsky// Abstract of The 8th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors 1-14 June 2006 –Saint-Petersburg, 2006. – 8.02P.
162. AFM examination of nanolayers synthesised by the molecular layering method on the surface of manufacturing glasses./ Е.А.Sosnov, V.P.Dorofeev, A.A.Malkov, A.A.Malygin, N.A.Kulikov, G.L.Brusilovsky// Физика и техника полупроводников.- 2007.- Т.41, № 5.- С.518-521.
163. Малков А.А., Дорофеев В.П., Антипов В.В. Оценка электропроводности тонких пленок, синтезированных на поверхности боросиликатного стекла: Метод. указания/ СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2007. – 20с.
164. Неорганические соединения хрома: Справочник/ Сост.: Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А. и др.-Л.: Химия, 1981, -208с.
165. Физико-химические свойства окислов. Справочник/ Под. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
166. Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. Влияние температуры на разных стадиях молекулярного наслаивания на фазообразование титаноксидного слоя на поверхности силикагеля// Журн. прикл. химии.- 2010.- Т.83, № 9.- С.1409-1418.
167. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. – 230 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБКАХ.....	6
1.1. Природа рентгеновского излучения.....	8
1.1.1. Дифракция на кристаллах.....	8
1.2. Особенности характеристического и тормозного излучения.....	9
1.3. Глубина генерации рентгеновского излучения.....	16
1.4. Прохождение рентгеновских лучей через твердое тело.....	17
1.5. Устройство рентгеновской трубки.....	19
2. СОВРЕМЕННЫЙ РЫНОК РЕНТГЕНОВСКОЙ ТЕХНИКИ.....	23
3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА.....	26
3.1. Особенности поверхности.....	26
3.2. Взаимодействие атомов. Потенциальный барьер на поверхности твердых тел.....	28
3.3. Распределение электронов на границе твердое тело – вакуум. Работа выхода электронов.....	29
3.4. Межатомные силы.....	31
3.5. Энергетика сорбционных процессов.....	33
4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ПРИБОРОВ И ПРИЧИНЫ ЕЕ НАРУШЕНИЯ.....	37
4.1. Общие понятия об электрической прочности.....	37
4.2. Причины нарушения электрической прочности прибора при подаче высокого напряжения.....	38
4.2.1. Токи утечки.....	39
4.2.1.1. Природа появления токов утечки в междueleктродном промежутке.....	39
4.2.2. Микроразряды.....	54
4.2.3. Причины возникновения вакуумного пробоя.....	57
4.2.3.1. Вакуумный пробой, вызванный автоэлектронной эмиссией.....	58
4.2.3.2. Вакуумный пробой, инициируемый отдельной частицей в междueleктродном промежутке.....	65
4.2.3.3. Десорбционный механизм пробоя.....	66
4.2.4. Процессы в диэлектрической оболочке.....	67
4.3. Стимулирование возникновения микроразрядов и пробоев при токопрохождении в приборе.....	70
4.3.1. Вторичная эмиссия с электродов и её последствия.....	70
4.3.2. Накопление и распределение заряда по оболочке.....	72
5. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК.....	79
5.1. Подготовка электродов.....	79
5.1.1. Механическая обработка.....	79
5.1.2. Способы обезгаживания и очистки поверхности.....	80
5.1.3. Высоковольтная тренировка.....	83
5.1.3.1. Высоковольтные наносекундные импульсы.....	87
5.2. Конструкторские и технологические приемы снижения авто-, термо- и вторичноэлектронных токов.....	88
5.2.1. Антиэмиссионные покрытия.....	90
5.3. Методы формирования поверхности изоляторов с заданными значениями электропроводности.....	97
5.3.1. Общие требования к сопротивлению поверхности изолятора высоковольтного прибора.....	97
5.3.2. Полупроводящие покрытия.....	98
5.4. Нанотехнологические подходы при создании покрытий с пониженным электросопротивлением.....	110
5.4.1. Динамика развития нанотехнологии тонкопленочных и других типов поверхностных наноструктур.....	110
5.4.2. Химическая нанотехнология на принципах метода молекулярного наплавления.....	114
5.4.2.1. Принципы метода молекулярного наплавления.....	114
5.4.2.2. Формирование монослоев на поверхности твердых тел.....	118
5.4.2.3. Синтез нанослоев заданной толщины.....	121

5.4.2.4. Приемы синтеза многокомпонентных поверхностных наноструктур.....	127
5.4.2.5. Формирование функциональных нанопокровов на поверхности полупроводниковых матриц.....	129
5.4.3. Оборудование для реализации нанотехнологии на принципах метода молекулярного наплавления.....	136
5.4.3.1. Основы создания аппаратного оформления процесса молекулярного наплавления.....	136
5.4.3.2. Модернизация промышленных вакуумных и проточно-вакуумных технологических установок для синтеза нанопокровов методом МН.....	138
5.4.3.3. Вакуумные установки молекулярного наплавления.....	144
5.4.3.4. Конструктивные особенности промышленных и экспериментальных установок молекулярного наплавления некоторых зарубежных фирм.....	155
5.4.3.5. Применение метода МН для создания нанопокровов с повышенной электропроводностью.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	166
ЛИТЕРАТУРА.....	171

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Кафедра химической нанотехнологии
и материалов электронной техники

Учебное издание: Учебное пособие

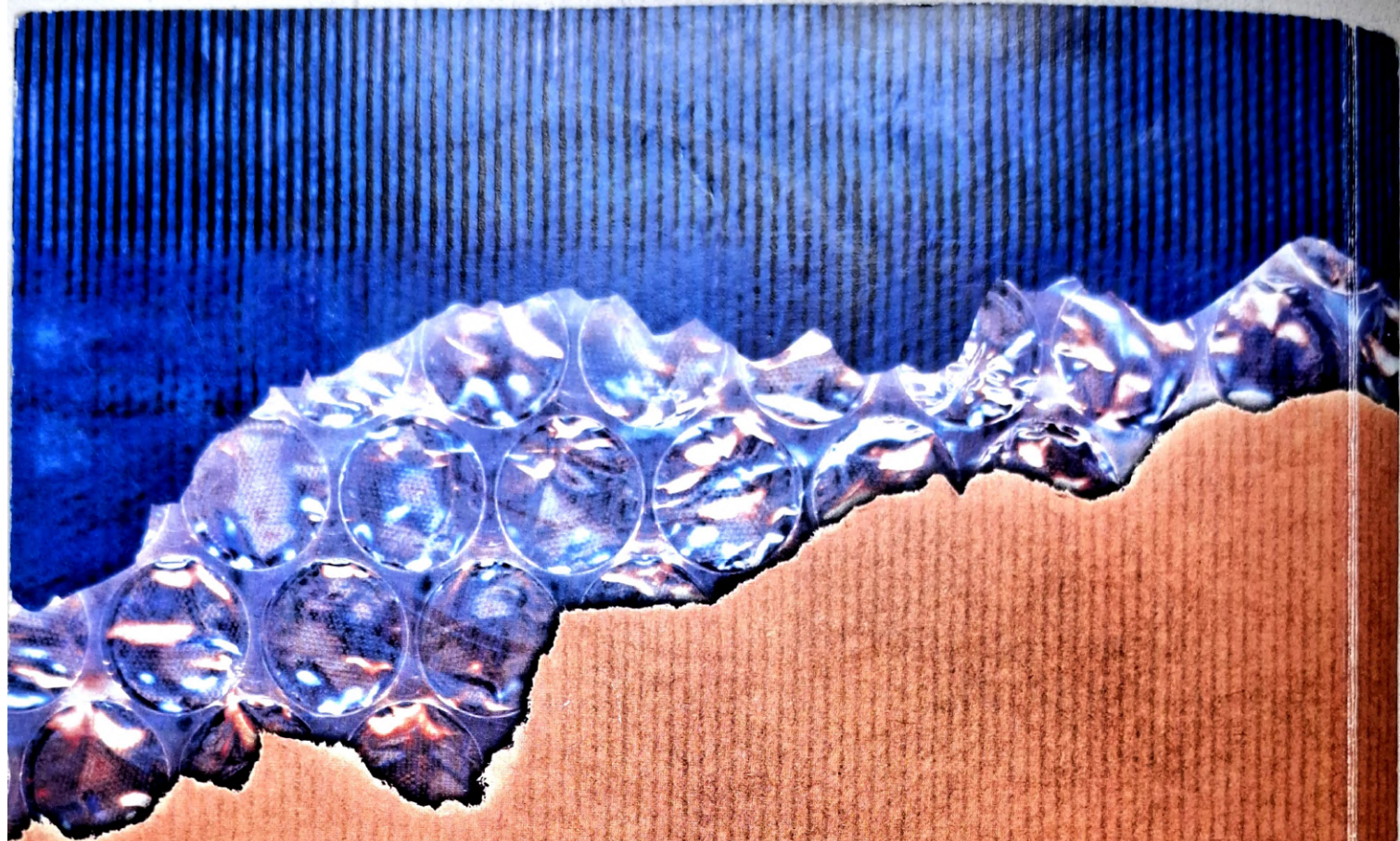
Г.Л. Брусиловский, Н.А. Куликов,
А.А. Малков, А.А. Малыгин, В.А. Силин

**РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ: УСТРОЙСТВО, ПРИМЕНЕНИЕ,
ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ
И НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ**

Сдано в набор 09.06.2012. Подписано в печать 26.06.2012. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Тираж 150 экз. Гарнитура Камбрия Заказ №998

Издательство Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического университета)
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Отпечатано в типографии «ПСП-принт»
Санкт-Петербург, Благодатная ул., д. 6, литер «Д»



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)