

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

В. А. Ксенофонтов, А. С. Купряшкин, А. Г. Шаховской, Е. П. Шешин

Введение

Углеродные материалы благодаря своим физико-химическим свойствам находят широкое применение в машиностроении, электротехнике, создании легких и прочных композитных материалов, в ядерной энергетике и др. [1] При этом области применения и задачи, решаемые ими в технике, во многом зависят от микроструктуры данных материалов, что приводит к необходимости сочетания разнообразных физических методик для исследования структурных особенностей углеродных материалов (УМ). Важную информацию об особенностях внутреннего строения различных материалов на основе углерода способны дать методы эмиссионной электроники [2-5]. В частности, данные методы позволяют выявить особенности кристаллитной микроструктуры некоторых типов углеродных волокон (УВ) и реализовать на их основе источники автоэлектронной эмиссии [5-7].

В опыте изучения автоэлектронной эмиссии УФ сформировались определенные представления о строении волокон и других углеродных материалов на микроуровне и в особенности о строении их рабочей поверхности. Так, для описания процессов, происходящих при работе автоэлектронного катода, выдвигаются представления о формовке эмиттирующей поверхности, о выделении скелетной основы волокон, о характере взаимодействия поверхности углеродного автокатаода с внешними разрушающими факторами [5, 7]. На основании экспериментального исследования углеродных автокатодов, анализа изменения эмиссионных изображений в процессе работы, изучения динамики их рабочей поверхности методом растровой электронной микроскопии [7] установлена прямая связь типа структуры материала, особенностей его производства (сырье, температура отжига и др.) со стабильностью его эмиссионных характеристик. Проблема поиска материалов для создания долговечных автоэлектронных эмиттеров приводит к необходимости расширения методик исследования различных типов УМ с целью дальнейшего совершенствования наших представлений о структуре материала.

Методика эксперимента

В данной работе различные типы УМ для автоэлектронной эмиссии исследованы с использованием методики полевой десорбции и масс-спектрометрии. Были изучены три типа материалов: серия углеродных полиакрилонитрильных волокон (ПАН УВ) с различными температурами предварительного промышленного термического отжига, волокна типа ровилон и усы пирографита. Изучались как необработанные волокна, так и образцы, подвергнутые предварительному электрохимическому заострению.

Масс-спектрометрический анализ осуществлялся в двухимпульсном времяпролетном микроанализаторе [8] с давлением остаточных газов 10^{-4} Па. Длина времяпролетной части составляла 105 см, угловой размер зондирующего отверстия 0.9° . Все эксперименты проводились при охлаждении образцов до температуры жидкого азота.

Испарение острия осуществлялось двумя высоковольтными импульсами. Первый (десорбирующий) очищал поверхность от адсорбированных газов, испаряя при этом не менее монослоя материала образца. По истечении 50 мкс с момента очистки подавался второй (анализирующий) импульс. На рис. 1 представлена типичная осциллограмма двухимпульсного режима анализа. Предварительная десорбция обеспечивала проведение масс-спектрометрического анализа достаточной чистоты поверхности (экспозиция в атмосфере остаточных газов составила $5 \cdot 10^{-5}$ L — единиц Лэнгмюра). Разрешающая способность прибора составляла $\Delta M/M \sim 1/30$. Амплитуда испаряющих импульсов достигала 15 кВ при длительности 100 нс на полувысоте.

Анализ распределения состава материала по глубине производится путем регистрации около 10 последовательных разверток осциллографа в двухимпульсном режиме и построения спектров в виде парных гистограмм, отражающих количество зарегистрированных отечек в зависимости от времени прихода ионов. Подобные гистограммы строятся последовательно на каждые 10 актов десорбции и 10 или менее актов анализа; каждая такая гисто-

грамма захватывает образец по глубине на 15—20 нм. Изменения в составе спектра соответствуют изменениям в составе испаряемого материала. При этом каждый акт десорбции соответствует увеличению импульсного напряжения на 0.5—1.5 кВ.

Спектры полевого испарения

Характер спектров полевого испарения углеродных материалов связан со структурой материала, влияние на которую оказывают как исходное сырье, так и технология изготовления. Следует отметить три различные составляющие спектров: поатомное испарение, кластер-

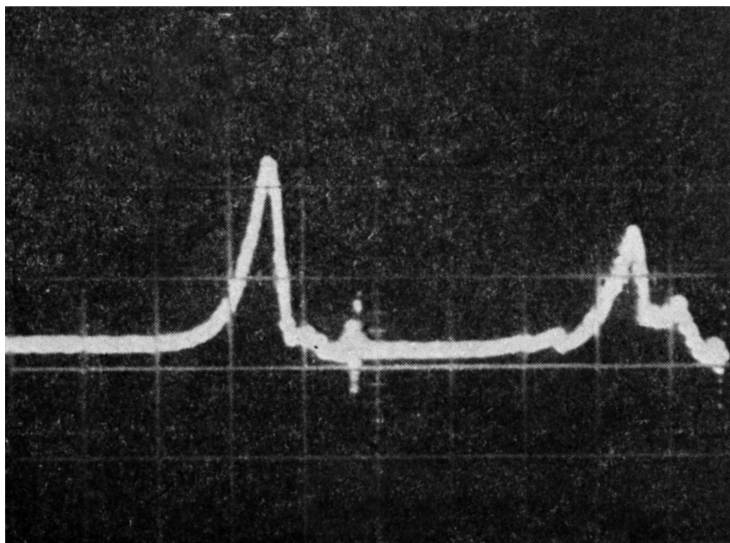


Рис. 1. Осциллограмма двухимпульсного режима полевого испарения.

Слева — для десорбирующего импульса, справа — для анализирующего; масштаб по оси времени — одна клетка соответствует 10 мкс.

ное испарение, испарение в виде атомных комплексов с малым зарядом. Поатомное испарение — испарение УМ в виде ионов с соотношением $M/e=6-72$ ($C^{++}-6C^+$). Особенностью кластерного испарения является большая амплитуда импульсов на детекторе ионов и возможность идентификации вышеуказанных масс только при учете недобора энергии ионами, образовавшимися в результате распада кластера на расстоянии нескольких радиусов кривизны образца. Подробно этот вид испарения описан в работе [4]. Испарение УМ в виде атомных комплексов с малым зарядом сочетается как с поатомным испарением, так и с кластерным. Отношение M/e для этих комплексов обычно 100 и более.

Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе испарения в одно- и двухимпульсном режиме можно наблюдать большое количество ионов при одном акте испарения (10 и более отметок на экране осциллографа). Обычно в этих случаях можно идентифицировать одну либо несколько наиболее легких масс. По-видимому, здесь имеет место испарение УМ при постоянном напряжении за счет локального изменения испаряющего поля материала. При этом импульсное напряжение как бы «вскрывает» участки образца с низкой напряженностью испаряющего поля.

Вид спектра существенно зависит от температуры термического отжига волокон, особенно для низких температур. В отличие от других материалов спектр испарения ПАН УВ (900 °С) содержит высокозарядные ионы C^{++} и C^+ (рис. 2, 1). Поатомное испарение ПАН УВ (1500, 2000, 2600 °С) (рис. 2, 2—4), ровилона (2600 °С) (рис. 2, 5) и пироусов (рис. 2, 6) выявляет в составе ионного спектра углерод в виде $3C^{++}$, $3C^+$ и $4C^+$. При испарении образцов на большую глубину наблюдается чередование участков, где перечисленные ионы хорошо регистрируются, и участков, где они обнаруживаются вместе или по отдельности на уровне фона. Следует отметить ПАН УВ (2000 °С) (рис. 2, 3), в котором сохраняется состав ионного спектра по глубине, т. е. наблюдается лишь относительное изменение отдельных элементов спектра.

Кластерное испарение в виде тяжелых углеродных комплексов вида $5 \dots 15C$ наблюдается в спектрах всех изучаемых в данной работе углеродных материалов. Конкретный состав кластерного испарения требует дальнейшего изучения.

Атомные комплексы с малым зарядом присутствуют в спектрах всех изучаемых УМ. Выделяется ПАН УВ (2000 °C), спектры которого содержат малое количество комплексов. Большое количество комплексов наблюдается при испарении ПАН УВ (900 °C), ровилона (2600 °C) и пироусов.

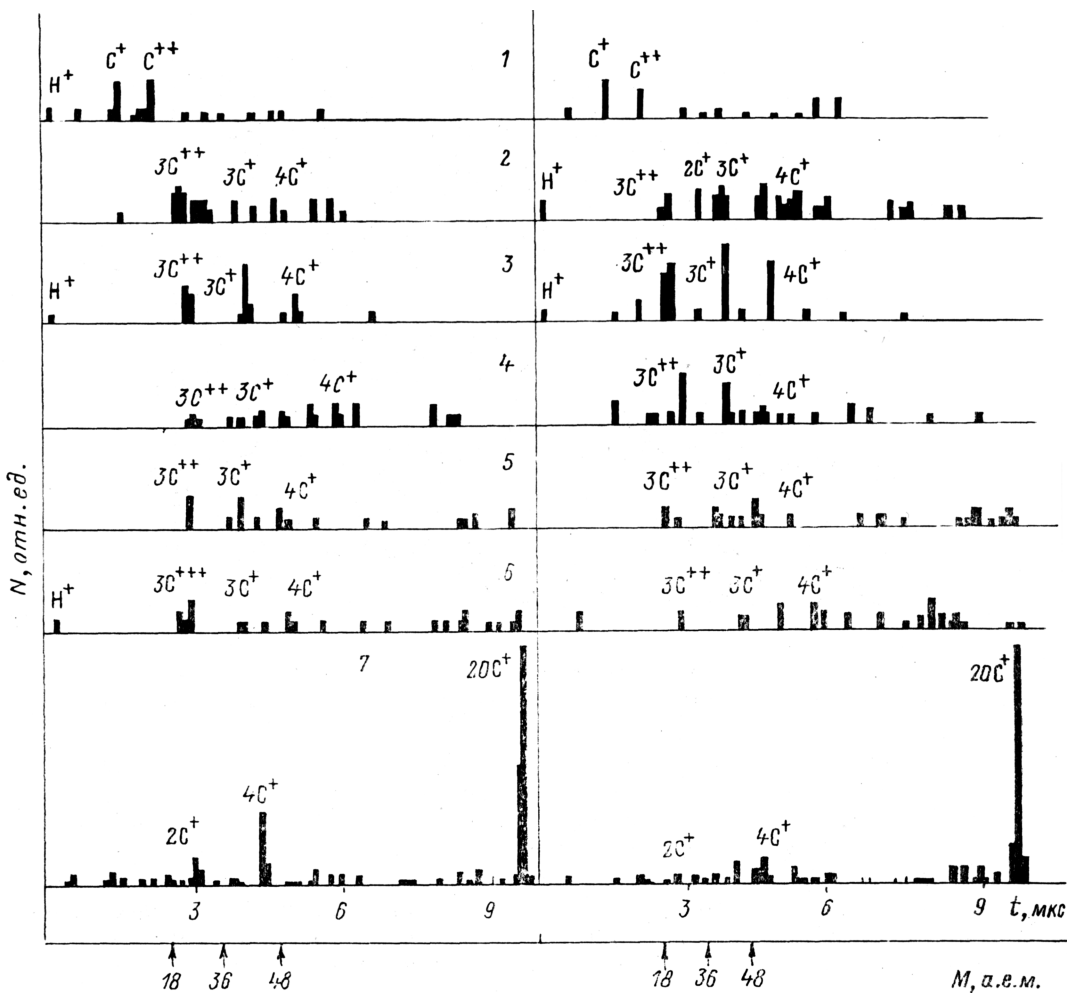


Рис. 2. Спектры полевого испарения углеродных волокон с различной температурой предварительного отжига.

Следует отметить, что при испарении особо чистой поверхности образцов (в результате двухимпульсного режима испарения) обнаружены ионы водорода у ПАН УВ (900, 1500, 2000 °C) и пироусов. Очень малое количество ионов водорода обнаружено в спектре ПАН УВ (2600 °C) и не обнаружено в спектре ровилона (2600 °C).

При изучении спектра одного из образцов ПАН УВ оказалось, что в спектре преобладают ионы с $M/e=250$ (рис. 2, 7). Эти отметки наблюдались в одно- и двухимпульсном режиме испарения на глубину нескольких десятков нм. При извлечении образца из установки на трубчатом держателе обнаружилась «снежинка» размером, сравнимым с длиной образца и «выросшая» из аквадага, используемого для закрепления образца в держателе. Следует отметить стабильность, с которой появлялись данные ионы (250 а. е. м.). Выше уровня фона можно выделить еще только ионы $4C^+$ в режиме десорбции. После удаления «снежинки» в спектре образца ионы с $M/e=250$ отсутствовали.

На рис. 3 в качестве примера представлена последовательность спектров при послойном испарении волокна ПАН УВ (2600 °C), при этом анализирующее напряжение изменялось

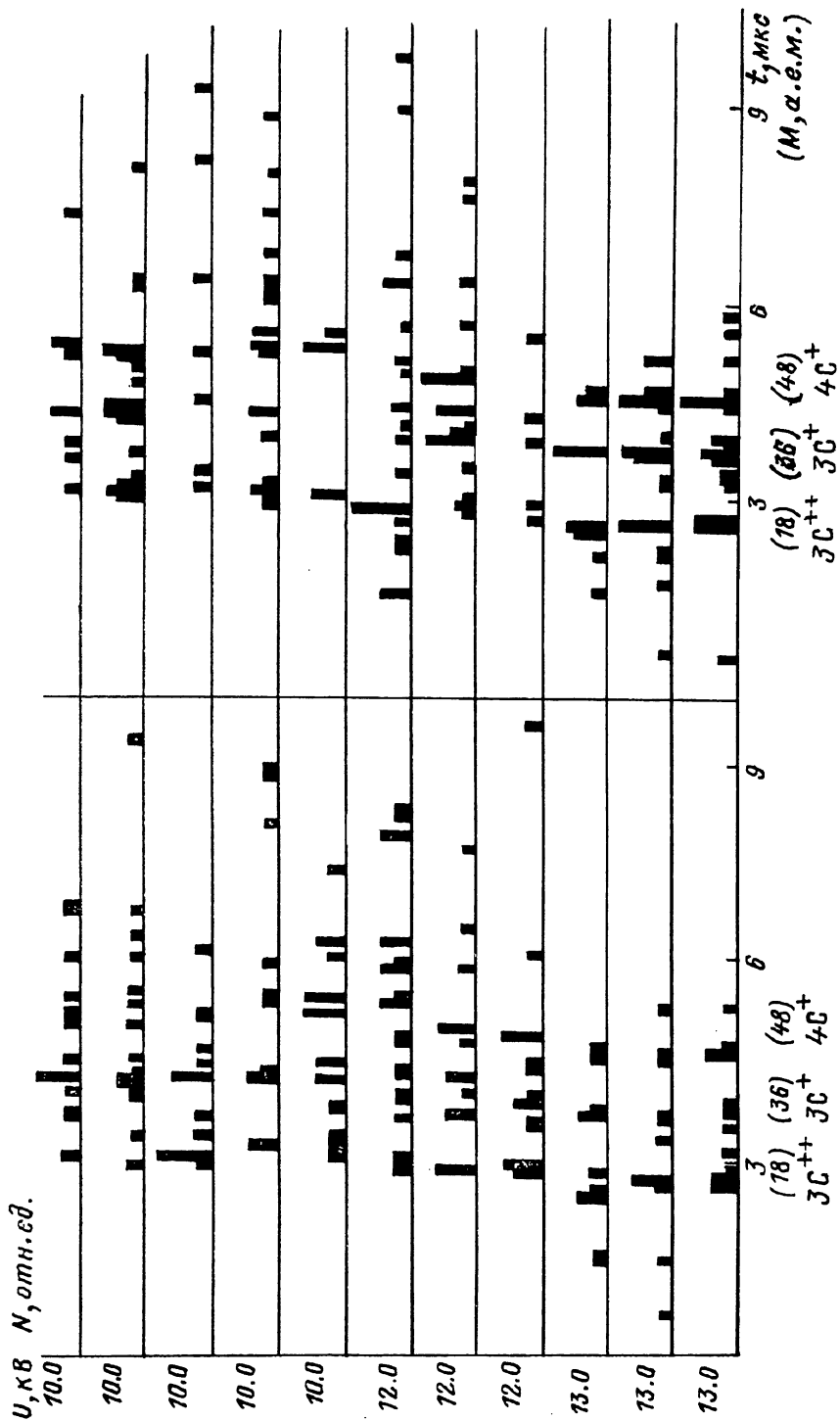


Рис. 3. Последовательность спектров при последном испарении волокна ПАН (2600 °С).

в пределах 10.0—13.0 кВ, а каждому спектру соответствует испарение материала на глубину 51—20 Å. Таким образом, последовательность спектров соответствует анализу на глубину порядка 1000—2000 Å. По характеру испарения легких ионов (водорода) и больших атомарных комплексов можно оценить, что внутренние структурные образования волокна — кристаллиты и объемные поры имеют размеры порядка сотен Å. При сравнении подобных спектров для всех исследованных материалов обращает на себя внимание отличие в характере испарения для волокон серии ПАН УВ, с одной стороны, и для волокон типа ровилона и пирюсов, с другой. У последних испаряется достаточная доля атомарных комплексов с большими массами, чего практически нет у ПАН УВ. Вероятно, это связано с фибрильной структурой ПАН волокон, дающей равномерное испарение.

В заключение следует отметить, что полученные с помощью масс-спектрометрического анализа данные развивают современные представления о структурных особенностях углеродных материалов, что позволяет развивать технологию изготовления таких материалов с необходимыми для эффективных автокатодов свойствами.

Список литературы

- [1] Углеродные волокна и углекомпозиаты // Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 335 с.
- [2] *Stewart D., Wilson P.* // *Vacuum*. 1980. Vol. 30. N 11—12. P. 527—532.
- [3] *Futamoto M., Hosoki S., Yamamoto S., Kawabe U.* // *Jap. J. Vacuum*. 1980. Vol. 23. N 9. P. 430—437.
- [4] *Ксенофонтов В. А., Михайловский И. М., Кулько В. Б.* // *ЖТФ*. 1983. Т. 53. Вып. 8. С. 1583—1587.
- [5] *Бондаренко Б. В., Селиверстов В. А., Шешин Е. П.* // *РЭ*. 1985. Т. 30. № 8. С. 1601—1605.
- [6] *Бондаренко Б. В., Черепанов А. Ю., Шаховской А. Г.* и др. // *Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ*. 1987. № 10. С. 45—48.
- [7] *Бондаренко Б. В., Шаховской А. Г., Шешин Е. П.* // *РЭ*. 1987. Т. 32. № 1. С. 199—201.
- [8] *Дранова Ж. И., Ксенофонтов В. А., Кулько В. Б.* и др. // *ПТЭ*. 1980. № 6. С. 166—167.

Институт проблем кибернетики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
13 февраля 1990 г.

В окончательной редакции
28 января 1991 г.

06; 07

Журнал технической физики, т. 61, в. 6, 1991

© 1991 г.

ОДНОЧАСТОТНЫЙ ЛАЗЕР С УЗКОЙ ЛИНИЕЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ОСНОВЕ МНОГОМОДОВОГО ИНЖЕКЦИОННОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ С ВНЕШНИМ РЕЗОНАТОРОМ МАЛОЙ ДЛИНЫ

В. Н. Королев, А. С. Красильщиков, А. В. Маругин, А. В. Харчев

Развитие волоконной оптической связи, квантовой метрологии, лазерной спектроскопии определяет заметный интерес к исследованию и разработке инжекционных лазеров (ИЛ) с узкой линией излучения. Эффективным способом управления спектром генерации ИЛ является использование его в системе с внешним резонатором. Внешний резонатор с длиной много больше размеров самого ИЛ позволяет достичь узкой линии излучения [1]. Однако сложной проблемой для такого лазера является осуществление устойчивой одночастотной генерации по модам внешнего резонатора [2]. С другой стороны, ИЛ с коротким внешним резонатором длиной порядка сотни микрон обладает устойчивым одномодовым спектром [3]. Однако такой лазер не позволяет получать ширины линии генерации ниже значения, обусловленного добротностью собственного резонатора ИЛ [4].

Поэтому особый интерес представляет исследование ИЛ с внешним резонатором с длиной, сравнимой или в несколько раз большей оптической длины собственного резонатора, т. е. порядка одного или нескольких миллиметров. В таком лазере с помощью одного внешнего отражателя без использования дисперсионных элементов возможно осуществить эффективную селекцию мод ИЛ и одновременное сужение ширины линии выделенной моды ге-