УДК 621:531.91

ПРОЦЕССЫ ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ В МИКРОКАНАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ И ПРОБЛЕМА ДОЛГОВЕЧНОСТИ КАТОДОВ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

В.Н. Гринюк, В.А. Созаев, А.В.Харитиди
Северо-Кавказский горно-металлургический институт,
362021, г. Владикавказ, ул. Космонавта Николаева, 44, sozaeff@mail.ru

На основе классической модели десорбции молекул в газовых объемах микроканальных структур оценено время, за которое на фотокатоде будет адсорбирован мономолекулярный слой газа.

В ряде фотоэлектронных приборов в качестве [1-4] усилителя фототока часто используется микроканальная пластина [1-2]. В электронно- оптическом преобразователе (ЭОП) она в значительной мере защищает фотокатод (ФК) от бомбардировки положительными ионами и устраняет обратную оптическую связь со светящимся экраном. Целью настоящей работы было теоретически оценить оптимальные параметры техпроцессов изготовления в связи с характеристиками десорбции молекул остаточных газов в каналах МКП с применением интегральных преобразований и решении задач нахождения потоков молекул через МКП методом Штурма-Лиувиля.

Рассмотрим схематическую модель – электронно-оптического преобразователя (ЭОП) на рис. 1. Здесь V_e – суммарный объем пространства между экраном и выходом МКП, включая и объем каналов МКП.

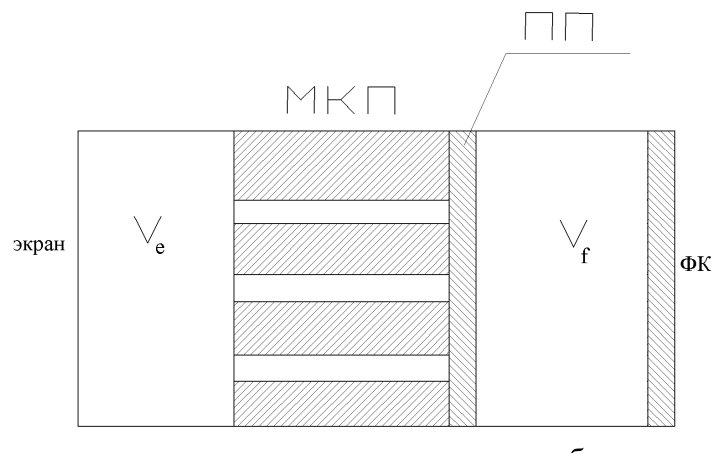

Рис.1 Схематическая модель электронно-оптического преобразователя (ЭОП)

Пусть V_f – объем пространства только между фотокатодом и прострельной пленкой (ПП), S_e – общая площадь всей внутренней поверхности ЭОП левее ПП (в основном, это общая внутренняя площадь боковых поверхностей каналов МКП), S_f – площадь всей внутренней поверхности ЭОП правее пленки ПП.

Вначале предположим, что объем газа V_e полностью изолирован от объема V_f, т.е. молекулы газа не могут попасть из объема V_e в объем V_f и наоборот. Пусть M_e – полное число молекул в объеме V_e, а N_e – полное число молекул адсорбированных поверхностью каналов МКП. За время dt число молекул, адсорбированных каналами МКП на поверхности S_e определится как:

$$dN_e = qS_eV_e^{-1}\left(1 - N_e / S_eN_0\right)M_e dt - \tau^{-1}N_e dt\,. \tag{1}$$

Здесь коэффициент q – скорость адсорбции, τ – среднее время жизни адсорбированной молекулы, N_0 – число адсорбированных молекул газа на $1м^2$, образующих мономолекулярный слой. Примем во внимание, что

$$N_e\left(t\right) + M_e(t) = N_0S_e,\ N_e(0) = N_0S_e\,. \tag{2}$$

После интегрирования уравнения (1) получим

$$N_e(t) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2\dfrac{1-\alpha_1}{\alpha_2 - 1}\exp\left[-qS_eV_e^{-1}\left(\alpha_1 - \alpha_2\right)t\right]}{\dfrac{1-\alpha_1}{\alpha_2 - 1}\exp\left[-qS_eV_e^{-1}\left(\alpha_1 - \alpha_2\right)t\right]}N_0S_e\,, \tag{3}$$

$$\alpha_1 = 1 + V_e\left(2qS_e\tau\right)^{-1} - \sqrt{V_e\left(2qS_e\tau\right)^{-1}\left[1 + V_e\left(4qS_e\tau - 1\right)\right]}\,, \tag{4}$$

$$\alpha_2 = 1 + V_e\left(2qS_e\tau\right)^{-1} + \sqrt{V_e\left(2qS_e\tau\right)^{-1}\left[1 + V_e\left(4qS_e\tau - 1\right)\right]}\,, \tag{5}$$

Постоянная времени t_e установления динамического равновесия определяется как

$$t_e = V_e\left[qS_e\left(\alpha_2 - \alpha_1\right)\right]^{-1}. \tag{6}$$

Причем равновесные величины могут быть определены как

$$\bar{N}_e = \alpha_1N_0S_e,\ \bar{M}_e = \left(1 - \alpha_1\right)N_0S_e\,. \tag{7}$$

Рассмотрим процесс диффузии из объема V_e в объем V_f только по одному каналу МКП. Пусть d – диаметр, l – длина канала МКП. Пусть до момента времени $t = 0$ объем V_f был полностью изолирован от объема V_e перед экраном пленкой ПП, а n_e, n_f – равновесные концентрации газа в объемах V_e, V_f соответственно. В некоторый момент, близкий к $t = 0$ появляется в пленке ПП дефект-пора, по месту совпадающей с отверстием канала МКП. Тогда в самом канале имеем в точке с координатой x в момент t концентрацию $n\left(x,t\right)$. Причем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2},\ 0 < x < l,\ t > 0, \tag{8}$$

$$n\big|_{x=0} = n_e, \tag{9}$$

$$D\frac{\partial n}{\partial x} + h\left(n - n_f\right)\Big|_{x=\ell} = 0, \tag{10}$$

$$n\big|_{t=0} = n_e. \tag{11}$$

Здесь h – скорость поверхностного поглощения газа на торце канала со стороны ПП, а D – коэффициент диффузии. Естественно принять, что $h = \upsilon$, $D = \upsilon d/3$, $\upsilon = \sqrt{8RT/\pi M}$ – средняя скорость движения молекул (R– универсальная газовая постоянная в Дж/кг·К), T – абсолютная температура. В этом случае условие (10) примет вид:

$$\frac{\partial n}{\partial x} + d^{-1}\left(n - n_f\right)\Big|_{x=\ell} = 0. \tag{12}$$

Используем равенства (8), (11) с применением метода конечных интегральных преобразований, [3] введем неизвестную функцию $U(p,t)$:

$$U(p,t) = \int_0^\ell k(p,x) n(x,t)\,dx, \tag{13}$$

где $k(p,x)$ – ядро преобразования (13), которое мы найдем следующим образом. Умножим уравнение (8) на $\kappa(p,x)$ и проинтегрируем полученное равенство по x в интервале $(0,\ell)$. Получим выражение

$$\frac{\partial U(p,t)}{\partial t} - D\left[\kappa(p,x)\frac{\partial n(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial \kappa(p,x)}{\partial x} n(x,t)\right]\Bigg|_\ell^0 + D\int_0^\ell \frac{\partial^2 \kappa(p,x)}{\partial x^2} n(x,t)\,dx \tag{14}$$

Выберем в качестве ядра $\kappa(p,x)$ решение задачи Штурма-Лиувилля

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 \kappa(p_n,x)}{\partial x^2} = p_n{}^2 \kappa(p_n,x), 0 < x < \ell, \\ \kappa\big|_{x=0} = 0, \\ \dfrac{d\kappa}{dx} + d^{-1}\kappa\Big|_{x=\ell} = 0. \end{cases} \tag{15}$$

Откуда следует, что

$$\kappa(p_n,x) = \sin p_n x,\ n = 1, 2..., \tag{16}$$

где p_n - положительные корни уравнения

$$tg\left(p_n\ell\right) + p_n\ell = 0. \tag{17}$$

Подставив (9), (10), (16) в (14) получим, что искомая функция $U(p_n,t)$ должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{dU(p_n,t)}{dt} = D\left[p_n n_e - p_n^2 U(p_n,t) + \frac{\sin p_n\ell}{d}\right] \tag{18}$$

$$U(p_n,0) = \frac{n_f}{p_n}(1 - \cos p_n\ell). \tag{19}$$

С учетом (19) получим

$$U(p_n,t)=\frac{n_f}{p_n}(1-\cos p_n\ell)\exp(-Dp_n^2t)+\frac{p_nn_e+d^{-1}n_e\sin p_n\ell}{p_n^2}\left[1-\exp(-Dp_n^2t)\right]. \quad (20)$$

Решение для функции $n(x,t)$ получим в виде ряда Фурье в системе собственных функций $\{\sin p_nx\}_n^{\infty}=1$ при использовании метода Штурма-Лиувилля в соответствии с (15), что дает

$$n(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\|k(p_{n,}\bullet)\|^{-2}U(p_n,t)\sin p_nx\,, \quad (21)$$

$$\|k(p_{n,}\bullet)\|^2=\int_0^{\ell}\sin^2p_nxdx=\frac{\ell}{2}+\frac{1}{2d(d^{-2}+p_n^2)}\,. \quad (22)$$

Нетрудно видеть, что положительные корни (17) найдутся из равенства

$$p_n=\frac{\pi}{2\ell}(2n-1)+\varepsilon_n,\; n=1,2...,\quad (23)$$

где $\varepsilon_n>0$, $\lim\limits_{n\to\infty}\varepsilon_n=0$, а величина постоянной времени найдется как

$$t_c^{(1)}=D^{-1}p_1^{-2}<12(\upsilon d)^{-1}(\pi\ell)^{-2}. \quad (24)$$

Постоянная времени показывает время, через которое распределение концентраций $n(x,t)$ превращается в равновесное $n_p(x)=\lim\limits_{t\to\infty}n(x,t)$ и не зависящее от начального распределения при $t=0$. Функцию $n_p(x)$ можно найти решая граничную задачу:

$$D\frac{d^2n}{dx^2}=0,\; 0<x<\ell\,, \quad (25)$$

$$n\big|_{x=0}=n_e\,,\; \frac{dn}{dx}+\frac{n-n_f}{d}\Big|_{x=\ell}=0. \quad (26)$$

При этом для потока молекул по каналу МКП получим формулу

$$Q=\frac{\upsilon d(n_e-n_f)}{3\ell(1+d\ell^{-1})}. \quad (27)$$

Формула (27) аналогично классической при течении молекул Кнудсена при условии, что $d<<l$ и длине свободного пробега молекул (случай бесконечно длинной трубы) и дает, что

$$Q_{Кнудс}=c(\frac{\ell}{d})\frac{d}{3\ell}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\left(n_e-n_f\right). \quad (28)$$

Представляет особенный интерес время t_γ, за которое на поверхности фотокатода адсорбируется хотя бы мономолекулярный слой газа, занявший какую-то γ часть его поверхности, так что, $N_f=S_fN_0$. Можно видеть, что $S_e<<S_f$, так что при адсорбции изменение $\overline{N}_e$ по (7) ничтожно мало. Учитывая это найдем приближенную формулу для величины t_γ следующим образом. Функции $N_e(t)$, $N_f(t)$, $M_e(t)$ и $M(t)$ в соответствии с (1) удовлетворяют системе уравнений

$$dN_e/dt = qS_eV_e^{-1}\left(1-N_e/S_eN_0\right)M_e - \tau^{-1}N_e, \quad (29)$$

$$dN_f/dt = qS_fV_f^{-1}\left(1-N_f/S_fN_0\right)M_e - \tau^{-1}N_f, \quad (30)$$

$$dN_f/dt + dM_f/dt = S_d w(V_e^{-1}M_e - V_f^{-1}M_e), \quad (31)$$

где S_d – общая площадь сечений отверстий в МКП, так что $S_d = \pi md^2/4$, где m – число отверстий в МКП. Если постоянная $t_c^{(1)}$ времени (24) много меньше t_e и t_f получим

$$t_f = 0,5(V_f\tau)^{0,5}(qS_f)^{-0,5}. \quad (32)$$

Величина потока газа через трубки МКП из (28) равна

$$W = \upsilon d[3\ell(1+d\ell^{-1})]^{-1}. \quad (33)$$

Величины N_e, M_e, M_f, N_f подчиняются закону сохранения числа молекул так что

$$M_e + N_e + M_f + N_f = N = const. \quad (34)$$

Итак, получим приближенную формулу для величины t_γ, предполагая, что $t_\gamma << t_e$ и $t_\gamma << t_f$. Можно видеть, во всех уравнениях (29)-(31) входит произведение $V_f^{-1}M_f$. Решая эти уравнения совместно, избавимся от $V_f^{-1}M_f$. Получим $dN_e/dt = qS_eV_e^{-1}\left(1-\dfrac{N_e}{S_eN_0}\right)\overline{M}_e - \tau^{-1}\overline{N}_e = -WS_dV_e^{-1}M_e$ или $M_e = \tau^{-1}\overline{N}_e\left[qS_eV_e^{-1}\left(1-\overline{N}_e/S_eN_0\right)+WS_dV_e^{-1}\right]$.

В соответствии с (7) имеем $\alpha_1 = 1-\sqrt{V_e/qS_e\tau}$, что при $V_e/qS_e\tau << 1$ дает формулу следующего вида

$$\tilde{M}_e = \frac{\overline{N}_eV_e}{\tau WS_d\left[1+W^{-1}S_d^{-1}(V_eqS_e\tau^{-1})^{0,5}\right]}. \quad (35)$$

Наконец предполагая, что все молекулы, прошедшие из V_e в V_f за единицу времени, адсорбируют на поверхности S_f, получим

$$\frac{dN_e}{dt} = WS_dV_e^{-1}M_e = \frac{N_0S_e}{\tau\left[1+W^{-1}S_d^{-1}(V_eqS_e\tau^{-1})^{0,5}\right]}. \quad (36)$$

Откуда время t_γ, за которое на фотокатоде адсорбируется мономолекулярный слой газа, занимающий γ часть его поверхности, найдется из равенства

$$t_\gamma = \gamma\tau S_fS_e^{-1}\left[1+W^{-1}S_d^{-1}(V_eS_eq\tau^{-1})^{0,5}\right], \quad (37)$$

где τ – среднее время существования адсорбированной молекулы; q – скорость адсорбции молекулы. Для практических выводов влияния адсорбции на качество фотокатода надо оценить коэффициенты q и τ в (37). Известно, что при давлении газа в ЭОП порядке 10^{-7} *мм рт.ст* фотокатод выходит из строя за 0,5 часа, при этом будем считать, что его поверхность на 10 % покроется мономолекулярным слоем газа. Имеем

$$dN_f / dt = qS_f n(1 - N_f / S_f N_0) - \tau^{-1} N_f \, , \tag{38}$$

где n – концентрация газа при давлении $p = 10^{-7}$ *мм рт.ст*, причем $n = P(kT)^{-1}$, k – постоянная Больцмана. Можно предположить, что $1 - N_f / S_f N_0 \geq 0.9$. Решая дифференциальное уравнение (38) получим

$$N_f = \tau q n S_f [1 - \exp(-t_0 / \tau)] \, . \tag{39}$$

Откуда

$$q = \frac{0{,}1 N_0}{\tau n [1 - \exp(-t_0 / \tau)]} \, . \tag{40}$$

Учитывая, что $t_0 / \tau << 1$ получим

$$q = 0{,}1 N_0 / n t_0 \cong 0{,}14 мс^{-1} \, . \tag{41}$$

Оценим величину τ. Из [5] следует, что $\tau = \tau_0 \exp\left(E_g / RT\right)$, где E_g – энергия десорбции. При $E_g \leq 25 \, ккал / моль$ с прогревом идеально ровных поверхностей до 400 ^{0}C достигается десорбция на 100%. С учетом того, что МКП имеет идеально развитую поверхность каналов и, что прибор прогревается до 400-420 ^{0}C, примем $E_g \cong 27 \, ккал / моль$. Подстановка выбранных численных значений величин в (37) дает $t_\gamma \cong 4{,}2$ месяца [4]. Реальное значение t_γ может быть несколько больше, что уточнит опытное нахождение этой величины.

В любом случае можно сделать вывод: для увеличения t_γ и, следовательно, продления времени жизни фотокатода необходимо, либо тщательное вакуумное обезгаживание прибора в режиме данных техпроцесса, либо изготовление (покрытие) внутренней части конструктивных элементов материалом, обладающим возможно большим значением E_g.

Библиографический список

1. *Берковский, А.Г.* Преобразователи изображений с электрическими выводами информации (позитронно-чувствительные детекторы). / А.Г. Берковский // ВИНИТИ. Итоги науки и техники, сер. Электроника. – 1983. – Т. 15. – С. 38-72.

2. *Алкацева, Т.Д.* Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: автореферат дис. … к.т.н.: 05.27.02 / Алкацева Татьяна Даниловна. – Владикавказ: СКГМИ, 1999. – 27 с.

3. *Кошляков, Н.С.* Уравнения в частных производных математической физики. / Н.С. Кошляков, Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов. – М.: Физматгиз, 1970. – 710 с.

4. *Гринюк, В.Н.* О процессах десорбции молекул в каналах МКП в связи с проблемой долговечности катодов фотоэлектронных устройств / В.Н. Гринюк, В.А. Созаев // Материалы Международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: КБГУ. – 2009. – С.177-178.

5. *Майсен, Л.* Технология тонких пленок / Л. Майсен, Р. Гленг. – Нью-Йорк, Москва: Мир, 1977. – 664 с.