

碳纳米管阴极强流脉冲发射放气质谱分析*

谌 怡[†] 张 篁 刘星光 夏连胜 杨安民

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2010年9月23日收到; 2011年3月4日收到修改稿)

借助 2 MeV 直线感应加速器注入器平台, 利用四极质谱仪研究了碳纳米管阴极的强流脉冲发射放气质谱特性. 研究表明: 在脉冲高压电场下, 碳纳米管阴极材料释放出较多的吸附气体, 解吸气体又以 CO_2 , $\text{N}_2(\text{CO})$, H_2 三种气体居多, 这些解吸气体在阴极等离子体形成过程中起着重要的作用. 通过分析解吸气体成分的含量, 证明碳纳米管阴极强流脉冲电子发射过程为场致等离子体发射, 而不是场致爆炸发射.

关键词: 碳纳米管阴极, 强流脉冲发射, 质谱分析, 场致等离子体发射

PACS: 07. 75.+ h, 29. 25. Bx, 88. 30. rh

1. 引言

根据阴极材料的不同, 一般可以将场致发射阴极分为金属阴极、介电阴极和铁电阴极三类. 目前, 关于金属阴极和介电阴极两类阴极的强流脉冲发射机理还存在分歧. 夏连胜等^[1-3]将场致发射阴极的强流脉冲发射机理划分为场致爆炸发射和场致等离子体发射, 两种发射机理均属于等离子体发射的范畴, 但形成等离子体的气体来源不同. 在场致爆炸发射中, 气体来源是阴极材料尖端的汽化产物; 在场致等离子体发射中, 气体来源是阴极材料尖端附近的气体和吸附在尖端表面的气体在局域高场强下的解吸气体. 同时, 他们认为金属阴极强流脉冲发射机理是场致爆炸发射, 而天鹅绒、碳纤维和碳纳米管等阴极的强流脉冲发射机理属于场致等离子体发射. 文献[4-9]的研究结果表明: 场致爆炸发射和场致等离子体发射属于同一发射机理, 发射过程中的等离子体均为阴极材料微小尖端汽化后的产物经过电离形成的阴极等离子体. 为了探索形成等离子体的气体来源, 可采用四极质谱仪分析脉冲高压放电前后阴极材料的放气成分^[10, 11].

根据场致爆炸发射与场致等离子体发射过程

中放气成分的不同, 可利用四极质谱仪研究碳纳米管阴极强流脉冲发射机理. 如果碳纳米管阴极的强流脉冲发射属于场致爆炸发射, 脉冲放电引起的碳纳米管的汽化必然伴随有较多的 C 蒸气的形成, 探测到真空室内 C 含量在放电前后具有较大的变化就可以说明碳纳米管阴极强流脉冲发射的机理属于场致爆炸发射, 反之则为场致等离子体发射.

2. 实验装置

实验是在 2 MeV 直线感应加速器(LIA)注入器平台^[12]上进行的. 该注入器的脉冲功率系统对二极管感应腔充电, 感应腔电压经阴极杆、阳极杆叠加后在阴极头、阳极头分别获得 0.65—1 MV 的脉冲高压, 在二极管阴阳极间隙上可以获得脉冲幅度为 1.3—2 MV, 脉冲半高宽约为 100 ns 的脉冲电压. 在阴极头内部的阴极组件上连接有用于测量阴极发射电流的阴极取样电阻环, 在阳极孔内部安装有用于测量阳极电流的法拉第筒. 图 1 是 2 MeV LIA 注入器实验装置示意图. 该注入器二极管区容积约为 1550 L, 实验中开启的分子泵有 6 台, 有效抽速约为 3760 L/s. 真空度最高能够达到 5.0×10^{-5} Pa (开启冷凝泵, 用于热阴极实验), 由于碳纳米管阴极属

* 新金属材料国家重点实验室基金(批准号: 20082D-10)资助的课题.

[†] E-mail: shenyo@163.com

于冷阴极,不需要过高的真空,考虑到气体在碳纳米管阴极强流脉冲发射中的重要作用,因此实验在真空度为 1.7×10^{-4} Pa— 7.0×10^{-4} Pa 的条件下开展. 二极管阴阳极间隙可调范围为 8—13 cm. 为保证实验设备运行稳定,实验中二极管电压不超过 1.7 MV, 阴阳极间隙固定在 11 cm. 实验中采用的是采用浸渍涂覆法制备的基底镀 Pt 碳纳米管阴极^[13], 如图 2 所示. 实验采用的是 Inficon 公司生产

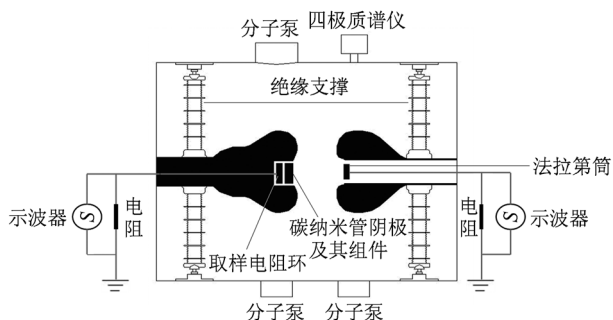


图 1 2 MeV LIA 注入器实验装置示意图

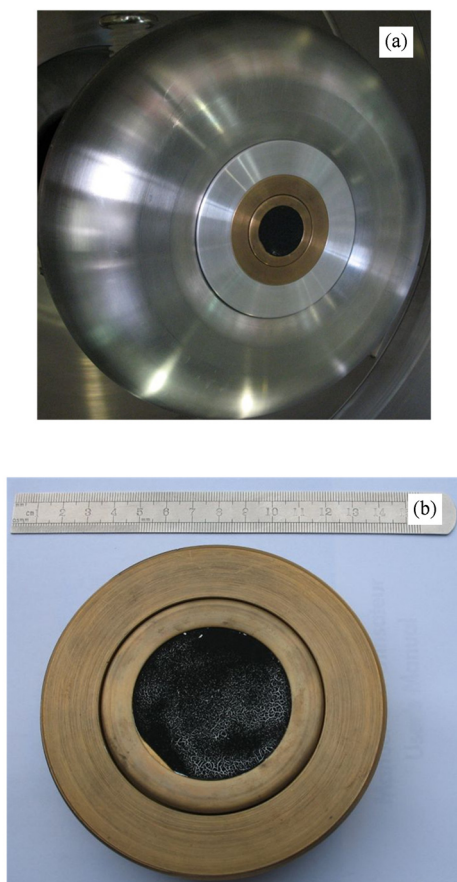


图 2 2MeV LIA 注入器阴极 (a) 阴极头, (b) 碳纳米管阴极

的 Transpector2 型四极质谱气体分析仪, 它能用于检测真空系统, 精确地辨别常规残余气体成分以及气体成分的含量.

3. 实验结果及讨论

3.1. 气体成分的特征峰电流

四极质谱仪连续记录了真空室内质量数 A 为 1—50 的各种气体成分的特征峰电流 I , 特征峰电流的大小反映的是气体成分在真空室中的含量. 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 可知, 真空室内的气体达到相对平衡状态后, 在真空室体积一定和室温条件下, 物质的量 n 与真空室压强 p 成正比关系. 由于特征峰电流 I 与真空室内压强 p 也成正比关系, 因此, 特征峰电流 I 的变化就能直接反映物质的量 n 的变化.

图 3 是四极质谱仪在不同时刻 t 连续对 7 种气体成分的监测结果和对真空室内压强 p 的监测结果. 图 3 (g) 是 CO_2 气体质谱分析的结果, $t = 248.06$ s 时刻的特征峰电流 $I = 1.15 \times 10^{-10}$ A, 表示的是处于 248.06 s 时刻四极质谱仪的法拉第筒 (注意区别用于测量阳极电流的法拉第筒) 收集到的反映 CO_2 气体含量的特征峰电流是 1.15×10^{-10} A. 图 3(a)—(g) 中, 若各气体成分在放电之前特征峰电流 I 基本不变, 对压强 p 的“贡献”就不变, 压强 p 不变, 物质的量 n 就不变, 亦即真空室内是一个放气量等于抽气量的相对平衡状态. 另外, 从图 3 还可以观察到, 放电时刻位于 $t = 248.06$ s 的附近.

脉冲放电时, 高电压致使 CO_2 从阴极材料中释放出来 (忽略二极管腔壁和绝缘支撑的放气), 被四极质谱仪探针离子化, 进而由四极质谱仪法拉第筒收集. 由于真空室内的 CO_2 气体的含量在放电之后明显增加, 因此反映在四极质谱仪界面上即是观察到 CO_2 特征峰电流的增大. 四极质谱仪探针在逐一扫描质量数为 1—50 的各种气体成分时, 一次所需要的时间约为 3.14 s (扫描周期为 3.14 s). 在放电之后的第一个周期内, 真空泵还没有来得及完全将碳纳米管阴极解吸的那部分气体抽走, 因此能够明显观察到室内压强的增大和各种气体的特征峰电流的变化. 对于 CO_2 而言, 其特征峰电流从 2.0×10^{-11} A 上升到 1.15×10^{-10} A, 增大约 5.7 倍; 对于

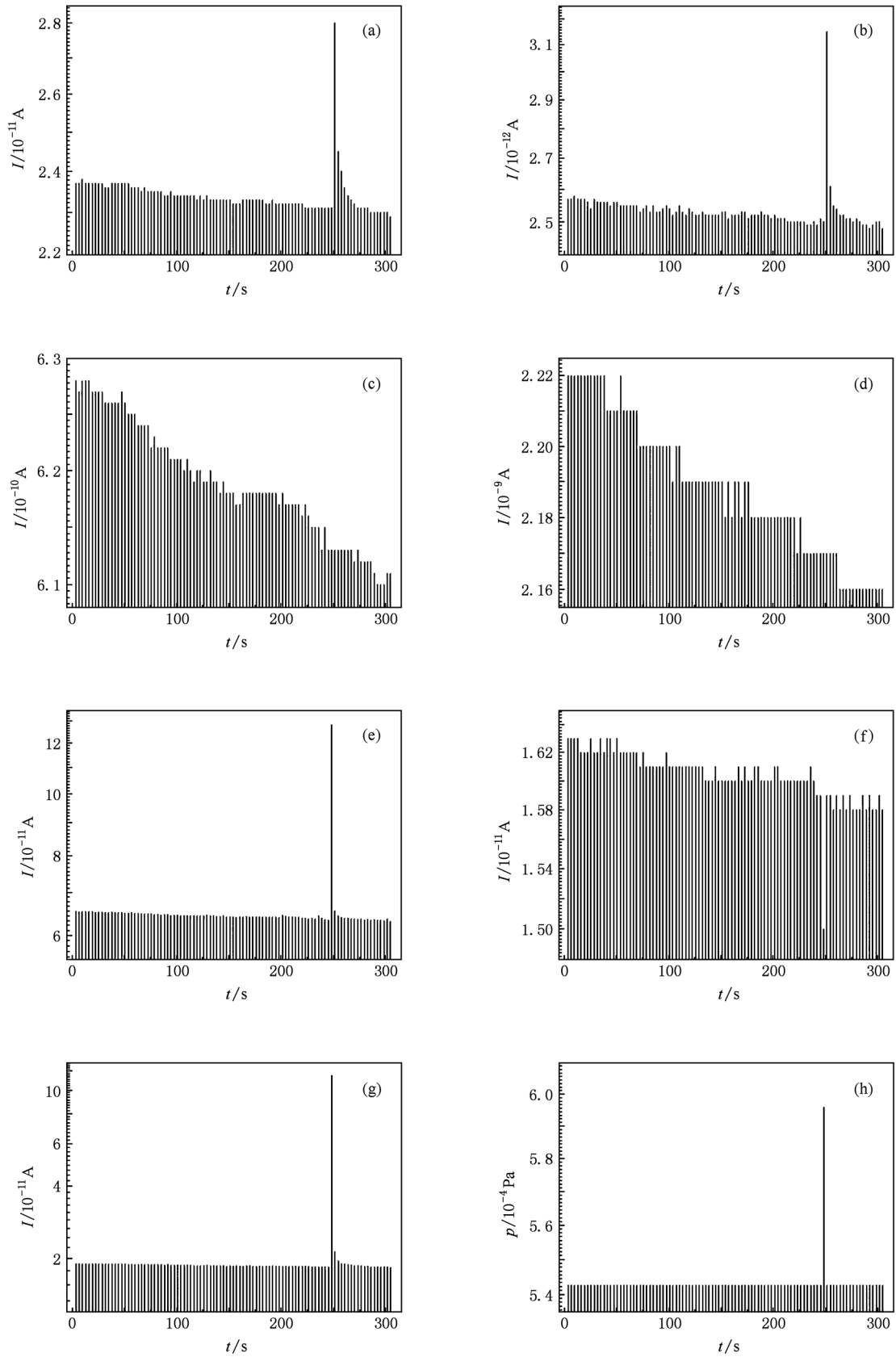


图3 不同时刻七种气体成分的特征峰电流和真空室内压强 (a) H_2 的特征峰电流, (b) C 的特征峰电流, (c) $\text{HO}(\text{NH}_3)$ 的特征峰电流, (d) H_2O 的特征峰电流, (e) $\text{N}_2(\text{CO})$ 的特征峰电流, (f) O_2 的特征峰电流, (g) CO_2 的特征峰电流, (h) 真空室内压强

O_2 而言,其特征峰电流从 1.59×10^{-11} A 降低到 1.5×10^{-11} A; 对于 C 而言,其特征峰电流从 2.5×10^{-12} A 上升到 3.1×10^{-12} A, 增大约 1.2 倍. 当四极质谱仪探针完成第一个周期扫描进入第二个周期扫描时,真空泵已经将从阴极材料中释放出来的各种气体成分抽走,这时真空室内又达到一个抽气量等于放气量的相对平衡状态.

从图 3(a)–(g) 还可以观察到,未放电之前,我们关注的这几种气体成分的特征峰电流几乎都在逐渐降低,说明碳纳米管阴极的自然放气速率要慢于真空系统的抽气速率. 本文主要关注的七种气体中,脉冲放电引起的 CO_2 , $N_2(CO)$, H_2 气体的含量变化最大,其次是 C, H_2O , $HO(NH_3)$, O_2 , 其中 H_2O 和 $HO(NH_3)$ 的含量在放电前后变化不大,主要是因为真空室内这两种气体的本底含量较高,解吸的少量 H_2O , $HO(NH_3)$ 相对于两种气体本底含量是小量. 可以发现 $HO(NH_3)$ 气体含量仅小于 H_2O 的气体含量,大于其他气体的含量. 在真空系统中, H_2O 是一种很常见的气体,而 NH_3 是一种较少遇见的气体,因此质量数为 17 的特征峰主要为 H_2O 的碎片 OH. O_2 的特征峰电流在放电时刻出现降低的现象,主要是参与了碳纳米管阴极材料中 C 的氧化反应. 当参与 C 氧化反应的 O_2 的物质的量比阴极在放电之后解吸的 O_2 的物质的量多时,观察到的 O_2 总体特征峰电流就会减小.

在脉冲放电前后,四极质谱仪探测到的 C, O_2 和 CO_2 特征峰电流的变化量分别为 0.6×10^{-12} A, 0.9×10^{-12} A 和 95×10^{-12} A, 这三者的变化值之比为 0.6:0.9:95. 若粗略认为生成的 C 与释放的 O_2 物质的量刚好是 1:1 发生氧化反应,则生成的 CO_2 物质的量大约只有探测到的 CO_2 物质的量的 1%. 另外,阳极材料在电子束的轰击下也会因为轰击和温度升高而释放气体. 文献 [14] 研究了一些金属材料在电子束轰击下的放气特性,结果发现不锈钢与无氧铜在电子束的轰击下主要释放的是 H_2 , 相对而言 CO_2 的量只是 H_2 的量的 $1/3$ – $1/2$, 而实验中观察到在放电之后增加的 H_2 物质的量要小于增加的 CO_2 物质的量. 据此可以推断,放电之后增加的那部分 CO_2 气体主要是阴极材料的解吸气体,既不是 C 与 O_2 的氧化反应产物,也不是因电子束轰击而引起的阳极材料的放气. 这就可以说明碳

纳米管阴极的强流脉冲发射属于场致等离子体发射,而非场致爆炸发射. 同时还可以推断,碳纳米管阴极吸附的 H_2O , $HO(NH_3)$ 气体在等离子体的形成中也起着重要作用. 但是,由于本底 H_2O , $HO(NH_3)$ 气体含量较高,使得放电前后 H_2O 气体变化量相对 H_2O 的本底含量较小, $HO(NH_3)$ 气体变化量相对 $HO(NH_3)$ 的本底含量较小,反映在质谱仪特征峰电流上就观察不到太大的变化. 另外,碳纳米管也是储氢材料,因此对 H_2 的吸附量也不小,实验中观察到 H_2 在放电时含量的变化也较大.

3.2. 放电前后的气体质谱

图 4(a)–(d) 是脉冲放电前后 ($t = t_1, t_2, t_3, t_4$ 四个时刻) 的质量数 A 为 1–50 的各种气体成分的质谱分析. 从图 4(a)–(d) 的质谱分析可知: 真空室内的气体主要是 H_2O 和 $HO(NH_3)$, 脉冲放电对这两种气体成分含量的变化影响不大. 除此之外,真空室内含量较大的气体是 H_2 , $N_2(CO)$, CO_2 , CH_4 , C_3H_5 , C_3H_6 , C_3H_7 等,其中 C_3H_5 , C_3H_6 和 C_3H_7 主要是由真空泵引进的各种碳氢油分子被电离后形成的一些质量数较小的碳氢分子片段. 脉冲放电对 H_2 , $N_2(CO)$, CO_2 三种气体成分含量的变化影响最大,尤其是 CO_2 , 其特征峰电流增长了约 475%. 因此,在碳纳米管阴极强流脉冲发射时形成的等离子体中离子成分主要是 CO_2 失去一个电子后形成的 CO_2^+ , CO_2 在场致等离子体发射时具有重要意义.

图 4(e)–(g) 是不同时刻的特征峰电流的差值 ΔI 与质量数 A 的关系. 为了比较明显地说明脉冲放电所引起的各种气体成分含量的变化,将两个不同时刻质谱仪扫描到的各种气体的特征峰电流求差. 由于涉及到 O_2 在放电时特征峰电流反而减小和放电之后时刻特征峰电流减去放电时刻特征峰电流为负的这两种情况,因此求差以后再取绝对值在对数坐标中绘出各种气体的特征峰电流的差值 ΔI 与质量数 A 的关系,这样就能够很明显地观察到放电时刻各种气体含量的微小变化. 从图 4(e)–(g) 中可以看到, CO_2 , $N_2(CO)$ 和 H_2 特征峰电流变化最明显. 因此除 CO_2 气体以外, $N_2(CO)$ 和 H_2 两种气体在阴极等离子体形成过程中也起着十分重要的作用.

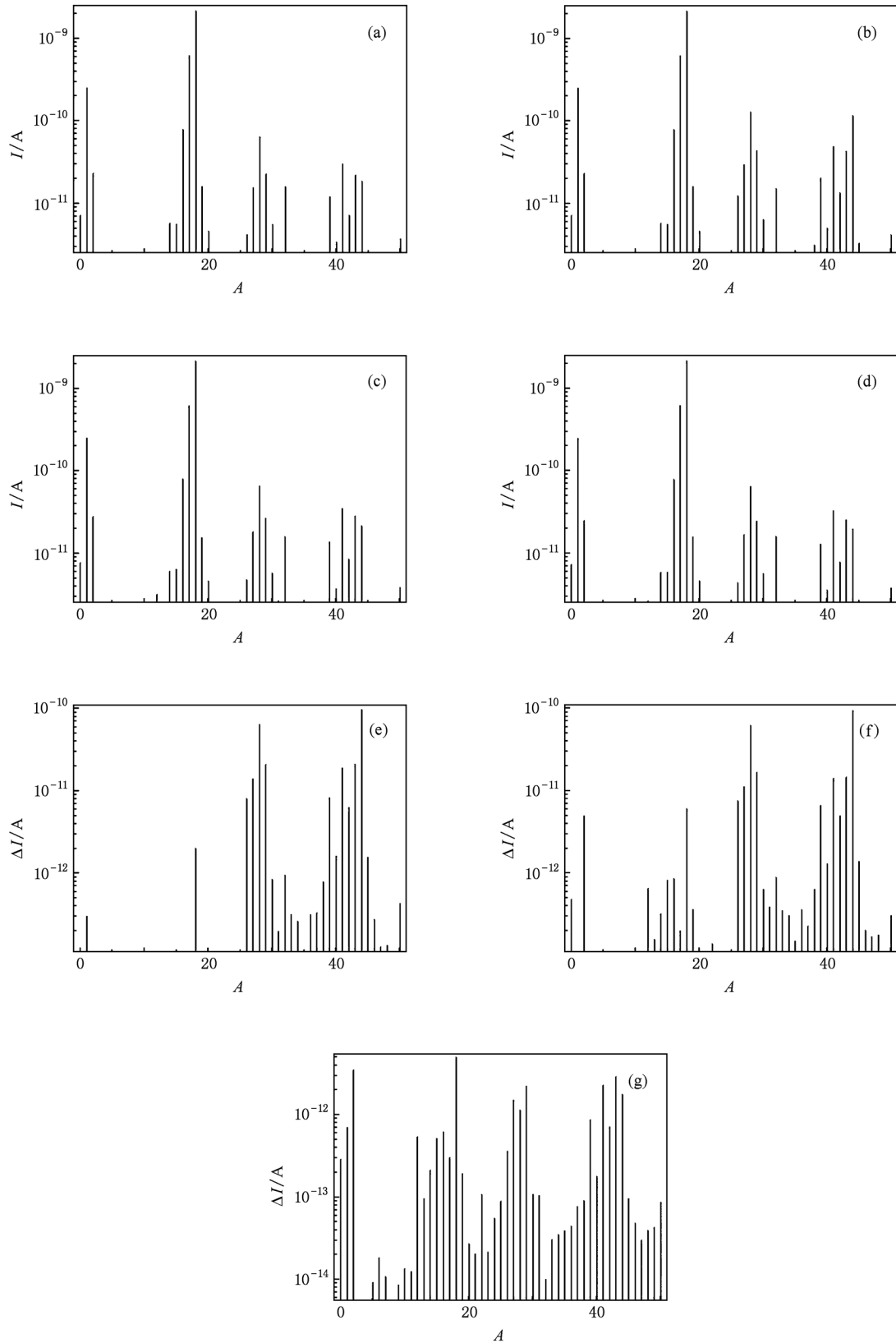


图4 脉冲放电前后气体的质谱分析和不同时刻的特征峰电流求差之后所得的气体质谱 (a) $t = t_1 = 244.92$ s 时刻的气体质谱, (b) $t = t_2 = 248.06$ s 时刻的气体质谱, (c) $t = t_3 = 251.2$ s 时刻的气体质谱, (d) $t = t_4 = 254.34$ s 时刻的气体质谱, (e) t_1 与 t_2 时刻的特征峰电流求差后所得的气体质谱, (f) t_2 与 t_3 时刻的特征峰电流求差后所得的气体质谱, (g) t_3 与 t_4 时刻的特征峰电流求差后所得的气体质谱

观察图 4(e), (f) 还可以发现, 除 H_2, H_2O 气体在放电之后有较小的变化以外, 放电引起的特征峰电流变化较明显的气体主要是质量数大于 26 的那些气体. 这说明碳纳米管阴极材料主要吸附的是质量数较大的气体, 这一点有别于上述不锈钢与无氧铜材料主要吸附的小分子气体 H_2 的结论. 从图 4(e), (f) 几乎观察不到 C 的特征峰电流差值的变化. 实际上, 以上提到的质谱仪监测到的 C 全部来自于阴极材料汽化的结论是不成立的. 质谱仪检测到的其中一部分 C 是质谱仪探针电离 CO_2, CO 等含 C 气体后所得. 这一点更加能够说明碳纳米管阴极在强流脉冲发射时的气体来源是阴极材料的吸附气体, 碳纳米管阴极的强流脉冲发射机理是场致等离子体发射.

3.3. 发射电流与特征峰电流、压强的关系

图 5 是两次不同实验采集到的电压和电流的波形. 二极管电压、阳极法拉第筒测量到的阳极电流和阴极取样电阻环测量到的阴极电流第一次分别是 1.44 MV, 458 和 896 A, 第二次分别是 1.56 MV, 704 和 1332 A, 电容探头探测到的阳极电压是定性测试, 实验中未标定, 在此不作分析. 第二次实验采集的电压、电流分别是第一次实验采集的电压、电流的 1.08 倍、1.54 倍和 1.49 倍. 由于该二极管未加聚焦线圈, 同时为了保证二极管场强较大, 碳纳米管阴极在安装时不利于二极管电场聚焦, 实验中从阴极发射的电子束未能完全进入阳极孔被法拉第筒收集, 因此测量到的阳极电流与阴极电流不等.

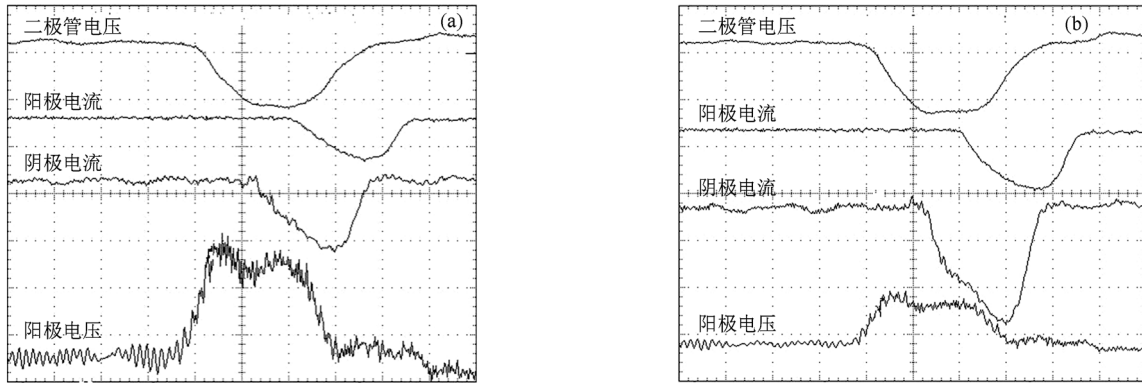


图 5 两次不同实验的电压、电流波形 (a) 二极管电压 1.44 MV, (b) 二极管电压 1.56 MV

图 6(a) 和 (b) 是上述两次实验中 CO_2 的特征峰电流, 两次脉冲放电引起的 CO_2 特征峰电流的变化量分别是 4.5×10^{-12} A 和 4.0×10^{-11} A, 前者仅为后者的 1/9 左右. 图 6(c) 和 (d) 是两次实验时真空室内的实时压强, 放电引起的压强变化量分别是 1.17×10^{-5} Pa 和 3.99×10^{-5} Pa, 前者是后者的 1/3 左右. 同时, 由图 6 还可知, 由于阴极材料的放气量较大, 真空泵需要一定的时间才能使真空室内达到相对平衡状态.

脉冲放电之后, 图 6(c) 所示的真空室压强遵循以下拟合公式:

$$p_m = 1.58 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-m}{3.38}\right) + 2.43 \times 10^{-4}. \quad (1)$$

图 6(d) 所示的真空室压强遵循以下公式:

$$p_m = 1.15 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-m}{0.91}\right) + 1.74 \times 10^{-4}. \quad (2)$$

这里 p_m 是脉冲放电以后质谱仪第 m 个周期扫描到的真空室内压强, 单位为 Pa.

从图 6 可以看到, 特征峰电流与压强的变化量越大, 发射电流越大. 实际上发射电流的增大是通过二极管电压的增大来实现的^[15], 二极管电压越高, 碳纳米管阴极微小尖端发生场致发射越强, 对碳纳米管微小尖端的焦耳加热越强, 微小尖端的温度越高, 则阴极材料的气体解吸量就越大. 这时实验中就可以观察到以下两个现象: 一个现象是解吸气体形成的等离子体密度增大, 从等离子体中引出的发射电流增大; 另一个现象是四极质谱仪直接监测到的 CO_2 特征峰电流增大和室内压强变化增大.

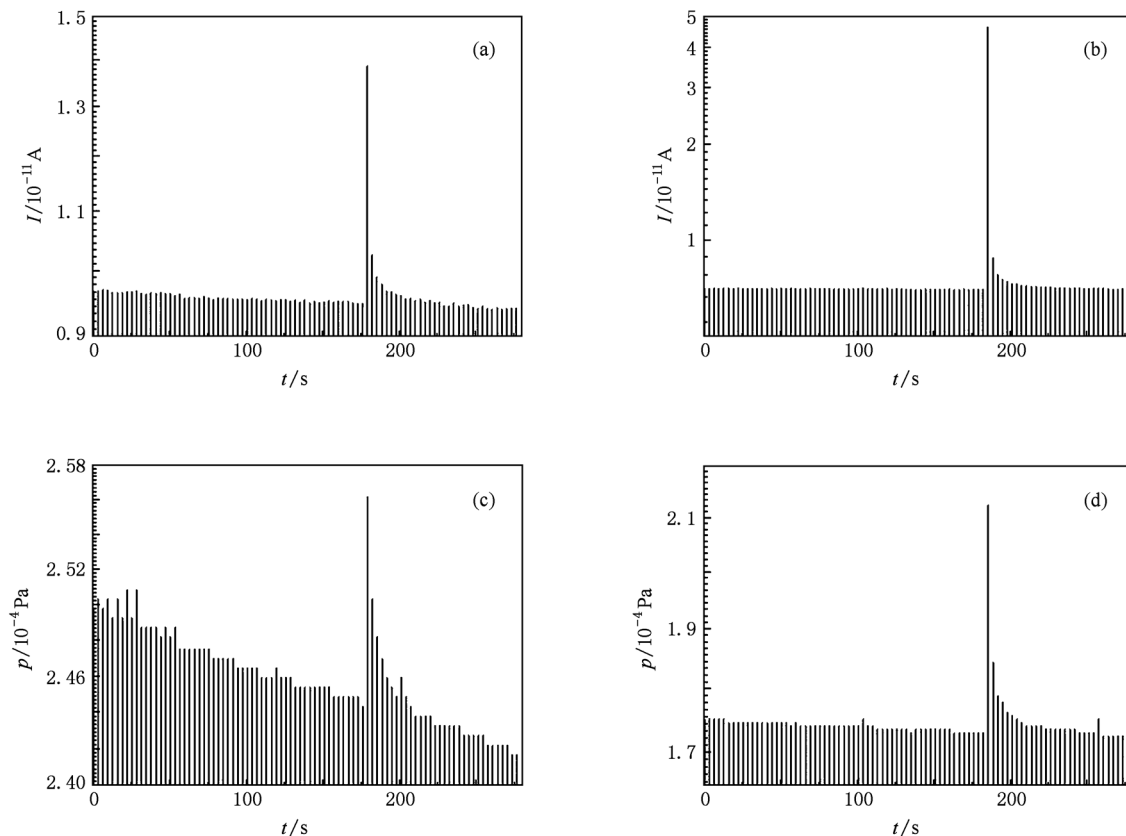


图6 两次不同实验的特征峰电流和真空室压强 (a)1.44 MV 电压放电时的 CO₂ 的特征峰电流,(b)1.56 MV 电压放电时的 CO₂ 的特征峰电流, (c)1.44 MV 电压放电时的真空室压强,(d)1.56 MV 电压放电时的真空室压强

4. 结 论

通过对碳纳米管阴极强流脉冲发射放气质谱特性的实验研究,证明碳纳米管阴极强流脉冲发射机理属于场致等离子体发射.碳纳米管阴极在强流脉冲发射时,阴极材料放气会引起室内压强的变化,阴极材料释放较多的是 CO₂, N₂ (CO), H₂ 等这些常见的气体.这些解吸的气体在场致等离子体发射中尤为重要.放电之后,CO₂ 气体释放量

达到最大,特征峰电流达到最大,O₂ 气体释放量同样达到最大,但 O₂ 特征峰电流出现减小的情况,说明在碳纳米管阴极附近形成等离子体时发生了 C 与 O₂ 的化学反应.另外,特征峰电流变化量和压强变化量越大,碳纳米管阴极强流脉冲发射电流也就越大.

感谢北京科技大学新金属材料国家重点实验室为本文工作提供的碳纳米管阴极样品.

[1] Xia L S, Wang M, Huang Z P, Zhang K Z, Shi J S, Zhang L W, Deng J J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3435 (in Chinese) [夏连胜、王 勳、黄子平、张开志、石金水、章林文、邓建军 2004 物理学报 **53** 3435]

[2] Xia L S, Zhang H, Jiang X G, Yang A M, Li C G, Wang Y, Pang H F, Zhang K Z, Shi J S, Zhang L W, Deng J J 2006 *High Ener. Phys. Nucl. Phys.* **30** 470 (in Chinese) [夏连胜、张 篁、江孝国、杨安民、李成刚、王 远、潘海峰、张开

志、石金水、章林文、邓建军 2006 高能物理与核物理 **30** 470]

[3] Liao Q L, Zhang Y, Xia L S, Huang Y H, Qi J J, Gao Z J, Zhang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5335 (in Chinese) [廖庆亮、张 跃、夏连胜、黄运华、齐俊杰、高战军、张 篁 2007 物理学报 **56** 5335]

[4] Miller R B 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3880

[5] Krasik Y E, Dunaevsky A, Krokhmal A, Felsteiner J, Gunin A

- V, Pegel I V, Korovin S D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2379
- [6] Saveliev Y M, Sibbett W, Parkes D M 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7146
- [7] Shiffler D, Zhou O, Bower C, LaCour M, Golby K 2004 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **32** 2152
- [8] Parker R K, Anderson R E, Duncan C V 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 2463
- [9] Liu L, Li L M, Wen J C, Wang H 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 1205 (in Chinese) [刘 列、李力民、文建春、万 红 2005 强激光与粒子束 **17** 1205]
- [10] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y, Zhang H, Sun J P, Liu W M, Xue Z Q, Shi Z J, Gu Z N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰、张 浩、孙建平、刘惟敏、薛增泉、施祖进、顾镇南 2002 物理学报 **51** 434]
- [11] Xu J T 2003 *Vac. Electron.* **5** 77 (in Chinese) [徐江涛 2003 真空电子技术 **5** 77]
- [12] Xia L S, Zhang L W, Huang Z P, Gao F, Shi J S, Deng J J 2004 *High Power Laser and Particle Beams* **16** 943 (in Chinese) [夏连胜、章林文、黄子平、高峰、石金水、邓建军 2004 强激光与粒子束 **16** 943]
- [13] Liao Q L 2009 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [廖庆亮 2009 博士学位论文 (北京: 北京科技大学)]
- [14] Goñi J G 1994 *Temperature Dependence of the Electron Induced Gas Desorption Yields From 316 L + N Stainless Steel, OFHC Cu and Al Samples* (Geneva: CERN)
- [15] Shen Y, Xia L S, Zhang H, Liu X G, Liao Q L 2011 *High Power Laser and Particle Beams* **23** 775 (in Chinese) [谌 怡、夏连胜、张 篁、刘星光、廖庆亮 2011 强激光与粒子束 **23** 775]

Outgassing mass spectrum analysis with intense pulsed emission of carbon nanotube cathode*

Shen Yi[†] Zhang Huang Liu Xing-Guang Xia Lian-Sheng Yang An-Min

(Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 23 September 2010; revised manuscript received 4 March 2011)

Abstract

The outgassing mass spectrum property with intense pulsed emission of the carbon nanotube (CNT) cathode is investigated on a 2 MeV linear induction accelerator injector by using the quadrupole mass spectrometer. The results show that the cathode has a capability of desorbing gases from the CNT cathode under pulsed high voltage. There are significant CO₂, N₂(CO) and H₂ desorbing gases which play an important role in the formation of the cathode plasma. The mechanism of electron emission of CNT cathode is plasma-induced field emission, rather than explosive field emission, which is proved by analyzing the desorbed gases component.

Keywords: carbon nanotube cathode, intense pulsed emission, mass spectrum analysis, plasma-induced field emission

PACS: 07. 75.+ h, 29. 25. Bx, 88. 30. rh

* Project supported by the Foundation of State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials of China (Grant No. 20082D-10).

[†] E-mail: shenygo@163.com