

ВПЛИВ АДСОРБОВАНОЇ ПЛІВКИ АТОМІВ БАРІЮ І МОЛЕКУЛ ОКСИДУ БАРІЮ НА РОБОТУ ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНА З МЕТАЛУ

В. М. Гаврилюк

В умовах високого вакууму ($p \approx 10^{-9}$ мм рт. ст.) досліджено вплив адсорбованих плівок атомів барію і молекул оксиду барію на роботу виходу вольфраму і золота. Одержано залежності роботи виходу φ від концентрації n адсорбованих атомів або молекул в плівці $\varphi(n)$ для систем Ва—W, ВаО—W, Ва—Au, ВаО—Au. Вивчено вплив нагрівання підкладки на роботу виходу останніх трьох систем.

Дослідження емісійних властивостей металів, покритих адсорбованими плівками електропозитивних атомів, були предметом багатьох робіт [1], виконаних досить давно. Інтерес до цього питання виник у зв'язку з проблемою ефективних плівкових термокатодів, а також широкого і зручного вивчення адсорбційних явищ із застосуванням електронних методів. Ці дослідження дозволили в загальних рисах визначити границі зміни роботи виходу φ для систем типу Th—W, Cs—W, Ва—W. Відповідна певній зміні роботи виходу поверхнева концентрація атомів в плівці визначалася лише інколи і не цілком точно (Cs—W). До того ж у більшості випадків встановлювався тільки відносний ступінь покриття поверхні адсорбованими атомами— θ . Все це безперечно заважало правильній інтерпретації одержаних результатів.

Дослідженню електронних властивостей металів, покритих адсорбованими плівками дипольних молекул, присвячено зовсім мало робіт [2]. Умови дослідів і тут не дають повної впевненості щодо точності визначення концентрації молекул у плівці. Крім того, нагрів підкладки з адсорбованим шаром, який відбувається при визначенні термоелектронних сталей, може привести до неконтрольованої зміни останнього [3].

Зараз інтерес до цієї проблеми посилюється. Пояснюється це можливістю застосування нових експериментальних методів, а також важливістю самих металоплівкових систем. Дійсно, впровадження у промисловість нового пористоплівкового катода (він являє собою металогубчатий блок вольфраму, на якому адсорбована плівка атомів або, можливо, й молекул оксиду барію) потребує нових досліджень систем, особливо таких, як Ва—W, ВаО—W.

Великий інтерес як для теорії, так і для практики (особливо у зв'язку з проблемою подавлення термоемісії сіток електронних ламп) викликає дослідження зовсім не вивчених систем Ва—Au і ВаО—Au. Як показали А. Нагорський і М. Бернадінер [4], золоті покриття можна з успіхом використати для подавлення термоемісії сіток. Найбільш поширеним методом боротьби з термоемісією став метод покриття сіток різними шарами, в тому числі й шарами золота [4].

Тому ми обрали об'єктами дослідження разом з системами Ва—W і ВаО—W також системи Ва—Au і ВаО—Au.

Ця робота є частиною циклу досліджень впливу адсорбованих плівок атомів і дипольних молекул на роботу виходу електрона з твердих тіл (металів і напівпровідників), які проводились і проводяться в нашій лабораторії [5—7].

Методика експерименту

Розроблена нами методика досліджень електронних властивостей твердих тіл, покритих адсорбованими плівками атомів і дипольних молекул, описана в роботах [5, 6]. Тому ми тут коротко викладемо лише основні її принципи.

1. Дослідження проводяться у високому вакуумі; тиск в лампі $2-3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Такий тиск утворюється як за допомогою тривалої відкачки лампи із старанним тренуванням скла і металевих частин, так і дальшої відкачки відпаяної лампи. При цьому використовується відома дія іонізаційного манометра, під час роботи якого тиск в лампі значно зменшується. Як показав Н. Д. Моргуліс, парціальний тиск компонентів залишкових газів, які можуть адсорбуватися на поверхні вольфраму, в наших умовах виявляється на один-два порядки менший, ніж загальний тиск в лампі [8].

2. Адсорбована плівка барію або оксиду барію осаджується на вольфрамову стрічку, так що виникає змінний розподіл її густини вздовж стрічки — клин. Цей розподіл обчислюється за відомою формулою С. Векшинського [9], стала якої визначається за допомогою спеціального колектора. Кількість сконденсованих на колекторі атомів або молекул вимірюється амперометричним титруванням розчину BaCl_2 , який одержується спеціальною обробкою цього колектора. До результатів деяких експериментів вводяться поправки на значне відбиття атомів і молекул від поверхні стрічки при конденсації їх з молекулярного пучка. Для визначення коефіцієнта відбиття були проведені спеціальні досліди за допомогою методу «мічених» атомів [10], з використанням радіоактивного ізотопу Sr^{89} . Поправки робились виходячи з припущення, що коефіцієнти конденсації атомів барію і стронцію, а також молекул BaO і SrO попарно, майже однакові.

3. Виміри зміни роботи виходу вольфраму $\Delta\varphi$ проводяться методом електронного пучка за зсувом кривих $I(v)$, визначених у гальмуючому електричному полі. Для цього в лампі встановлюється електронна гармата, яка може переміщуватись вздовж стрічки. Ця методика дозволяє уникнути неконтрольованої зміни плівки внаслідок нагріву, як це було в більшості старих робіт, і вивчити вплив нагріву підкладки на величину роботи виходу досліджуваної системи.

Результати та їх обговорення

Системи $\text{Ba}-\text{W}$ і $\text{BaO}-\text{W}$

Наслідки дослідження системи $\text{Ba}-\text{W}$ викладені в [5]. Тому ми обмежуємось тут лише коротким переліком основних результатів. Обчислено залежність роботи виходу $\varphi = \varphi_{\text{W}} - \Delta\varphi$ ($\varphi_{\text{W}} = 4,5$ еВ) від концентрації адсорбованих атомів $n = \varphi(n)$ в інтервалі поверхневих концентрацій $0 < n < 7,5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} . Ця залежність має мінімум ($\varphi \approx 1,6$ еВ) при $n = 4 \cdot 10^{14}$ см^{-2} , що відповідає $\theta_{\text{min}} \approx 0,6$. Дипольний момент P атома барію, адсорбованого на поверхні вольфраму, монотонно зменшується від $10 \cdot 10^{-18}$ CGSE при $n \rightarrow 0$ до $0,5 \cdot 10^{-18}$ CGSE при $n \approx 7,5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} . Врахування відбиття атомів барію від поверхні стрічки, зроблене за допомогою дослідів, аналогічних описаним [10] (вони мають суцільно попередній характер), не приводить до зміни виду залежності $\varphi(n)$. Змінюються лише числові значення деяких величин, наприклад, $n_{\text{min}} \approx 3,5 \cdot 10^{14}$ см^{-2} , $P_{n \rightarrow 0} \approx 12 \cdot 10^{-18}$ CGSE.

Результати дослідження системи $\text{BaO}-\text{W}$ подані на рис. 1. Тут крива 1 зображує залежність $\varphi(n)$ ($\varphi = \varphi_{\text{W}} - \Delta\varphi$), яка виміряна зараз же після осадження плівки BaO на поверхні ненагрітої вольфрамової стрічки; крива 2 зображує таку ж залежність, але одержану після прогріву стрічки з адсорбованою плівкою до температури приблизно 900°C протягом кількох

секунд. Для порівняння подані точки, взяті з роботи Мура і Алісона [2]. Крива 1 свідчить, що робота виходу зменшується майже лінійно до величини 2 eV (при $n \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), а потім залишається практично незмінною (до $n \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Короткочасний прогрів приводить до іншого виду $\varphi(n)$ (крива 2); мінімум ($\varphi_{\min} \approx 1 \text{ eV}$) настає при $n_{\min} \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Врахування відбиття молекул ВаО при їх конденсації на вольфрамовій стрічці [10] приводить до деякого зсуву кривої $\varphi(n)$ вздовж осі абсцис

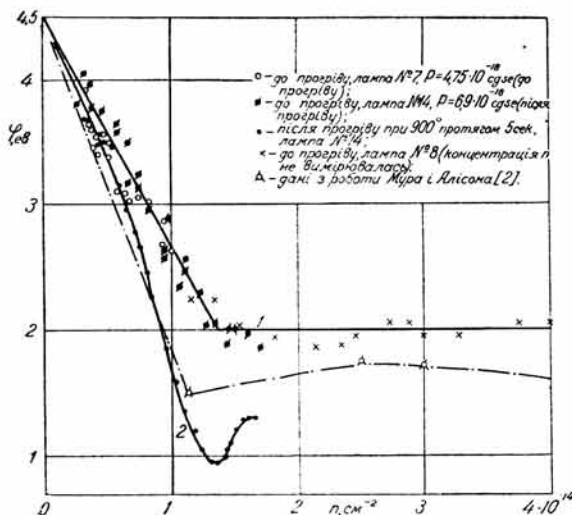


Рис. 1. Дослідження системи ВаО—W.

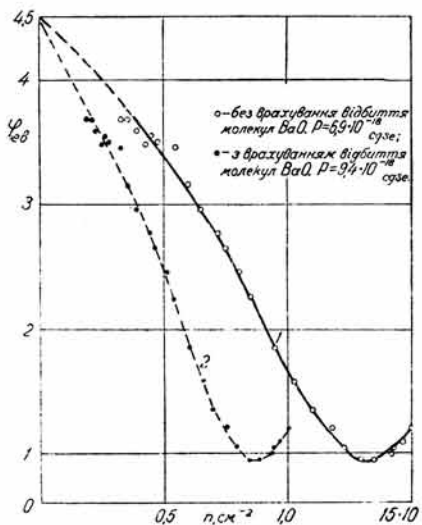


Рис. 2. Дослідження системи ВаО—W, лампа № 14.

(рис. 2). Мінімум роботи виходу знаходиться при $n \approx 0,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $P_{n=0} \approx 9,4 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Остання величина близька до обчисленої для вільної молекули ВаО, яка дорівнює приблизно $14 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$.

Механізм адсорбції дипольних молекул та їх вплив на роботу виходу металів зараз ще зовсім не ясний. Ми можемо зробити відносно цього механізму лише найзагальніші припущення, аналогічні зробленим в роботі [6].

Вони коротко зводяться ось до чого.

1. При адсорбції дипольні молекули ВаО орієнтуються електричним полем біля поверхні металу так, що подвійний шар, який утворюється при цьому, зменшує роботу виходу. Теплові коливання та взаємодія диполів прагнуть порушити цю орієнтацію.

2. Зміна роботи виходу при адсорбції може статися не тільки внаслідок електростатичної дії молекул-диполів, але і завдяки обмінній електростатичній взаємодії молекул з металом. Остання може приводити як до часткової іонізації молекул, так і до зміни дипольного моменту.

Обидва ці припущення можна записати так:

$$\Delta\varphi = 4\pi n P_{\text{ef}} = 4\pi n (\alpha P + a\beta e), \quad (1)$$

де α характеризує „внесок“ до величини $\Delta\varphi$ за рахунок дипольного моменту молекули; β — ступінь іонізації молекули ($n\beta e = \sigma$, де σ — густина поверхневого заряду, викликаного обмінною електронною взаємодією в системі молекула — метал); a — ефективна товщина адсорбованого шару. Величини β , p , α , a взагалі можуть залежати від n .

Необоротна зміна роботи виходу внаслідок дії нагріву ($\Delta\varphi \approx 1\text{eв}$) не може бути пояснена відновленням молекул ВаО вольфрамом підкладки, тому що виникаючі при цьому системи Ва—W або Ва—О—W мають роботу виходу значно більшу (відповідно 1,6 і 1,4 eв). Вона не може бути також пояснена десорбцією газової плівки, адсорбованої поверх шару молекул ВаО. Про це свідчать незмінність роботи виходу після прогріву системи протягом десятків годин, а також спеціальні досліди.

Зміна роботи виходу під дією нагріву, як нам здається, пояснюється наявністю на поверхні металу певного числа особливих місць, де адсорбо-

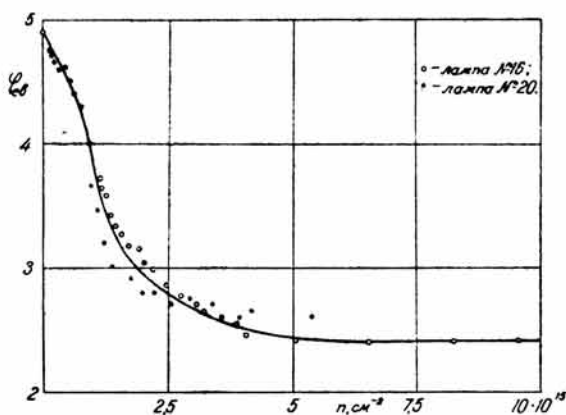


Рис. 3. Дослідження системи Ва—Au.

вані молекули знаходяться у відмінному від звичайного стані. Молекули в цьому стані відділені від молекул у звичайному стані деяким потенціальним бар'єром. Нагрів переводить частину молекул (або всі) у нормальний стан, що і супроводжується зменшенням роботи виходу.

Системи Ва—Au і ВаО—Au

Результати дослідження системи Ва—Au без врахування відбиття атомів барію від поверхні золота наведено на рис. 3 і 4. З рис. 3 видно, що адсорбція атомів барію (ступінь покриття $\theta < 1$) на поверхні золота приводить, у протилежність системі Ва—W, лише до незначного зменшення роботи виходу ($\Delta\varphi \approx 0,5\text{eв}$). Найбільша робота виходу досягається вже при утворенні полімолекулярної плівки ($\theta > 1$; $n \geq 5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$), робота виходу якої дорівнює роботі виходу металевого барію ($\varphi = 2,4\text{eв}$). Крива $\varphi(n)$ (рис. 3) помітно відрізняється від кривих для систем Ва—W, Cs—W, Th—W (відсутність мінімуму, наявність точки перегину і т. п.), що свідчить про монотонне зменшення φ з ростом n . Це пояснюється, мабуть, іншим характером адсорбції атомів барію на поверхні золота в порівнянні з адсорбцією їх в такій системі, як Ва—W.

Короткочасний прогрів системи до температури близько 700°K (рис. 4) приводить до різкої зміни величини і розподілу роботи виходу вздовж стрічки. Після кожного прогріву робота виходу збільшується, наближаючись до 3eв по всій стрічці, крім маленької ділянки, де вона зменшується. Зменшення пояснюється, очевидно, міграцією барію з суміжних ділянок, де концентрація його атомів до прогріву була значно

більшою. Відзначимо, що на ділянці вольфрамової стрічки, яка не покрита золотом, робота виходу після прогрівів зменшувалась (система Ва—W).

Одержані результати дають змогу інакше підійти до проблеми подавлення термоемісії сіток електронних ламп за допомогою золотих покриттів. В літературі висловлюється думка, що ця подавляюча дія зобов'язана здатності золота розчиняти осідаючий на поверхні сітки барій. Наші дослідження по вивченню залежності $\varphi(n)$ для систем Ва—W і Ва—Au свідчать, що цього пояснення зовсім недостатньо. Вони дозволяють зробити висновок, що подавляюча дія базується на іншому, відмінному від випадку

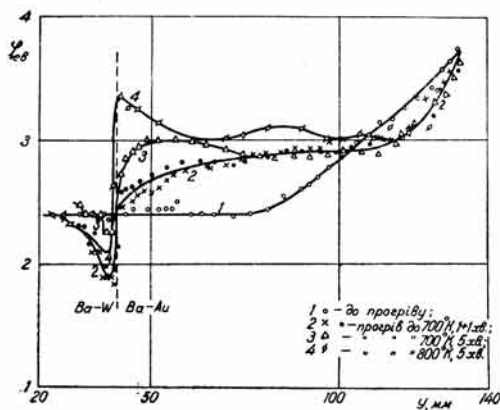


Рис. 4. Дослідження системи Ва—Au, лампа № 16.

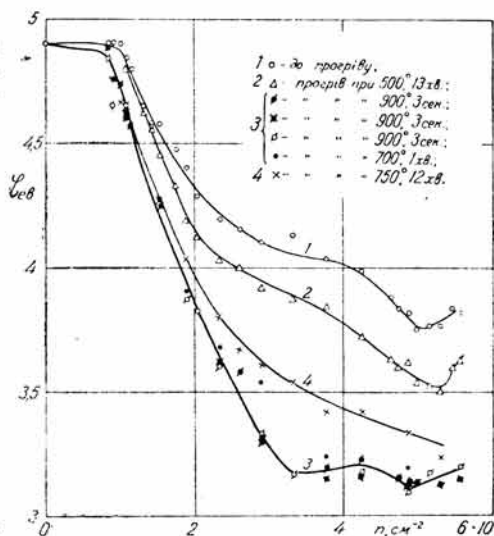


Рис. 5. Дослідження системи ВаО—Au, лампа № 17.

систем типу Ва—W, характері зміни роботи виходу золота при адсорбції на ньому атомів барію, який полягає в монотонному ході кривої $\varphi(n)$ (рис. 3).

Дійсно, якби система Ва—Au характеризувалась немонотонною залежністю $\varphi(n)$, подібною до $\varphi(n)$ для систем типу Ва—W (наявність мінімуму роботи виходу), то виведення атомів барію з поверхні золота будь-яким з можливих при нагріві сітки до робочої температури процесів (дифузія всередину шару, випаровування) не завжди приводило б до збільшення роботи виходу і зменшення термоемісії. Найшвидше відбувалося б деяке зменшення роботи виходу, зумовлене зменшенням θ . Можливо, що при цих температурах робота виходу буде зменшуватись з помітною швидкістю лише при $\theta \geq 1$.

Таким чином, лише при наявності монотонної залежності $\varphi(n)$ (рис. 3) для системи Ва—Au, випаровування і дифузія барію всередину шару, викликані нагрівом, внаслідок зменшення θ завжди будуть приводити до збільшення роботи виходу і, таким чином, до зменшення термоемісії.

Результати дослідження системи ВаО—Au (без врахування відбиття молекул ВаО від поверхні золота) дані на рис. 5. Як видно з рис. 5 (крива 1), адсорбція дипольних молекул ВаО на поверхні золота приводить до невеликого зменшення роботи виходу ($\Delta\varphi_{\max} \approx 1$ еВ; $n \approx 5 \cdot 10^{14}$ см⁻²). Характер залежності $\varphi(n)$ тут помітно відрізняється від аналогічної залежності для системи ВаО—W („східці“ на кривій $\varphi(n)$ в інтервалах $0 < n < 1 \cdot 10^{14}$ см⁻² і $3 \cdot 10^{14} < n < 4 \cdot 10^{14}$ см⁻²).

Ці дослідження є лише першим кроком вивчення системи Ва—Au, але все ж таки вони свідчать, що дія молекул ВаО на роботу виходу може бути відмінною від дії їх у випадку системи ВаО—W.

Дослідження впливу нагріву на роботу виходу системи ВаО—Аu показало, що нагрів приводить до зменшення φ (рис. 5, криві 2, 3). Особливо дійовим, як і у випадку системи ВаО—W, виявився нагрів до температури близько 900°C (φ_{\min} 3,2 *ев*). «Східець» на кривих 1 і 2 після цього перетворився на мінімум (на кривій 3), а зменшення роботи виходу на цій ділянці внаслідок прогріву досягло величини ~ 1 *ев*. Дальший прогрів привів до збільшення роботи виходу (рис. 5, крива 4), що пояснюється, очевидно, випаровуванням шару.

Зменшення роботи виходу золота під дією адсорбованої плівки молекул ВаО можна пояснити, як і у випадку системи ВаО—W, виходячи з припущення про наявність біля поверхні металу орієнтуючого електричного поля, а також припущення про можливість електронного обміну між адсорбованою молекулою і металом.

Необоротні зміни роботи виходу внаслідок прогріву можна також інтерпретувати, як і для системи ВаО—W, в дусі уявлень про активовану адсорбцію.

Щодо відношення одержаних результатів до проблеми подавлення термоемісії сіток електронних ламп, то необхідно підкреслити, що адсорбція молекул ВаО на поверхні золота, навіть після сильного (900°C) прогріву, не приводить до малих (порядку 1—2 *ев*) значень роботи виходу. Таким чином, при робочих температурах сітки помітна термоемісія неможлива.

Висновки

Основні результати, одержані нами при вивченні металоплівкових систем, можна звести в таблицю.

Система	φ_{\min} , <i>ев</i>	$n_{\min} \cdot 10^{-15}$ <i>см⁻²</i>	θ_{\min}	$P_{n \rightarrow 0} \cdot 10^{18}$ <i>CGSE</i>	$P_{\text{ввл}} \cdot 10^{18}$ <i>CGSE</i>
Ва—W . . .	1,6	0,35	0,6	12	—
Ва—Au . . .	2,4	5,0	7	0,4	—
ВаО—W . .	1,0	0,08	0,1	9,4	14
ВаО—Au . .	3,2	0,35	0,35	—	14
CsCl—W [6]	2,7	0,1	0,6	4	10

З таблиці видно, що:

а) мінімальна робота виходу систем зростає в такому порядку: ВаО—W, Ва—W, Ва—Au, CsCl—W, ВаО—Au;

б) не можна повністю розв'язати питання про те, які з систем (адсорбовані атоми—метал або дипольні молекули—метал) мають меншу роботу виходу;

в) θ_{\min} для всіх вивчених систем, крім Ва—Au, виявилася меншою за одиницю. Це ще раз підтверджує, що процеси, які визначають величину роботи виходу, відбуваються в безпосередній близькості від поверхні металу;

г) можливо, що для систем дипольні молекули—метал величина дипольного моменту молекули у вільному стані в більшості випадків більша за величину ефективного дипольного моменту адсорбованої молекули.

Наприкінці висловлюю подяку члену-кореспонденту АН УРСР Н. Д. Моргулісу за цінні поради та вказівки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ, НКТП СССР (1936). А. Рейман, Термоионная эмиссия, ГТТИ (1940).
2. С. Davisson, H. Pidgeon, Phys. Rev., 15, 553 (1920). G. Moore, A. Allison, Phys. Rev., 77, 247 (1950). P. Russell, A. Eisenstein, Journ. Appl. Phys., 25, 954 (1954).
3. А. Шулъман и А. Румянцев, ДАН СССР, 93, 455 (1953).
4. Г. Герман и С. Вагенер, Оксидный катод, ИЛ (1948). Б. Царев, Расчет и конструирование электронных ламп, Госэнергоиздат (1952). В. Вагер, Brit. Journ. Appl. Phys., 4, 311 (1953). А. Нагорский и М. Бернадинер, Отчет ИФ АН УССР (1941).
5. В. Гаврилюк, Труды ИФ АН УССР, в. 5, 87 (1954). Автореферат диссертации, ИФ АН УССР (1954).
6. Н. Моргулис и В. Гаврилюк, ЖЭТФ, 30, 149 (1956).
7. В. Гаврилюк, ЖТФ, 25, 2469 (1955).
8. Н. Моргулис, ЖТФ, 25, 1667 (1955).
9. С. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, М.—Л. (1944).
10. Н. Моргулис, В. Гаврилюк и А. Кулик, ДАН СССР, 101, 479 (1955).

Институт фізики АН УРСР

Надійшла до редакції
28.VI 1955 р.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ АТОМОВ БАРИЯ И МОЛЕКУЛ ОКИСИ БАРИЯ НА РАБОТУ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ МЕТАЛЛА

В. М. Гаврилюк

Резюме

Исследовано влияние адсорбированных пленок атомов бария и молекул окиси бария на работу выхода вольфрама и золота. Измерения проводились в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ мм рт. ст.) с применением методов контактной разности потенциалов и амперометрического титрования.

При изучении системы Ва—W были получены следующие результаты [5]: измерена зависимость работы выхода $\varphi = \varphi_w - \Delta\varphi$ (где $\varphi_w = 4,5$ эв) от концентрации адсорбированных атомов $n - \varphi(n)$ в интервале поверхностных концентраций $0 < n < 7,5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Эта зависимость имеет минимум ($\varphi_{\min} \approx 1,6$ эв) при $n \approx 4 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, что соответствует $\theta_{\min} \approx 0,6$. Дипольный момент P адсорбированного атома бария монотонно убывает от $10 \cdot 10^{-18}$ CGSE при $n \rightarrow 0$ до $\sim 0,5 \cdot 10^{-18}$ CGSE при $n \approx 7,5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$.

Учет отражения атомов бария от поверхности вольфрама при конденсации из молекулярного пучка приводит не к изменению вида зависимости $\varphi(n)$, а лишь к изменению числовых значений величин, например, $n \approx 3,5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, $P_{n=0} \approx 12 \cdot 10^{-18}$ CGSE.

Результаты исследования системы ВаО—W приведены на рис. 1. На нем изображена зависимость $\varphi(n)$ (кривая 1), измеренная до нагрева подкладки адсорбированной пленкой, а также зависимость $\varphi(n)$ (кривая 2), полученная после прогрева системы. Кривая $\varphi(n)$, полученная с учетом отражения молекул ВаО, изображена на рис. 2.

Относительно механизма адсорбции и влияния дипольных молекул делаются предположения, которые аналогичны предположениям, сделанным в работе Н. Д. Моргулиса и автора [6]. Необратимое изменение работы выхода вследствие прогрева объясняется с точки зрения активированной адсорбции.

Результаты исследования системы Ва—Аи приведены на рис. 3 (до прогрева) и 4 (после нескольких прогревов). Кривая рис. 3 свидетельствует об ином, чем у системы Ва—W, механизме адсорбции и уменьшения работы выхода золота при адсорбции на нем атомов бария. О том же свидетельствует рис. 4. На основании этого делается вывод, что подавляющее термоэмиссионное действие золотых покрытий базируется именно на свойствах системы, выраженных в монотонности кривой $\varphi(n)$ (это означает, что работа выхода системы при всех условиях не может быть меньше, чем $\sim 2,4$ эВ), а не просто на способности золота растворять барий, как это принято в литературе.

Результаты исследования системы ВаО—Аи приведены на рис. 5.

В таблице приведены основные результаты, полученные нами при изучении металлопленочных систем. Из этой таблицы видно, что:

а) минимальная работа выхода системы возрастает в следующем порядке: ВаО—W, Ва—W, Ва—Аи, CsCl—W, ВаО—Аи;

б) нельзя с определенностью решить вопрос о том, какие из систем (адсорбированные атомы—металл или дипольные молекулы — металл) обладают по преимуществу меньшей работой выхода;

в) φ_{\min} для всех исследованных систем, кроме Ва—Аи, оказалась меньше единицы. Это является еще одним подтверждением того, что процессы, определяющие работу выхода, происходят в непосредственной близости к поверхности металла;

г) для системы дипольные молекулы—металл, повидимому, в большинстве случаев величина дипольного момента молекулы в свободном состоянии больше величины эффективного дипольного момента адсорбированной молекулы.