

Л. Н. ДОБРЕЦОВ, С. В. СТАРОДУБЦЕВ и Ю. И. ТИМОХИНА
ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ НА ТОНКИХ СЛОЯХ ОКИСЛОВ
КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 1 VIII 1946)

В ряде работ, посвященных исследованию явления поверхностной ионизации атомов щелочных металлов на раскаленных металлах (W, Mo, Ta), было показано, что степень ионизации находится в удовлетворительном согласии с уравнением Лэнгмюра—Саха

$$\frac{n^+}{n_0} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\epsilon(V_i - \psi)}{kT}}, \quad (1)$$

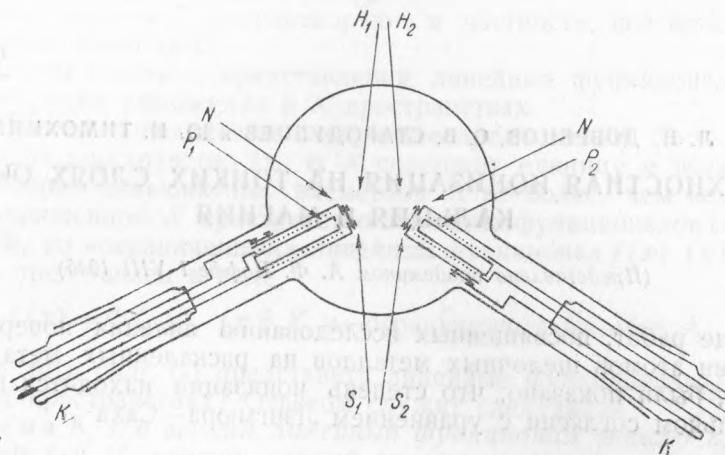
где V_i — ионизационный потенциал атомов и ψ — работа выхода металла.

Для случая ионизации бария на вольфраме, однако, была найдена ионизация, во много раз превышающая определяемую этой формулой. Мы исследовали ионизацию кальция и магния на вольфрамовых нитях, для которых, по уравнению (1), степень ионизации, при $T \sim 2500^\circ \text{K}$, для Ca ($V_i = 6,09 \text{ eV}$) не должна превышать 0,04%, а для Mg ($V_i = 7,61 \text{ eV}$) — 0,00003%, и обнаружили ионные токи, во много раз превосходящие ожидаемые. Казалось возможным объяснить высокие степени ионизации наличием на вольфраме кислорода, адсорбированного из остатков газа в приборе и повышающего работу выхода.

Однако такое предположение противоречило наличию ионизации магния и кальция при высоких температурах вплоть до $2800\text{--}3000^\circ \text{K}$, так как известно, что при температуре, большей 1800°K , кислород полностью слетает с вольфрама, и измерение работы выхода нити по температурным характеристикам электронного тока дает нормальное значение $\psi = 4,52 \text{ eV}$. Поэтому оказалось необходимым искать объяснение в наличии покрытий, устойчивых при высоких температурах, например, слоев окислов самих щелочноземельных металлов.

Для проверки этого предположения были поставлены опыты по поверхностной ионизации различных элементов на вольфраме, покрытом окислами. На рисунке приведен чертеж прибора. H_1 и H_2 — исследуемые нити (обычно в виде спирали), которые поворотом шлифа можно было располагать перед одной из печек; P_1 и P_2 — печки, содержащие изучаемое вещество, нагреваемые электрическим током. Печки окружались никелевыми цилиндрами N с отверстиями в днищах, обращенных к нитям. Отверстие можно было закрывать заслонкой S , поворачивая шлиф K . Цилиндры N служили электродами, на которые измерялись ионные токи с нитей.

После откачки прибора печи прогревались до температуры 700—800° С для обезгаживания. Затем они вынимались из прибора и в них закладывались исследуемые вещества; прибор вновь собирался, откачивался, нити прокаливались в вакууме при температуре 2500—2700° К. Нагревая печь с кальцием, испаряли на холодную нить некоторое количество этого металла, затем в прибор впускался воздух при давлении 0,1—1,0 мм Hg и производилось окисление осевшего



на нить кальция кратковременным накаливанием нити до температуры 600—700° К. Прибор вновь откачивался, и нагреванием печки до рабочей температуры создавалась струя паров кальция, направленная на нить. Образовавшиеся ионы, как указывалось выше, электрическим полем между нитью и цилиндром увлекались к цилиндру и измерялся ток на него.

Можно было получать ионные токи до 5—6 мА/см². При закрывании заслонки *S*, прекращавшей доступ струи пара на нить, ток на цилиндр уменьшался в несколько раз. Остаточный ток при закрытой заслонке объяснялся испарением кальция со дна цилиндра *N* и других нагретых частей прибора, в некоторых случаях ток практически совершенно прекращался.

Была установлена зависимость ионного тока от толщины слоя окиси кальция. Создав некоторый слой окиси, измеряли ионный ток.

После повторного покрытия нити кальцием и окисления его сила ионного тока оказывалась меньше при том же накале нити и той же плотности струи паров кальция (той же силе тока накала в обмотке печи). Дальнейшее увеличение слоя окиси приводило к дальнейшему падению степени ионизации. Нагревание нити, покрытой толстым слоем окисла, до высокой температуры ($T > 2500$ ° К) приводило сначала к возрастанию ионного тока при заданном накале нити. Дальнейшее очень длительное прокаливание нити со слоем окиси кальция давало медленное, постепенное падение степени ионизации, однако полного исчезновения ионного тока с нити, покрытой окислами, получить не удавалось, так как очень тонкие слои окислов кальция удерживаются на вольфраме весьма прочно. Интересно отметить, что в условиях не вполне хорошего вакуума вольфрамовые нити, даже не покрытые окислами способом, указанным выше, давали в струе паров кальция заметные ионные токи. Повидимому, и здесь образовывалась пленка окиси кальция в результате окисления кальция остатками кислорода, находящегося в приборе, или в струе паров, или прямо на поверхности вольфрама.

Можно было также получить слой окиси кальция, если нагревать

окисленную вольфрамовую нить ($T < 1800^\circ\text{K}$) в струе паров кальция в результате восстановления окиси вольфрама атомами кальция.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании ионизации атомов магния на его окиси. Изготовив слой окиси магния или кальция на нити и поворачивая шлиф, можно было подавать на нее струю магния из одной и кальция из другой печи и исследовать ионизацию на одной и той же окиси как магния, так и кальция.

Эти опыты не обнаружили существенных различий в ионизации атомов данного элемента на его окиси и окиси другого щелочноземельного элемента. Возможно, что это обусловлено тем, что в парах данного щелочноземельного элемента слой окиси другого щелочноземельного элемента превращаются в слой окиси элемента, из которого состоит струя паров.

Была исследована поверхностная ионизация магния и кальция на нитях, покрытых толстым слоем их окиси, путем нанесения суспензий окислов в воде и высушивания. Ионизация на таких толстых слоях оказалась во много раз меньше, чем на тонких, получаемых окислением пленок испаряемых металлов на нить. Толстые слои окислов при накаливании их дают значительную собственную ионную эмиссию, падающую с течением времени. У тонких слоев, дающих большую поверхностную ионизацию, такой собственной эмиссии не было заметно вплоть до самых высоких температур, что также подтверждает большую прочность тонких слоев окислов щелочноземельных металлов на вольфраме.

Были произведены также опыты по поверхностной ионизации атомов других элементов на тонких слоях окислов магния и кальция. Для цинка ($V_i = 9,35\text{ V}$) отчетливого результата получить не удалось. Кадмий ($V_i = 8,95\text{ V}$), висмут ($V_i = 8,0\text{ V}$) и свинец ($V_i = 7,39\text{ V}$) при высоких температурах ($T > 1000^\circ\text{K}$) никакого заметного ионного тока, даже при весьма значительных плотностях паров, не давали. При понижении накала нити для всех этих трех элементов наблюдалось вполне отчетливо появление ионного тока в области температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$, вновь исчезающего при дальнейшем понижении накала. Наличие этого максимума связано, очевидно, с образованием какого-то покрытия нити, приводящего к росту степени ионизации и слетающего при повышении температуры. Было ли это окисление вольфрама остатками кислорода в приборе или образование слоя окисла из атома струи паров — не выяснено.

Натрий ($V_i = 5,12\text{ V}$) ионизовался на вольфраме, покрытом слоем окиси кальция или магния, почти так же, как и на чистом вольфраме.

Очевидно, невозможно согласовать результаты опытов по поверхностной ионизации на окислах с уравнением Лэнгмюра—Саха. Действительно, если магний с его потенциалом ионизации в $7,61\text{ V}$ дает заметную поверхностную ионизацию, то свинец с меньшим потенциалом ионизации ($7,39\text{ V}$), по уравнению (1), должен был бы при температуре 2500°K давать примерно втрое большую степень ионизации. На опыте же не обнаруживалось никакого ионного тока. При работе выхода поверхности, при которой, по уравнению (1), степень ионизации магния составляет даже $0,05\%$, натрий, по той же формуле, должен был бы ионизоваться практически на 100% . Опыт же показал, что степень ионизации почти та же, что и для чистого вольфрама, т. е. несколько процентов. Кроме того, значительный температурный ход степени ионизации натрия на слое окисла свидетельствует, что n^+/n_0 далеко от 100% . Наконец, измерение как величины электронного тока с нитей, покрытых окисями магния и кальция, так и температурных характеристик электронной эмиссии показывают лишь незначительное (порядка $0,1\text{--}0,2\text{ V}$) изменение работы выхода по сравнению с чистым вольфрамом. Объяснение значительной степени

ионизации магния и кальция наличием лишь отдельных областей поверхности нити с большой работой выхода и нормальной работой выхода вольфрама у остальной части поверхности, дающей электронную эмиссию, опровергается характером вольт-амперных кривых электронного тока таких нитей. Эти кривые не обнаруживают аномального эффекта Шоттки, типичного для всех сложных катодов.

Таким образом, поверхностная ионизация на пленках окислов представляет собой явление, существенно отличное от поверхностной ионизации на чистых металлах. Характерной особенностью этого рода ионизации является своеобразная химическая селективность — на окиси данного элемента в значительной степени ионизируются атомы того же или, по крайней мере, химически аналогичного ему элемента.

Ленинградский физико-технический институт
Академии Наук СССР

Поступило
1 VIII 1946