

В. Г. БОЛЬШОВ и Л. Н. ДОБРЕЦОВ

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ МЕДИ В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком П. И. Лукирским 9 VI 1954)

Работа выхода металлической поверхности, как известно, зависит от расположения атомов в 2—3 поверхностных слоях металла. Так, например, различие расположения атомов на различных кристаллографических гранях данного металла приводит к различию их работ выхода. Естественно было ожидать, что при разрушении кристаллической решетки металла при плавлении работа выхода скачком изменится, и это вызовет скачок тока термоэлектронной эмиссии. Действительно, в работах ^(1, 2) сообщалось о таком скачкообразном изменении термоэлектронного тока при переходе металлов из твердого состояния в жидкое. В работе ⁽¹⁾ указывается также, что после ряда плавлений и затвердеваний скачок в некоторых случаях исчезает; это объясняется автором образованием сплава исследуемого металла с материалом тигля, в котором производится плавление.

Мы считали интересным повторить исследование термоэлектронной эмиссии в более чистых условиях и при лучшем вакууме, чем это было сделано в ^(1, 2). Прибор, в котором производилось исследование, изображен на рис. 1 а и б.

Рис. 1 а изображает устройство измерительной части прибора. Она состоит из тигля *т*, в котором помещается исследуемый металл *М*, являющийся катодом; под тиглем находится подогреватель *П* из танталовой ленты, экранированный двумя тепловыми металлическими экранами *S*₁ и *S*₂. Температура катода измерялась термопарой *W*—*Та* *Q*, помещавшейся под дном тигля. Над тиглем *т* располагаются охранный и измерительный аноды *A*₁ и *A*₂. Существенные размеры деталей указаны на рис. 1 а. Измерительная часть монтировалась на ножке и запаивалась в стеклянный баллон *В*, как показано на рис. 1 б. Баллон откачивался трехступенным стеклянным паро-масляным насосом, через ловушку *L* с жидким азотом. Вакуумная система после ловушки *L* содержала лампу ионизационного манометра *I*, отросток *К* для геттера и отросток *Н* с палладиевой трубкой *Р* для впуска в прибор чистого водорода. Вся вакуумная система не имела ни одного шлифа.

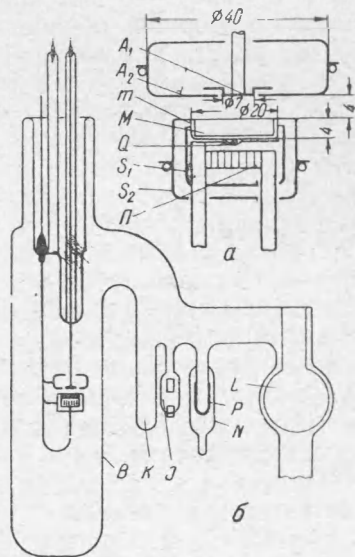


Рис. 1

В качестве исследуемого металла была взята медь (99,995% Cu). Перед помещением меди в измерительную часть она протравливалась в 50% растворе азотной кислоты, промывалась в дистиллированной воде

(последние промывки в трижды дистиллированной); затем медь помещалась в тигель и во вспомогательной вакуумной установке обрабатывалась многократным плавлением в атмосфере чистого водорода, после чего обезгаживалась многократным плавлением в вакууме.

Тигель *t* делался из молибдена. Выбор материала тигля обусловлен в первую очередь тем, что медь и молибден не растворяются друг в друге. Перед закладкой меди в тигель последний очищался электролитическим

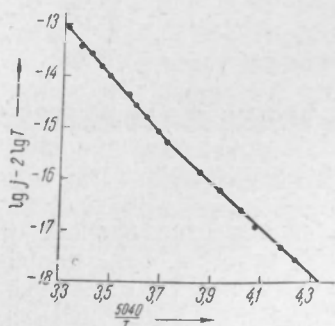


Рис. 2

травлением, промывался дистиллированной водой и длительно прокаливался в вспомогательном приборе до температуры выше 2000° в вакууме. Все вводы основного прибора очищались электролитическим травлением; все детали измерительной части прибора и концы вводов, на которых крепились детали, перед запайкой в прибор прокаливались высокой частотой в вспомогательном приборе в высоком вакууме.

Схема для измерения термоэлектронной эмиссии меди была обычной. Эмиссионный ток измерялся устойчиво работавшим ламповым электрометром с наибольшей чув-

ствительностью $5 \cdot 10^{-14}$ амп/д. После монтажа и запайки прибора началась откачка; вначале откачки баллон прибора обезгаживался прогревом в течение 4—5 час. при температуре не ниже 400° ; затем производилась повторная обработка меди в токе водорода при давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 10—15 час. при температуре около 800° с временными повышением до температуры несколько ниже точки плавления. После откачки водорода производилось повторное обезгаживание баллона; при этом вакуум становился не хуже — 10^{-7} мм рт. ст.; затем распылялся геттер и вакуум устанавливался лучше, чем позволял измерить ионизационный манометр, и при самых высоких температурах катада давление в приборе не превосходило $8 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. Вся предварительная подготовка к измерениям длилась около 50 час. при непрерывной откачке и наличии жидкого азота в ловушке. После первого обезгаживания баллона до конца измерений температура меди не опускалась ниже 800° . Контроль ионных токов с меди показал, что после вышеуказанной обработки они никогда не достигали более чем 1% от электронных токов при тех же температурах. Рассмотрение остатков меди после опытов показало, что медь застывает, образуя 3—4 крупных монокристалла.

Измерение электронной эмиссии с твердой меди обнаруживало вначале некоторую невоспроизводимость результатов при подъеме и снижении температуры. Однако после нескольких нагреваний результаты становились хорошо воспроизводимыми. После этого температура меди подымалась выше точки плавления (до 1260°), и проводились измерения тока термоэлектронной эмиссии как функции температуры катады при понижении ее. При измерениях термоэмиссионного тока с меди для того, чтобы исключить попадание термоэлектронов с подогревателя катады на анод, между экранами S_1 и S_2 подавалась разность потенциалов в 150 в. Специальными опытами контролировалось, что, действительно, такого попадания электронов на анод при измерениях не было.

График температурной зависимости термоэмиссии меди, полученной в одной из серий измерений, представлен на рис. 2. Следует заметить, что в первых опытах, в которых не были предприняты все перечисленные приемы подготовки прибора и меди к измерениям, получались результаты, существенно отличные от приведенных на рис. 2 и воспроизводимо получающихся в последних опытах. В частности, в точке плавления получались скачки эмиссионного тока, причем в разных случаях наблюда-

лось как возрастание эмиссии при плавлении, так и уменьшение ее, аналогично результатам работ (1, 2). Для получения надежных и воспроизводимых результатов существенной оказалось длительная обработка меди в чистом водороде, приводящая, как нам кажется, к удалению закиси меди, растворенной в меди.

Таблица 1

Состояние	$A, \frac{\text{амп}}{\text{см}^2 \text{град}^2}$	$\psi, \text{ в}$	$\varphi(T_{\text{плавл}}), \text{ в}$	$\alpha, \text{ в град}$	$\psi_{\text{выч}}, \text{ в}$
Твердое	16,7	4,4	4,62	$+1,7 \cdot 10^{-4}$	4,4
Жидкое	$3,2 \cdot 10^5$	5,5		$-7 \cdot 10^{-4}$	5,6

Таким образом, при исследовании термоэмиссии меди в твердом и жидком состояниях в условиях более чистых, чем в предыдущих работах, установлено, что ток термоэлектронной эмиссии не обнаруживает скачка при переходах из одного агрегатного состояния в другое, и лишь график температурной зависимости эмиссии имеет излом в точке плавления, а именно, наклон характеристики увеличивается при переходе от твердого состояния к жидкому.

Как известно, плотность тока термоэлектронной эмиссии любого эмиттера выражается уравнением:

$$j = A_0(1 - \bar{R}) T^2 e^{-\varepsilon \varphi(T)/kT}, \quad (1)$$

где $A_0 = 120 \text{ амп/см}^2 \text{град}^2$ и одинаково для всех эмиттеров (3), $\bar{R}$ — средний коэффициент отражения электронов от потенциального барьера на границе эмиттер — вакуум; $\varphi(T)$ — истинная работа выхода при температуре опыта.

Отсюда следует, что отсутствие скачка тока в точке плавления показывает отсутствие скачка в истинной работе выхода при плавлении (если не предположить, что изменение $\exp(-\varepsilon \varphi(T)/kT)$ компенсируется изменением $(1 - \bar{R})$ в обратную сторону при плавлении; такое предположение очень мало вероятно). Можно утверждать, что в условиях этих опытов эмиссионный ток оставался неизменным при плавлении в пределах, не превышающих 5%; отсюда легко вычислить, что работа выхода $\varphi(T_{\text{плавл}})$ оставалась постоянной в пределах 0,005 в.

Учитывая температурную зависимость истинной работы выхода и ограничиваясь для этой зависимости приближенным выражением

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \alpha(T - T_0),$$

можно, как известно, переписать уравнение (1) в виде

$$j = AT^2 e^{-\varepsilon \psi/kT}, \quad (2)$$

где

$$A = A_0(1 - \bar{R}) e^{-\varepsilon \varphi(T_0)/kT_0}, \quad (3)$$

$$\psi = \varphi(T_0) - \alpha T. \quad (4)$$

Наклон температурной характеристики определяется, как видно из уравнения (2), величиной ψ , называемой эффективной (или изотермической) работой выхода. Из (4) видно, что изменение ψ при плавлении при неизменности $\varphi(T_{\text{плавл}})$ можно объяснить скачкообразным изменением температурного коэффициента работы выхода α .

Используя данные рис. 2 и зная площадь измерительного электрода, можем определить A и ψ как для твердой, так и для жидкой меди,

а из уравнения (1) вычислить истинную работу выхода ее для любой температуры, например для точки плавления. Эти данные приведены в табл. 1. При вычислении $\varphi(T_{\text{плвл}})$ положено $(1 - \bar{R}) = 1$; если принять, например, $(1 - \bar{R}) = 0,7$, то $\varphi(T_{\text{плвл}})$ будет равна 4,59 в. В предпоследнем столбце таблицы указаны значения температурного коэффициента работы выхода, вычисленные из уравнения (3). В последнем столбце указаны значения эффективной работы выхода, вычисленные из $\varphi(T_{\text{плвл}})$ и α по уравнению (4). Видно хорошее совпадение вычисленных значений с найденными на опыте.

Отсутствие скачка в величине работы выхода в точке плавления можно объяснить следующим образом. Расположение атомов в двух поверхностных слоях металла не остается неизменным и упорядоченным при повышении температуры, в особенности при температурах, не очень далеких от точки плавления. Часть атомов, образующих упорядоченную грань кристалла, может покинуть узлы решетки и перейти в положение над этой гранью, оставляя в ней пустые узлы, как это схематически изображено на рис. 3. Естественно полагать, что повышение температуры кристалла приводит к постепен-

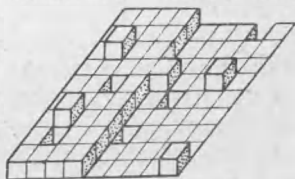


Рис. 3

ному повышению степени беспорядка в расположении поверхностных атомов. Возможно, что эта степень беспорядка при температурах, близких к точке плавления, делается столь большой, что структура поверхностных слоев и расположение атомов в них не претерпят изменения при разрушении дальнего порядка в объеме кристалла, т. е. при его плавлении. Тогда и работа выхода не изменится при плавлении.

Если принять это объяснение, то из него вытекают два интересных следствия. Во-первых, оно указывает на одну из причин изменения работы выхода данной грани кристалла с температурой, не учитывавшуюся, насколько нам известно, до сих пор в теориях температурного коэффициента работы выхода. Этой причиной является изменение строения поверхности грани кристалла за счет роста степени беспорядка в ней с повышением температуры. Вероятно, эта причина играет существенную роль при температурах твердого тела, не далеких от точки плавления. Во-вторых, изменение объемной структуры кристалла при плавлении (при неизменности, согласно нашему объяснению, структуры поверхности) не изменяет работу выхода. Это обстоятельство говорит о том, что работа выхода не зависит от объемной структуры кристалла и определяется только строением поверхностных слоев его, вопреки встречающимся утверждениям (например, ⁽⁴⁾) о зависимости $\varphi(T)$ и от объемной структуры кристалла.

Измерения термоэлектронной эмиссии меди в жидком состоянии показали, что температурный коэффициент работы выхода для нее велик и имеет отрицательный знак. Мы не можем в настоящее время дать объяснение этому результату.

Поступило
19 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Ametser, Zs. f. Phys., **69**, 111 (1931). ² A. Goetz, *ibid.*, **43**, 531 (1927).
³ Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, 1952, стр. 60, 65.
⁴ К. Херринг, М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, 1950, гл. 4.