

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА» (КБГУ)**

На правах рукописи

Альсурайхи Абдулазиз Салех Али

**Поверхностные свойства легкоплавких сплавов бинарных и
тонкопленочных систем с участием щелочных металлов**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ и КБР,

доктор физико-математических наук,

профессор Хоконов Хазратали Бесланович.

Нальчик – 2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор исследований поверхностных свойств легкоплавких и щелочных металлов, включая тонкоплёночные системы.....	11
1.1. Методы получения тонких плёнок	11
1.1.1. Термовакuumное напыление	13
1.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия	14
1.2. Методы и способы определения работы выхода электрона.....	16
1.3. Фотоэлектронные методы.....	18
1.3.1. Способ задерживающего потенциала	20
1.4. Метод Фаулера.....	22
1.4.1. Способ Дю-Бриджа	23
1.5. Двухлучевой метод	24
1.6. О связи поверхностного натяжения с работой выхода электрона.....	27
1.7. Адсорбции и поверхностные концентрации компонентов бинарных сплавов металлических систем.....	32
1.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	38
Выводы по 1-ой главе.....	43
Глава 2. Получение и исследование составов и свойств тонкоплёночных систем Sn–Na–Sn и In–Na–In на поверхности кремния..	45
2.1. Получение тонкоплёночных металлических систем, содержащих олово, индий и натрия.....	45
2.1.1. Вакуумно-распылительная установка для получения тонких пленок.....	45
2.1.2. Формирование тонких плёнок олово-натрий и индий-натрий на кремниевой пластинке.....	48
2.2. Определение элементного состава тонкоплёночных систем Sn–Na–Sn и In–Na–In методом РФЭС.....	50
2.3. Расчёт концентраций олова, индия и натрия в плёнках после	

очистки их ионным облучением.....	60
2.4. Определение работы выхода электрона тонких плёнок Sn–Na и In–Na в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера.....	63
2.5. Расчет изотерм работы выхода электрона бинарных сплавов тонких плёнок олово–натрий и индий–натрий.....	73
2.6. Определение работы выхода электрона поликристаллических плёнок лития.....	79
Выводы по 2-ой главе.....	83
Глава 3. Поверхностные свойства сплавов бинарных легкоплавких и щелочных металлов, включая тонкие плёнки.....	84
3.1. Уравнение изотермы поверхностного натяжения сплавов бинарных систем.....	84
3.1.1. О методике построения и применения уравнения изотерм поверхностного натяжения бинарных систем.....	87
3.2. Расчёт изотермы работы выхода электрона бинарных систем лёгкоплавких и щелочных металлов.....	91
3.2.1. О методике расчета работы выхода электрона бинарных систем... ..	92
3.3. Адсорбции компонентов бинарных сплавов легкоплавких и щелочных систем по N– варианту Гуттенгейма–Адама.....	99
3.4. Расчёт поверхностного натяжения сплавов бинарных систем в твердом состоянии через работу выхода электрона.....	113
3.5. Расчёт адсорбции добавляемых компонентов в плёнках Sn–Na и In–Na и бинарных сплавах In–Na (K, Rb, Cs) через работы выхода электрона	121
Выводы по 3–ей главе.....	126
Общие выводы	128
Список сокращений и условных обозначений.....	130
Список литературы	131
Приложения.....	147

Введение

Актуальность темы исследования. Исследование в области физики поверхностных явлений в конденсированных средах охватывает строение и фундаментальные свойства границы раздела фаз, такие как поверхностная энергия и натяжение, работа выхода электрона и адсорбции компонентов системы, структура и состав переходного слоя, смачиваемость материалов, адгезия и др. Особое внимание заслуживают легкоплавкие и щелочные металлы, их сплавы, которые обладают уникальными свойствами как самые низкие значения плотности и вязкости, поверхностного натяжения (ПН) и работы выхода электрона (РВЭ), низкие температуры плавления, высокие значения тепло- и электропроводности. Эти свойства обеспечивают условия для использования их в энергетике как лёгкие теплоносители, в материаловедении как малую добавку для придания композиционным материалам высокую механическую прочность, в радиационной физике как эффективную защиту от тепловых нейтронов и γ -излучений и др.

Представляет интерес получение тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы в качестве модификаторов поверхностного слоя материалов и тонкоплёночных покрытий, обеспечивающих смачиваемость поверхности и защиту её от коррозии.

В последнее время в КБГУ разработаны оригинальные методы, собраны и широко применяются новые приборы и установки для исследования строения и поверхностных свойств материалов, имеются современные установки, в том числе рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (РФЭС) системы K-Alpha. В данной работе решаются достаточно сложные и актуальные задачи: получение тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы; измерение работы выхода электрона плёнок и сплавов бинарных систем легкоплавких и щелочных металлов; построение уравнений изотерм РВЭ, ПН и адсорбций компонентов, а также проведение соответствующих численных расчётов.

Степень разработанности темы диссертации. Экспериментальное исследование поверхностных свойств сплавов и тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы, весьма сложно. В литературе имеются сведения о плотности, РВЭ, ПН для жидких бинарных сплавов щелочных металлов; имеются экспериментальные данные по ПН трехкомпонентных сплавов только для одной системы Na-K-Cs, полученные в КБГУ. Данные по поверхностному натяжению сплавов в твёрдом состоянии для этих систем вообще отсутствуют. Отсюда следует, что проблема разработки и создания экспериментальных и аналитических методов изучения поверхностных свойств многокомпонентных систем с участием щелочных металлов весьма актуальна. В данной работе получены экспериментальные и аналитические результаты по поверхностным свойствам сплавов бинарных систем легкоплавких и щелочных металлов, предложен способ построения уравнения изотерм ПН и адсорбции компонентов сплавов через РВЭ.

Цель работы Исследование поверхностных свойств бинарных сплавов легкоплавких и щелочных металлов и тонкоплёночных систем с участием натрия.

Для реализации поставленной цели решены следующие задачи:

1. Анализ и выбор методов получения плёнок, определение их элементного состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), расчёт концентраций основных компонентов плёнок Sn-Na и In-Na после очистки их поверхности от адсорбированных примесей.
2. Измерение РВЭ плёнок Sn-Na и In-Na в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера, а также плёнок лития высокой чистоты.
3. Построение уравнений изотерм и проведение вычислений РВЭ и ПН плёнок и бинарных систем Sn-Pb, In-Na, Pb-Na, Sn-Na, Na-Cs, Pb-Li и In-Li.
4. Расчеты адсорбций $\Gamma_B^{(N)}$ x и поверхностных концентраций x_B^o добавляемых компонентов в сплавах бинарных систем щелочных металлов Na, K, Rb и Cs, а также в системах Sn – Bi (Pb), In-Cs (Rb,K,Na,Li), Pb-Li, в плёнках Sn-Na и In-Na.

5. Установление уравнения связи поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлических сплавов, вычисление ПН тонких плёнок через РВЭ.

Научная новизна полученных результатов:

1. Методика получения пленочных систем на базе олова и индия с добавкой натрия, определение концентраций элементов и примесей методом РФЭС.
2. Определение работы выхода электрона тонких плёнок (ТП) Sn-Na и In-Na методом Фаулера в зависимости от концентрации натрия. Обнаруженные на изотермах РВЭ плёнок минимумы в области малых концентраций 15–25 ат.% Na и максимум в области 60–70 ат.% Na и данное им объяснение.
3. Уравнения изотерм РВЭ плёнок Sn-Na и In-Na без и с учётом наличия химических соединений компонентов; результаты расчётов РВЭ плёнок, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными.
4. Уравнения изотерм ПН и РВЭ сплавов бинарных систем лёгкоплавких и щелочных металлов и результаты расчётов их без учёта и с учётом особенностей фазовых диаграмм.
5. Изотермы адсорбций натрия в тонких плёнках Sn-Na и In-Na и добавляемых компонентов в системах Sn–Bi, Sn–Pb, Pb–Li, In–Li и щелочных металлов Na – K(Rb, Cs), K–Rb(Cs), Rb–Cs.
6. Уравнения и результаты расчётов изотерм ПН и адсорбций щелочных металлов в сплавах бинарных систем в твердом состоянии через РВЭ.

Теоретическая и практическая значимость. Модернизированная экспериментальная установка и отработанные методики проведения опытов по определению РВЭ тонких плёнок используются в научно-исследовательской лаборатории и в лабораториях по спецдисциплинам «Физика тонких плёнок» и «Физика межфазных явлений в конденсированных средах» для студентов по направлениям 03.02.03 – физика, бакалавр и 03.04.03 физика, магистр.

Полученные результаты позволяют судить о характере концентрационных зависимостей работы выхода электрона тонких плёнок олово–натрий и индий–натрий; установленное уменьшение РВЭ тонких плёнок Sn–Na около $x_{\text{Na}} = 25,8\%$ и 15 ат.% Na в In–Na позволяет в перспективе использовать их как фотокатоды. Результаты расчётов ПН и РВЭ через составленные уравнения изотерм подтвердили возможность получения данных достаточно высокой достоверности расчетным путём для сплавов бинарных систем. Использование полученных аналитических уравнений ПН позволяет исключить трудности расчётов адсорбций $\Gamma_B^{(N)}$ x графическим способом.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований вошли в спецкурсы по физике межфазных явлений и в выпускные работы магистров.

Методология и методы исследования. Экспериментальное исследование поверхностных свойств бинарных сплавов и тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы, требует создания совершенных приборов и устройств. Сложная задача построения теории поверхностных свойств сплавов двух и многокомпонентных систем. Продолжаются многочисленные попытки по разработке теоретических методов, однако приходится пользоваться полуэмпирическими и аппроксимационными методами.

В данном исследовании для измерения работы выхода электрона использован усовершенствованный метод Фаулера, а для получения тонкоплёночных систем использовался метод термовакuumного напыления, который является универсальным и наиболее подходящим методом получения плёночных структур для легкоплавких материалов, что важно для данной работы. Определение элементного состава тонкоплёночных систем проведено на установке РФЭС системы K-Alpha, точность определения концентраций химических элементов оценивалась около $\pm 0,05$ ат.%, а энергии связи электрона в атомах определялись с точностью до $\pm 0,1 \div 0,2$ эВ. Для построения изотерм ПН, РВЭ и адсорбции компонентов бинарных сплавов и тонких плёнок использовались разработанные нами уравнения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика получения тонкопленочных систем и экспериментальное определение их элементного состава; методика и результаты расчетов концентраций основных компонентов плёнок после очистки их поверхностных слоев от примесей.
2. Экспериментальное определение работы выхода электрона тонких плёнок Sn-Na, In-Na и лития; методика и результаты построения уравнения изотермы РВЭ сплавов бинарных систем.
3. Уравнения изотерм и результаты расчётов РВЭ и ПН сплавов бинарных систем с участием Sn, In и Pb, а также Na, Cs и Li.
4. Методика и результаты расчетов изотерм адсорбций $\Gamma_B^{(N)}(x)$ компонентов сплавов бинарных систем Sn-Pb и Sn-Bi в области температур 250–500 °С и щелочных металлов Na-K (Rb,Cs), K-Rb (Na,Cs), Rb-Cs в интервале температур около 400К.
5. Изотермы поверхностного натяжения $\sigma(x)$ и адсорбций $\Gamma_B^{(N)}(x)$ тонких плёнок Sn-Na и In-Na и бинарных сплавов In-Cs (Rb, K, Na) через РВЭ.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности.

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследований по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, включающей теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 1 и 2 Паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Степень достоверности результатов. В экспериментах в качестве исходных материалов использовались высокочистые металлы индий, олово, натрий и подложки из монокристаллического кремния; осаждение тонкопленочных систем производилось в вакууме $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ Па и условиях вымораживания потока паров масла из насоса ловушкой с жидким азотом. Определение элементного состава

тонкоплёночных систем проводилось на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РФЭС К-Alpha.

РВЭ плёнок определена методом Фаулера, относительная погрешность измерений $\sim 1,0\%$.

Приборы, на которых получены экспериментальные результаты, проходили систематическую поверку метрологической службы КБГУ.

Результаты расчётов изотерм ПН сплавов систем Sn-Pb и Na-Cs показали средние отклонения $0,20\%$ и $0,92\%$; результаты расчётов РВЭ Na-Cs и In-Na показали отклонения от средних $0,15\%$ и $0,71\%$. Результаты расчётов изотерм РВЭ сплавов системы Pb-Na с учётом наличия химических соединений дали отклонение от экспериментальных данных $\sim 1,5\%$.

Адсорбции компонентов вычислены по проверенным формулам.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, физически обоснованы и не противоречат современным представлениям.

Личный вклад автора. Задачи получения тонкоплёночных систем, исследования их строения, элементного состава, определения РВЭ, ПН и адсорбции компонентов плёнок и легкоплавких бинарных сплавов поставлены научным руководителем Хоконовым Х.Б., который принимал участие в выборе методов решения, обсуждении полученных результатов. Проведение экспериментов, сбор данных и их обработка, описание методики экспериментов, получение уравнений изотерм ПН и РВЭ, расчёты поверхностных свойств тонких плёнок и бинарных сплавов легкоплавких и щелочных металлов, их анализ, выводы и следствия из них, а также подготовка результатов исследований для публикации принадлежат автору.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на симпозиумах и конференциях: II, III и IV Международные междисциплинарные симпозиумы «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов на Дону, Нальчик, Лоо, Туапсе, 2012–2014 г); «Баксанская молодежная школа по экспериментальной и теоретической физике (БМШ ЭТФ) – 2012» (Нальчик – Приэльбрусье, 2013г); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектива–2013» (Нальчик, 2013 г.);

Всероссийская научная конференция по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых (Тверь, ТГТУ, 2013 г); VI Международная научно-техническая конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», (Нальчик, КБГУ, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 статей, 3 из них в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка литературы, включающего 140 наименований, и 8 приложений. Текст работы изложен на 152 страницах машинописного текста и включает 71 рисунок и 40 таблиц.

Глава 1. Обзор исследований поверхностных свойств легкоплавких и щелочных металлов, включая тонкоплёночные системы

1.1. Методы получения тонких плёнок

В работе достаточное внимание уделяется методам получения тонких плёнок сплавов с участием олова, индия и натрия.

Существует большое число методов приготовления плёнок, учитывающих процессы формирования строения и физико – химических и электронных структур, межфазных взаимодействий частиц в поверхностных слоях. Важно учитывать составы, процессы адсорбции и десорбции, объёмную и поверхностную диффузию, влияние внешних факторов на ожидаемые свойства для практического применения.

Пленка – тонкий слой связанного конденсированного вещества. Следует четко отличать пленку от порошков или осадочных слоев, нанесенных на подложку. В отличие от пленок порошки или осажденные покрытия состоят из отдельных практически не связанных друг с другом частиц [1]. Обычно проводят классификацию плёнок по толщинам на тонкие и толстые. Существуют разные мнения авторов, например в работе [1] считаются тонкими пленки с толщинами от долей нанометра до 1 мкм, а от 1 до 100 мкм – толстые плёнки. Авторы работ [2, 3] считают тонкими пленками, толщины которых от долей нанометра до нескольких микрометров, а выше нескольких микронов – толстые плёнки.

Для тонких плёнок принята классификация по толщинам: нанометровые (0,1 ÷ 100) нм, субмикронные (0,1 ÷ 1) мкм, ультратонкие пленки толщиной до нескольких атомных монослоев (0,1 ÷ 10) нм. В тонких плёнках большую роль играют размерные и квантово-размерные эффекты их строения и свойств. Размерные эффекты используют в современных способах модификаций изделий приборостроения, в применении тонкопленочных покрытий, характеристики которых можно менять, варьируя их толщины, чтобы обеспечить их функциональные назначения, в том числе необходимые физико–химические свойства межфазных границ и т. д. [1,4].

Следует также отметить, что при изготовлении полупроводниковых приборов, интегральных микросхем используется технологический процесс нанесения тонких пленок в вакууме [5]. Поэтому получение высококачественных тонких пленок металлов, диэлектриков и полупроводников заданного строения и состава является актуальной задачей технологии изготовления различных элементов нано – и микроэлектроники [6,7].

Основные методы формирования тонких пленок можно условно разделить на четыре категории [1]:

1. Физические способы – напыление пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат два основных физических процесса: испарение атомов или молекул с поверхности конденсированного материала или выбивание атомов из мишени, изготовленной из необходимого вещества, под действием потоков высокоэнергетических частиц.
2. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций, как во время ее осаждения, так и при последующей химико-технологической обработке. Такие химические реакции могут быть как гетерогенными или гомогенными, так однофазными или многофазными. Они проводятся в химических реакторах или других специальных установках.
3. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку с возможностью сопровождения его химическим синтезом пленки создавая монофазные, гетерофазные и коллоидные покрытия на поверхности подложки.
4. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии смешивания и спекания оксидных порошков с процессом формирования покрытия. Как правило, при формировании пленок могут присутствовать процессы, связанные с отдельными методами.

Физические методы основаны на напылении пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат испарение или выбивание атомов или молекул с поверхности выбранного конденсированного вещества и их осаждение на поверхности подложки. Ниже описываются некоторые из основных физических методов получения тонких плёнок.

1.1.1. Термовакuumное напыление

Одним из наиболее универсальных методов получения плёночных структур различного назначения является метод термовакuumного напыления [4,8–11]. Этот метод успешно используется в различных областях техники, в том числе для создания дискретных радиокомпонентов и элементов плёночных интегральных микросхем с хорошо воспроизводимыми электрическими параметрами [12].

Вакуумное осаждение тонких пленок включает ряд последовательных процессов: переход вещества из конденсированной фазы в парообразную, перенос паров от испарителя к подложке и осаждение напыляемого вещества на подложку в виде пленки [7, 10, 11, 13].

Схема камеры установки метода термовакuumного напыления представлена на рисунке 1.1. В зависимости от функционального назначения пленки в процессе осаждения контролируются температура и время напыления, толщина и электрическое сопротивление нагревателя и другие параметры. По достижении заданного значения параметра заслонка вновь перекрывает поток вещества и процесс роста пленки прекращается [14].

Если требуется получить пленку из многокомпонентного вещества, то используют несколько испарителей. Поскольку скорости испарения у различных компонентов разные, то обеспечить воспроизводимость химического состава получаемых многокомпонентных пленок довольно сложно. Поэтому метод термовакuumного напыления используют в основном для чистых металлов [14,15].

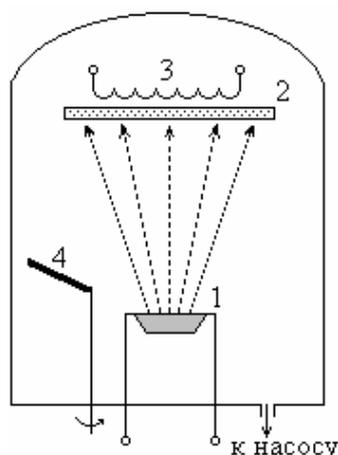


Рисунок 1.1. Схема установки термовакuumного напыления [14].
 1 – Испаряемый образец и нагреватель, 2 – подложка для плёнки,
 3 – нагреватель подложка, 4 – заслонка для прерывания напыления.

1.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Эпитаксия (от греческого «эпи» – на, «таксис» – порядок) – процесс кристаллографически ориентированного наращивания монокристаллических слоев вещества на монокристаллическую подложку или друг на друга [16,17,18]. Эпитаксия позволяет получать тонкие (от 1 нм до 10 мкм) однородные монокристаллические слои любого типа проводимости и удельного сопротивления на любых кристаллических подложках [18].

Условно эпитаксию можно разделить на автоэпитаксию и гетероэпитаксию. В первом случае материал кристаллической подложки и эпитаксиального слоя совпадают. Гетероэпитаксия реализуется, когда материал эпитаксиального слоя отличен от материала подложки [10].

В настоящее время существуют два основных технологических метода эпитаксии, позволяющие формировать многослойные структуры со сверхтонкими слоями. Это молекулярно-лучевая (МЛЭ) и газофазная эпитаксия [12, 16, 19]. Молекулярно-лучевая эпитаксия проводится в вакууме и основана на взаимодействии нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой [19].

Основными преимуществами метода являются: низкая температура процесса и высокая точность управления уровнем легирования. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие слои. Легирование при использовании данного метода является безинерционным (в отличие эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования [12,13,19].

Сущность МЛЭ заключается в осаждении элементарных компонентов на подогретую монокристаллическую подложку. Этот процесс иллюстрируется на рисунке 1.2, где приведены основные элементы для получения соединения GaAs.

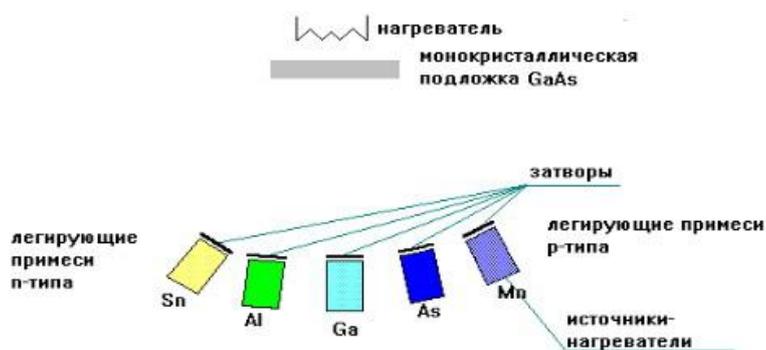


Рисунок 1.2. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии [19]

Каждый нагреватель содержит тигель, являющийся источником одного из составных элементов пленки. Температура нагревателей подбирается таким образом, чтобы давление паров испаряемых материалов было достаточным для формирования соответствующих молекулярных пучков. Испаряемое вещество с относительно высокой скоростью переносится на подложку в условиях вакуума. Нагреватели располагаются так, чтобы максимумы распределений интенсивности пучков пересекались на подложке [12,19].

Подбором температуры нагревателей и подложки получают пленки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом наращивания осуществляется с помощью заслонок, расположенных между нагревателем и подложкой. Использование этих заслонок позволяет резко

прерывать или возобновлять осаждение любого из молекулярных пучков на подложку [19].

Отметим преимущества и недостатки описанных методов получения тонких пленок. Метод вакуумного напыления с резистивным испарителем [19,20]: *преимущество* – простое оборудование для легкоплавких материалов, что важно для данной работы; *недостатки* – возможное сплавление образца с материалом испарителя.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии: *преимущество* – метод дает высококачественные эпитаксиальные пленки различных составов, обеспечивает требования поставленной задачи; *недостатки* – сложное оборудование, низкая скорость осаждения.

1.2. Методы и способы определения работы выхода электрона

Потребности науки и техники требуют расширения круга исследований работы выхода электрона различных материалов, использующих эти свойства как для физико-химического анализа, так и для контроля их качества и энергетического состояния. Поэтому актуально тщательное рассмотрение состояния существующих методов определения РВЭ и их анализ. Для успешного проведения последних необходимо иметь чёткую классификацию методов определения РВЭ [21].

В работе [22] впервые предпринималась попытка составления классификации «методов измерения контактной разности потенциалов и родственных ей явлений». Автор работы [23] более детально проработал этот вопрос, выделяя из существующих методов определения работы выхода электрона такие как методы термоэлектронной эмиссии, фотоэффекта, холодной эмиссии, поверхностной ионизации, контактной разности потенциалов, останавливаясь дополнительно еще на некоторые методы. По мнению авторов [21], данная классификация пока не завершённая система, недостаточно учитывает разнообразие существующих методов определения работы выхода электрона. Тем не менее, большим достоинством данного исследования является

подробный анализ физической сущности величин, определяемых различными методами.

Отметим, что во многих работах, например [24–33], ограничиваются простым перечислением методов определения РВЭ, не рассматривая их взаимосвязь.

В работах [21, 34] приводятся более чёткие классификации, которые составлены с учётом анализа особенностей методов и способов, а также накопленного опыта применения их на практике для исследования работы выхода электрона. В приложении 1 приводится предложенная в [21, 34] обобщенная схема классификации методов и способов определения работы выхода электрона.

Работу выхода электрона можно определить несколькими способами в рамках одного метода, так как метод в данной классификации более высокая категория, чем способ. В основу метода положено одно или несколько конкретных физических явлений, каждое из которых характеризуется вполне определённым параметром, связным с работой выхода электрона [21]. Работа выхода электрона определяется исходя из значений характерных параметров и выполнения основных требований метода. Из всех экспериментальных методов только один метод Хольшера является в какой-то степени методом непосредственного определения работы выхода электрона. Остальные методы позволяют определить работу выхода электрона через характерные параметры метода (приложение 1).

Более часто на практике используются термоэмиссионный метод, фотоэлектронные методы, метод контактной разности потенциалов, двухлучевой метод и др., которые содержат в свою очередь популярные способы. Например, метод термоэмиссии включает такие способы как способ полного тока, способ прямых Ричардсона и др.

Метод термоэмиссии основан на использовании явления эмиссии электронов и определения температурной зависимости электронного эмиссионного тока, возникающего при нагревании катода. При повышении температуры и напряжений в цепи катод – анод сила тока возрастает, достигая

насыщения. На этой стадии термоэмиссия характеризуется величиной плотности тока $J_{TЭ}$, которая определяется уравнением Ричардсона – Дэшмана [21, 26]:

$$J_{TЭ} = I_H / S = A_0(1 - \bar{r}_e)T^2 \exp\left(\frac{-e\varphi_0}{kT}\right). \quad (1.1)$$

Оно связывает плотность тока термоэмиссии с температурой катода T , напряжением U_H и работой выхода электрона φ_0 катода при $T=0$ К, которая часто называется истинной РВЭ. Термоэмиссионный метод включает способ полного тока [26], когда $(1 - \bar{r}_e) = \bar{D} = 1$ – коэффициент проницаемости электронов через границу твёрдое тело – вакуум равен единице. Тогда

$$J_{TЭ} = 120,4T^2 \exp(-e\varphi_0 / kT). \quad (1.2)$$

При проведении эксперимента измеряют T и определяется $J_{TЭ}$. Далее, используя предварительно рассчитанные по уравнению (1.2) номограммы [26], определяют так называемую эффективную работу выхода $\varphi_{п.т}$ по полному току. Работа выхода $\varphi_{п.т}$ по величине отличается от φ_0 , которое можно представить в виде соотношения

$$\varphi_{п.т} = \varphi_0 - \frac{T}{5040} \lg \bar{D}, \quad (1.3)$$

т.е. эффектная РВЭ $\varphi_{п.т} > \varphi_0$. Разница между $\varphi_{п.т}$ и φ_0 может составлять сотые доли эВ.

Ниже рассмотрим фотоэлектронный и двухлучевой методы определения работы выхода электрона.

1.3. Фотоэлектронные методы

Фотоэлектронные методы основаны на фотоэлектрическом эффекте – способности твёрдых тел и расплавов испускать электроны при воздействии на них электромагнитного излучения (фотонов). Фотоэффект открыт Г.Р. Герцем в 1887г. и подробно исследован А.Г. Столетовым, который сформулировал основные законы фотоэффекта. А. Эйнштейн объяснил фотоэффект на базе

квантовой теории М. Планка о дискретном излучении света в виде фотонов, которое, при взаимодействии с материалом фотокатода, поглощаются порциями (квантами) с энергией $E = h\nu$, где h – постоянная М. Планка, а ν – частота света. При этом он допускал, что энергия каждого кванта поглощается одним электроном в единичном акте их взаимодействия, повышая энергию электрона на $h\nu$. Согласно уравнению Эйнштейна:

$$h\nu = \varphi_0 + W_{\text{кэ}}, \quad (1.4)$$

где φ_0 – работа выбивания электрона из тела, а $W_{\text{кэ}}$ – максимальная кинетическая энергия вылетевшего из тела электрона при $T=0$ K, равная $h\nu - \varphi_0$ или $W_{\text{кэ}} = h(\nu - \nu_0)$, h – постоянная Планка, ν – частота падающего на поверхность твердого тела или расплава фотона, ν_0 – частота фотона, соответствующая работе выхода электрона $\varphi_0 = h\nu_0$. Если $h\nu < h\nu_0$ фотоэффект не возможен. В этом случае говорят о красной границе фотоэффекта. Уравнение Эйнштейна (1.4) можно представить в виде:

$$W_{\text{max}} = h\nu - \varphi_0. \quad (1.5)$$

Уравнение Эйнштейна проверено в основополагающих работах российских учёных А. Ф. Иоффе, П. П. Лукирского и С.С. Прилежаева и др. и получила экспериментальное подтверждение [35].

Р. Фаулер, исходя из модели металла по Замерфельду, построил полуфеноменологическую теорию фотоэффекта, основанную на ряде постулатов и положений. При этом он ограничился построением теории фотоэффекта для спектрального диапазона частот подающего света, примыкающего к его красной границе $\nu_0 < \nu_i \leq 1,5\nu_0$. Согласно теории Фаулера

$$j = \alpha \frac{4\pi m e k^2 T^2}{h^3} f\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right) = \alpha A_0 T^2 f(x), \quad (1.6)$$

где j – фототок; T – абсолютная температура образца; α – коэффициент, показывающий во сколько раз плотность электронного газа возбужденных светом электронов у границы металла меньше чем плотность нормального электронного газа; A_0 – зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная, h – постоянная Планка, ν – частота падающего излучения, ν_0 – красная граница

фотоэффекта, k – постоянная Больцмана, $x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$, $f(x) = \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^x) dx$

представлена в виде рядов (1.7) [36]:

$$f(x) = \begin{cases} e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} + \frac{e^{-3x}}{3^2} - \dots, & x < 0 \\ \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots, & x > 0 \\ \frac{\pi^2}{12}, & x = 0. \end{cases} \quad (1.7)$$

Отметим, что функция $f(x)$ может быть представлена в виде таблицы.

Анализ уравнений (1.6) и (1.7) показывает, что если $T=0K$, то

$$\text{при } \nu < \nu_0 \text{ и } x \rightarrow -\infty: j = 0; \quad (1.8a)$$

$$\text{при } \nu > \nu_0 \text{ и } x \rightarrow +\infty: j = \frac{1}{2} \alpha A_0 \frac{h^2}{k^2} (\nu - \nu_0)^2. \quad (1.8b)$$

Если же $T \neq 0K$, то

$$\text{при } \nu \leq \nu_0 \text{ и } x \leq 0: j \neq 0, f(x) > 0. \quad (1.8в)$$

Таким образом, из полуфеноменологической теории Фаулера следует, что при $T=0K$ фототок отсутствует при частотах, меньших граничной. Если $T > 0$, то фототок существует не только при $\nu > \nu_0$, но и при $\nu \leq \nu_0$. Это означает отсутствие красной границы при $T > 0K$. При частотах, близких к граничной $\nu \geq \nu_0$, спектральная характеристика фототока имеет параболический характер (1.8б).

1.3.1. Способ задерживающего потенциала

Метод задерживающего потенциала рассмотрим на примере фотоэлемента, изготовленного в виде сферического конденсатора, являющегося наиболее часто применяющим. Схема установка для определения РВЭ способом задерживающего потенциала в виде сферического конденсатора показана на рисунке 1.3.

При облучении через небольшое отверстие электромагнитными волнами фотокатода, выполненного в виде шарика и расположенного внутри сферического

коллектора 2, эмитируемые им электроны устремляются к коллектору, создавая фотоэмиссионный ток. Изменяя при помощи потенциометра 5 величину потенциала между катодом и коллектором, можно построить вольтамперную характеристику такого же фотоэлемента, из которого находятся величины потенциалов U_0 и U_H , соответствующие нулевому значению потенциала фотокатода (задерживающий потенциал) и фототока насыщения [21]. Если известны значения этих величин не трудно определить работу выхода фотокатода из следующего уравнения:

$$h\nu_0 = h\nu - e(U_H - U_0). \quad (\text{для металлов } h\nu_0 = \varphi_0) \quad (1.9)$$

Основное преимущество этого способа состоит в том, что по сравнению с конденсатором другой формы, здесь направление вылета электрона с поверхности фотокатода не играет роли, а отражение от внешней сферы (коллектора) практически несущественно [37].

Вольтамперные характеристики, построенные при помощи сферического конденсатора, используются также для нахождения распределения электронов по энергиям [32].

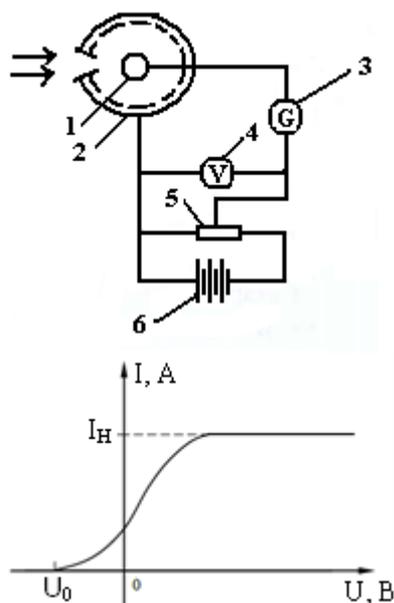


Рисунок 1.3. Схема установки для определения РВЭ способом задерживающего потенциала и вольтамперная характеристика: 1– фотокатод; 2– коллектор; 3 – гальванометр; 4- вольтметр; 5 – потенциометр; 6– источник питания [30]

1.4. Метод Фаулера

Этот метод основан на использовании зависимости фотоэлектрического тока от частоты излучения при постоянной температуре T и нулевом $E=0$ (см. формулу 1.6):

$$j = \alpha A_0 T^2 f\left(\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right), \quad (1.10)$$

где $A_0 = \frac{4\pi me k^2}{h^3}$ – зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная; j – плотность фотоэлектрического тока; α – коэффициент, показывающий во сколько раз плотность электронного газа возбужденных светом электронов у границы металла меньше чем плотность нормального электронного газа.

Зависимость (1.10) преобразована Фаулером к виду:

$$\lg\left(\frac{j}{T^2}\right) = B + \Phi\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right) = B + \Phi(x), \quad (1.11)$$

где $B = \lg \alpha_0 A_0$; $x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$, $\Phi(x) = \lg f(x)$ – функция Фаулера, $f(x) = \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^x) dx$ может быть представлена в виде таблицы или в виде рядов (1.7).

Для определения РВЭ методом Фаулера измеряют для нескольких линий спектра излучений (λ_i) соответствующие плотности фототоков $j(\lambda_i)$. Измерение $j(\lambda_i)$ производится для λ_i , близких к красной границе λ_k с учётом условия $\nu_k < \nu_i \leq 1,5\nu_k$. Измеренные плотности фототоков $j(\lambda_i)$ делят на соответствующие им коэффициенты (относительная интенсивность) $\gamma(\lambda_{i_0})$ и получают приведенные плотности фототока $j(\lambda_i)_п$. Далее вычисляют $\lg [j(\lambda_i)_п / T^2]$ и $(\frac{h\nu_i}{kT})$, строят экспериментальный график выражения $\lg [j(\lambda_i)_п / T^2] = f(\frac{h\nu_i}{kT})$. В таком масштабе строят также график функции $\Phi(x)$ с использованием известных теоретических данных функции Фаулера.

Совмещают теоретическую кривую $\Phi(x)$ с экспериментальной, выдерживая оси координат параллельными, и определяют смещение Δx по оси $h\nu/kT$. Величину Δx определяют по точке пересечения оси $\Phi(x)$ с осью $h\nu/kT$. Работу выхода электрона определяют по формуле

$$\varphi = kT \Delta x, \quad (1.12)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, kT – энергия в эВ.

1.4.1. Способ Дю-Бриджа

Этот способ основан, как и способ Фаулера, на уравнении (1.10). Метод Дю-Бриджа – несколько видоизмененный способ Фаулера, отличающийся лишь тем, что при постоянной частоте излучения варьируется температура фотокатода, что делает его более удобным при измерениях, поскольку при эксперименте исключается трудоемкая операция измерения интенсивности света различных частот [21]. Определение основных параметров сводится к построению графических зависимостей

$$\lg\left(\frac{j}{T^2}\right) \text{ от } \lg\left(\frac{1}{T}\right) \text{ и } \lg f\left(\frac{h\nu - h\nu_0}{kT}\right) \text{ от } \lg\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right), \text{ по их сдвигам находят } \lg(\alpha_0 A_0) \text{ и } \lg\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right).$$

Метод Фаулера и способ Дю-Бриджа имеют недостатки – в случае сильной зависимости V или φ от температуры невозможно получить полное совмещение экспериментально построенной и теоретической кривых, а интенсивность излучения источников света, применяемых на практике, сложна зависит от частоты излучения. Также сложно зависимость чувствительности фотокатодов от длины волны облучающего их электромагнитного потока. Это усложняет проведение эксперимента и значительно влияет на точность измерений [21]. Исследователи идут на различные ухищрения лишь бы свести до минимума влияние этих

особенностей фотоэлектронного метода на результаты эксперимента [38–41].

1.5. Двухлучевой метод

Данный метод предложен в работах [42-44]. Первоначально он сводился лишь к стационарному облучению исследуемой поверхности светом двух частот ν_1 и ν_2 с соблюдением условий, наложенных на них теорией Фаулера $\nu_0 < (\nu_1; \nu_2) < 1,5\nu_0$ и одновременной непрерывной записью соответствующих им фототоков [42]. Поскольку ν_1 и ν_2 во времени оставались фиксированными, то и регистрируемые фототоки были однозначно связаны с изменениями РВЭ. Этот вариант двухлучевого способа позволил сократить время измерений из-за отсутствия необходимости в снятии полной спектральной зависимости. Однако, к сожалению, он позволяет измерять лишь небольшие изменения РВЭ в связи с требованием соблюдать условия $\nu_0 < (\nu_1; \nu_2) < 1,5\nu_0$.

В последующим предложили фиксировать фототоки j_1 и j_2 , поддерживая их строго постоянными в ходе эксперимента [43] за счёт меняющихся и корректируемых к условию $\nu_0 < (\nu_1; \nu_2) < 1,5\nu_0$ излучений ν_1 и ν_2 . Этот подход позволяет, дважды записав уравнение (1.10) для начального $(\beta_0, \nu_0, \varphi_0)$ и текущего момент времени $(\beta(t), \nu(t), \varphi(t))$, получить систему уравнений с двумя неизвестными $\beta(t)$ и $\nu(t)$:

$$\beta(t) - \beta_0 = f\left(\frac{h\nu_{0j} - \varphi_0}{kT}\right) - f\left(\frac{h\nu_j(t) - \varphi(t)}{kT}\right), \quad j=1,2 \quad (1.13)$$

согласно которой и отслеживают изменения РВЭ во времени и при любом процессе.

На рисунке 1.4 представлена схема установки, реализующей рассматриваемый способ. Свет дейтериевой лампы 1 через монохроматор 2 и систему зеркал направляется на катод 3. Поток электронов, генерируемых катодом, предварительно проходит через фотоумножитель 4, работающий в импульсном режиме. Далее фототок подавался на усилитель 5 и измеритель

скорости счета 6, имеющий регистратор 7. Таким образом, поочередно регистрировали токи j_1 и j_2 , соответствующие излучениям $h\nu_1$ и $h\nu_2$. Энергия квантов $h\nu_1(t)$ и $h\nu_2(t)$ записывал второй регистратор 8, измеряющий напряжение на потенциометре 9, механически связанном и предварительно совместно оттарированном с отсчётным барабаном длин волн монохроматора [43].

На рисунке 1.5 показан один из результатов, полученных таким способом. Постоянство энергий $h\nu_{01}$ и $h\nu_{02}$ до момента t_0 отвечает стабильному состоянию поверхности серебра. При включении испарителя и начале адсорбции NaCl на Ag, сразу же начинает изменяться величина РВЭ, что немедленно отражается и на зависимостях от времени $h\nu_1(t)$ и $h\nu_2(t)$, при помощи которых поддерживается постоянство j_1 и j_2 [43].

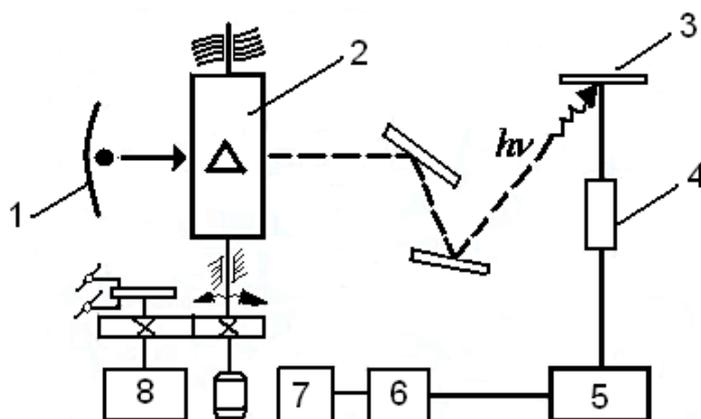


Рисунок 1.4. Схема установки для определения РВЭ двухлучевым способом ФЭ метода, использованная в [43].

Время перекладки барабана монохроматора с одной частоты на другую составило 3-5 с., чем и определяют инерционность установки в целом.

По мнению авторов [21] оба варианта имеют общий недостаток: фиксируются изменения, происходящие не быстрее 5 – 10 с., кроме того, во втором случае возможности способа ограничиваются необходимостью использования инерционного электромеханического устройства для переключения частот. Отсутствие стимулирующих источников достаточной интенсивности и

постоянства значительно ограничивает возможность варьирования частотами для обеспечения постоянства j_1 и j_2 .

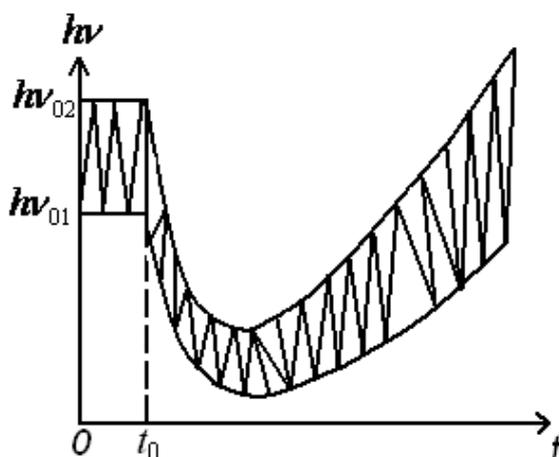


Рисунок 1.5. Запись зависимости от времени энергии двух квантов $h\nu_1$ и $h\nu_2$, вызывающих токи j_1 и j_2 фотоэмиссии [43]

С целью увеличения временного разрешения при измерениях, связанных с определением РВЭ, в КБГУ разработан [44] способ двух пучков. Сущность этого способа основана на применении приближенного уравнения Фаулера и заключается в измерении фототока, возбуждаемого лишь двумя спектральными линиями. Это значительно сокращает время определения РВЭ, особенно при автоматической записи фототока.

Приближенное уравнение Фаулера имеет вид:

$$j = B \cdot I \left(\frac{h\nu - \varphi}{kT} \right)^2. \quad (1.14)$$

В разработанном в КБГУ способе [44] поверхность облучается одновременно и непрерывно двумя монохроматическими пучками с частотами ν_1 и ν_2 . Тогда для каких-то начального и последующего моментов времени измерения t имеется система из четырех уравнений

$$j_n(t) = B_n(t) I_n \left(\frac{h\nu_n - \varphi(t)}{kT} \right)^2, \quad (1.15)$$

где $n=1,2$ и $t=0, t$.

Решая эту систему относительно $\varphi(t)$ и $\Delta\varphi$, где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ с учётом того, что $B_1(0) = B_2(0)$ и $B_1(t) \cong B_2(t)$, получаем следующие формулы

$$\varphi(t) = \frac{h\nu_2 - \beta(t)h\nu_1}{1 - \beta(t)}, \quad (1.16)$$

$$\beta(t) = \sqrt{\frac{j_1(0) \cdot j_2(t)}{j_2(0) \cdot j_1(t)} \cdot \frac{h\nu_2 - \varphi}{h\nu_1 - \varphi}},$$

$$\Delta\varphi(t) = \frac{h\nu_2\beta(t) - h\nu_1}{1 - \beta(t)}, \quad (1.17)$$

где φ – работа выхода электрона в начале или конце экспериментов; φ_0 – работа выхода электрона в начале эксперимента; $j_1(0)$, $j_2(0)$, $j_1(t)$, $j_2(t)$ – фототоки; ν_1 и ν_2 – частоты излучения.

При точных измерениях $\varphi(t)$ применяют уравнение Фаулра и вместо зависимостей (1.15) получают систему уравнений типа:

$$j_n(t) = B_n(t) I_n (kT)^2 f\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right), \quad (1.18)$$

где $n=1,2$; $t=0, t$.

Функцию $\varphi(t)$ определяют решением системы (1.15) на ЭВМ. Положительной стороной двухлучевого способа является то, что им возможно производить непрерывное определение работы выхода электрона при различных процессах (адсорбции, сорбции, в условиях испарения образцов и т. д.) с автоматической регистрацией и обработкой результатов на ЭВМ при хорошем определении данных по φ в областях, представляющих интерес для изучаемого процесса.

1.6. О связи поверхностного натяжения с работой выхода электрона

Поверхностное натяжение (σ) и работа выхода электрона (φ) являются одними из основных характеристик поверхностного слоя металлов и сплавов. Их изучение дает ценную информацию о процессах, протекающих в поверхностном слое в зависимости от изменений температуры, давления, концентрации компонентов, образующих сплав [45].

В настоящее время разработаны надёжные экспериментальные методы для определения поверхностного натяжения жидких металлов и их многокомпонентных сплавов. Разработаны и методы для определения поверхностного натяжения металлов в твёрдом состоянии вблизи точки плавления, например компенсационные методы нулевой ползучести Задумкиным С.Н, Хоконовым Х.Б, Шебзуховой И.Г., Таовой Т. М. и другими [46–50]. Однако весьма трудно измерить $\sigma_{\text{ТВ}}$ для металлов и металлических сплавов, а для твёрдых сплавов с участием щелочных металлов практически невозможно. Поэтому установление связи поверхностного натяжения с физическими величинами, которые могут быть экспериментально определены с высокой точностью, например, с работой выхода электрона, является актуальной задачей [51].

Вопрос о функциональной связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона обсуждался неоднократно [52-55]. В работе [53] рассмотрен вопрос о связи между σ и ϕ элементов подгрупп IA и IIA периодической системы элементов Д. И. Менделеева. На основе электронно – статической теории выведена формула

$$\sigma = \frac{1}{4} S^* n_V z \phi, \quad (1.19)$$

где $n_V = N/A$ – среднее число атомов в 1 см^3 металла, A – атомная масса металла, $S^* = \lambda S$, λ – вариационный параметр, $S = (3\pi 2^{-7/2})^{1/2} (e/a_0 V_i)^{2/3}$, a_0 – линейный параметр, приводящий уравнение Томаса–Ферми к безразмерному виду, e – элементарный заряд, V_i – внутренний потенциал металла. В работе [55] было показано, что $S \sim (z\rho/A)^{1/6}$. Учитывая это, формулу (1.19) можно переписать в удобном для практического применения виде

$$\sigma \cong 1,15 \cdot 10^3 \left(\frac{z \cdot \rho}{A} \right)^{5/6} \phi, \quad (1.20)$$

где z – число свободных электронов на атом, ρ и A – плотность и атомная масса металла.

Авторы [52], изучая амальгамы щелочных металлов, экспериментально установили линейную связи между σ и φ и предложили эмпирическое уравнение:

$$\sigma = 281 \left(\frac{R_{Me}}{R_0} \right)^{1/3} \frac{\varphi}{R_0^2}, \quad (1.21)$$

где R_{Me} и R_0 – атомные радиусы щелочного металла и ртути.

В работе [56] связь между поверхностным натяжением и работой выхода электрона выражена уравнением

$$\varphi = \frac{9,6\pi R^2}{z} \sigma, \quad (1.22)$$

где R – радиус атома, z – число свободных электронов на один атом металла.

По мнению авторов [21], анализ зависимости σ и φ от порядкового номера элемента показывает, что периодичность заполнения внешних оболочек атомов электронами обуславливает и периодичность в изменении φ и σ элементов вдоль периодов. При этом большим значениям φ соответствуют и большие значения σ и наоборот. Кроме того, многие авторы указывают на наличие связи каждого из этих свойств со многими другими свойствами металлов, являющимися функциями порядкового номера элементов.

В работе [57] методом функционала электронной плотности проведены расчеты межфазной энергии σ и работы выхода электрона φ тонких пленок щелочных металлов Li, Na, K и Cs и бинарного сплава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}$ на границе с диэлектрической средой. Показано, что σ и φ понижаются с увеличением диэлектрической проницаемости ε . Зависимости $\sigma(\varepsilon)$ и $\varphi(\varepsilon)$ можно аппроксимировать полиномами второй степени. Установлено, что независимо от диэлектрической проницаемости среды между σ и φ металлов и сплавов существует прямо пропорциональная зависимость. На рисунке 1.6 приводятся зависимости σ и φ от ε и толщины L пленок сплава эквиатомного состава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}$ при $L=10a_0$, $15a_0$ и $20a_0$, где $a_0=0,529$ Å – радиус первой борновской орбиты. На рис.1.7 приводятся зависимости σ_j от φ_j тонких плёнок Li, Na, K и Cs толщиной $L=15a_0$. На рисунке 1.8 приводятся зависимости межфазной энергии σ_j от φ тонких плёнок $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}$ разных толщин.

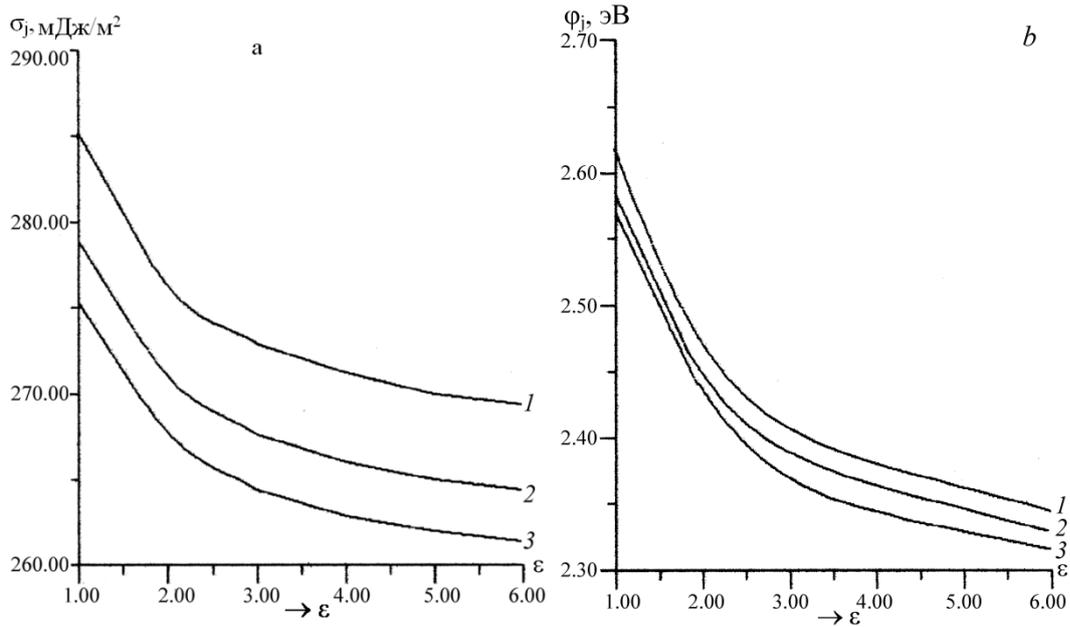


Рисунок 1.6. Зависимость межфазной энергии σ_j (a) и РВЭ ϕ_j (b) плёнки сплавов $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}$ от диэлектрической проницаемости ϵ среды и толщины плёнки. 1- толщины плёнок: 1- $10a_0$, 2- $15a_0$, 3- $20a_0$ (a_0 – борковский радиус) [57]

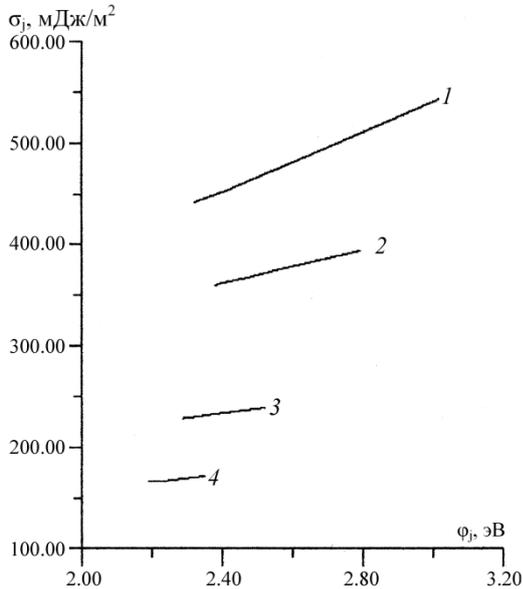


Рисунок 1.7. Зависимость межфазной энергии σ_j от РВЭ ϕ_j ТП (толщиной $L=15a_0$) щелочных металлов: 1- Li, 2 – Na, 3- K, 4- Cs [57].

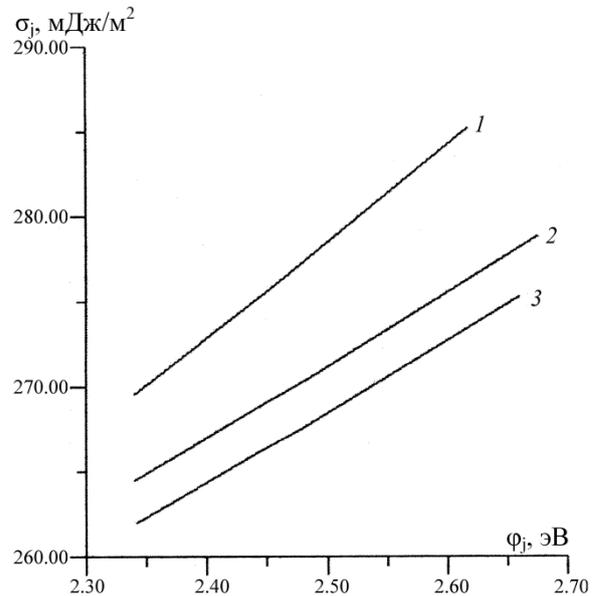


Рисунок 1.8. Зависимость межфазной энергии σ_j от РВЭ ϕ_j тонких плёнок сплава $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}$ толщиной: 1- $L=10a_0$, 2- $L=15a_0$, 3- $L=20a_0$ [57].

В 50–60–х годах появились работы, в которых исследовались независимо друг от друга φ и σ сплавов отдельных бинарных систем, что позволило авторам [58], сопоставив опубликованные и собственные данные, указать на близкий характер концентрационных зависимостей $\varphi = f(c)$ и $\sigma = f(c)$ сильно разбавленных амальгам щелочных металлов (c – концентрация щелочного металла в ртути). Для этих амальгам построены зависимости $\varphi = f(\sigma)$, которые показали, что между величинами φ и σ существует линейная связь, а коэффициент пропорциональности (K) уменьшается с ростом порядкового номера щелочного металла.

В работе [58] отмечается, что формула (1.21) построена только в области небольших концентраций щелочного металла, теперь оно подтверждено и теорией. Несколько позже авторами [58] установлена связь между поверхностными и фотоэлектрическими явлениями в двойной системе свинец – натрий. В расплавах этой системы с содержанием натрия до 8 ат.% при $T=330$ °С поверхностное натяжение и работа выхода уменьшаются при добавлении натрия к расплаву, что объясняется возрастанием концентрации поверхностно-активного компонента (натрия) на поверхности раздела фаз.

Новым этапом в изучении связи между φ и σ явилось создание установок и разработка методики для одновременного измерения в идентичных условиях φ и σ сплавов [59, 60]. В работе [59] в адекватных условиях измерялись φ и σ сплавов систем Zn–Hg, Sn–Hg и Ga–Sn. Показано, что в области малых концентраций добавляемого в Hg металла φ и σ сплавов этих систем связаны линейной зависимостью. Этот вывод подтвержден во многих экспериментах и для других разбавленных растворов, тогда как в общем случае концентрированных растворов зависимость $\varphi = f(\sigma)$ может иметь более сложный характер.

В работе [61] также приводится полуэмпирическая формула, устанавливающая связь между φ и σ двойных растворов в области малого содержания одного компонента в другом:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varphi_1 - \varphi_2} (\varphi - \varphi_1), \quad (1.23)$$

где φ и σ – поверхностное натяжение и работа выхода электрона раствора, σ_1 и φ_1 и σ_2 и φ_2 – те же величины для исходных компонентов.

Теоретически обоснованное уравнение связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных и многокомпонентных металлических систем дано Задумкиным С.Н., Ибрагимовым Х.И. и Хоконовым Х.Б. [62]. Предполагая модель металлического раствора ячеистой, его электронные концентрации \bar{z}_i и молярные объёмы \bar{V}_i аддитивными величинами, в приближении регулярного раствора получено следующее уравнение

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{0i} \bar{V}_{0i}^{2/3}}{z_i \varphi_{0i}} \varphi(x) \frac{\sum \bar{z}_i x_i}{(\sum \bar{V}_i x_i)^{2/3}}. \quad (1.24)$$

Приняв $\bar{z}_i = z_i$ и $\bar{V}_i = V_i$, из (1.24) получим для бинарной системы

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{01}}{\varphi_{01}} \varphi(x) x_1^{1/3} \left(1 + \frac{z_2 x_2}{z_1 x_1}\right) \left(1 + \frac{V_2 x_2}{V_1 x_1}\right)^{-2/3}, \quad (1.25)$$

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{02}}{\varphi_{02}} \varphi(x) x_2^{1/3} \left(1 + \frac{z_1 x_1}{z_2 x_2}\right) \left(1 + \frac{V_1 x_1}{V_2 x_2}\right)^{-2/3}, \quad (1.26)$$

где \bar{V}_i и \bar{z}_i – парциальные величины; σ_{0i} , V_{0i} , φ_{0i} – поверхностное натяжение, молярный объём и работа выхода i -ого компонента.

Отметим, что установленные связи между $\sigma(x)$ и $\varphi(x)$ будут использованы для определения поверхностного натяжения однокомпонентной и двухкомпонентной системы через работу выхода электрона в твердом состоянии, что позволит получить экспериментальные данные о ПН металлов и сплавов в твёрдом состоянии.

1.7. Адсорбции и поверхностные концентрации компонентов бинарных сплавов металлических систем

В многокомпонентных системах на поверхности раздела образуется избыток (или недостаток) концентраций компонентов по сравнению с их концентрациями в объёме, который называется адсорбцией рассматриваемого

компонента. Явление адсорбции оказывает заметное влияние на межфазные свойства материалов – поверхностное натяжение и сегрегацию компонентов в поверхностном слое, эмиссионные свойства поверхности, технологические процессы создания композиционных материалов, на коррозию, смачивание и адгезию и др.

Адсорбционные процессы протекают спонтанно. Молекулы адсорбата насыщают имеющиеся на поверхности раствора неуравновешенные связи, понижая поверхностную энергию и энтропию адсорбента [45, 63–66]. Поэтому в общем случае состав поверхностного слоя будет отличаться от состава в глубине раствора, находящегося в равновесии с ним.

Существует два подхода к рассмотрению поверхностных явлений – метод Гиббса и метод слоя конечной толщины.

Рассмотрим многокомпонентную двухфазную систему с плоской разделяющей поверхностью. Адсорбция Γ_i как избыточная поверхностная концентрация может быть представлена в виде

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\omega}{\omega}, \quad (1.27)$$

где N_i^ω – избыточное число частиц i -го компонента на выбранной разделяющей поверхности между фазами (') и (") площадью ω , т.е.

$$N_i^\omega = N_i - N_i' - N_i'', \quad (1.28)$$

где N_i' и N_i'' – число частиц в фазах (') и ("), а N_i – общее число частиц i -го компонента во всей рассматриваемой системе. Отсюда из (1.27) и (1.28) имеем:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i' - N_i''}{\omega}. \quad (1.29)$$

Определенная таким образом величина адсорбции (1.27) будет зависеть от выбора положения разделяющей поверхности [64]. В частности, можно показать, что для другой разделяющей поверхности, отстоящей от рассмотренной на расстоянии Δz

$$\Gamma_i^{\Delta z} = \Gamma_i - (n_i' - n_i'')\Delta z. \quad (1.30)$$

Гиббс показал, что указанную неопределенность положения поверхности можно обходить, если выбирать разделяющую поверхность таким образом, чтобы для одного любого (например, j -го компонента) раствора адсорбция равнялась нулю:

$$\Gamma_j = 0. \quad (1.31)$$

Таким образом выбранная разделяющая поверхность называется эквимольная поверхность или поверхность раздела Гиббса. Величина адсорбции других i -х компонентов на этой поверхности называют *относительной адсорбцией* или *адсорбцией по Гиббсу* и обозначают $\Gamma_i^{(j)}$. Величины относительных адсорбций $\Gamma_i^{(j)}$ определяются из адсорбционного уравнения Гиббса.

Адсорбционное уравнение Гиббса имеет вид [45, 64–67]:

$$d\sigma = -S_\omega dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.32)$$

где σ и S_ω – удельные избыточные свободная энергия и поверхностная энтропия системы, Γ_i – адсорбция, определяемая как избыточное число частиц i -го компонента на единице площади разделяющей поверхности Гиббса. Химический потенциал i -го компонента системы будет:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln(x_i f_i), \quad (1.33)$$

где R – газовая постоянная, T – температура в K , x_i – молярная концентрация i -го компонента, f_i – коэффициент термодинамической активности i -го компонента. Для идеальной системы $f_i=1$ и при $T=const$ выбор разделяющей поверхности фаз по Гиббсу производят, полагая $\Gamma_j = 0$. Запишем уравнение (1.32) с учётом (1.33) и $\Gamma_1 = 0$ для двухкомпонентной системы и определим адсорбцию $\Gamma_2^{(1)}$. Тогда относительная адсорбция 2-го компонента $\Gamma_2^{(1)}$ будет

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T. \quad (1.34)$$

Уравнение (1.31) позволяет вычислять относительную гиббсовскую адсорбцию 2-го компонента в бинарной системе, если известна зависимость

поверхностного натяжения раствора от x_2 [63]. Для многокомпонентной системы, для определения адсорбции компонентов предложены различные варианты, отличающиеся от варианта Гиббса прежде всего способом выбора разделяющей поверхности фаз [66–68]. Широкое распространение получили варианты расчётов адсорбций по Гуггенгейму – Адаму [45, 66, 67]. Если в методе Гиббса разделяющая поверхность в направлении оси z не имеет протяженности, то в методе Гуггенгейма – Адама поверхностный слой рассматривается как отдельная фаза, к которой применимы все термодинамические соотношения [45].

Существует три варианта определения адсорбции по Гуггенгейму – Адаму («N», «V» и «M»– варианты). На практике чаще всего пользуются «N» – вариантом адсорбции $\Gamma_i^{(N)}$ по Гуггенгейму–Адаму. Связь относительной адсорбции $\Gamma_2^{(1)}$ по Гиббсу с адсорбцией по N – варианту Гуггенгейма–Адама в случае двухкомпонентной системы имеет вид [45, 64–67]

$$\Gamma_2^{(N)} = x_1 \Gamma_2^{(1)}. \quad (1.35)$$

Заменив относительную адсорбцию её значением (1.34), получим

$$\Gamma_2^{(N)} = -\frac{x_1 x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P} = -\frac{(1-x_2)x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P}. \quad (1.36)$$

Из формулы (1.36) видно, что адсорбция зависит от концентрации компонентов и производной ПН по x_2 , а её знак определяется знаком частных производных

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P}$: если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P} > 0$, то $\Gamma_2^{(N)} < 0$ и 2-ой компонент поверхностно инактивный;

если $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P} < 0$, то $\Gamma_2^{(N)} > 0$ и 2-ой компонент поверхностно активный.

Часто величину $\partial \sigma / \partial x_{P,T}$ вычисляют графически, что допускает большее ошибки [60]. Поэтому для расчёта адсорбции важно определить

производные $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_{T,P}$ аналитически, составляя уравнение изотермы $\sigma(x)$ при

заданной температуре. Примеры построения аппроксимационных уравнений изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ приводятся в работах [45, 69, 70]. Так в

работе [70] приводится уравнение аппроксимации $\sigma(x)$ для бинарных систем в виде

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x + \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (1.37)$$

где β и F – постоянные для данной системы, определяемые через два произвольно выбранные значения ПН системы σ_1 и σ_2 при концентрациях добавляемого компонента $x = x_1$ и x_2 , а также σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов сплава $A-B$.

Продифференцировав $\sigma(x)$ из (1.37) по x , в общем случае получим формулу для расчёта адсорбции 2-го добавляемого компонента B с концентрацией x :

$$\Gamma_2^{(N)} = -\frac{x(1-x)}{RT} \left[\beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{1+(F-1)x} - (\sigma_A - \sigma_B) \right], \quad (1.38)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Ниже в главе 3 покажем, что воспользовавшись связью между ПН $\sigma(x)$ и работой выхода электрона $\phi(x)$ можно рассчитать адсорбцию добавляемого компонента Γ_i через значения работы выхода электрона.

Как видно из определения адсорбции по (1.27) и (1.29), она связана с концентрацией компонента раствора в поверхностном слое. Для 2-го компонента раствора с концентрацией x_2 , исходя из (1.34) и (1.35) можно записать уравнение связи адсорбции 2-го компонента $\Gamma_2^{(N)}$ по N -варианту Гуггенгейма – Адама с поверхностной концентрацией x_2^ω с учётом $N_2^\omega = Nx_2^\omega$ и $N_2' + N_2'' = Nx_2$:

$$\Gamma_2^{(N)} = \frac{N(x_2^\omega - x_2)}{\omega}, \quad (1.39)$$

где N – число всех частиц 2-го компонента в переходном слое, а из объёмных фаз берется такое же число частиц 2-го компонента. ω – площадь поверхности раствора избранной границы раздела фаз и равна

$$\omega = \frac{N}{n} (\bar{\omega}_1 x_1^\omega + \bar{\omega}_2 x_2^\omega), \quad (1.40)$$

где $\bar{\omega}_1$ и $\bar{\omega}_2$ – парциальные молярные площади 1–го и 2–го компонента; n – число монослоев в поверхностном слое. Имея ввиду, что $x_1^\omega = 1 - x_2^\omega$ и подставляя (1.40) в (1.39), получим

$$x_2^\omega = \frac{x_2 + \frac{\bar{\omega}_1}{n} \Gamma_2^{(N)}}{1 - \frac{\bar{\omega}_2 - \bar{\omega}_1}{n} \Gamma_2^{(N)}}. \quad (1.41)$$

Полагая $\bar{\omega}_i \cong \bar{\omega}_{0i} \cong \omega_{0i}$, где ω_{0i} – молярная поверхность i –го чистого компонента, из соотношения (1.41) получим

$$x_2^\omega = \frac{x_2 + \omega_{01}^* \Gamma_2^{(N)}}{1 - (\omega_{02}^* - \omega_{01}^*) \Gamma_2^{(N)}}, \quad (1.42)$$

где $\omega_{0i}^* = \frac{\omega_{0i}}{n} = \frac{V_{0i}^{2/3} N_A^{1/3}}{n}$. Обычно считают, что $n \gg 1$, $\omega_{0i}^* = \omega_{0i}$.

В работе [71] рассчитана поверхностная концентрация калия x_K^ω в зависимости от его содержания в объеме x_K^V расплавов системы Na–K при температуре 384 К и представлены на рисунке 1.9. Изотерма концентрации x_2^ω в зависимости от x_2^V , для которой выполняется $\gamma = \frac{dx_K^{(\omega)}}{dx_K^V} = 0$, соответствует равновесному состоянию поверхностного слоя.

Как следует из рисунка 1.9, равновесному состоянию поверхностного слоя соответствует $n=2$. Это означает, что если в равновесном состоянии находится вся система, то поверхностный слой будет содержать избыточное число атомов натрия, которое может покрывать два монослоя.

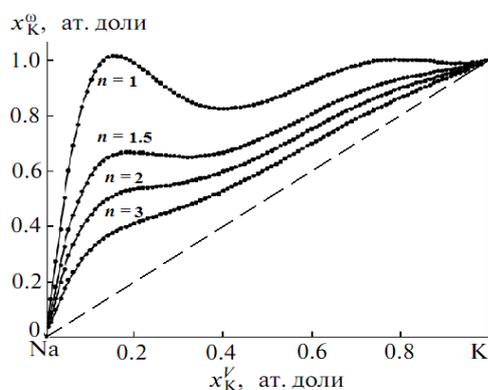


Рисунок 1.9. Концентрации калия в поверхностном слое x_K^ω в зависимости от концентрации в объеме x_K^V жидких сплавов для системы Na–K при $T = 384$ К

1.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был предложен шведским физиком К. Зигбаном в середине 60-х годов прошлого века, работы которого были отмечены впоследствии (1981г.) Нобелевской премией [72,73].

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) основан на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения. Он позволяет определять энергии электронов на энергетических уровнях по измерениям кинетических энергий вышедших фотоэлектронов. Распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетическим энергиям образует фотоэлектронный спектр. Спектры рентгеновской фотоэмиссии несут в себе информацию о природе химической связи изучаемых элементов и соединений. Интенсивность фотоэлектронных линий в спектре отражает плотность занятых электронных состояний в приповерхностном слое [73, 74]. Следовательно, по этим данным можно судить об элементном составе слоя.

Пусть на поверхность образца падает рентгеновское излучение источника с энергией $h\nu$. Излучение поглощается электронами внутренних или внешних атомов или молекулы образца. Если их энергия после поглощения рентгеновского кванта превышает энергию связи в атоме или молекуле, атомы могут эмитировать электроны из приповерхностного слоя образца [75]. Их называют фотоэлектронами (ФЭ). Уравнение фотоэлектронной эмиссии имеет следующий вид [73, 75, 76]:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi , \quad (1.43)$$

где $E_{\text{кин}}$ – измеренная величина кинетической энергии ФЭ, $h\nu$ – энергия падающего кванта, $E_{\text{св}}$ – энергия связи внутреннего или валентного электрона в атоме; φ – работа выхода электрона из первого электрода анализатора. После измерения $E_{\text{кин}}$ по разности энергий $(h\nu - E_{\text{св}} - \varphi)$ можно определить энергию связи (или ионизации) электрона $E_{\text{св}}$ на данном энергетическом уровне относительно уровня вакуума в камере измерений.

Химический элемент с зарядом ядра Z имеет свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, по которым можно его идентифицировать и судить об элементном составе образца. Поэтому метод РФЭС выполняет роль электронной спектроскопии для химического анализа [74, 76].

С помощью РФЭС можно исследовать без разрушения образца поверхность твердых тел, адсорбированные на ней молекулы, поверхностные процессы (коррозия, адсорбция, катализ и т. п.) [73, 77]. Глубина выхода фотоэлектронов из «разреженных матриц» составляет 5-10 нм, а из «плотных матриц» – 2–3 нм, что обуславливает высокую чувствительность метода РФЭС не только к состоянию поверхностного слоя образца, но и к распределению элементов по глубине, наличию примесей, шероховатости поверхности и т. д. Интенсивность фотоэлектронной линии в спектре растет с увеличением средней длины свободного пробега электрона [72].

На основании зависимости энергии связи от эффективного заряда, степени окисления и характера химической связи изучаемого атома с соседними атомами можно изучать электронные и геометрические характеристики химических соединений [74, 76]. Метод РФЭС позволяет исследовать и определять в химическом соединении все элементы, кроме водорода и гелия, в любом агрегатном состоянии. Обычно эксперимент проводят с твердыми веществами в виде порошков или пластин [71, 73]. Для исследования легколетучих образцов или жидкостей прибегают к «замораживанию». В работах [78,79] приведены основные закономерности интерпретации спектров на примере спектра $1s$ -электронов атомов углерода, соединения которого постоянно присутствуют на поверхности образцов вследствие адсорбции углерода из следов, в том числе из вакуумной системы спектрометра. Линия $C1s$ в зависимости от характера связи углерода в молекулах может быть разложена на компоненты: $-CH_n-$ с 285,0 эВ, $-COH-$, $-CH_2O$ с 286,4 эВ, $-COOH-$ с 288,2 эВ, а иногда компонент с энергией связи ~ 290 эВ. Положение максимумов пиков энергии специфично для атомов углерода в различных функциональных группах независимо от химического

соединения, интенсивность максимумов пропорциональна числу атомов в группах ($-\text{CH}_2-$, $-\text{COH}$, COOH), энергия связи электронов увеличивается с увеличением степени окисления атома, т.е. с уменьшением электронной плотности в атоме. Значения изменений $\Delta E_{\text{св}}$ в оксидах относительно металла не зависят от калибровки спектрометра и обычно хорошо совпадают с результатами разных авторов [78, 79]. Энергия связи зависит от степени окисления атома, электроотрицательности ближайшего окружения, функциональной группы, порядкового номера элемента, индуктивного эффекта, от природы катиона и аниона.

Бывает случаи, когда данные по $E_{\text{св}}$ для разных соединений элемента близки друг другу, тогда для объяснения изменения энергии связи требуется дополнительно измерять химические сдвиги Оже-линий, возбуждаемых рентгеновскими квантами, и изменение энергии релаксации в конечном состоянии [74].

В рентгеновском фотоэлектронном спектре представлены фотоэлектроны, выбитые как с остовных, так и с валентных уровней атомов, однако в РФЭС валентная зона имеет слабо выраженную структуру [80] из-за низкого коэффициента орбитального момента состояния.

Количественный анализ состава поверхности основан на прямой пропорциональности интенсивности фотоэлектронных линий и поверхностной концентрации соответствующего исследуемого элемента [73, 76]. В общем случае интенсивность зависит не только от концентрации исследуемого вещества C , но и ряда других факторов. Наиболее важными для определения интенсивности спектральной линии являются E_k – кинетическая энергия фотоэлектронов, C – атомная концентрация, σ – сечение потока фотоионизации изучаемого электронного уровня.

Интенсивность фотоэлектронных линий элементов в образце в большой степени определяется сечениями фотоионизации внутренних оболочек. Относительную концентрацию (C_x) для любого элемента на поверхности образца можно выразить через концентрацию какого-нибудь другого элемента, обычно

через концентрацию углерода (C_c) [72, 74]. Зная интенсивности линий углерода I_c и искомого элемента I_x из эксперимента и справочные данные по сечению фотоионизации различных электронных уровней элементов (σ_c, σ_x) из обзорных спектров [79, 81] можно написать

$$C_x = C_c \frac{I_x \sigma_c}{I_c \sigma_x} \left(\frac{E_{kx}}{E_{kc}} \right)^{1/2}. \quad (1.44)$$

По формуле (1.44) можно определить поверхностную концентрацию изучаемого элемента, если определена интенсивность I_x его фотоэлектронных линий.

РФЭС обладает рядом важнейших преимуществ [75]:

1. Метод позволяет детектировать химические сдвиги, обусловленные различием в молекулярном окружении атомов и, как следствие, определять их химическое состояние, что открывает широкий спектр возможности химического анализа, позволяющего объяснить основные закономерности формирования структур, отследить вариации фазового состава в нанобъектах и на гетерограницах;
2. Для метода РФЭС разработаны относительно простые процедуры количественного анализа, обеспечивающие непрерывное получение достаточно точных результатов о содержании компонентов;
3. РФЭС является методом определения химического состояния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал до 5 нм или до 15 монослоев атомов, что в совокупности с ионным облучением обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением 1 – 5 нм;
4. РФЭС отличается чистотой проведения исследований, т.к. необходимым условием проведения измерений для метода анализа поверхности являются сверхвысокий вакуум (СВВ) и давление остаточных газов в аналитической камере не более $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$ Торр.

Все это в совокупности дает возможность использования метода РФЭС для решения многих аналитических задач в области диагностики химсостава твердотельных наносистем и тонких плёнок [73, 75].

Есть разные виды установок рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС, РЭС, УФЭС и др. [77].

Кабардино–Балкарский университет имеет современную установку рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) системы K-Alpha фирмы Thermo Fisher Scientific K - Alpha, которая представляет собой полностью интегрированный РФЭ спектрометр, максимально компактный и простой в обращении прибор. Все процессы максимально автоматизированы, все операции измерения проводятся без вмешательства пользователя (за исключением загрузки образца). Система укомплектована ионной пушкой с функцией зарядовой нейтрализации, 128 – канальным анализатором для картирования поверхности с высоким разрешением, автоматически управляемым отсчётом и др. Геометрия расположения аналитических компонентов системы K – Alpha представлена на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10. Геометрия расположения аналитических компонентов системы K- Alpha

Выводы по 1-ой главе

1. Анализ многочисленных методов получения тонких плёнок показал, что для планируемых тонкопленочных систем более всего подходят различные варианты термовакuumного напыления, в том числе молекулярно – лучевая эпитаксия.
2. Для экспериментального определения работы выхода электрона тонких плёнок и бинарных металлических системы с участием щелочных металлов рекомендуется использовать фотоэлектронный метод Фаулера.
3. Получение удовлетворительных результатов расчётов адсорбций и поверхностных концентраций компонентов сплавов и тонких плёнок требует построения аналитического уравнения изотермы поверхностного натяжения сплавов бинарных систем в зависимости от концентраций добавляемых компонентов.
4. Для определения поверхностных свойств металлических сплавов в твёрдом состоянии предлагается использовать имеющиеся в литературе соотношения между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных металлических систем.
5. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, обладая рядом преимуществ перед другими методами, дает возможность решить многие экспериментальные задачи в области поверхностных свойств – количественный и химический элементный анализ поверхностного слоя твердотельных наносистем и тонких плёнок, определение энергии связи электронов в атомах и другие диагностические задачи.

В заключение следует отметить, что весьма актуальна проблема исследований в области физики поверхностных явлений в конденсированных средах, которая рассматривает такие фундаментальные свойства вещества как поверхностные энергия и натяжение, работа выхода электрона и адсорбции компонентов системы, структура и состав переходного слоя между фазами и др. Легкоплавкие и щелочные металлы, их сплавы и соединения с другими

элементами обладают уникальными свойствами, которые обеспечивают благоприятные условия для разработки технологии и создания композиционных материалов и тонкоплёночных систем различных составов и структур.

Легкоплавкие пленочные системы, содержащие щелочные металлы в качестве модификаторов, служат как покрытия поверхности материалов, обеспечивающие механическую прочность, электро – и теплопроводность, смачиваемость и адгезию, нейтральность поверхности металлов и защиту от коррозии и т.д.

Таким образом в данной работе постановлены и решаются актуальные задачи как получение тонкоплёночных систем с участием щелочных металлов, изучение строения и элементного состава поверхностного слоя, исследование работы выхода электрона и поверхностного натяжения плёнок и сплавов бинарных систем из s – и p – металлов, построение уравнений изотерм РВЭ, ПН и адсорбций компонентов, а также проведение соответствующих численных расчётов.

Глава 2. Получение и исследование составов и свойств тонкоплёночных систем Sn–Na–Sn и In–Na–In на поверхности кремния

2.1. Получение тонкоплёночных металлических систем, содержащих олово, индий и натрий

Широкое применение для получения плёнок и тонкоплёночных систем имеет метод термического распыления изучаемых веществ в условиях вакуума или инертного газа и осаждения их на подложках. Основное достоинство метода состоит в его универсальности и гибкости, позволяющие на данной установке и при одном и том же технологическом процессе получать металлические плёнки различной толщины и заданных составов, включая сложные многослойные композиции из разнородных металлов.

В последнее время тонкие металлические плёнки на подложках кремния, графита, стекла и металла находят все более широкое применение в технологии изделий микроэлектронной техники. Особый интерес представляют пленочные системы с использованием щелочных металлов в качестве модификаторов. В данном параграфе дается описание метода вакуумно-термического испарения и осаждения тонких трёхслойных плёнок из металлов Sn–Na–Sn и In–Na–In на кремнии[82, 83].

2.1.1. Вакуумно-распылительная установка для получения тонких пленок

На рисунке 2.1 схематически показано устройство вакуумной напылительной установки для получения тонких плёнок путём термического испарения в вакууме. Установка состоит из рабочей камеры, вакуумной системы и пульта управления.

Рабочая камера 1 выполнена в виде цилиндрического колпака из нержавеющей стали со смотровыми окнами 2, для напуска воздуха краном – натекателем 3, и манометры 4 для измерения давления (не показаны на

рисунке 2.1). Рабочая камера (колпак 1) устанавливается на базовой плите 17, через которую проходят все провода от колпака. Вакуумно-плотное соединение рабочей камеры с базовой плитой достигается с помощью прокладки 5 из эластомера, обладающего очень слабым газовыделением.

Внутри рабочей камеры расположены нагреватель 6 для обезгаживания, испаритель 7 для нагрева напыляемых веществ, трафарет (маска) 8, обеспечивающий заданную конфигурацию тонкоплёночного слоя, и подложка 9 с нагревателем 10, на которой конденсируется испаряемое вещество. Между испарителем и маской помещена заслонка 11, позволяющая прекращать процесс напыления, как только процесс напыляемой плёнки достигнет требуемого значения.

Вакуумная система представляет собой последовательное соединение форвакуумного 12 и высоковакуумного диффузионного 13 насосов. Откачка рабочего объёма производится через отверстие в базовой плите. На входе паромасляного насоса установлены маслоотражатель и ловушка 14, затвор 15, отделяющий входной патрубок высоковакуумного диффузионного насоса 13 от рабочего объёма. Первоначальное удаление основной массы воздуха из рабочего объёма установки производится форвакуумным насосом по трубопроводу, соединённому через вентили 16 с откачиваемым объёмом.

Специальный пульт управления (не показан на рисунке 2.1) обеспечивает работы источников питания, нагревателей, электродов для ионизации откачиваемого газа, испарителя материалов, очистки подложек с помощью бомбардировки, а также управление контрольными приборами для определения давления, скорости напыления, толщины полученных плёнок, температуры подложки и др.

Методика получения тонких плёнок термическим испарением в вакууме осуществляют следующим образом. Вначале при поднятом колпаке загружают рабочую камеру подложками, масками и испаряемым веществом. Их устанавливают соответственно в подложкодержатели, маскодержатели и на нагревателе. Затем опускают колпак и производят откачку воздуха из камеры до

получения определенной степени вакуума ($1,33 \cdot 10^{-3} - 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па). После этого включают нагреватели 10 подложки 9 и испарителя 7 при закрытой заслонке.

Процесс напыления начинается с момента открытия заслонки, продолжается в течение времени, необходимого для получения плёнки заданной толщины, и прекращается закрытием заслонки, преграждающей путь атомарному потоку испаряемого металла. После этого камеру разгерметизируют, извлекая подложки с напыленной плёнкой.

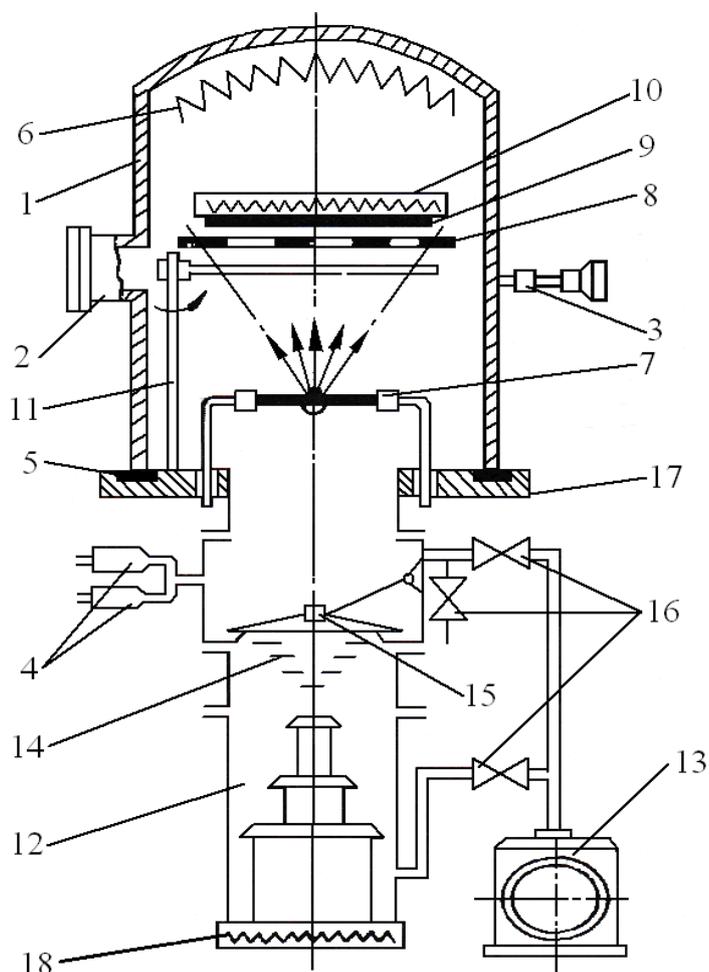


Рисунок 2.1. Схема вакуумной напылительной установки для получения плёнок методом вакуумно – термического напыления

Для получения необходимого вакуума в рабочей камере сначала использовали форвакуумный насос предварительной откачки, который создает разрежение до $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па. Вторым насосом в системе для вакуумной откачки

использовался высоковакуумный диффузионный (пароструйный) насос, который позволяет получать в рабочей вакуумной камере давление $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве рабочей жидкости в диффузионных насосах используется вакуумное масло, давление собственного пара которого меньше 10^{-6} Па.

В установке используются проволочные испарители с конфигурацией в виде цилиндрической и конической спирали, а также испарители лодочного типа (рисунок 2.2), изготовленные из вольфрама, молибдена, нихрома или тантала.

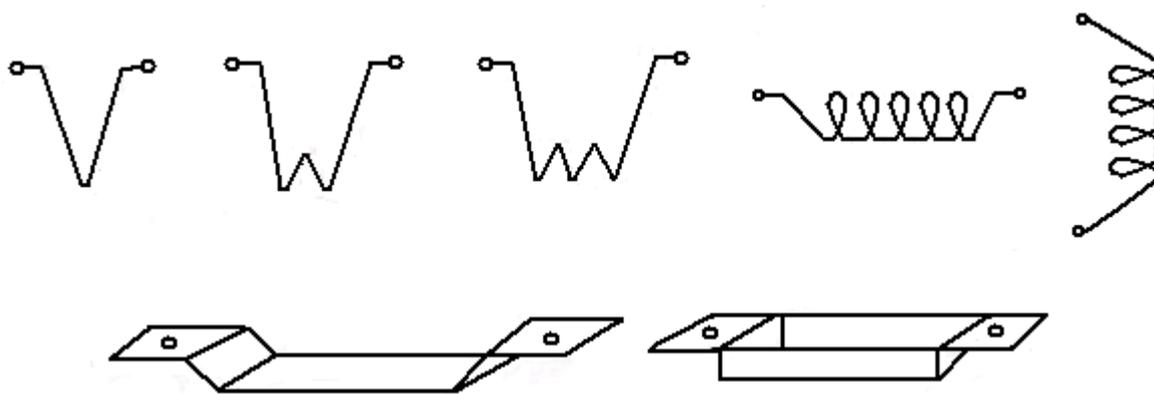


Рисунок. 2.2. Конфигурации типов испарителей и их материалы

Для измерения и контроля величины вакуума в рабочей камере используются термоэлектрические и ионизационные манометры (ПМТ-2, ПМИ-2).

2.1.2. Формирование тонких плёнок олово-натрий и индий-натрий на кремниевой пластинке

Для исследования поверхностных свойств тонких плёнок сплавов систем Sn–Na и In–Na мы получали плёнки описанным выше термовакuumным распылением металлов и осаждением их на кремневых подложках. Для приготовления плёнок использовали образцы олово, индия и натрия из исходных материалов: олово марки ОВЧ, индий марки ИН-00, натрий с ТУ 48-4-445-83 и подложки из монокристаллического кремния марки КДБ-10 размерами $11 \times 7 \times 0,46$ мм³ и кристаллографической ориентацией поверхности осаждения (100). Осаждение плёнок производилось на установке УВН-2 методом вакуумно-

термического (резистивного) испарения в вакууме $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ Па в условиях вымораживания потока паров масла из насоса ловушкой с жидким азотом. Пленки осаждались слоями в последовательности олово–натрий–олово и индий–натрий–индий [82, 83].

Подколпачное устройство было обеспечено необходимой оснасткой: магнитная заслонка с часовым механизмом, регулируемый подогрев подложки нагревателем КГ-220-500 с одновременным измерением температуры с помощью термопары ХА и универсального вольтметра В17-21. В качестве резистивных испарителей применялись лодочки из молибдена, вольфрама, нихрома и тантала (для олова и индия). В литературе, к сожалению, отсутствуют данные по резистивному испарению для натрия. После ряда экспериментов с различными металлами в качестве материала испарителя для натрия выбрана фольга из тантала толщиной 0,1 мм.

В подколпачном устройстве имелись два независимых испарителя, в которых отдельно помещались олово (или индий) и натрий. Испарители вокруг были закрыты кварцевыми трубами размерами $7,5 \times 12$ см² во избежание запыления стенок рабочей камеры. Распыление индия и олова производилось по известной на практике методике. Подводя испаритель с помощью карусели против подложки, проводился процесс осаждения олова (или индия). Затем, поменяв испаритель, вторым слоем наносился натрий. Возвращая первый испаритель, третьим слоем снова напылялось олово (или индий).

Для выбора режима испарений олова, индия и натрия проводился ряд процессов: менялись токи, подаваемые на испарителях; изменяли температуры нагрева подложек в интервале 100-150 °С [84]; время нагрева и испарения примесей с поверхности навески составляло около десяти секунд; длительность напыления олова, индия и натрия 5–25 секунд. На держателе подложек в виде вращающегося диска перед напылением плёнок размещались три подложки кремния и один свидетель из стекла в форме диска размером $25 \times 1,5$ мм².

После извлечения полученных образцов из камеры напыления их переносили для изучения строения, состава поверхностного слоя, свойств плёнок и оценки толщины некоторых плёнок.

2.2. Определение элементного состава тонкоплёночных систем

Sn–Na–Sn и In–Na–In методом РФЭС

Изучение элементного состава поверхностного слоя тонкоплёночных систем (ТПС) проводилось с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (РФЭС) системы K-Alpha фирмы Thermo Fisher Scientific. Погрешность определения концентрации оценивалась около $\pm 0,05$ ат. %, а энергия связи электрона в атомах определялась с точностью до $\pm 0,1 \div 0,2$ эВ [82, 83].

Образцы, имеющие форму пластинок размерами $11 \times 7,0 \times 0,46$ (мм), загружали в камеру спектрометра и измеряли обзорные спектры.

Приготовленные в условиях высокого вакуума трехслойные пленочные образцы извлекали из камеры напыления и переносили в камеру прибора РФЭС через сутки. За это время из воздушной среды на поверхность плёнки осаждались кислород, азот, углерод в свободном или в виде соединений H_2O , N_2O_3 , CO_2 и др., которые наряду с основными элементами обнаруживались на обзорных спектрах. Изучены 8 образцов плёнок олово–натрий–олово и 5 образцов индий–натрий–индий. Результаты определения составов поверхностного слоя приводятся в таблицах 2.1 и 2.2. Их обзорные спектры показаны на рисунках 2.3–2.10 для ТПС Sn–Na–Sn и на рисунках 2.11 –2.15 для ТПС In–Na–In.

Таблица 2.1. Результаты определения элементного состава поверхностного слоя плёночных систем Sn-Na-Sn методом РФЭС

Номер Образца	Обнаруженные компоненты, ат. %				
	Sn	Na	O	C	Другие
1	24,86	2,09	32,85	39,32	Cr(0,88%)
2	20,59	5,87	32,48	31,81	Ta(8,07%), Ge(0,93%)
3	19,66	6,84	40,33	33,16	
4	12,04	7,10	40,69	39,96	
5	11,07	10,76	42,80	33,99	N(1,37%)
6	6,82	16,29	40,15	34,23	K(2,17%)
7	6,12	16,22	37,29	36,76	W(2,61%), Sm(0,99%)
8	5,45	14,64	40,57	39,10	

Обзорные спектры ТПС Sn-Na-Sn:

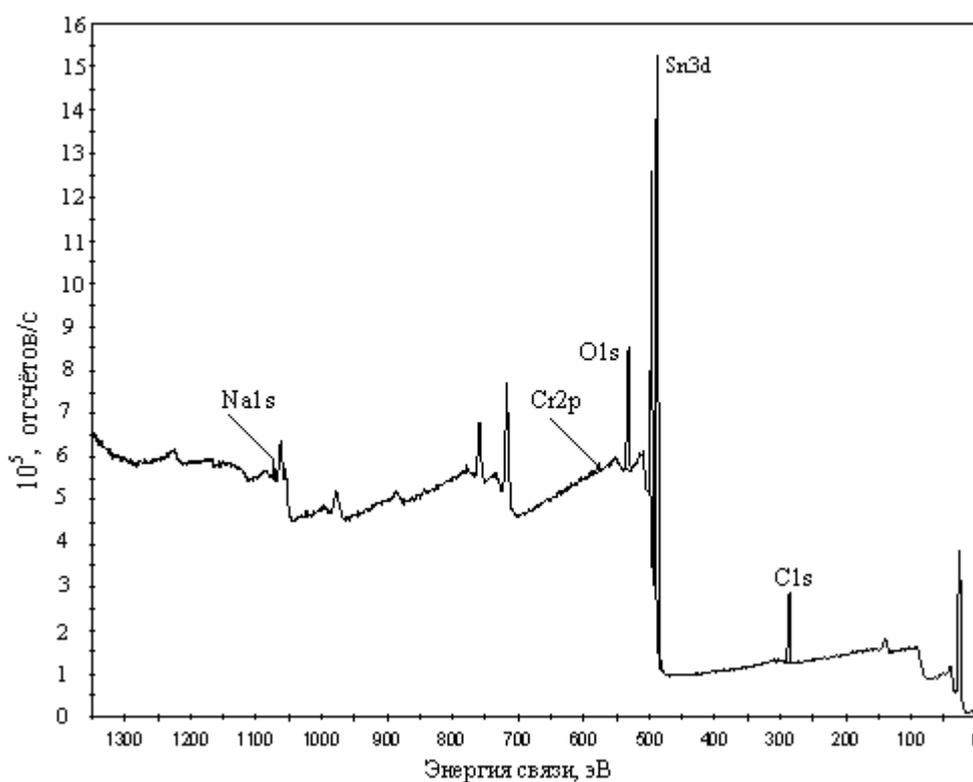


Рисунок 2.3. Обзорный спектр поверхности образца №1

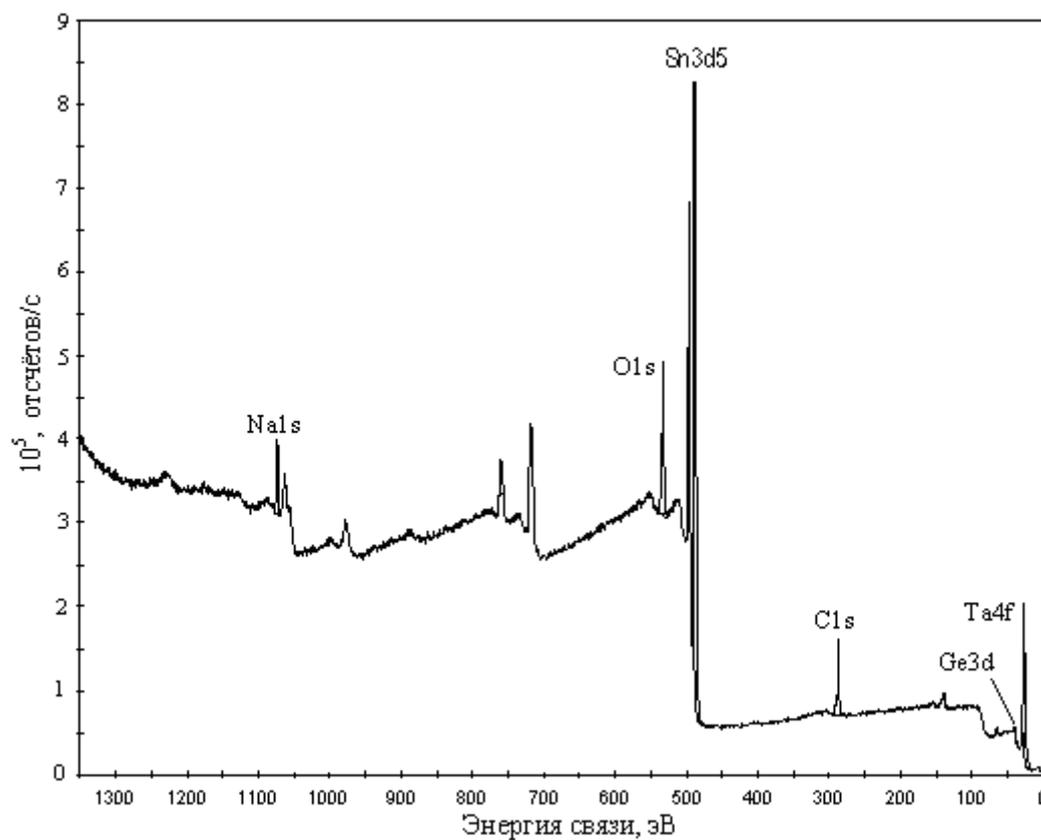


Рисунок 2.4. Обзорный спектр поверхности образца №2

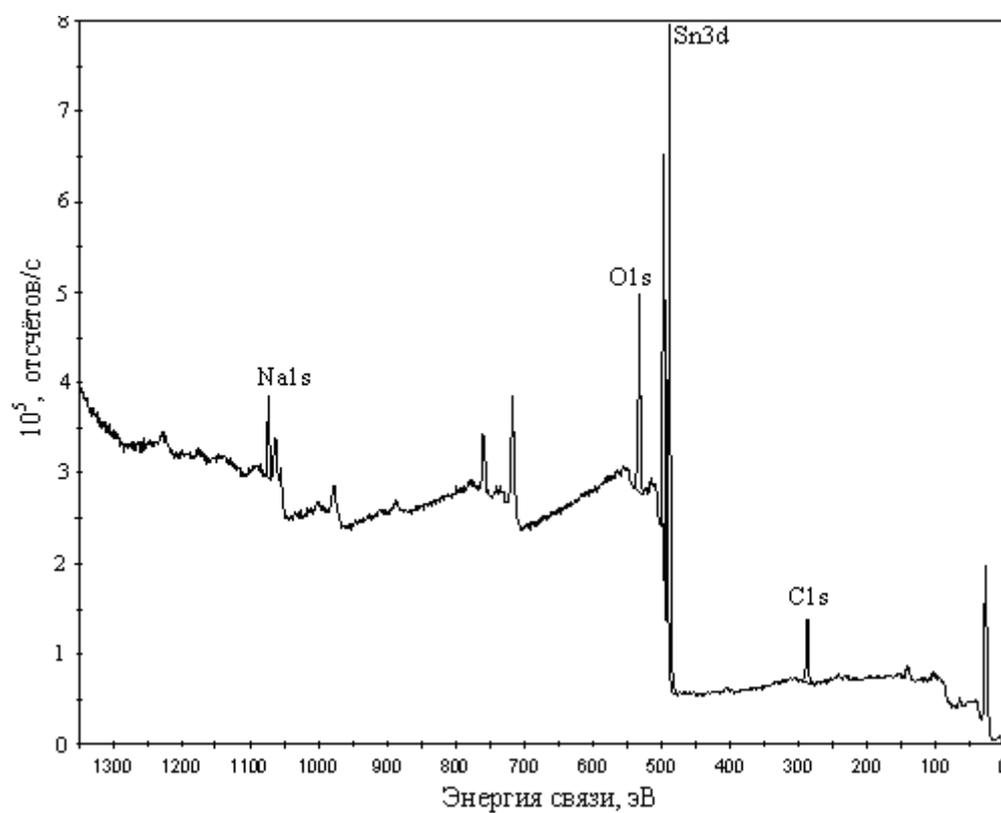


Рисунок. 2.5. Обзорный спектр поверхности образца №3

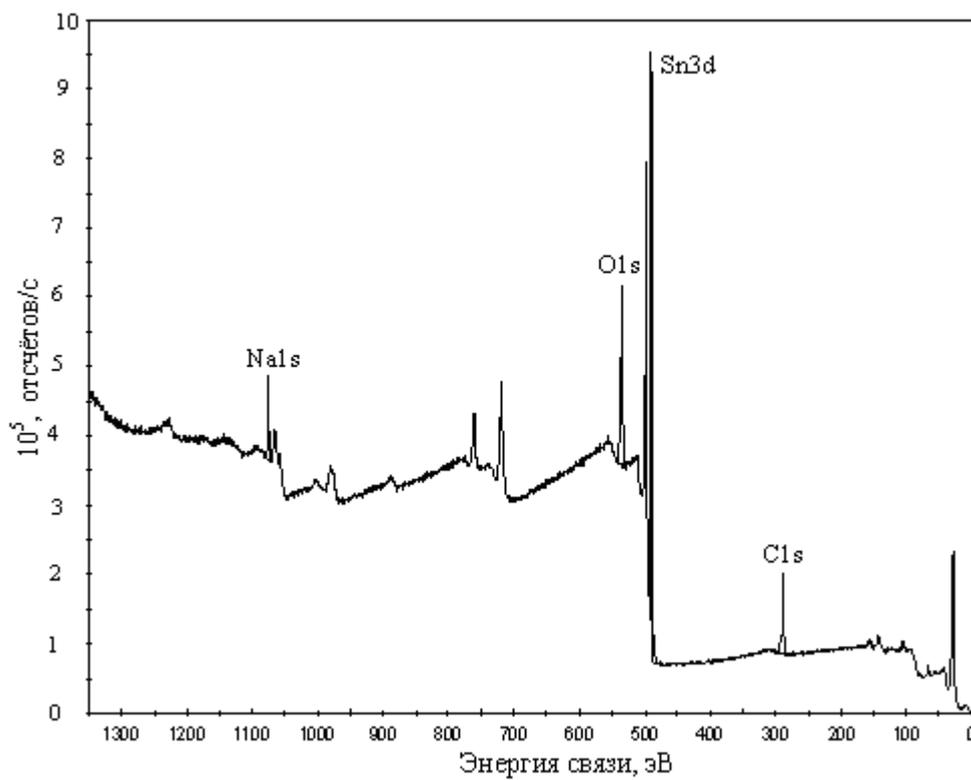


Рисунок 2.6. Обзорный спектр поверхности образца №4

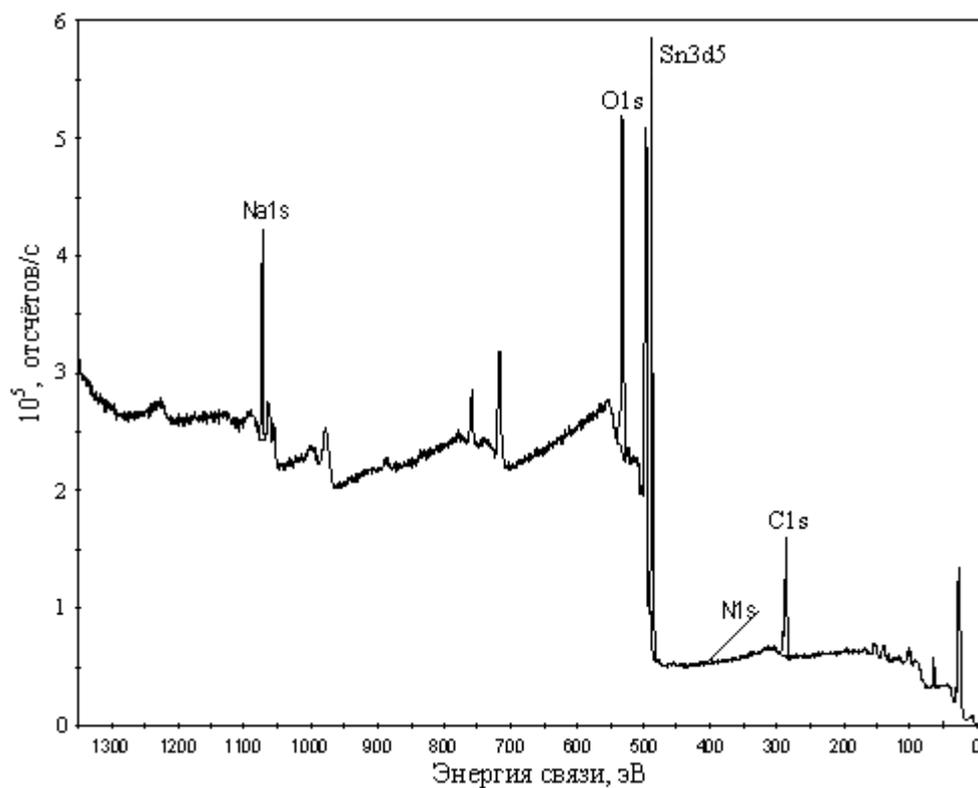


Рисунок 2.7. Обзорный спектр поверхности образца №5

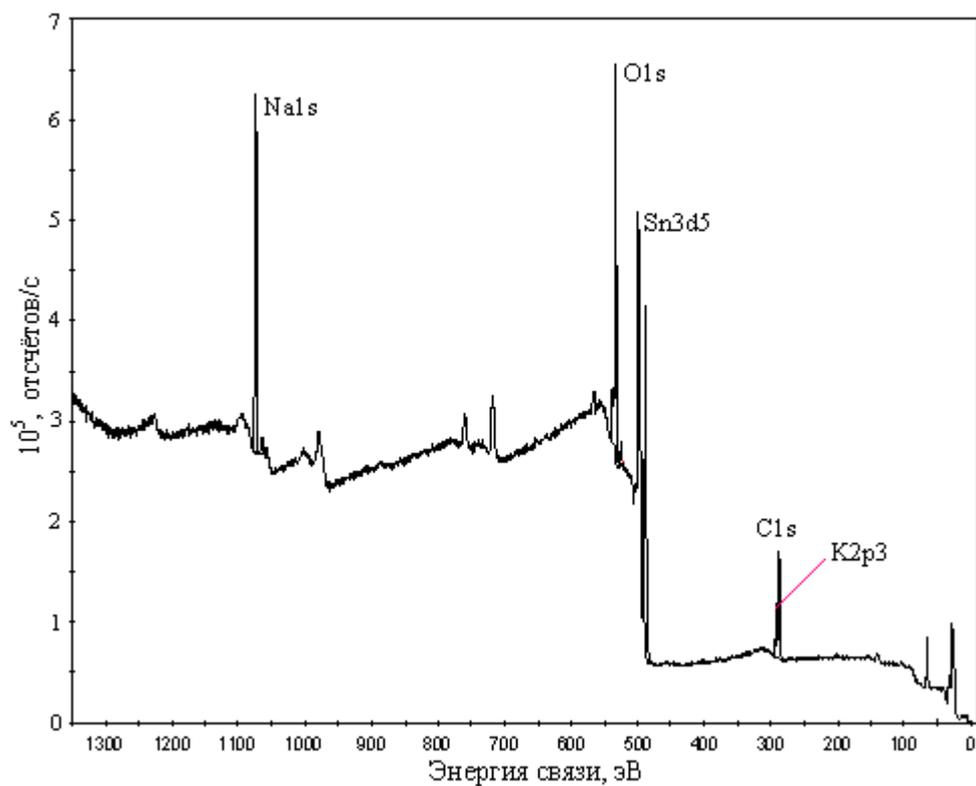


Рисунок 2.8. Обзорный спектр поверхности образца №6

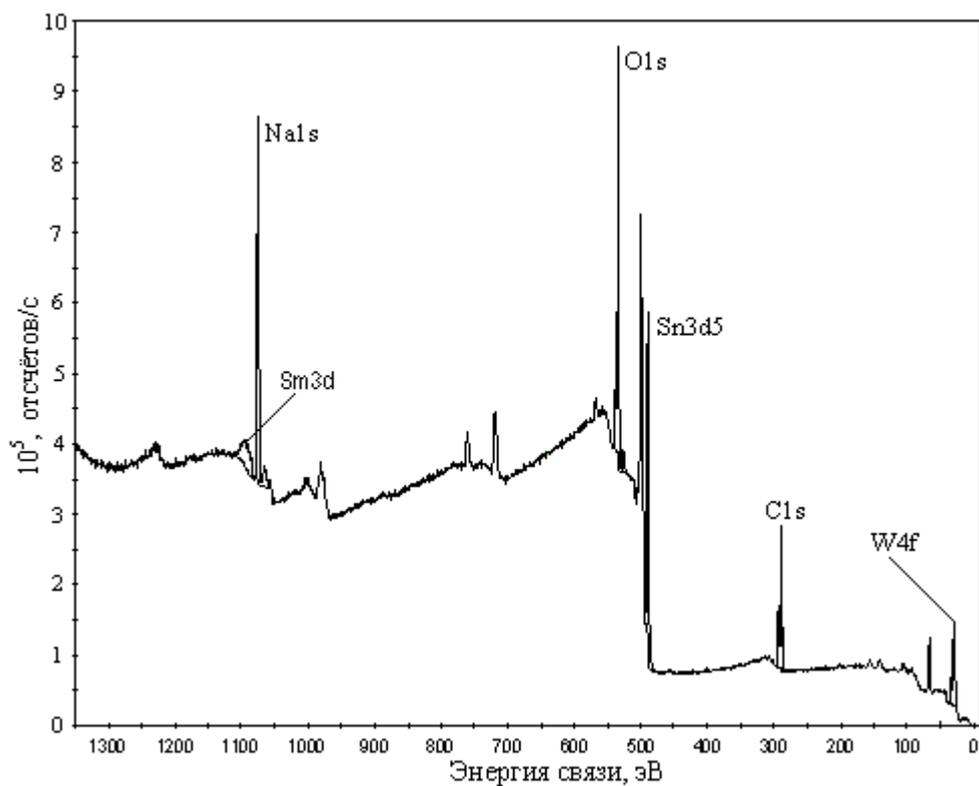


Рисунок 2.9. Обзорный спектр поверхности образца №7

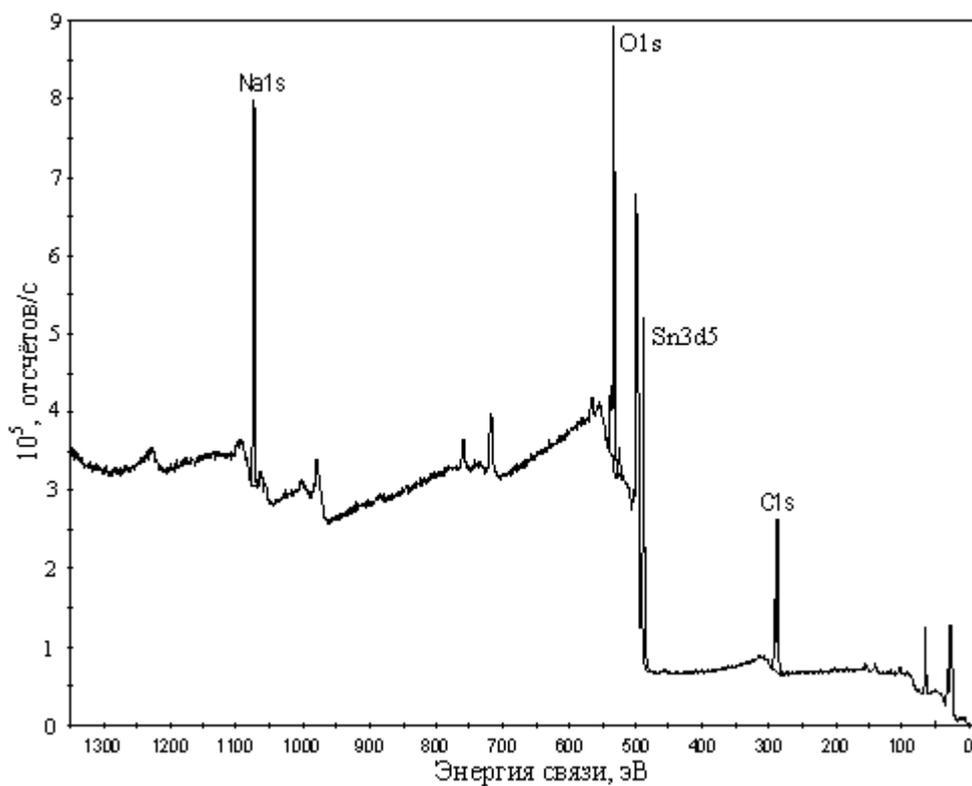


Рисунок 2.10. Обзорный спектр поверхности образца №8

Таблица 2.2. Результаты определения элементного состава поверхностного слоя плёночных систем In -Na- In методом РФЭС

Номер образца	Обнаруженные компоненты, ат.%				
	In	Na	O	C	Другие
1	28,97	1,5	33,46	35,94	Mn(0,13%)
2	16,68	8,45	33,81	37,27	Zn(1,23%), N(1,35%), Cl(1,21%)
3	9,54	6,24	25,35	58,87	
4	6,22	7,91	29,20	56,67	
5	1,62	9,04	31,10	55,11	Si(3,13%)

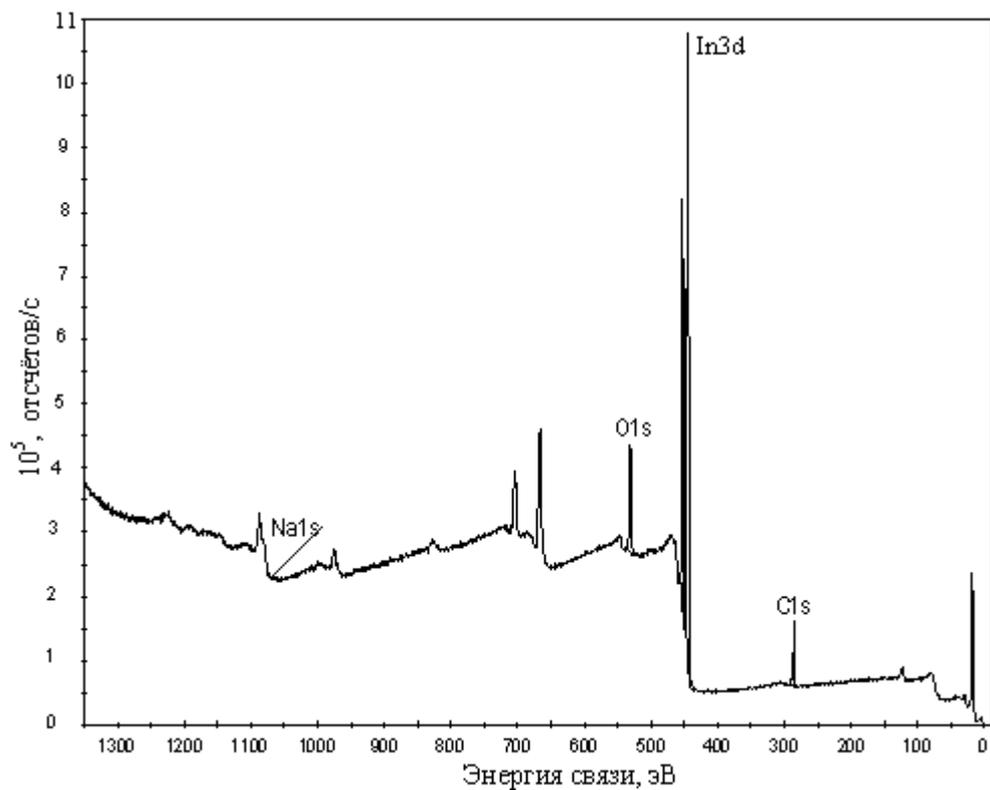
Обзорные спектры ТПС In–Na–In:

Рисунок 2.11. Обзорный спектр поверхности образца

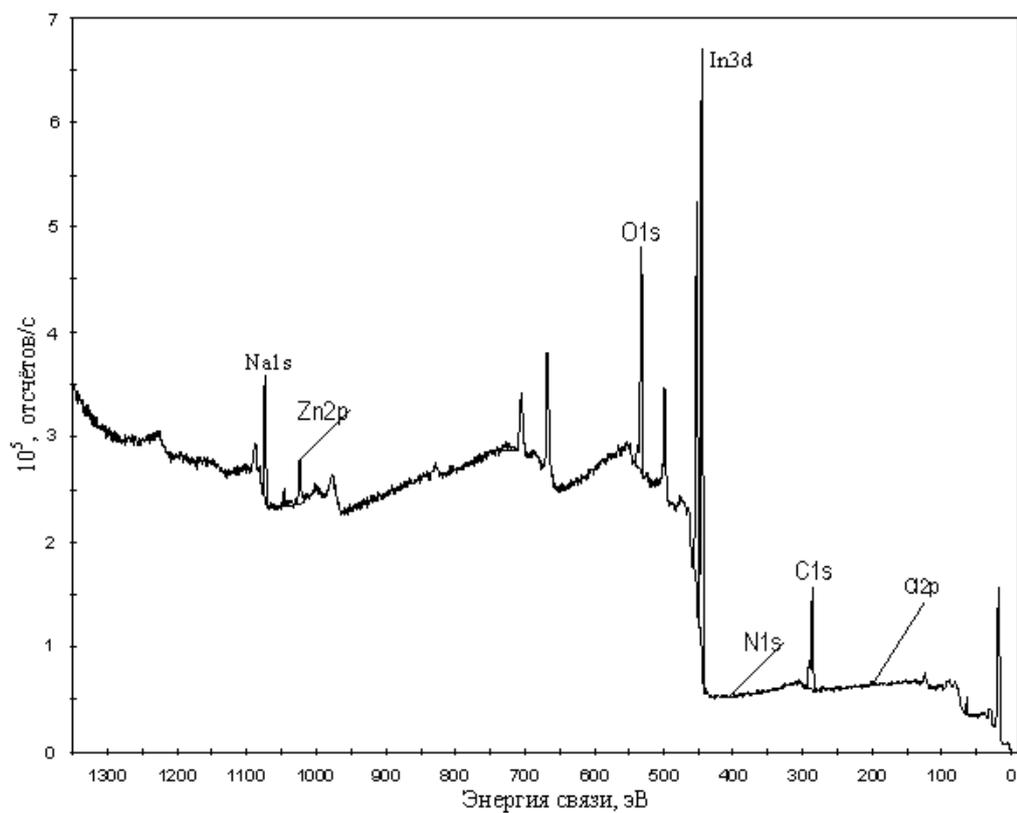


Рисунок 2.12. Обзорный спектр поверхности образца №2

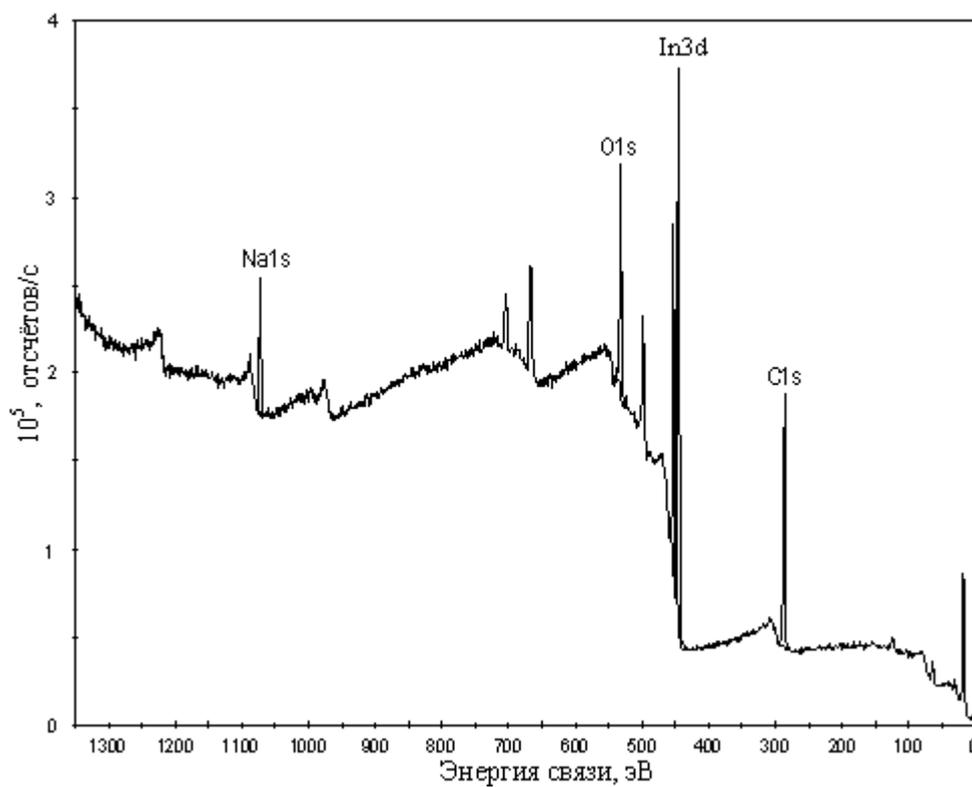


Рисунок 2.13. Обзорный спектр поверхности образца №3

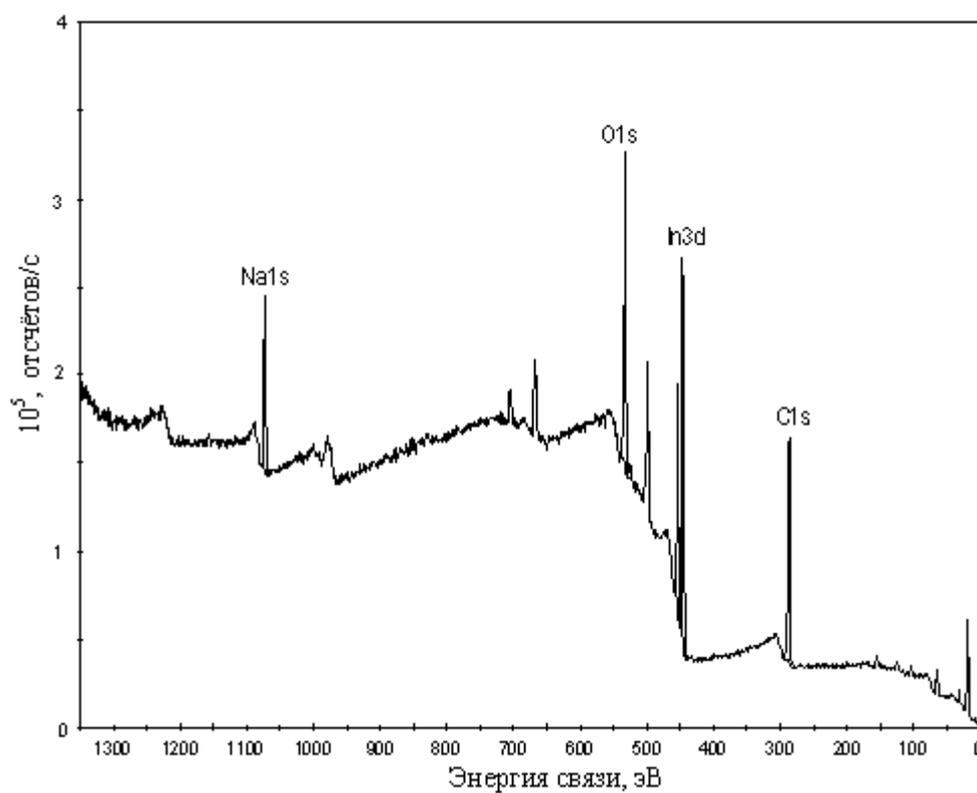


Рисунок 2.14. Обзорный спектр поверхности образца №4

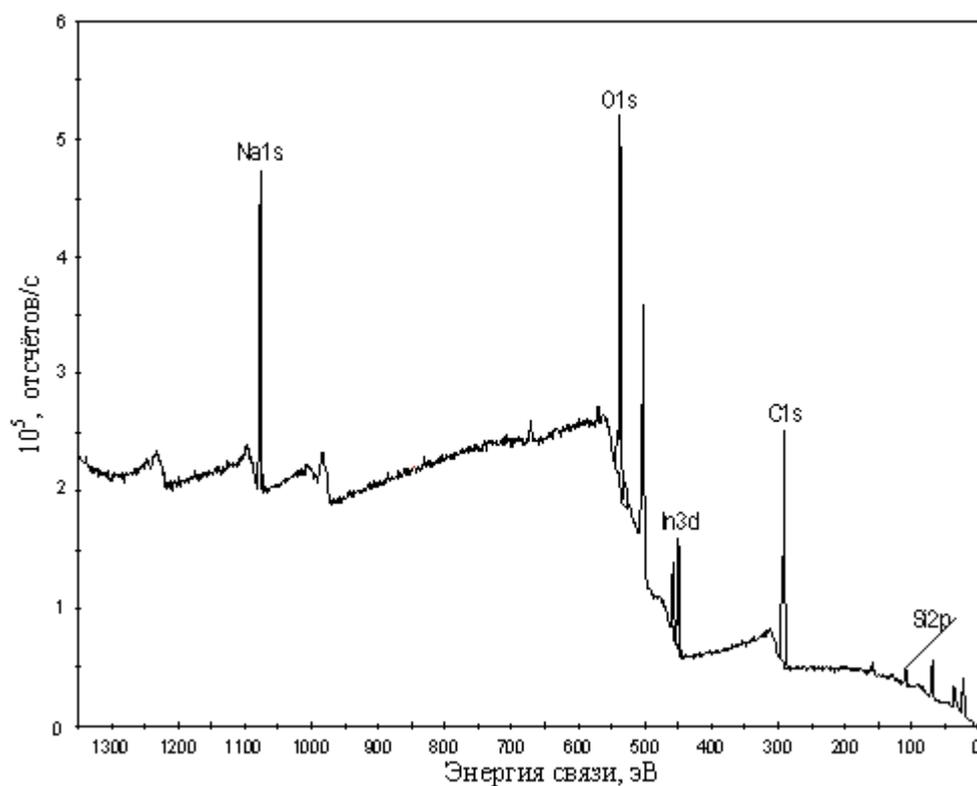


Рисунок 2.15. Обзорный спектр поверхности образца №5

Результаты, полученные из анализа обзорных спектров концентраций основных элементов, содержащих в поверхностном слое образца, представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Из таблиц 2.1 и 2.2 видно, что кроме основных элементов олова, индия и натрия обнаружены кислород и углерод, а также в виде примесей наблюдаются следующие элементы в системе Sn-Na-Sn: образец №1- Cr(0,88%), №2- Ta(8,07%), №5 - N(1,37%), №6 - K(2,17%), №7- W (2,61%); в системе In-Na-In: №1- Mn (0,13%), №2- Zn(1,63%), N(1,85%), Cl (1,21%), №5- Si(3,13%).

Источниками этих элементов являются главным образом использованные в качестве испарителя материалы и газовая среда.

Важным параметром, который определяется методом РФЭС, являются энергии связи электронов в атомах, число отсчетов которых позволяет определить процентный состав поверхностного слоя образца. Измеренные значения энергии связи электронов представлены в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3. Результаты измерений энергий связи электронов в атомах основных компонентов ТПС Sn-Na-Sn

Номер образца	Энергии связи, эВ			
	Sn 3d	Na 1s	O 1s	C 1s
1	487.10	1072.93	532.09	286.30
2	487,85	1073,38	532,52	286,89
3	487.81	1073.11	532.39	286.54
4	489,93	1074,97	534,78	288,70
5	487,42	1072,69	532,46	286,14
6	488,59	1073,67	533,58	287,44
7	489,24	1074,7	534,58	288,44
8	488,03	1073,28	533,22	287,02
Справочные данные	484,95	1071,4	531,60	284,4

Таблица 2.4. Результаты измерений энергий связи электронов в атомах основных компонентов ТПС In-Na-In

Номер образца	Система энергии связи, эВ			
	In 3d	Na 1s	O 1s	C 1s
1	444,91	1065,58	530,80	285,68
2	445,38	1072,09	532,71	286,46
3	445.08	1072.86	532.21	286.16
4	445.92	1073.15	533.02	286.46
5	449.75	1076.96	537.21	290.95
Справочные данные	443,60	1071,4	531,60	284,4

По литературным данным [85-87] известны значения энергии связи электронов наиболее интенсивных линий: Na 1s-1071,4; In 3d-443,6; Sn 3d-484,65;

O 1s-531,6; C 1s-284,4 эВ. Сравнение этих значений с данными таблиц 2.3 и 2.4, полученными нами для этих же элементов, показывает в среднем небольшие смещения в сторону увеличения энергий. Это свидетельствует о том, что все атомы находятся в состоянии заметного взаимодействия друг с другом.

Отметим образование некоторых молекул с участием углерода и кислорода. Например, энергия связи в 287,5 эВ для 1s уровня углерода соответствует молекулам: C = O; O — C — OC или O = C — OH — органическим кислотам и др. Для кислорода решеточному состоянию соответствует 530,8 эВ, ионизированной молекуле O_2^{-2} — 532,71, адсорбированной молекуле воды — 533,58; для олова 487,42 эВ относится к окислам SnO или SnO_2 ; для индия 445,08 эВ относится к In_2O_3 и т. д.

Таким образом, результаты наших исследований ТПС Sn-Na-Sn и In-Na-In показали, что поверхность ТПС содержит адсорбированные атомы натрия и большое количество кислорода и углерода и их соединений. Основные элементы олово и индий находятся в состоянии сильного взаимодействия с другими компонентами, попавшими на поверхности образцов из воздушной среды при переносе их из камеры, где они были приготовлены, в камеру спектрометра.

2.3. Расчёт концентраций олова, индия и натрия в плёнках после очистки их ионным облучением

Для восстановления исходного содержания основных компонентов тонкопленочных систем нами обрабатывались данные таблиц 3 и 4 по известной методике. С целью определения исходных концентраций основных компонентов в поверхностном слое ТПС будем полагать, что при переносе образца из высоковакуумной камеры (ВВК), где образец приготовлен, в камеру РФЭ спектрометра на его поверхности адсорбируются компоненты воздуха — кислород, азот, углерод и др. Можно считать, что при этом не происходит изменение

количества атомов основных компонентов (Sn и Na или In и Na) самого образца, будет наблюдаться небольшое увеличение в адсорбционном слое количества молекул из воздушной среды. Поместив образец в камеру РФЭС и проводив откачку, произойдет обратный процесс – десорбция адсорбированных молекул воздуха. В условиях СВВ в камере на поверхности остаются молекулы воздуха в весьма малом количестве. Теперь при измерении состава РФЭ спектрометром будут регистрироваться сигналы от присутствующих атомов в поверхностном слое толщиной до 2,0–2,5 нм. Обозначим через x'_1 и x'_2 концентрации основных компонентов Sn и Na (или In и Na) в поверхностном слое. При очистке поверхности образца ионным облучением наиболее вероятным является уход компонентов примесей с поверхности. Тогда средние концентрации основных компонентов x_1 и x_2 сохраняются неизменными. При этом соотношения концентраций компонентов до и после очистки сохраняются, то есть

$$\frac{x'_2}{x'_1} = \frac{x_2}{x_1} = a, \quad (2.1)$$

где x'_1 и x'_2 – концентрации основных компонентов сплава Sn и Na (In и Na), измеренные РФЭ спектрометром до удаления примесей облучением (таблицы 2.1 и 2.2), а x_1 и x_2 – после очистки (таблицы 2.5 и 2.6). Здесь x_1 концентрация Sn или In, а x_2 концентрация Na в плёнках, причём $x_2 = ax_1$. К выражению (2.1) добавим очевидное соотношение между концентрациями x_1 и x_2 :

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (2.2)$$

Из (2.1) и (2.2) имеем

$$x_1 = \frac{1}{1+a}, \quad x_2 = \frac{a}{1+a}, \quad (2.3)$$

для основных компонентов бинарного сплава. Используя формулы (2.1) и (2.3), вычислены значения x_1 и x_2 . Результаты представлены в таблицах 2.5 и 2.6.

Отметим, что мы получили концентрации x_1 и x_2 плёнок достаточной толщины до $\sim 2-2,5$ нм, то есть x_1 и x_2 являются по существу «объемными» концентрациями бинарных сплавов изучаемых образцов.

Таблица 2.5. Рассчитанные по формуле (2.3) концентрации компонентов тонких плёнок Sn-Na(в ат.%)

Номер Образца	концентрации компонентов плёночных систем, ат.%		
	<i>a</i>	Sn	Na
1	0,084	92,3	7,7
2	0,285	77,8	22,2
3	0,348	74,2	25,8
4	0,59	62,9	37,1
5	0,972	50,7	49,3
6	2,39	29,5	70,5
7	2,65	27,4	72,6
8	2,69	27,1	72,9

Таблица 2.6. Рассчитанные по формуле (2.3) концентрации компонентов тонких плёнок In-Na(в ат. %)

Номер Образца	концентрации компонентов плёночных систем, ат. %		
	<i>a</i>	In	Na
1	0,0518	95,1	4,9
2	0,507	66,4	33,6
3	0,654	60,5	39,5
4	1,27	44,1	55,9
5	5,58	15,2	84,8

2.4. Определение работы выхода электрона тонких плёнок Sn–Na и In–Na в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера

Фотоэлектрическим методом Фаулера определена работа выхода электрона (РВЭ) плёнок Sn-Na и In-Na в зависимости от концентрации натрия. Метод Фаулера для определения РВЭ основан на известном уравнении [36, 88]:

$$\lg\left(\frac{j}{T^2}\right) = B + \Phi\left(\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right) = B + \Phi x \quad (2.4)$$

где j – плотность фототока, T – абсолютная температура образца, $B = \lg(\alpha_0 A_0)$, α_0 – коэффициент, показывающий во сколько раз плотность электронного газа возбужденных светом электронов у границы металла меньше чем плотность нормального электронного газа, A_0 – зоммерфельдовская термоэлектронная постоянная, h – постоянная Планка, ν – частота падающего излучения, ν_0 – красная граница фотоэффекта, k – постоянная Больцмана, $x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$, $\Phi(x) = \lg f(x)$ – функция Фаулера, где $f(x) = \int_{-\infty}^x \ln(1 + e^x) dx$ может быть представлена в виде таблицы или в зависимости от знака x в виде рядов [21]:

$$f(x) = \begin{cases} e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots, & x < 0 \\ \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots, & x > 0 \\ \frac{\pi^2}{12}, & x = 0. \end{cases} \quad (2.5)$$

При выводе (2.4) Фаулер не рассматривал зависимости фотоэмиссионного тока от интенсивности падающего излучения $I(\lambda)$. Он полагал, что для всех длин волн (λ) одинакова. Но на самом деле интенсивность падающего излучения сложно зависит от длины волны (частоты ν). Поэтому определение РВЭ методом Фаулера требует

измерение интенсивности света различных длин волн (различных частот), использованных при измерении фототоков. Для измерения интенсивности света $I(\lambda_i)$ с длиной волны λ_i , выделяемого монохроматором МДР-23 пучка света, использовали схему, которая приведена на рисунке 2.16.

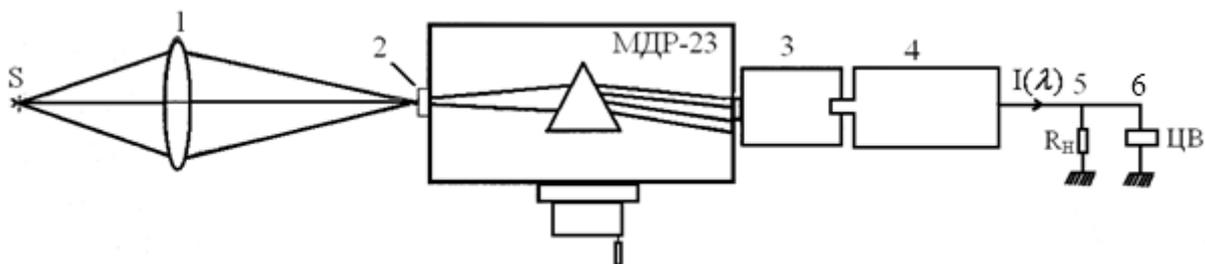


Рисунок 2.16. Схема для градуировки монохроматора: S – источник света (ДРШ-100-250М), 1 – конденсор, 2 – монохроматор, 3 – светорассеиватель – стекло с плёнкой окиси магния, 4 – фотоэлектронный умножитель, 5 – сопротивление, 6- цифровой вольтметр.

Интенсивность излучения можно найти через уравнения

$$I(\lambda_i) = \frac{i}{\beta(\lambda_{i_0})} \quad (2.6)$$

где i – сила тока, $\beta(\lambda_{i_0})$ – относительная спектральная характеристика.

Для этого использовали источник излучения ДРШ-100, которым мы будем пользоваться при определении РВЭ для измерения силы тока i электрометрическим усилителем У5-6. Разделив i на соответствующую относительную спектральную характеристику $\beta(\lambda_{i_0})$ (рисунок 2.17), взятую из [89], найдём интенсивности падающего излучения $I(\lambda_i)$.

Определив $I(\lambda_i)$ из (2.6) и выбирая опорную длину волны λ_0 , следовательно, и опорную интенсивность $I(\lambda_0)$, построили зависимость относительного распределения интенсивности излучения $\gamma(\lambda_{i_0}) = \frac{I(\lambda_i)}{I(\lambda_0)}$ от длины волны (рисунок 2.18).

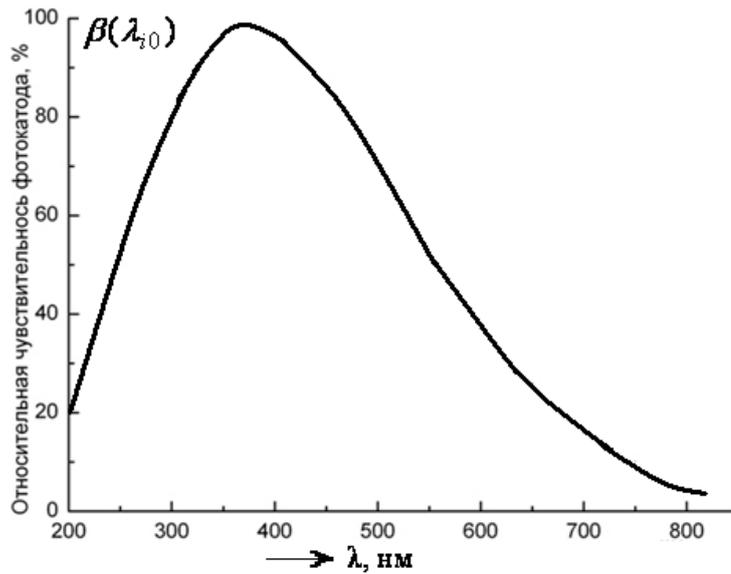


Рисунок 2.17. Относительная спектральная характеристика фотокатода ФЭУ-39А[89]

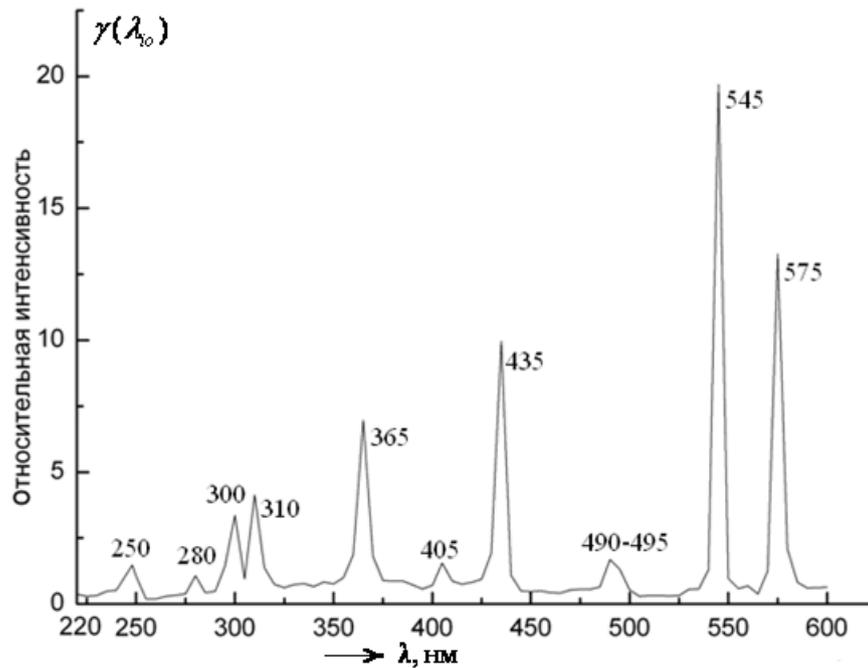


Рисунок 2.18. Спектральная характеристика относительной интенсивности излучения лампы ДРШ-100-250М с монохроматором ДМР-23

Измерения РВЭ тонких плёнок Sn-Na и In-Na проводилось на установке, блок-схема которой показана на рисунке 2.19, в условиях вакуума ($\approx 10^{-6}$ Па) и температуре 300 К. Измерения проводились после очистки поверхности плёнки ионным облучением ($E=500$ эВ) и отжига при определенных температурах и

времени. Длительность очистки поверхности от окислов, температура и время отжига образцов представлены в таблицах 2.7 и 2.8 .

Таблица 2.7. Длительность очистки, температура и время отжига тонкоплёночных систем Sn-Na-Sn

Номер образца	длительность очистки (минут)	температура отжига ($^{\circ}C$)	время отжига (минут)
1	180	225	35
2	210	200	30
3	195	200	31
4	150	180	35
5	180	210	25
6	195	190	40
7	200	180	50
8	230	190	40

Таблица 2.8. Длительность очистки, температура и время отжига тонкоплёночных систем In-Na-In

Номер образца	длительность очистки (минут)	температура отжига (C°)	время отжига (минут)
1	180	200	40
2	180	220	30
3	240	210	50
4	135	190	65
5	135	205	40

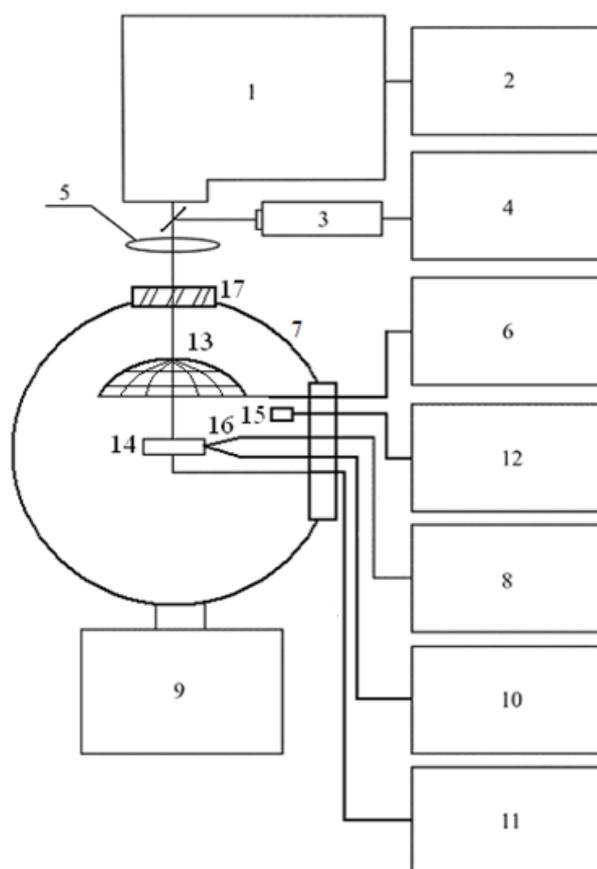


Рисунок 2.19. Блок-схема узла экспериментальной установки для измерения РВЭ металла по методу Фаулера: 1 – монохроматор МДР-23, 2 – источник света и его блок питания, 3 – фотоумножитель ФЭУ-39А, 4 – блок питания ФЭУ-39А и измерения интенсивности света, 5 – кварцевая линза, 6 – электрометрический усилитель У5-6, 7 – измерительная ячейка с кварцевым входом, 8 – блок регулирования и измерения температуры, 9 – вакуумный пост., 10 – батарея сухих элементов, 11 – система очистки и напуска газа, 12 – вакуумметр ВИ-14, 13 – анодная сетка; 14 – образец, 15 – датчики вакуума, 16 – термопара, 17 – кварцевое окно.

Для определения РВЭ методом Фаулера измеряют соответствующие плотности фототоков $j(\lambda_i)$ нескольких линий спектра (λ_i). Измерения $j(\lambda_i)$ производится для λ_i , близких к красной границе λ_k с учётом условия $\nu_k < \nu_i \leq 1,5\nu_k$ [36]. Измеренные плотности фототоков $j(\lambda_i)$ делят на соответствующие им коэффициенты (относительная интенсивность) $\gamma(\lambda_{io})$ из графика рисунка 2.18 и

получают приведенные $j(\lambda_i)_п$. Далее вычисляем $\lg [j(\lambda_i)_п/T^2]$ и $(h\nu_i/kT)$ и строим экспериментальный график $\lg [j(\lambda_i)_п/T^2] = f(h\nu_i/kT)$. В том же масштабе строим график функции $\Phi(x)$ с использованием данных таблицы 2.9 – теоретической кривой (рисунок 2.20). Совмещаем теоретическую кривую $\Phi(x)$ с экспериментальной, выдерживая оси координат параллельными и определяем смещение Δx по оси $h\nu/kT$. Величину Δx определяют по точке пересечения оси $\Phi(x)$ с осью $h\nu/kT$. Работу выхода электрона вычисляют по формуле

$$\varphi = kT \Delta x, \quad (2.7)$$

где k - постоянная Больцмана, T – температура, kT – энергия, выраженная в электрон-вольтах.

В таблицах 2.10 и 2.11 представлены наши экспериментальные данные РВЭ тонких плёнок Sn-Na и In-Na в зависимости от концентраций натрия, определенные методом Фаулера.

На рисунках 2.21 и 2.22, представлены наши данные по РВЭ тонких плёнок Sn-Na и In-Na в зависимости от концентраций натрия, а также литературные данные для сравнения [90, 91]. РВЭ натрия в твердом и жидком состояниях измерена в [92], а в работе [93] методом Фаулера определена работа выхода электрона тонких плёнок натрия на кварцевых подложках при $T = 300 \text{ K}$. Среднее значение РВЭ натрия составило 2,46 эВ.

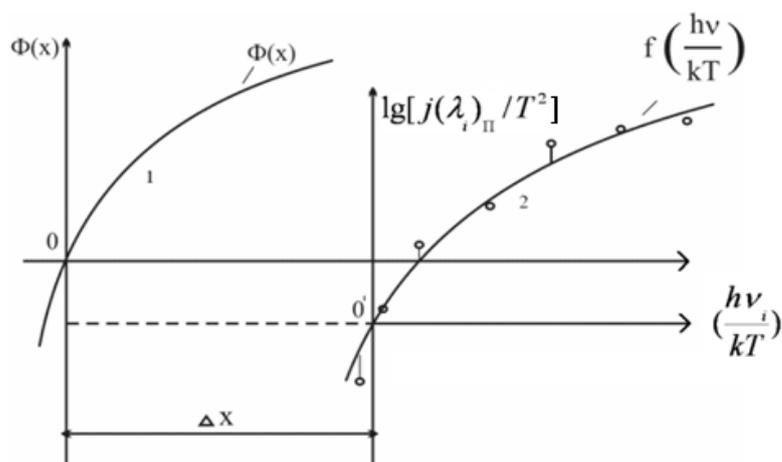


Рисунок 2.20. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) кривые Фаулера

Таблица 2.9. Теоретические данные функции Фаулера $\Phi(x)$, $x = h(\nu - \nu_0)/kT$

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
-8	-3,475	0	-0,085	8	1,527
-6	-2,606	0,2	-0,015	10	1,713
-5	-2,171	0,4	-0,055	12	1,866
-4	-1,739	0,6	0,125	14	1,998
-3	-1,308	1	0,249	16	2,113
-2,5	-1,095	1,5	0,400	20	2,305
-2	-0,884	2	0,546	25	2,497
-1,5	-0,674	3	0,785	30	2,655
-1	-0,469	4	0,983	35	2,788
-0,5	-0,268	5	1,150	40	2,904
-0,2	-0,160	6	1,239	50	3,097

Таблица 2.10. Работа выхода электрона $\varphi(x)$ тонких плёнок Sn-Na в зависимости от концентраций натрия x_{Na}

№ Образца	x_{Na} , ат. %	Δx , $x = h(\nu - \nu_0)/kT$	$\varphi(x)$, эВ
РВЭ Sn [90]	0	—	4,00
1	7,70	102,69	2,67
2	22,2	83,08	2,16
3	25,8	61,00	1,59
4	37,1	78,08	2,03
6	70,4	75,77	1,97
7	72,4	82,31	2,14
8	72,9	88,46	2,30
Na	100	—	2,46

Таблица 2.11. Работа выхода электрона $\varphi(x)$ тонких плёнок In-Na в зависимости от концентраций натрия

Образец №	x_{Na} , ат. %	Δx	$\varphi(x)$, эВ
РВЭ In [91]	0,0	—	3,85
1	4,9	92,69	2,41
2	33,6	94,23	2,45
3	39,5	93,46	2,43
4	55,9	107,69	2,80
5	84,8	94,23	2,45
РВЭ Na	100	—	2,46

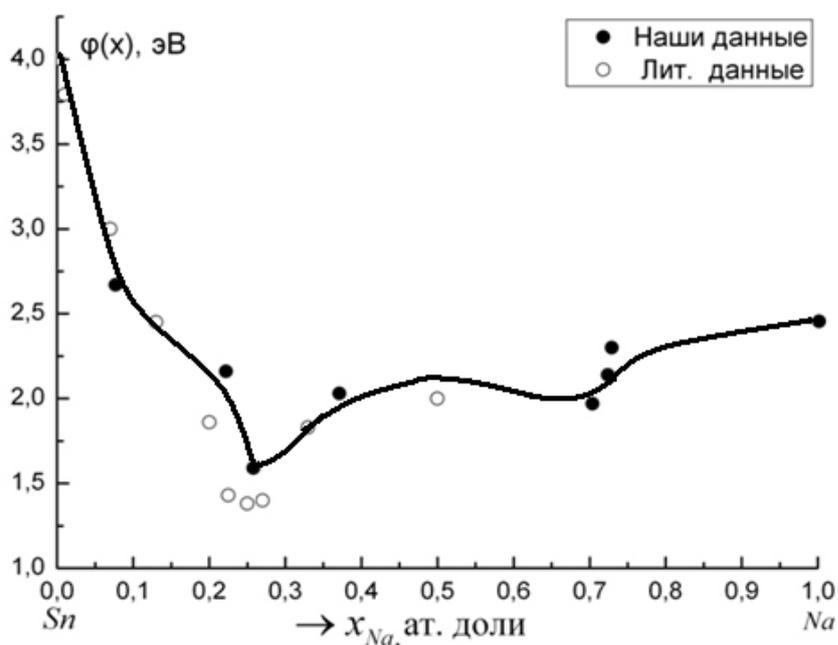


Рисунок 2.21. Работа выхода электрона тонких плёнок Sn-Na при 300 K.

● — наши экспериментальные данные, ○ — экспериментальные данные [90]

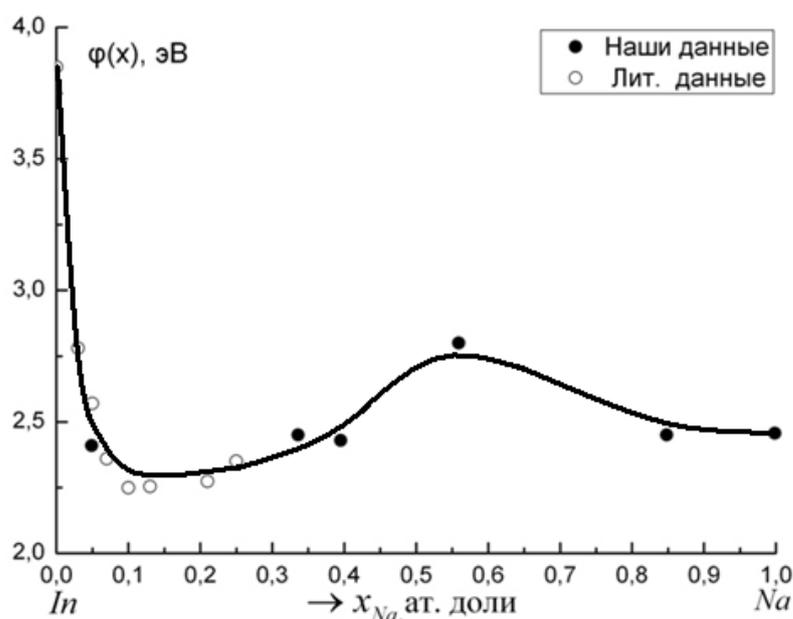


Рисунок 2.22. Работа выхода электрона тонких плёнок In-Na при 300 К.

● – наши экспериментальные данные, ○ – экспериментальные данные [91]

Как видно из рисунка 2.21, на изотерме РВЭ системы Sn–Na обнаружены минимум около концентрации 25 ат.% натрия и некоторая особенность хода изотермы вблизи 70 ат. % Na. Фазовая диаграмма системы Sn–Na [94] (рисунок 2.23) показывает, что в указанных областях концентраций Na имеются интерметаллические соединения Sn_3Na и SnNa_3 . По-видимому на изотерму $\phi(x_{Na})$ оказывают влияние эти соединения.

Изотерма РВЭ системы In-Na проходит через пологий минимум около 15 ат. % Na, который связан с поверхностной активностью компонента Na в системе индий–натрий. Другой пологий максимум изотермы обнаружен около 55 ат. % Na, где по фазовой диаграмме In-Na (рисунок 2.24) [95] этот максимум имеет место в области концентраций Na, которая охватывает интервал между интерметаллическими соединениями InNa и InNa_2 . Таким образом, особенности изотерм $\phi(x_{Na})$ систем Sn–Na и In-Na имеют объяснения, связанные с фазовыми диаграммами указанных систем.

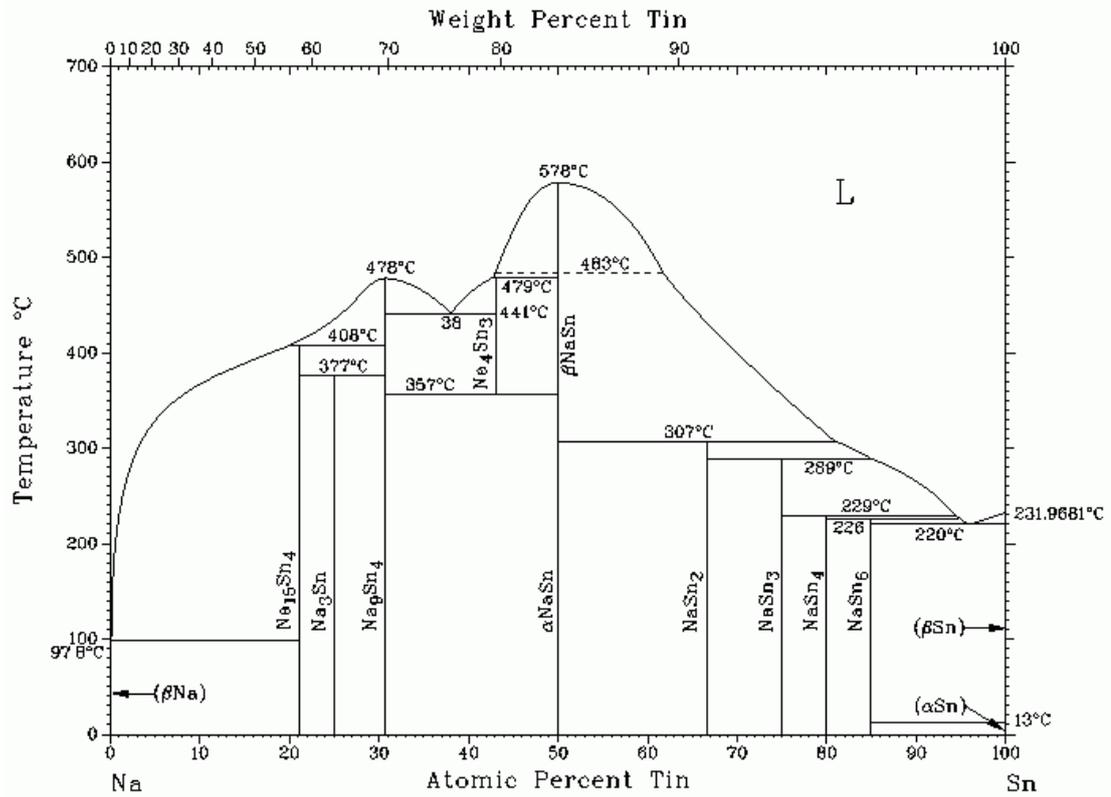


Рисунок 2.23. Фазовая диаграмма системы Sn–Na [98]

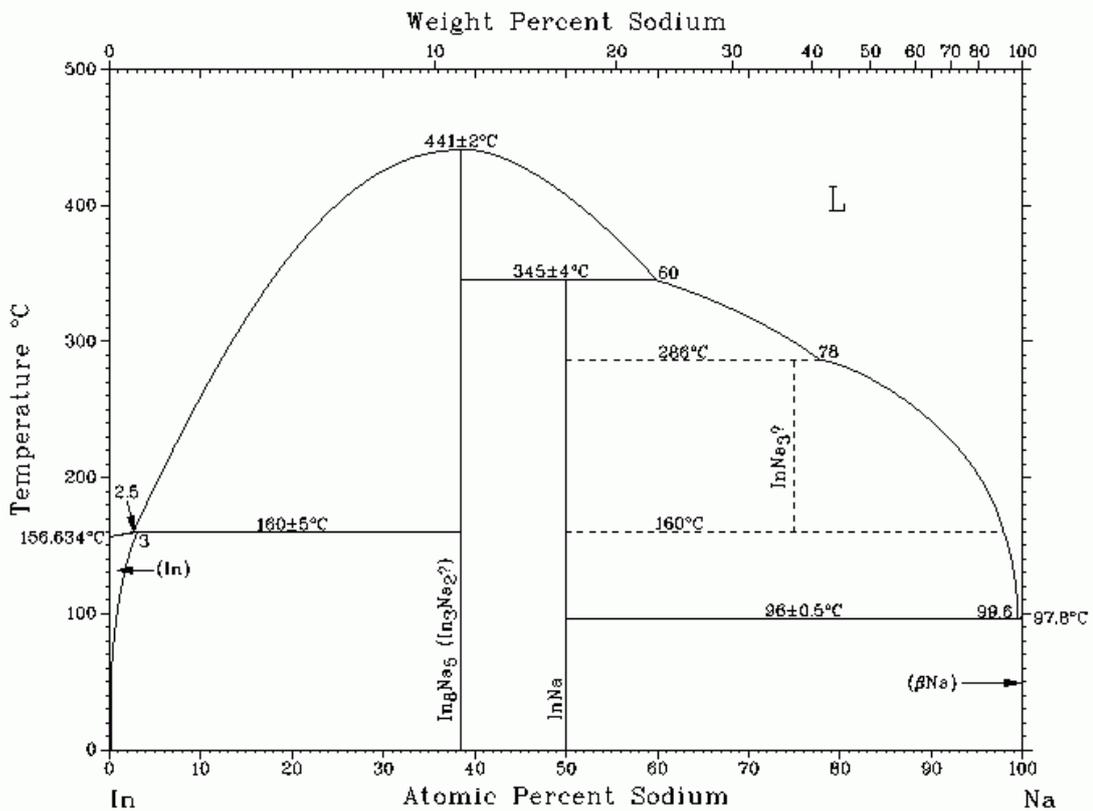


Рисунок 2.24. Фазовая диаграмма системы In–Na [99]

Возможно аналитическое описание экспериментальных изотерм ПН и РВЭ бинарных систем Sn–Na и In–Na, представленных на рисунках 2.21 и 2.22, если воспользоваться аппроксимационными уравнениями, полученными на базе [66] в работах [96–98].

Построение изотерм ПН и РВЭ необходимо для вычисления адсорбции, элементного состава поверхности раздела фаз, для расчёта адгезии и смачивания и т.д. Ниже рассмотрим методы построения уравнения изотерм ПН и РВЭ сплавов двойных систем.

2.5. Расчет изотерм работы выхода электрона бинарных сплавов тонких плёнок олово–натрий и индий–натрий.

Основными свойствами поверхности раздела фаз являются поверхностное натяжение и энергия, работа выхода электрона и контактное взаимодействие, элементный состав поверхностного слоя и адсорбции компонентов, смачивание и адгезия и др. [45, 67, 99].

В литературе имеется много работ по построению уравнения изотермы РВЭ, в том числе аппроксимационные уравнения, которые часто не имеют успеха. В данной работе, используя недавно предложенное Калажоковым Х.Х и др. уравнение, проводим расчеты изотерм РВЭ $\varphi(x)$ тонких плёнок Sn–Na и In–Na и сравнение результатов расчетов с нашими экспериментальными и литературными данными [90,91].

Уравнение для расчёта изотермы РВЭ двойной системы можно записать в виде [96]:

$$\varphi(x) = \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \varphi_A(1-x) + \varphi_B x, \quad (2.8)$$

где α и F – постоянные для данной системы, которые определяются из уравнения (2.8) подстановкой двух известных из экспериментов значений $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ при

$x = x_1$ и x_2 , φ_A и φ_B – работы выхода электрона компонентов A и B , x – концентрация добавляемого компонента B .

На изотермах РВЭ тонких плёнок Sn-Na и In-Na обнаруживается некоторая особенность около $x_{Na} = 25,8$ ат. % для тонких плёнок Sn-Na и около $x_{Na} = 55,9$ ат. % для тонких плёнок In-Na. Сначала построим изотермы РВЭ тонких плёнок без учета этих особенностей. Для этого составим по два уравнения изотермы РВЭ типа (2.8) отдельно для каждой плёнки Sn-Na и In-Na для двух случаев, когда для составляемых уравнений РВЭ плёнок в качестве входных данных используются значения $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ из данных наших экспериментов [84], а для φ_A и φ_B из литературных данных [90,93] для плёнки Sn-Na и для плёнки In-Na [91,93]. В таблице 2.12 приводятся входные данные и значения постоянных F и α для плёнки Sn-Na, а в таблице 2.13 – для плёнки In-Na, найденные из решений составленных уравнений типа (2.8).

Таблица 2.12. Входные данные и результаты расчетов α и F по двум уравнениям типа (2.8) для построения изотермы $\varphi(x)$ для тонких плёнок Sn-Na при $T=300$ K. \bar{F} и $\bar{\alpha}$ – средние значения результатов из решений двух уравнений типа (2.8) с использованием по два значения x_1 и x_2

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_1	α_1	φ_A , эВ	φ_B , эВ	\bar{F}	$\bar{\alpha}$
0,077	0,222	2,67	2,16	14,654	-2,561	4,0	2,46		
x_1	x_2	$\varphi(x_1)$	$\varphi(x_2)$	F_2	α_2	φ_A	φ_B	10,207	-3,022
0,371	0,724	2,03	2,14	5,761	-3,483	4,0	2,46		

Подстановка данных таблицы 2.12 в уравнение (2.8) приводит к уравнению изотермы РВЭ системы Sn-Na при 300 K в виде:

$$\varphi(x) = 4,0 - 1,54x - 27,822(1-x)x / (1 + 9,207x). \quad (2.9)$$

На рисунке 2.25 приводятся наши и литературные экспериментальные данные [90], а также вид изотермы $\varphi(x)$ по уравнению (2.9).

Таблица 2.13. Входные данные и параметры α и F уравнения (2.8) для изотермы $\varphi(x)$ тонких плёнок In-Na при $T=300\text{ K}$

x_1 , ат. доли	x_2 , ат. доли	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_1	α_1	φ_A , эВ	φ_B , эВ
0,03	0,21	2,78	2,33	57,495	-1,686	3,85	2,46

Подстановка входных данных таблицы 2.13 в уравнение (2.8) даёт изотерму РВЭ системы In-Na при 300 K в виде:

$$\varphi(x) = 3,85 - 1,39x - 95,227(1-x)x / (1 + 56,495x). \quad (2.10)$$

На рисунке 2.26 приводятся наши и литературные экспериментальные данные [91], а также вид изотермы (2.10) для РВЭ плёнки In-Na.

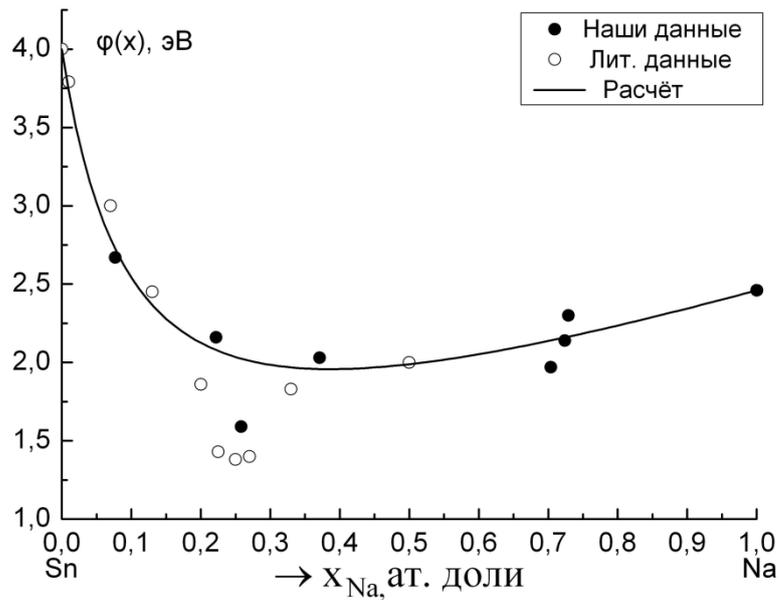


Рисунок 2.25. Концентрационная зависимость работы выхода электрона тонких плёнок Sn-Na при $T=300\text{ K}$.

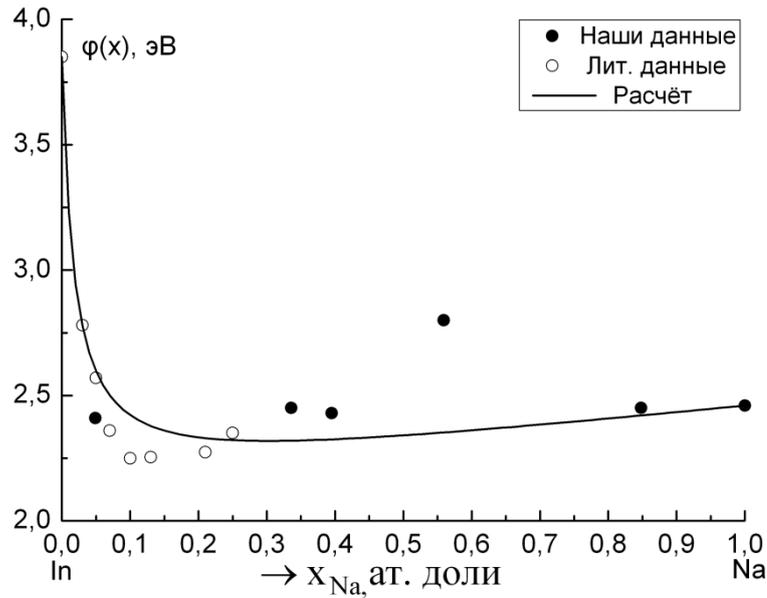


Рисунок 2.26. Концентрационная зависимость работы выхода электрона тонких плёнок In-Na при $T=300\text{ K}$

Рассмотрим теперь построение уравнения изотермы $\varphi(x)$, когда учитываются особенности хода изотермы в виде максимума и минимума. Тогда интервал концентрации Na разделяется на два участка $0-x'_{Na}$ и $x'_{Na}-1$, где x'_{Na} — концентрация натрия в сплаве, соответствующая составу интерметаллического соединения или другой особенности изотермы.

Входные данные изотермы $\varphi(x)$ тонких плёнок Sn-Na и In-Na в интервале $0 \leq x \leq x'_{Na}$ приведены в таблицах 2.14 и 2.16, а в интервале $x'_{Na} \leq x \leq 1$ приведены в таблице 2.15 и 2.17. Значение $x'_{Na} = 0,258$ ат. доли для тонких плёнок Sn-Na, а для плёнок In-Na $x'_{Na} = 0,559$ ат. доли.

Таблица 2.14. Входные данные для системы Sn-Na в интервале концентрации натрия $0 \leq x_{Na} \leq 0,258$ при $T=300\text{ K}$

Система	φ_A , эВ	φ_C , эВ	x_1 , ат. доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат. доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
Sn-Na	4,00	1,59	0,077	2,67	0,20	1,86	-1,598	5,011

Таблица 2.15. Входные данные для системы Sn–Na в интервале концентрации натрия $0,258 \leq x_{\text{Na}} \leq 1$ при $T=300K$

система	φ_C , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат. доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
Sn–Na	1,59	2,46	0,371	2,03	0,724	2,14	0,0074	-5.7032

Подстановка входных данных таблицы 2.14 в уравнение (2.8) для изотермы $\varphi(x)$ плёнок Sn–Na в интервале 0–0,258 ат. доли натрия дает

$$\varphi(x) = 4,0 - 21,67x - 24,84(1 - 3,876x)x / (1 + 15,547x). \quad (2.11)$$

Подстановка входных данных таблицы 2.15 в уравнение (2.8) для изотермы $\varphi(x)$ плёнок Sn–Na в интервале 0,258 – 1 ат. доли натрия дает

$$\varphi(x) = 1,287 + 1,173x - 0,09014(1 - x)(x - 0,258) / (3,331 - 9,034x). \quad (2.12)$$

Таблица 2.16. Входные данные для системы In–Na при $T=300 K$ и $0 \leq x \leq 0,559$

система	φ_A , эВ	φ_C , эВ	x_1 , ат. доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат. доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
In–Na	3,85	2,80	0,03	2,78	0,21	2,274	-2.17	19.166

Таблица 2.17. Входные данные для системы In–Na при $T=300 K$ и интервале $0,559 \leq x \leq 1,0$

Система	φ_C , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
In–Na	2,8	2,46	0,65	2,71	0,848	2,45	0.069	-0.285

Подстановка входных данных таблицы 2.16 в уравнение (2.8) для изотермы $\varphi(x)$ плёнок In–Na в интервале $0 \leq x \leq 0,559$ ат. доли натрия дает

$$\varphi(x) = 3,85 - 1,878x - 70,514(1 - 1,789x)x / (1 + 32,498x). \quad (2.13)$$

Подстановка входных данных таблицы 2.17 в уравнение (2.8) для изотермы $\varphi(x)$ плёнок In–Na в интервале $0,559 \leq x \leq 1$ ат. доли натрия дает

$$\varphi(x) = 3,231 - 0,771x - 0,458(1-x)(x-0,559)/(2,628 - 2,913x). \quad (2.14)$$

На рисунках 2.27 и 2.28 показаны графики изотермы $\varphi(x)$ плёнок Sn–Na и In–Na с учетом особенности хода изотерм в виде максимума и минимума.

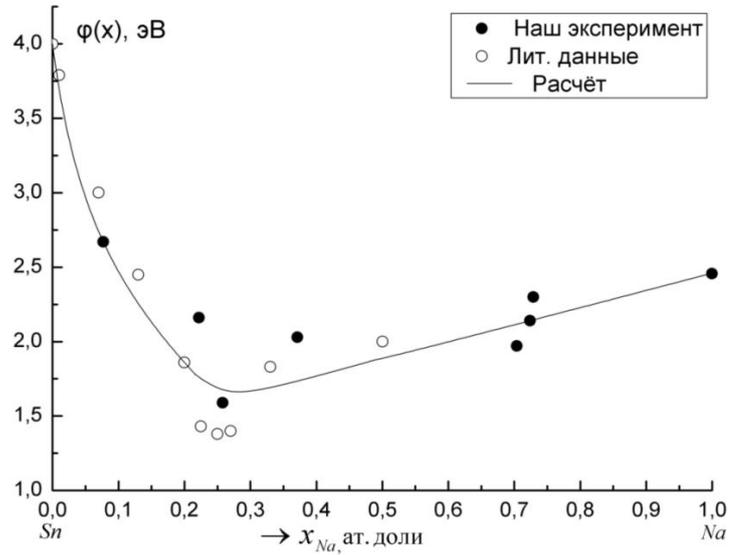


Рисунок 2.27. Работа выхода электрона плёнок Sn–Na при $T=300\text{ K}$ по результатам вычисления $\varphi(x)$ для случая разделения интервала концентраций x_{Na} на две области: $(0-0,258)x_{Na}$ и $(0,258-1)x_{Na}$

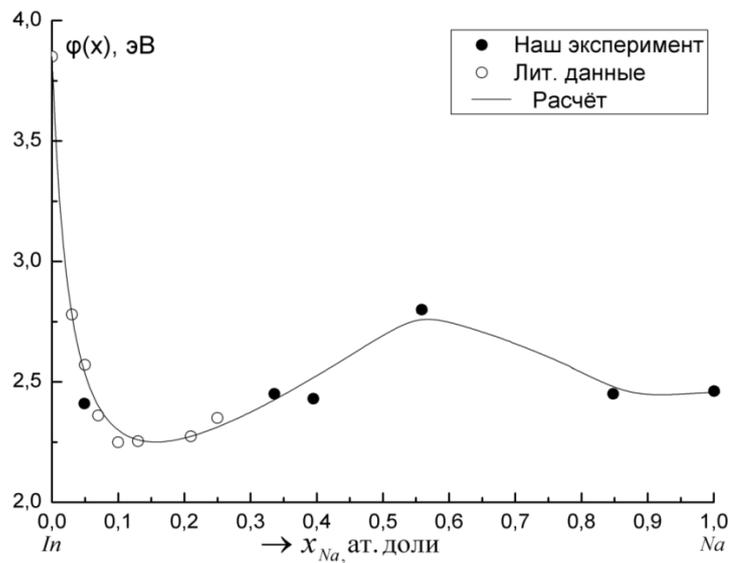


Рисунок 2.28. Работа выхода электрона плёнок In–Na при $T=300\text{ K}$ при вычислении $\varphi(x)$ для случая разделения интервала концентраций x_{Na} на две области: $(0-0,559)x_{Na}$ и $(0,559-1)x_{Na}$.

Как видно из рисунка 2.25, экспериментальная изотерма РВЭ системы Sn–Na проходит через глубокий минимум в области концентрации $x_{Na} = 0,25$ ат. доли и обнаруживает некоторую особенность при $x_{Na} = 0,75$ ат. доли. Они связаны с наличием интерметаллических соединений $SnNa_3$ и Sn_3Na при этих концентрациях. Расчеты изотермы РВЭ этой системы по составленному уравнению (2.9), используя входные данные таблицы 2.14, без учета химсоединений отражают лишь качественно. Такая же ситуация имеет место и для построенного уравнения (2.10) изотермы РВЭ сплавов бинарной системы In–Na (рисунок 2.26 и таблица 2.15).

Для построения изотерм РВЭ бинарных систем Sn–Na и In–Na с учетом наличия химсоединений и особенности фазовых диаграмм для этих систем составлены соответствующие уравнения изотерм РВЭ, как описано выше, в виде двух уравнений для выделенных интервалов концентраций натрия каждой системы. Как видно из рисунка 2.27 и уравнений (2.11) и (2.12) системы Sn–Na, а также из рисунка 2.28 и уравнений (2.13) и (2.14) системы In–Na, результаты расчётов изотерм достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, связанными с особенностями фазовых диаграмм обеих систем.

2.6. Определение работы выхода электрона поликристаллических плёнок лития.

Литий и его сплавы считаются материалами XXI века. Литий обладает низкими значениями плотности и вязкости, малой работой выхода электрона и низкой упругости собственных паров, но высокой реакционной активностью, что позволяет успешно использовать его для разработки и создания новых высокоэффективных фотокатодов, мобильных малогабаритных источников электрической энергии, а также в качестве эффективных теплоносителей ядерных энергетических установок космического базирования, легких добавок к авиакосмическим материалам для повышения их механической прочности и т.д. [102, 103].

В литературе очень мало экспериментальных данных об эмиссионных свойствах и РВЭ лития и его сплавов [23, 25, 33, 104–106], являющихся одними из фундаментальных энергетических характеристик поверхности вещества в конденсированном состоянии. В справочнике по эмиссионным свойствам веществ В.С. Фоменко [25] данных о РВЭ лития очень мало. Однако и в настоящее время исследования свойств лития и его сплавов недостаточно продвинулись вперед [104, 107, 108].

К наиболее ранним исследованиям, посвященным определению РВЭ лития, относятся работы П. Андерсона [109], в которых методом контактной разности потенциалов (КРП) [26] определена РВЭ лития с высокой относительной точностью 2.49 ± 0.02 эВ. Оказалось, что РВЭ пленки лития зависит от температуры как подложки в момент напыления, так и самой пленки лития, причём увеличивается на 0.2 эВ при повышении температуры от 77 до 112 К. С другой стороны надо учитывать влияние размерных эффектов на РВЭ лития пленочного образца [110, 111]. Поэтому при анализе и сравнении имеющихся в литературе данных о РВЭ следует учитывать возможные зависимости РВЭ металлических пленок или сферических частиц от их толщины или радиуса, от температуры подложки при напылении и отжиге, от измерения РВЭ на поли- или монокристаллических образцах лития, а также от материала подложки и методов измерения РВЭ и т.д.

К сожалению, несмотря на подробное описание методики экспериментов, во многих исследованиях отсутствуют необходимые сведения о чистоте изученных образцов лития, составе примесей в них, вакуумных условиях проведения экспериментов и т.п. Поэтому приходится делать вывод о недостаточной надежности и точности результатов, полученных на начальных этапах исследований РВЭ лития.

Температурная зависимость РВЭ $\varphi(T)$ свободных наночастиц поликристаллического лития размерами 3-5 нм, изученная в [112], представлена на рисунке 2.29, на котором пунктирной линией обозначена экспериментально полученная зависимость $\varphi(T)$, экстраполированная к абсолютной температуре 0 К.

Оказалось, что данные РВЭ Li, (а также Na и K), систематически превышают рекомендуемые в работе [113] на 0.01 эВ. Авторы [112] отмечают, что значения РВЭ щелочных металлов, полученные ими, несколько смещены относительно данных ранних работ, что связывают с трудностями очистки поверхности образцов. Но здесь следует учитывать, что для наноразмерных металлических частиц, изученных в [112], размерные эффекты начинают играть существенную роль, а их влияние, согласно [111], сводится также к увеличению РВЭ.

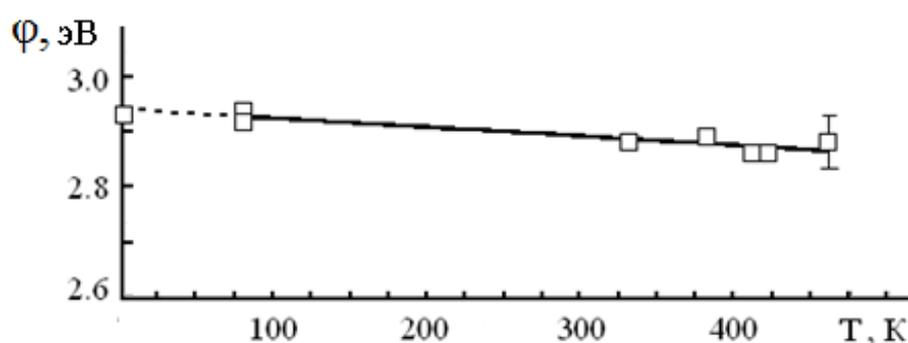


Рисунок 2.29. Экспериментально полученная температурная зависимость РВЭ свободных наночастиц лития [112]

Работу выхода электрона лития мы определяли абсолютным фотоэлектрическим методом Фаулера на поликристаллических пленочных образцах Li, которые наносились методом термического распыления при температуре около 900 К на полированную сталь 12Х18Н9Т [114]. Погрешность определения РВЭ составила 1.5%. Отметим, что исследуемые образцы лития марки ЛЭ-1 предварительно подвергались тщательной дополнительной очистке перегонкой в сверхвысоком вакууме при температурах около 900 К.

Полученные нами результаты показали, что температурная зависимость РВЭ лития удовлетворительно описывается линейным уравнением

$$\varphi_{\text{Li}}(T) = 2.54 + 9.85 \cdot 10^{-5} T, \text{ где } T \text{ в } ^\circ\text{C}. \quad (2.15)$$

Из последнего соотношения следует, что при комнатной температуре и температуре плавления РВЭ лития составила, соответственно, 2.54 и 2.56 эВ.

Наши данные о величине РВЭ Li при 298 К превышают значения РВЭ, рекомендуемые в [25] и [106], на 0.16 и 0.04 эВ, соответственно. Температурный коэффициент РВЭ $d\phi/dT$ имеет также положительный знак.

Таким образом, получены новые данные о работе выхода электрона дополнительно очищенного лития до высокой чистоты. Показано, что в результате фильтрации жидкого лития через молибденовую сетку и трехкратной термической дистилляции в сверхвысоком вакууме РВЭ лития повышается на 10% (до 2.64 эВ) в сравнении с РВЭ исходного лития ЛЭ-1 технической чистоты (2.38 эВ).

Выводы по 2-ой главе

1. Отработана методика и подготовлена экспериментальная установка для получения тонкопленочных систем методом термовакуумного напыления. Приготовлены тонкопленочные системы Sn-Na-Sn и In-Na-In на установке УВН-2 при вакууме около $3 \cdot 10^{-4}$ Па.
2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определены элементный состав поверхностного слоя плёнок, величины энергий связи электронов в атомах In, Sn, Na, O и C в изученных системах. Величины энергий связи электронов заметно смещены в сторону больших значений энергий относительно энергий связи свободных атомов. На основе экспериментальных данных РФЭС рассчитаны концентрации основных элементов в плёнках Sn-Na и In-Na после очистки их поверхности от примеси.
3. Определены работы выхода электрона тонких плёнок в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера при $T=300$ К. На изотермах РВЭ плёнок Sn-Na и In-Na обнаружены минимумы около концентрации $x_{Na} = 25$ ат.% и 15 ат.% Na и пологие максимумы около $x_{Na} = 70$ и 60 ат.% Na,

соответственно. Они связаны с высокой поверхностной активностью натрия в области малых концентраций натрия и с особенностями фазовой диаграммы указанных систем.

4. Построены уравнения изотерм работы выхода электрона сплавов плёнок Sn-Na и In-Na в зависимости от концентраций натрия без учёта и с учётом особенностей их фазовых диаграмм. Сравнения результатов расчетов изотерм РВЭ сплавов тонких плёнок с данными наших экспериментов показали хорошие согласия при учёте наличия интерметаллических соединений и других особенностей, тогда как без их учёта получены лишь качественные согласия.
5. Экспериментально показано, что с повышением на один порядок чистоты исходных образцов лития марки ЛЭ-1 работа выхода электрона лития возрастает примерно на 10%, а температурный коэффициент уменьшается в шесть раз по абсолютной величине.

Глава 3. Поверхностные свойства сплавов бинарных легкоплавких и щелочных металлов, включая тонкие плёнки

3.1. Уравнение изотермы поверхностного натяжения сплавов бинарных систем

Экспериментальное исследование свойств поверхности сплавов многокомпонентных систем представляет трудную задачу. Эти трудности отмечены в работах [115,116] и показано, что разработка и применение расчетных методов поверхностных свойств являются актуальной проблемой. В работе [116] предложен способ определения величины поверхностного натяжения (ПН) сплавов трёхкомпонентных металлических систем расчетно-графическим методом. Этот метод как и все полуэмпирические методы требует наличия экспериментальных данных по ПН сплавов двух–трёх сечений, идущих к одной вершине концентрационного треугольника. Проведя другую группу до 9–ти сечений к другой вершине треугольника, вычислив концентрации компонентов сплавов точек пересечений этих двух групп сечений, можно определить значения ПН тройных сплавов, соответствующих этим точкам пересечений. По этим данным строятся уравнения изотерм ПН для всех 9–ти сечений по изложенному ниже способу. Метод не связан с построением сложных графиков, позволяет запрограммировать все расчёты. Время экспериментов уменьшается в десятки раз, а погрешность определения ПН такая же, что дает эксперимент.

В работах [97, 117] разработан аналитический способ построения изотермы поверхностного натяжения сплавов с использованием известных экспериментальных значений ПН σ_A и σ_B исходных компонентов сплавов системы $A-B$, а также данных по ПН $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ двух произвольно выбранных сплавов с концентрациями x_1 и x_2 добавляемого компонента B . Ниже мы рассмотрим этот метод и его применения.

Приведём сначала в качестве примера некоторые полуэмпирические уравнения изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических сплавов

системы A и B : основной компонент A и добавляемый компонент B . В первом приближении ПН двойного сплава можно определить как аддитивную величину при заданной температуре

$$\sigma(x) = \sigma_A x_A + \sigma_B x_B, \quad (3.1)$$

где σ_A , σ_B , x_A и x_B – соответственно ПН и мольные доли компонентов сплава, причём $x_A + x_B = 1$. Пусть $x_B = x$ – концентрация добавляемого компонента B . Тогда $x_A = 1 - x$, а уравнение (3.1) принимает вид

$$\sigma(x) = \sigma_A (1 - x) + \sigma_B x, \quad 0 \leq x \leq 1. \quad (3.2)$$

Формула (3.2) справедливо для идеальных растворов. Если компоненты значительно различают по свойствам и взаимодействию частиц (атом, молекул), то к правой части (3.2) необходимо добавить еще слагаемое, которое связано с активностью компонентов и зависящее от их концентраций в сплавах. Уравнение (3.2) можно записать в виде:

$$\sigma(x) = f(1 - x, x) + \sigma_A (1 - x) + \sigma_B x. \quad (3.3)$$

В книге [45] приводятся варианты предложенных в литературе полуэмпирических формул и их анализ. Анализ показал, что некоторые полуэмпирические формулы находят широкое применение. Они, как правило, содержат слагаемые с сомножителями вида $(1-x)x$, x^2 , $\ln(1+bx)$ и т. д.

Пригожин И. и Дефэ Р. предложили подобное уравнение [118]:

$$\sigma(x) = \beta_0 (1 - x)x + \sigma_A (1 - x) + \sigma_B x, \quad (3.4)$$

где β_0 – постоянная.

Более общую формулу можно получить, записав условие химического равновесия поверхностной и объёмной фаз для двухкомпонентного сплава ($i = A$ и B) [66]:

$$\mu_i^o = \mu_i, \quad (3.5)$$

где μ_i^ω и μ_i – химические потенциалы i -го компонента в поверхностной и объёмной фазах сплава.

Если выразим химпотенциалы μ_i^ω и μ_i через молярные доли x_i и коэффициенты активности f_i и подставим в (3.5), то получим

$$\mu_i^{0(\omega)}(P^\omega, T) + kT \ln f_i^\omega x_i^\omega = \mu_i^0(P, T) + kT \ln f_i x_i. \quad (3.6)$$

Из системы уравнения (3.6) при постоянных P , T и f_i для бинарной системы А–В ($i=A$ и В) можно получить:

$$\frac{x_B^\omega}{x_B} \cdot \frac{x_A}{x_A^\omega} = F(T, P, P^\omega, f_1, f_2, f_1^\omega, f_2^\omega). \quad (3.7)$$

Функцию F можно определить из (3.6) и (3.7) в виде

$$F = \frac{f_B f_A^\omega}{f_B^\omega f_A} \exp \left[- \frac{(\mu_B^{0(\omega)} - \mu_A^{0(\omega)}) - (\mu_B^0 - \mu_A^0)}{kT} \right]. \quad (3.8)$$

Как видно из (3.8), если предположить, что коэффициенты активности f_i не зависят от концентраций, то функция F не будет зависеть от концентраций x_A и x_B . Имея в виду, что $x_A + x_B = 1$ и $x_A^\omega + x_B^\omega = 1$, из (3.7) получим

$$x_B^\omega = \frac{F x_B}{1 + (F - 1) x_B}. \quad (3.9)$$

Формула (3.9) выражает молярную концентрацию добавляемого компонента в поверхностном слое раствора x_B^ω через молярную объёмную концентрацию x_B и параметр F . Теперь величина избытка поверхностной концентрации компонента B будет:

$$\gamma(x_B) = x_B^\omega - x_B = \frac{(F - 1) x_A x_B}{1 + (F - 1) x_B}, \quad (3.10)$$

где $\gamma(x_B) = \omega \Gamma_B^{(N)}$, ω – молярная площадь, $\Gamma_B^{(N)}$ – адсорбция компонента B по N -варианту Гуггенгейма–Адама. Теперь, считая первое слагаемое в (3.4) пропорционально (3.10), запишем аппроксимационное уравнение для ПН бинарного сплава [97], аналогичное (3.4):

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x, \quad (3.11)$$

где β и F – постоянные для сплавов системы. Они определяются, как сказано выше, используя экспериментальные или расчётные данные для σ_A , σ_B и двух сплавов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$. Подробности способа вычисления ПН и РВЭ излагаются далее.

В литературе имеются многочисленные работы по построению уравнения изотермы ПН [45, 68], которые не всегда имеют успехи. Однако аппроксимационное уравнение (3.11) дает вполне удовлетворительные результаты для двойных и тройных систем. Ниже проводим расчеты изотерм ПН $\sigma(x)$ бинарной системы Sn-Pb и РВЭ $\varphi(x)$ системы Na-Cs и сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

3.1.1. О методике построения и применения уравнения изотерм поверхностного натяжения бинарных систем

Пусть имеем бинарную систему металлов А и В. Уравнение изотерм поверхностного натяжения для бинарной системы запишется в виде (3.11).

Применение формулы (3.11) для построения изотерм $\sigma(x)$ требует наличия значений ПН $\sigma(x)$ двух сплавов рассматриваемой системы произвольных концентраций добавляемого компонента x_1 и x_2 . Их поочередная подставка в (3.11) позволяет составить два уравнения типа (3.11), совместным решением которых можно определить значения β и F . Подставив значения β и F в (3.11), получим уравнения изотермы ПН бинарной системы А-В.

Составим уравнения изотерм ПН типа (3.11) для систем Sn-Pb и Na-Cs, которые состоят из р-металлов и s – металлов. Выбор этих систем связан с тем, что ПН компонентов первой пары металлов близки друг к другу, у второй пары разница σ_A и σ_B большая. Результаты решения для этих систем показывают некоторую универсальность применения уравнений типа (3.11) [98, 119].

Для системы $Sn-Pb$ в качестве входных параметров используются экспериментальные данные по ПН работы [120].

Входные параметры для системы $Sn-Pb$ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Входные данные и результаты расчетов параметров β и F уравнения (3.11) и изотермы $\sigma(x)$ для системы $Sn-Pb$ при $T=350$ и $500^\circ C$

система	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м	x_1 , ат.доли	$\sigma(x_1)$, мН/м	x_2 , ат.доли	$\sigma(x_2)$, мН/м	β	F	T , $^\circ C$
Sn-Pb	535,1	437,9	0,2	484	0,7	451	-62,043	9,807	350
	527,5	422,7	0,2	483	0,7	449	-46.676	9,523	500

При подстановке входных данных таблицы 3.1 в уравнение изотермы ПН системы $Sn-Pb$ (3.11) при $350^\circ C$ принимает вид:

$$\sigma(x) = 535,1 - 97,2x - 546,6(1-x)x / (1 + 8,81x) \quad (3.12)$$

где x – концентрация добавляемого компонента Sn в ат. долях. На рисунке 3.1 показан график изотермы $\sigma(x)$. Согласие результатов расчетов с данными экспериментов вполне хорошее. Средняя погрешность отклонений расчётных данных от экспериментальных $\bar{\varepsilon} = 0,17\%$ (приложение 2).

Составлено уравнение изотермы ПН для этой же системы при $500^\circ C$:

$$\sigma(x) = 527,5 - 104,8x - 397,8(1-x)x / (1 + 8,52x), \quad (3.13)$$

где x - концентрация свинца в сплавах системы $Sn-Pb$ в ат. долях. Проведены расчеты $\sigma(x)$ для 13 двойных сплавов. На рис. 3.2 приводится сравнение результатов расчетов (сплошная линия) с экспериментальными данными [120]. Средняя погрешность отклонений $\bar{\varepsilon} = 0,22\%$ (приложение 3), что является весьма хорошим результатом.

На рисунках 3.1 и 3.2 показаны графики изотерм $\sigma(x)$ система Sn–Pb при $T=350$ и 500 °C .

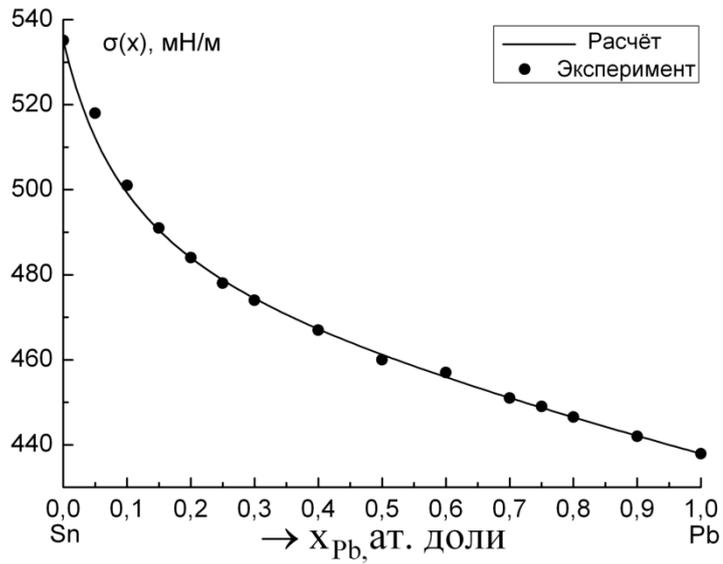


Рисунок 3.1. Изотерма ПН системы Sn–Pb при $T=350$ °C
 ● – экспериментальные данные [120], — – расчет по уравнению (3.12)

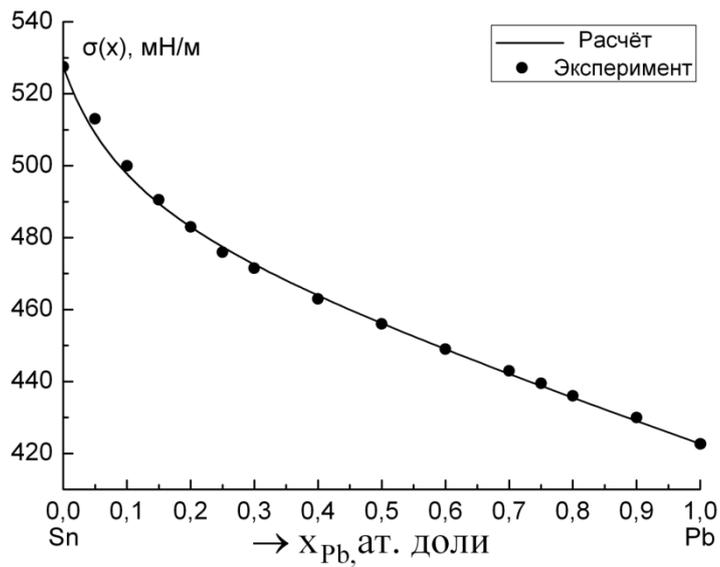


Рисунок 3.2. Изотерма ПН системы Sn–Pb при $T=500$ °C .
 ● – экспериментальные данные [120], — – расчет по уравнению (3.13).

Для системы Na-Cs в качестве входных параметров используются экспериментальные данные по ПН работы [121].

Входные параметры для системы Na-Cs приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.– Входные данные для расчетов параметров уравнения (3.11) β и F для системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$

система	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м	x_1 , ат.доли	$\sigma(x_1)$, мН/м	x_2 , ат.доли	$\sigma(x_2)$, мН/м	β	F	T , $^\circ\text{C}$
Na-Cs	205	71,4	0,10	106	0,50	81,0	-120,49	38,57	100

При подстановке входных данных таблицы 3.2 в уравнение (3.11) для изотермы ПН системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$ принимает вид:

$$\sigma(x) = 205 - 133,6x - 4526,41(1-x)x/(1+37,567x), \quad (3.14)$$

где x - концентрация цезия в сплавах системы Na-Cs в ат. долях.

На рисунке 3.3 показан график изотермы $\sigma(x)$ системы Na-Cs. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными экспериментов. Средняя погрешность отклонений расчётных данных от экспериментальных $\bar{\varepsilon} = 0,917\%$ (приложение 4).

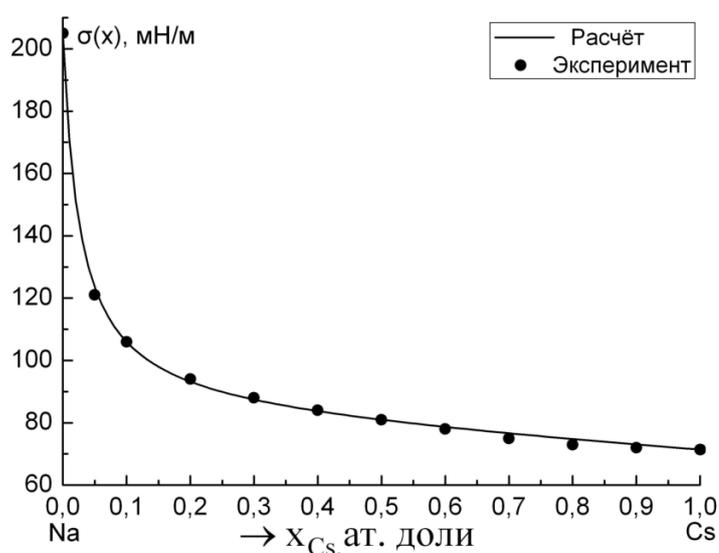


Рисунок 3.3. Изотерма ПН системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$.

• – экспериментальные данные [121], — – расчет по уравнению (3.14)

Из рисунков 3.1 – 3.3 видно, что результаты наших расчетов $\sigma(x)$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями ПН рассмотренных систем. Диаграммы состояния двойных систем Sn–Pb [122] и Na–Cs [123] достаточно простые – нет прочных химических соединений, имеются лишь квазихимические группировки, которые почти не находят отражения на их изотермах. Случаи изотерм с особенностями типа минимумов или максимумов требуют дополнительные рассмотрения.

3.2. Расчет изотермы работы выхода электрона бинарных систем легкоплавких и щелочных металлов

Как отмечали выше, основными характеристиками поверхности раздела фаз наряду с поверхностными энергиями и натяжениями являются работа выхода электрона и эмиссионные свойства металлов и их сплавов. Эти свойства зависят как от строения сплавов и температуры, так и от концентраций компонентов. Для расчета этих свойств поверхностей сплавов надо иметь уравнение зависимости работы выхода электрона (РВЭ) $\varphi(x)$ от концентрации x добавляемого компонента.

Экспериментальное определение РВЭ требует много времени, достаточно чистых от примесей металлов, измерительные камеры сверхвысокого вакуума, условия стабилизации сплавов и специального оборудования. Поэтому аналитическое построение уравнения изотермы РВЭ $\varphi(x)$ представляет актуальную и важную задачу.

Используя недавно предложенное Калажоковым Х.Х и др. уравнение [96, 124], проведем расчеты изотерм РВЭ $\varphi(x)$ бинарных сплавов Na–Cs, Pb–Na и In–Na и сравнение результатов расчетов $\varphi(x)$ с экспериментальными данными.

3.2.1. О методике расчета работы выхода электрона бинарных систем

Для бинарной системы металлов $A-B$ уравнение изотерм работы выхода электрона запишется в виде [96, 124]:

$$\varphi(x) = \alpha \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \varphi_A(1-x) + \varphi_B x, \quad (3.15)$$

где α и F – постоянные для рассматриваемой системы, φ_A и φ_B – РВЭ чистых компонентов бинарного сплава $A-B$ (A – основа сплава, B – добавляемый компонент), x – концентрация компонента B . Применение формулы (3.15) для построения изотерм $\varphi(x)$ требует значения РВЭ $\varphi(x)$ двух сплавов произвольных концентраций x_1 и x_2 . Их поочередная подставка в (3.15) позволяет определить значения α и F . Подставив значения α и F в (3.15), получим уравнения изотермы РВЭ бинарной системы $A-B$.

Составим уравнения изотерм РВЭ типа (3.15) для систем Na–Cs, Pb–Na и In–Na. Для системы Na–Cs в качестве входных параметров используются экспериментальные данные по РВЭ [104]. Входные параметры для системы Na–Cs приводятся в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Входные данные для расчетов параметров уравнения (3.15) α и F для систем Na–Cs при $T=100^\circ\text{C}$

Системы	φ_A , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат. доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат. доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
Na–Cs	2,39	1,94	0,2	2,00	0,70	1,945	-0,462	22,531

При подстановке входных данных таблицы 3.3 в уравнение (3.15) для изотермы РВЭ системы Na–Cs при $T=100^\circ\text{C}$ принимает вид:

$$\varphi(x) = 2,39 - 0,45x - 9,947(1-x)x/(1+21,53x), \quad (3.16)$$

где x – концентрация добавляемого компонента Cs в ат. долях. На рисунке 3.4 показан график изотермы $\varphi(x)$. Согласие результатов расчетов с данными экспериментов работы [104] вполне хорошее. Средняя относительная

погрешность отклонений расчётных данных от экспериментальных составила $\bar{\varepsilon} = 0,15\%$ (приложение 5).

Результаты наших расчетов $\varphi(x)$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями РВЭ рассмотренной системы. Это связано с тем, что диаграмма состояния двойной системы Na-Cs достаточно простая [123] – эвтектического типа с перитектикой с слабой квазихимической группировкой, которые не находят отражения на её изотермах.

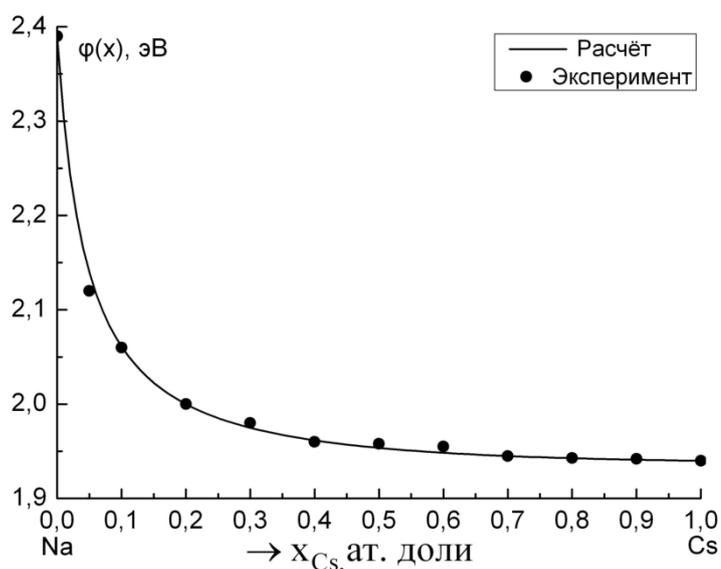


Рисунок 3.4. Работа выхода электрона системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$.
 ●-экспериментальные данные [104], — – расчет по уравнению (3.16)

Построим уравнение изотермы РВЭ для систем Pb–Na. Изотерма РВЭ этой системы обнаруживает некоторую особенность в интервале концентраций натрия от 0,05 до 0,15 ат. доли [98]. Входные параметры приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Входные данные, результаты расчетов параметров α и F уравнения (3.15) и изотермы $\varphi(x)$ для систем Pb–Na при $T=300\text{ K}$ во всем интервале составов $0 \leq x \leq 1$

системы	φ_A , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F	T , К
Pb–Na	3,607	2,429	0,150	2,232	0,650	2,06	–2,706	8,251	300

При подстановке входных данных таблицы 3.4 в уравнение (3.15) для изотермы РВЭ системы Pb–Na при 300 K оно принимает вид:

$$\varphi(x) = 3,607 - 1,178x - 19,621(1-x)x/(1+7,251x), \quad (3.17)$$

где x – концентрация добавляемого компонента Na в ат. долях. На рисунке 3.5 показан график изотермы $\varphi(x)$. Средняя погрешность отклонений расчётных данных от экспериментальных без учета особенности изотермы РВЭ (без деления изотермы на два интервала по концентрации Na) этой системы составляет $\bar{\varepsilon} = 4,536\%$ (приложение 6). Результаты расчётов $\varphi(x)$ данной системы по уравнению (3.17) заметно отличаются от данных экспериментов.

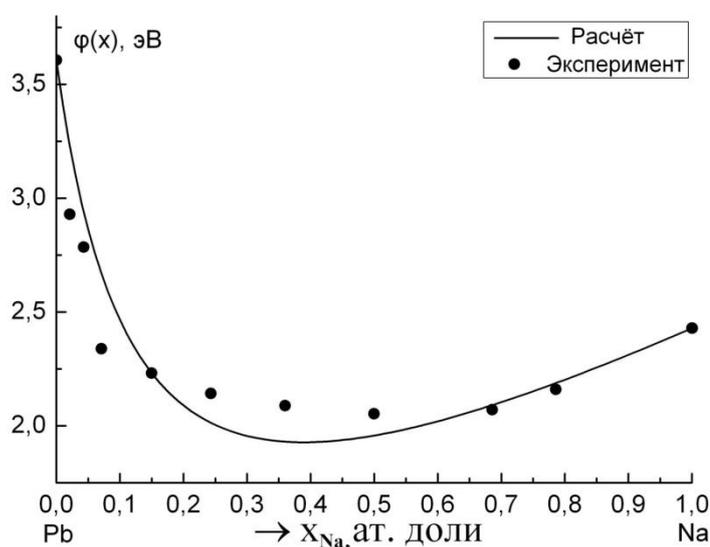


Рисунок 3.5. Работа выхода электрона системы Pb–Na при $T=300\text{ K}$.

• – экспериментальные данные [125], — – расчет по уравнению (3.17)

Рассмотрим теперь построение уравнения изотермы $\varphi(x)$, когда учитываются особенности хода изотермы с максимумами и минимумами, отражающими наличие химических соединений компонентов системы. Тогда интервал концентрации Na разделяется на два участка $0-x'_{Na}$ и $x'_{Na}-1$, где x'_{Na} – концентрация натрия в сплаве, соответствующая составу химического соединения или других особенностей связи между компонентами. На изотерме системы Pb–Na обнаруживается спад $\varphi(x)$ в области 0 – 10 ат. доли, переходящий в

пологий минимум в области 0,07 – 0,25 ат. доли. Интервал концентраций Na разделим на два: $0 \leq x_{Na} \leq 0,5$ и $0,5 \leq x_{Na} \leq 1$.

Входные данные изотермы $\varphi(x)$ системы Pb–Na в интервале $0 \leq x \leq x'_{Na} = 0,5$ приведены в таблице 3.5, а в интервале $x'_{Na} \leq x \leq 1$ приведены в таблице 3.6. Значение работы выхода сплава при $x'_{Na} = 0,5$ ат. доли 2,053 эВ. Результаты расчетов $\varphi(x)$ и их сравнение с экспериментальными данными приведены на рисунке 3.6 для системы Pb–Na.

Таблица 3.5. Входные данные и результаты расчетов α и F уравнения (3.15) и изотермы $\varphi(x)$ для системы Pb–Na при $T=300K$ и $0 \leq x \leq 0,5$.

системы	φ_A , эВ	φ_C , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F	T , К
Pb–Na	3,607	2,053	0,122	2,25	0,400	2,071	-1,707	13,881	300

Таблица 3.6. Входные данные и результаты расчетов параметров α и F уравнения (3.15) и изотермы $\varphi(x)$ для системы Pb–Na при $T=300 K$ и интервале $0,5 \leq x \leq 1$

системы	φ_C , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат. доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F	T , К
Pb–Na	2,053	2,429	0,600	2,054	0,90	2,286	-2,705	1,179	300

Подстановка входных данных таблицы 3.5 в уравнение (3.15) для изотермы $\varphi(x)$ системы Pb–Na в интервале от 0–0,5 ат. доли x_{Na} дает

$$\varphi(x) = 3,607 - 3,108x - 43,976(1-2x)x/(1+25,762x). \quad (3.18)$$

Подстановка входных данных таблицы 3.6 в уравнение (3.15) для изотермы $\varphi(x)$ системы Pb–Na в интервале $0,5 \leq x_{Na} \leq 1$ ат. доли дает

$$\varphi(x) = 1,677 + 0,752x - 1,937(1-x)(x-0,5)/(0,821 + 0,358x), \quad (3.19)$$

где x – концентрация добавляемого компонент Na в ат. долях. На рисунке 3.6 показан график изотермы $\varphi(x)$ с учетом особенности хода изотермы в виде максимума и минимума. Средняя погрешность отклонений расчётных данных от

экспериментальных данных (с разделением изотермы на два интервала по концентрации Na) этой системы составляет $\bar{\varepsilon} = 1,518\%$ (приложение 7).

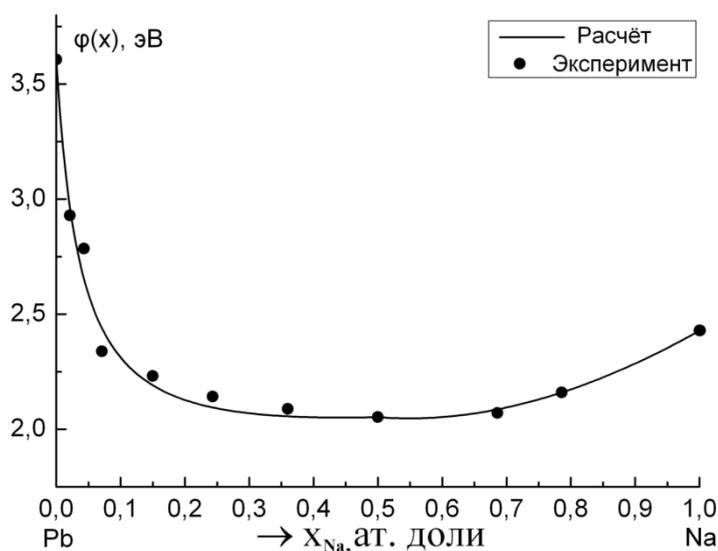


Рисунок 3.6. Работа выхода электрона системы Pb-Na при $T=300\text{ K}$ при вычислении $\varphi(x)$ для случая разделения интервала концентраций x_{Na} на две области: $(0-0,5)x_{Na}$ и $(0,5-1)x_{Na}$. • – экспериментальные данные [125], — – расчет по уравнению (3.18) в интервале $0 \leq x \leq 0,5$ и по уравнению (3.19) в интервале $0,5 \leq x \leq 1$

Из рисунка 3.6 видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это свидетельствует о возможности построения изотермы при разделении интервала концентраций добавляемого компонента на две области в связи с особенностью свойств изотермы (например, свойство $\varphi(x)$)

Перейдем теперь к построению изотерм $\varphi(x)$ для системы In–Na.

Входные параметры приводятся в таблице 3.7 для системы In–Na.

Таблица 3.7. Входные данные и результаты расчетов параметров α и F уравнения (3.15) и изотермы $\varphi(x_{Na})$ для систем In-Na при $T=300\text{ K}$ и в интервале $0,0 \leq x \leq 0,25$ ат. доли

системы	φ_A , эВ	φ_C , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F	T , К
In–Na	3,85	2,35	0,030	2,78	0,13	2,254	–2,136	8,491	300

При подстановке входных данных таблицы 3.7 в уравнение (3.15) для изотермы $\varphi(x)$ системы In–Na при 300 K оно принимает вид:

$$\varphi(x) = 3,85 - 6x - 64,018(1-4x)x/(1+29,965x). \quad (3.20)$$

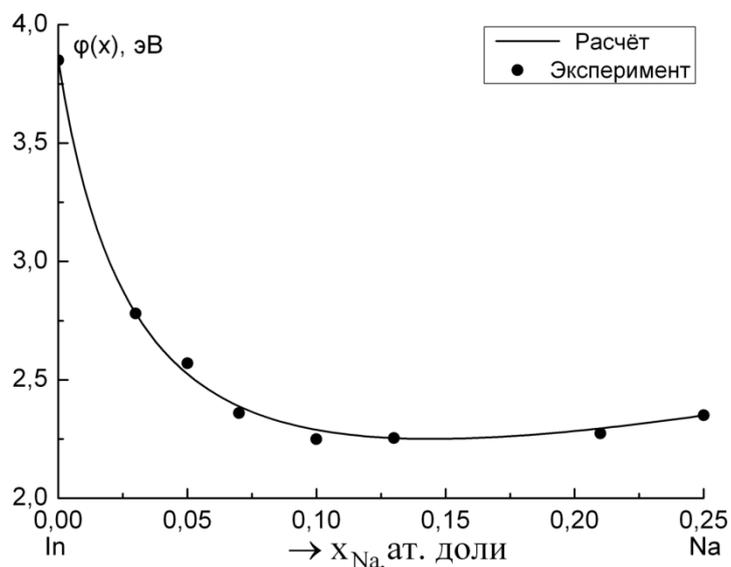


Рисунок 3.7. Работа выхода электрона системы In–Na при $T = 300K$.

● – экспериментальные данные [91], — – расчет по уравнению (3.20)

Как следует из рисунка 3.7, результаты расчётов по уравнению (3.20) согласуются с экспериментальными данными вполне удовлетворительно. Среднее отклонение составляет около $\bar{\varepsilon} = 0,713\%$ (приложение 8).

Из рисунков 3.4, 3.6 и 3.7 следует, что результаты наших расчетов $\varphi(x)$ вполне удовлетворительно согласуются во всем интервале составов с экспериментальными значениями РВЭ рассмотренных систем в случаях отсутствия экстремумов на их изотермах. В случае системы Pb–Na, когда на её фазовой диаграмме [126] имеется химическое соединение, требуется разделение интервала концентраций на участки $0 \leq x \leq 0,5$ и $0,5 \leq x \leq 1$. В последнем случае среднее отклонение результатов расчетов от данных эксперимента для системы Pb–Na без разделения интервала концентраций x_{Na} составило $\bar{\varepsilon} = 4,54\%$ (рисунок 3.5), а во втором случае при разделении интервала на два участка $\bar{\varepsilon} = 1,52\%$ (рисунок 3.6), что свидетельствует о правомочности такого подхода к использованию уравнения типа (3.15) для построения изотерм $\varphi(x)$.

Литий и бинарные системы с его участием представляют значительный интерес. Жидкий Li эффективный теплоноситель ядернокосмической и компонент лёгких авиаматериалов, придавая им высокие механические и тепловые свойства. Сплав LiPb является эффективной защитой от потока тепловых нейтронов, превосходя свинец по защите в 10^4 раз и т.д.

В данной работе приводятся результаты определения работы выхода электрона лития, подвергнутого высокой очисткой. На рисунке 3.8 представлены изотермы РВЭ сплавов бинарных систем Pb-Li и In-Li. Экспериментально изучены ограниченные интервалы концентраций лития в системах [127]. Используя эти результаты построены уравнений изотерм сплавов этих систем при 300 К (рисунок 3.8).

В таблице 3.8 даны входные данные и значения постоянных α и F , по которым составлены уравнения (3.21) и (3.22).

Таблица 3.8. Входные данные и значения расчетов параметров α и F уравнения изотермы РВЭ для системы Pb-Li и In-Li при $T=300$ К

система	φ_A , эВ	φ_B , эВ	x_1 , ат.доли	$\varphi(x_1)$, эВ	x_2 , ат.доли	$\varphi(x_2)$, эВ	α	F
Pb-Li	4,00	2,54	0,20	2,39	0,54	1,82	-5,954	2,913
In-Li	3,85	2,54	0,20	2,25	0,60	1,41	-15,673	1,597

Составленные уравнения изотерм РВЭ Pb-Li имеют вид:

$$\varphi(x) = 4,00 - 1,46x - 11,39(1-x)x / (1 + 1,91x), \quad (3.21)$$

а система In-Li

$$\varphi(x) = 3,85 - 1,31x - 9,36(1-x)x / (1 + 0,60x). \quad (3.22)$$

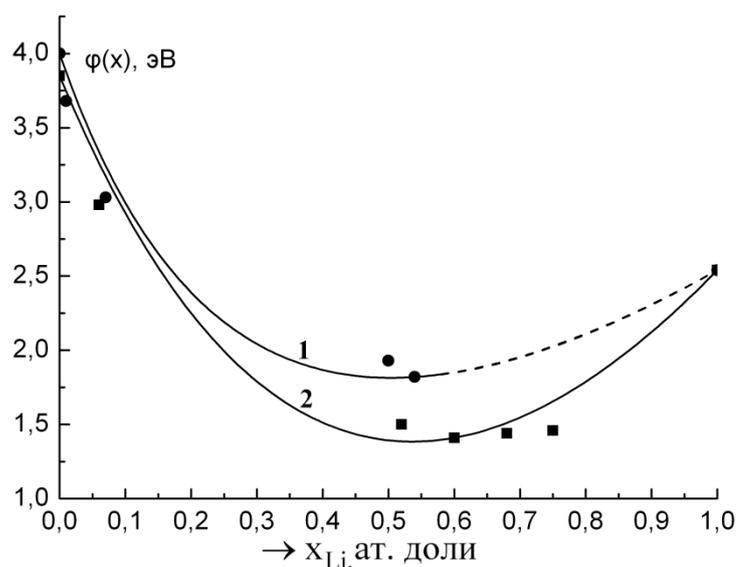


Рисунок 3.8. РВЭ бинарных систем при $T=300\text{K}$: 1–Pb–Li, 2 – In–Li. ● и ■ – экспериментальные данные [127], — – расчет по уравнениям (22) и (23)

Видно, что уравнения (3.21) и (3.22) описывают экспериментальные изотермы РВЭ обеих систем достаточно удовлетворительно. Однако много незаполненных экспериментально интервалов концентраций Li. Достоверность полученных результатов по предложенным уравнениям можно оценить около 2–2,5%. Отметим также, что в области $x_{Li} \approx 70$ ат.% на фазовой диаграмме системы свинец – литий имеет химическое соединение, влияние которого нам пока не известно (рисунок 3.8, пунктир на изотерм 1)

3.3. Адсорбция компонентов бинарных сплавов легкоплавких и щелочных систем по N– варианту Гуггенгейма–Адама

Изучение адсорбции компонентов сплавов на межфазных границах является актуальной проблемой физики и химии поверхности, так как адсорбция играет определяющую роль в фазовых переходах, коррозионных процессах, формировании эмиссионных свойств эффективных фотокатодов и т. д. [63, 128]. Одним из методов получения сведений об этой величине в металлических системах является расчёт адсорбции компонентов по экспериментально полученным концентрационным зависимостям поверхностного натяжения. Для

определения составов межфазного слоя удобно вычислять адсорбцию на эквимольной разделяющей поверхности, так как ее величина связана с наиболее простым выражением усредненного состава поверхностного слоя [66, 67]. Поэтому расчёты адсорбции $\Gamma_2^{(N)}$ чаще производятся по формуле Гуггенгейма–Адама в N – варианте

$$\Gamma_B^{(N)} = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}, \quad (3.23)$$

где x – концентрация добавляемого компонента B в сплавах системы $A-B$.

При расчетах адсорбций компонентов сплава одной из проблем является определение величины частной производной $\partial \sigma / \partial x$ по экспериментальной или по аналитически полученной изотерме ПН. Величину $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T}$ можно вычислить графически, что громоздко и допускает большие ошибки [129]. Чтобы получить достоверные значения адсорбции компонентов надо иметь уравнение изотермы $\sigma(x)$. Таким уравнением является полученное уравнение (3.11). Беря производную от $\sigma(x)$ уравнения (3.11) и подставляя её в (3.23), получим выражение для адсорбции

$$\Gamma_B^{(N)} = -\frac{(1-x)x}{RT} \left[\beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{1+(F-1)x^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right], \quad (3.24)$$

где x – концентрация добавляемого компонента B , R – универсальная газовая постоянная, T – температура, β и F – постоянные для данной системы, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов сплава $A-B$.

Используемые экспериментальные изотермы ПН бинарных сплавов металлических систем обработаны аналитически по методикам [66, 98, 117, 119]. По уравнению (3.24) проведем расчеты изотерм адсорбций $\Gamma_B^{(N)}(x)$ добавляемых компонентов бинарных систем Na – Cs, Na – Rb, Na – K, Rb – Cs, K – Rb, K – Cs.

Изотермы поверхностного натяжения (ПН, $\sigma(x)$) бинарных сплавов щелочных металлов (ЩМ) построены экспериментально в работе [121]. Имеется

расчет изотерм адсорбций Γ_i^N x компонентов бинарных сплавов только для одной системы Na-K [129]. Нами составлены изотермы ПН типа (3.11) и вычислены адсорбции компонентов 6-ти бинарных систем щелочных металлов, проведен анализ полученных результатов [130, 131] и построены графики зависимости $\Gamma_B^{(N)}$ от концентраций добавляемых компонентов B .

В [132] показано, что изотермы ПН (3.11) бинарных систем допускает погрешность расчётов $\sigma(x)$ не более 1%. Формула (3.24), полученная с использованием (3.11), позволила вычислять изотермы адсорбций компонентов примерно с такой же точностью.

В таблице 3.9 представлены входные данные для расчетов адсорбций $\Gamma_B^{(N)}$ x шести двойных систем, используя построенные изотермы ПН и результаты расчётов β и F для сплавов этих систем ЩМ. Составленные уравнения изотерм ПН на базе входных данных таблицы 3.9 достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные изотермы поверхностного натяжения сплавов всех шести бинарных систем.

Таблица 3.9. Входные данные для расчетов изотерм ПН по (3.11) и изотерм адсорбций компонентов бинарных систем щелочных металлов по (3.24)

№ ПП	Система	σ_a , мН/м	σ_b , мН/м	x_1 , ат. доли	x_2 , ат. доли	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	β	F
1	Na – Cs	205	71,4	0,2	0,6	93	79	-119,1	43,75
2	Na – Rb	205	92	0,2	0,6	105	94	-114,7	28,00
3	Na – K	205	113,6	0,2	0,6	155	125	-89,0	5,02
4	K – Cs	113,6	71,4	0,2	0,6	89	77	-35,2	7,75
5	Rb – Cs	92	71,4	0,2	0,6	86	77	-68,9	1,18
6	K – Rb	113,6	92	0,2	0,7	107,7	97,8	-2,4	23,76

На рисунках 3.9 и 3.10 представлены построенные изотермы адсорбций добавляемых компонентов $\Gamma_B^{(N)}$ x указанных бинарных систем.

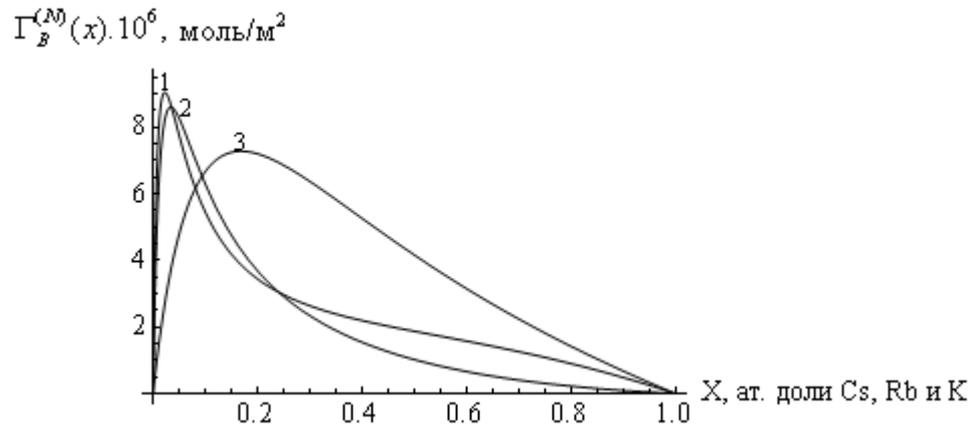


Рисунок 3.9. Изотермы адсорбции добавляемых компонентов в бинарных сплавах: 1 - Na-Cs, 2 - Na-Rb и 3 - Na-K

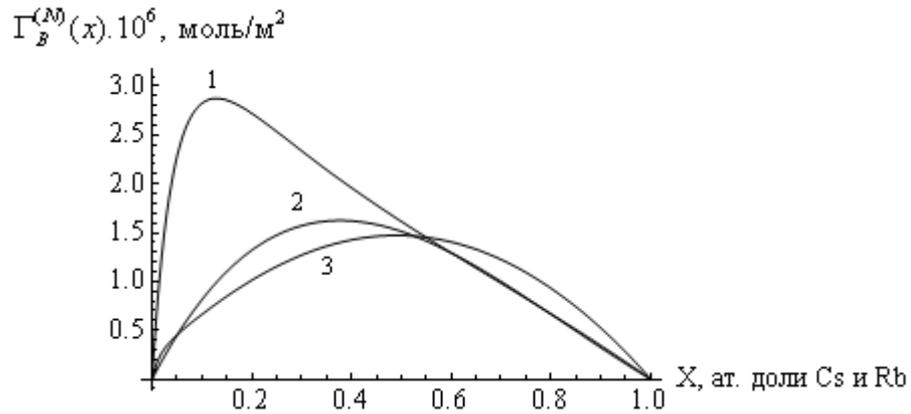


Рисунок 3.10. Изотермы адсорбции добавляемых компонентов в бинарных сплавах: 1 - K-Cs, 2 - Rb-Cs, 3 - K-Rb

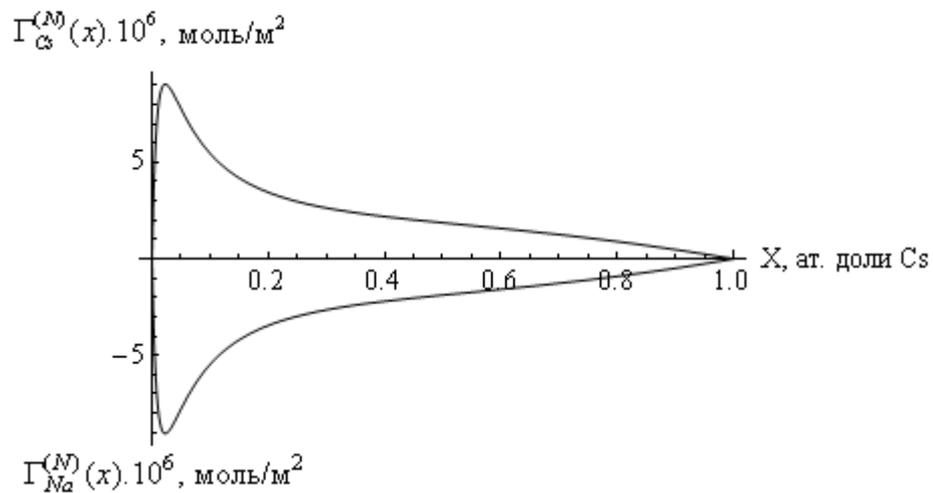


Рисунок 3.11. Адсорбции компонентов цезии и натрия (в моль/м²): 1 - Cs, 2 - Na.

Из рисунков 3.9 и 3.10 и анализа результатов изотерм ПН и адсорбции добавляемых компонентов следует, что: составленные уравнения $\sigma(x)$ согласно уравнению (3.11) описывают изотермы ПН бинарных систем ЦМ во всей концентрационной области достаточно точно (погрешность не больше 1%); отклонение изотерм ПН от аддитивной прямой тем больше, чем дальше находятся компоненты сплавов друг от друга данной пары металлов в таблице элементов Менделеева, образующие систему; величина адсорбции компонента бинарного сплава больше, а ее значение меняется более резко чем дальше находится добавляемый компонент от растворителя в таблице Менделеева; в натриевых системах величина адсорбции увеличивается с увеличением порядкового номера атома добавляемого компонента. В том же порядке увеличивается значение концентрации добавляемого компонента, соответствующее максимуму адсорбции; в системах, компоненты которых расположены ближе друг к другу в таблице Менделеева, величина адсорбции меньше и наблюдается более плавное изменение адсорбции добавляемого компонента.

Используя уравнение (3.24), нами рассчитаны адсорбции Cs в системе Na-Cs и, наоборот, адсорбции Na в этой же системе [133]. Результаты расчётов изотерм адсорбции Cs и адсорбции Na в системе Na-Cs показаны на рисунке 3.11.

Как видим, цезий адсорбируется положительно, а натрий – отрицательно. При этом численно величины адсорбций Cs и Na равны между собой при любой объёмной концентрации Cs (или Na) на эквимолярной поверхности Гиббса. Компонент цезий понижает ПН сплавов во всем концентрационном интервале и ведёт себя как поверхностно активная добавка, а натрий – поверхностно инактивная добавка. Как следовало ожидать, сумма адсорбций компонентов $\Gamma_{Cs}^{(N)} + \Gamma_{Na}^{(N)} = 0$ для любого сплава системы Na-Cs на эквимолярной поверхности в поверхностном слое расплава.

Поверхностную концентрацию добавляемого компонента можно вычислить по следующей формуле

$$x_2^\omega = \frac{x_2 + \omega_{01}^* \Gamma_2^{(N)}}{1 - (\omega_{02}^* - \omega_{01}^*) \Gamma_2^{(N)}}, \quad (3.25)$$

где $\omega_{0i}^* = \frac{\omega_{0i}}{n} = \frac{V_{0i}^{2/3} N_A^{1/3}}{n}$, V_{0i} – молярный объём i -го компонента, N_A – число Авогадро, n – число монослоев в поверхностном слое раствора.

Используя уравнение (3.25), проведём расчеты зависимости поверхностных концентраций x_2^ω от объёмных концентраций для Na–Cs, Na–Rb, Na–K, K–Cs, Rb–Cs и K–Rb. В таблице 3.10 представлены входные данные для расчетов зависимости поверхностных концентраций x_2^ω от объёмных концентраций x_2 для Na–Cs, Na–Rb, Na–K, K–Cs, Rb–Cs и K–Rb.

Таблица 3.10. Входные данные для расчетов поверхностных концентраций добавляемых компонентов указанных систем по (3.25)

Система	$V_{01} \cdot 10^6$, м ³ /моль[63]	$V_{02} \cdot 10^6$, м ³ /моль[63]	ω_{01} , м ² /моль	ω_{02} , м ² /моль	$\omega_{02} - \omega_{01}$, м ² /моль
Na–Cs	24,84	73,75	71699,61	148510,90	76811,29
Na–Rb	2,84	58,43	71699,61	127157,19	55457,57
Na–K	24,84	47,79	71699,61	111209,44	39509,83
K–Cs	47,79	73,75	111209,44	148510,90	37301,46
Rb–Cs	58,43	73,75	127157,19	148510,90	21353,72
K–Rb	47,79	58,43	111209,44	127157,19	15947,75

На рисунках 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 и 3.17 приведены результаты расчётов зависимости поверхностных концентраций x_2^ω от объёмных концентраций x_2 для Na–Cs, Na–Rb, Na–K, K–Cs, Rb–Cs и K–Rb.

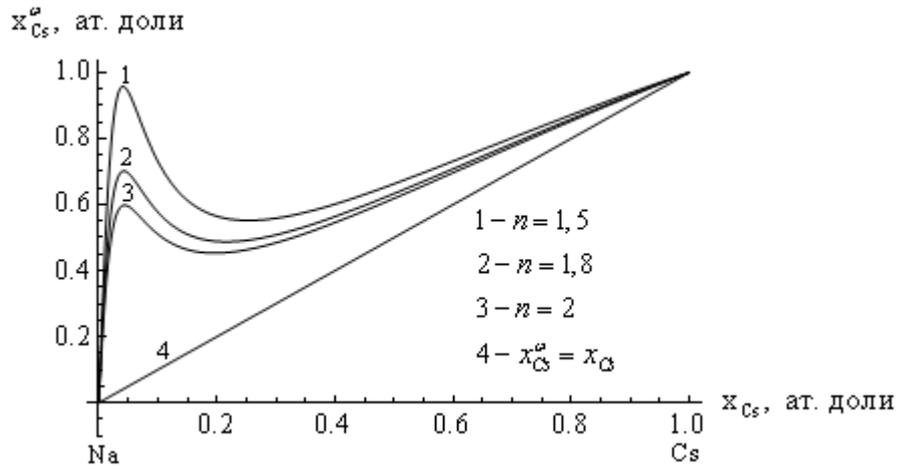


Рисунок 3.12. Зависимость x_{Cs}^o от x_{Cs} в бинарных сплавах Na–Cs

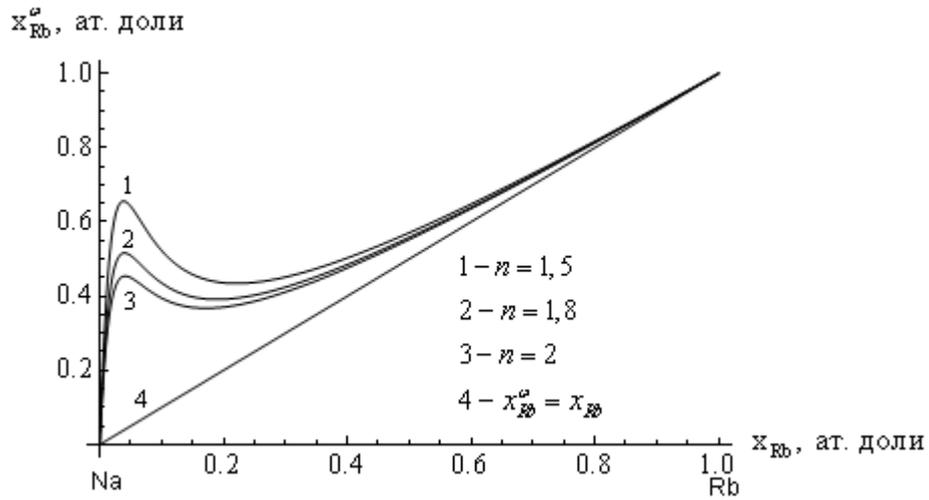


Рисунок 3.13. Зависимость x_{Rb}^o от x_{Rb} в бинарных сплавах Na–Rb

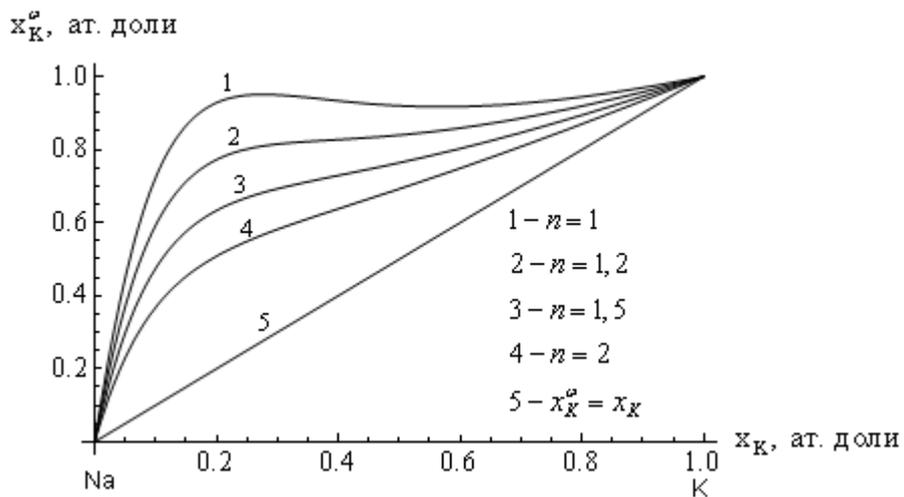
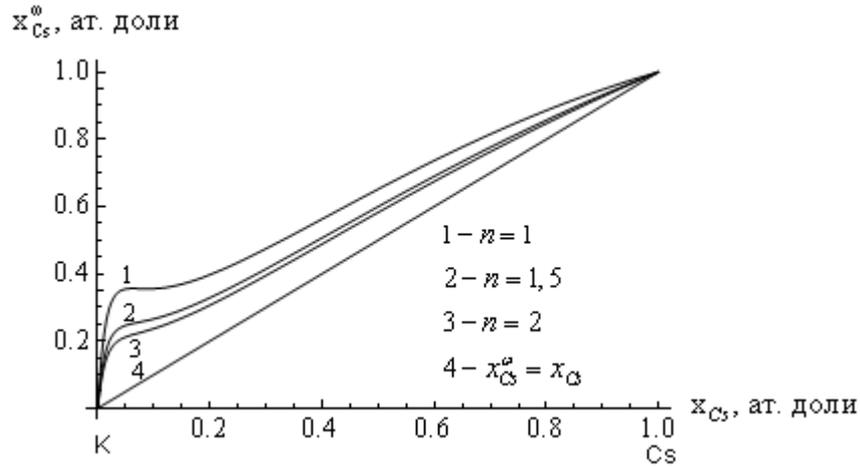
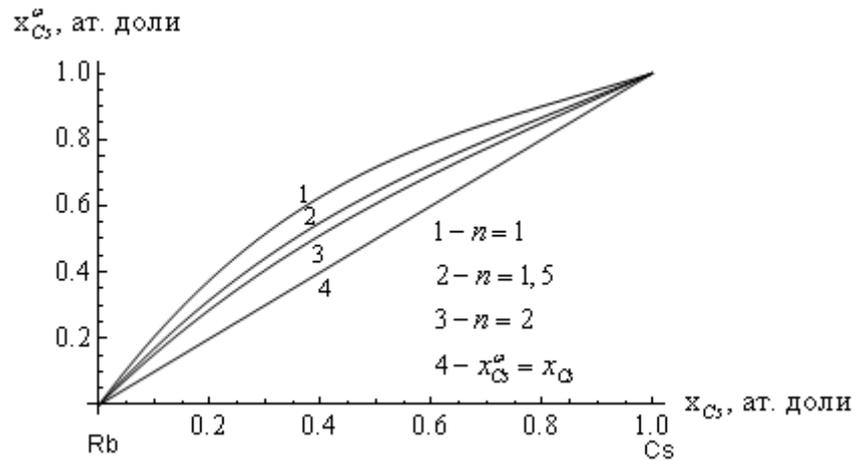
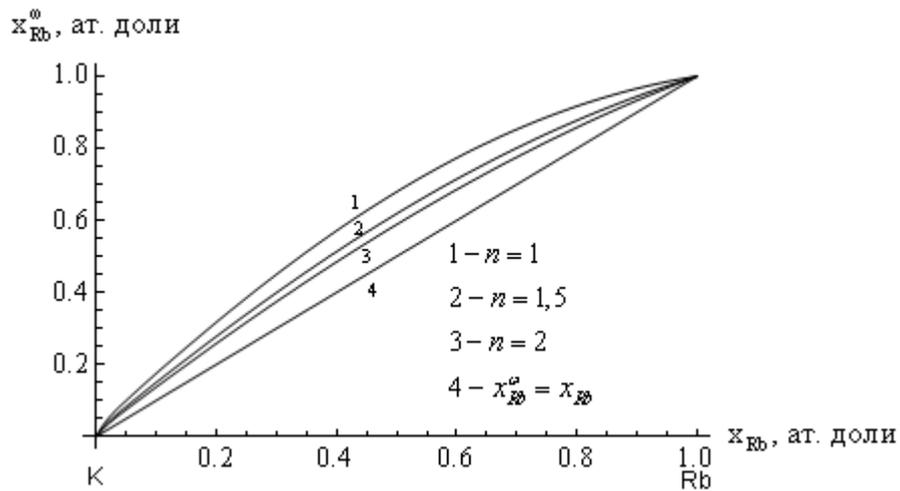


Рисунок 3.14. Зависимость x_K^o от x_K в бинарных сплавах Na–K

Рисунок 3.15. Зависимость x_{Cs}^{ω} от x_{Cs} в бинарных сплавах К–СsРисунок 3.16. Зависимость x_{Cs}^{ω} от x_{Cs} в бинарных сплавах Rb–СsРисунок 3.17. Зависимость x_{Rb}^{ω} от x_{Rb} в бинарных сплавах К–Rb.

Используя уравнение (3.24), проведём расчеты адсорбций $\Gamma_{Pb}^{(N)} x$ и $\Gamma_{Bi}^{(N)} x$ бинарной системы Sn-Pb и Sn-Bi при температурах 250, 300, 350, 400, 450 и 500 К [134].

Построены экспериментальные изотермы ПН $\sigma(x)$ системы Sn-Pb и Sn-Bi в [120] в области температур от 250 до 500 °С. Изотермы $\sigma(x)$ представляют собой гладкие кривые, спадающие к значениям ПН чистых металлов свинца и висмута. Выбор результатов работы [120] в качестве стандартных связан с тем, что в ней подготовка прибора к проведению эксперимента, приготовление образцов, измерение ПН, соблюдение чистоты образцов и вакуумных условий контролировались с особой тщательностью.

Наши расчеты значений ПН сплавов по (3.11) и сравнение их с экспериментальными значениями ПН для всей концентрационной области показал их согласие в пределах $0,17 \div 0,20\%$ для систем Sn-Pb и Sn-Bi. Таким образом, уравнение (3.11) достаточно точно описывает изотермы ПН [120].

При вычислении адсорбций Bi и Pb по формуле (3.23) указанных систем для определения производной от $\sigma(x)$ по концентрации добавляемых компонентов нами использовано уравнение изотермы адсорбции (3.24), что дает возможность вычислить $(\partial\sigma/\partial x)_T$ для любой концентрации добавляемого компонента. Входные данные и значения постоянных β и F для вычисления адсорбции Bi и Pb определены по полученным результатам экспериментов [120] и решением составленных нами уравнений изотерм ПН при температурах от 250 до 500 °С. Они представлены в таблицах 3.11 и 3.12.

Результаты расчетов изотерм адсорбций Pb и Bi в сплавах систем Sn-Pb и Sn-Bi по (3.24) при разных температурах представлены на рисунках 3.18 и 3.19.

Таблица 3.11. Входные данные для обработки эксперимента [120] и, полученные значения β и F для Sn-Bi при температурах от 250 до 500 °С

σ_{Sn}	σ_{Bi}	x_1	$\sigma(x_1)$	x_2	$\sigma(x_2)$	β	F	$T, ^\circ C$
545,0	373,0	0,1213	455,1	0,57	398,5	-127,694	14,1841	250
541,6	371,0	0,1213	457,0	0,57	397,2	-127,126	12,022	300
538,1	368,1	0,1213	457,2	0,57	395,3	-125,628	10,9169	350
534,5	364,6	0,0944	467,1	0,4486	401,9	-130,093	9,1877	400
531,0	360,6	0,0253	504,0	0,4591	400,8	-117,514	10,7634	450
527,2	357,9	0,4033	405,3	0,8078	371,0	-115,609	9,6546	500

Таблица 3.12. Входные данные для обработки эксперимента [120] и, полученные значения β и F для Sn-Pb при температурах от 250 до 500 °С

σ_{Sn}	σ_{Pb}	x_1	$\sigma(x_1)$	x_2	$\sigma(x_2)$	β	F	$T, ^\circ C$
541,1	447,9	0,146	494,3	0,5377	465,6	-64,8997	11,2264	250
538,3	442,9	0,146	494,5	0,5377	462,8	-64,2511	9,1844	300
535,1	437,9	0,20	484	0,7	451	-62,043	9,807	350
532,1	432,6	0,146	493,8	0,69	450,2	-49,887	9,6472	400
530,0	428,5	0,0757	505,4	0,5377	456,6	-50,939	8,4077	450
527,5	422,7	0,215	480	0,69	444	-38,433	23,323	500

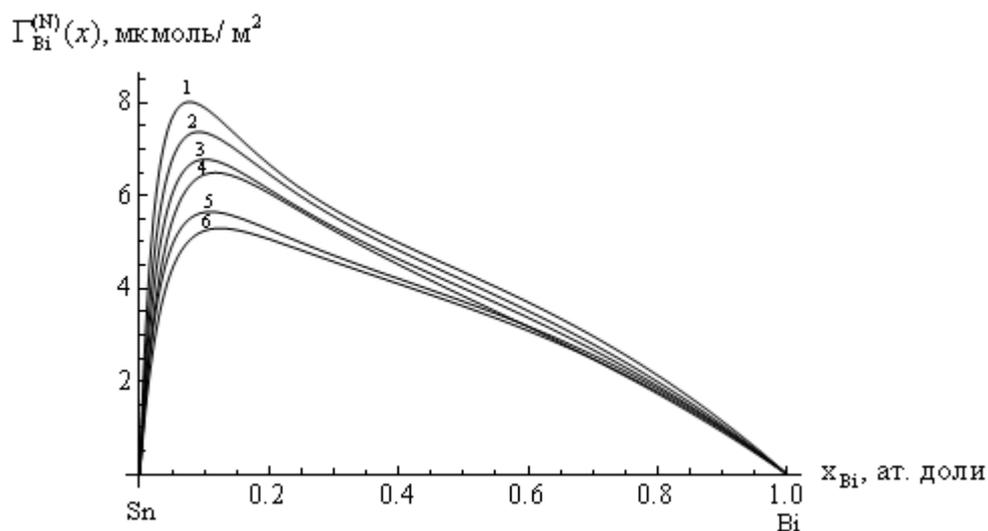


Рисунок 3.18. Изотермы адсорбции Bi системы Sn-Bi, рассчитанные при температурах ($^{\circ}C$): 1–250, 2–300, 3–350, 4–400, 5–450, 6–500.

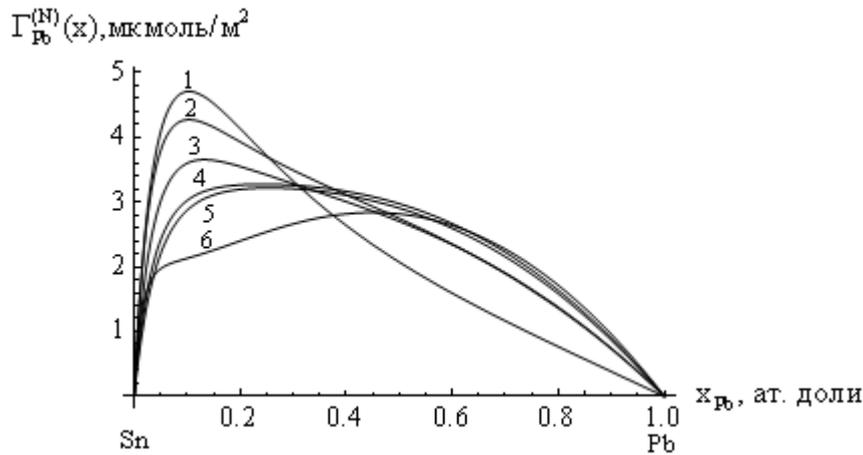


Рисунок 3.19. Изотермы адсорбции Pb системы Sn-Pb, рассчитанные при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 250, 2–300, 3–350, 4–400, 5–450, 6–500.

Из рисунков 3.18 и 3.19 видно, что адсорбции Вi и Pb в бинарных системах с оловом положительные, следовательно, они являются поверхностно-активными добавками в сплавах олова. Отметим, что Вi проявляет большую поверхностную активность, чем Pb: максимальная адсорбция Вi равна 8,01, а адсорбция Pb равна 4,72 мкмоль/м² при $x \approx 0,1$ [134].

На рисунке 3.19 представлена температурная зависимость адсорбции Вi и Pb, полученная из данных рисунков 3.17 и 3.18 по сечением при концентрации $x \approx 0,1$, соответствующей примерно максимальной адсорбции добавляемых компонентов.

Как видно из рисунка 3.20, с увеличением температуры сплавов адсорбции Pb и Вi уменьшаются. Такое уменьшение адсорбции с увеличением температуры, по нашему мнению связано, с одной стороны, с более интенсивным испарением адсорбированного компонента с поверхности расплавов, уходя в газовую фазу, а с другой стороны, с увеличением растворимости компонентов в растворах при более высоких температурах [134].

Температурная зависимость адсорбций Вi и Pb в бинарных системах с оловом можно приближено считать линейной (см. рисунок 3.20) и выразить её уравнением

$$\Gamma_i^{(N)}(T) = \Gamma_i^{(N)}(T_0) - \alpha(T - T_0), \quad (3.26)$$

где $T_0=250$ °C, $\alpha_1=0,0109$ мкмоль(м².К)⁻¹ и $\alpha_2=0,0096$ мкмоль (м².К)⁻¹. (1– Sn–Bi, 2– Sn–Pb). Выражение (3.26) удовлетворительно описывает результаты политерм 1 и 2 (рисунок 3.20).

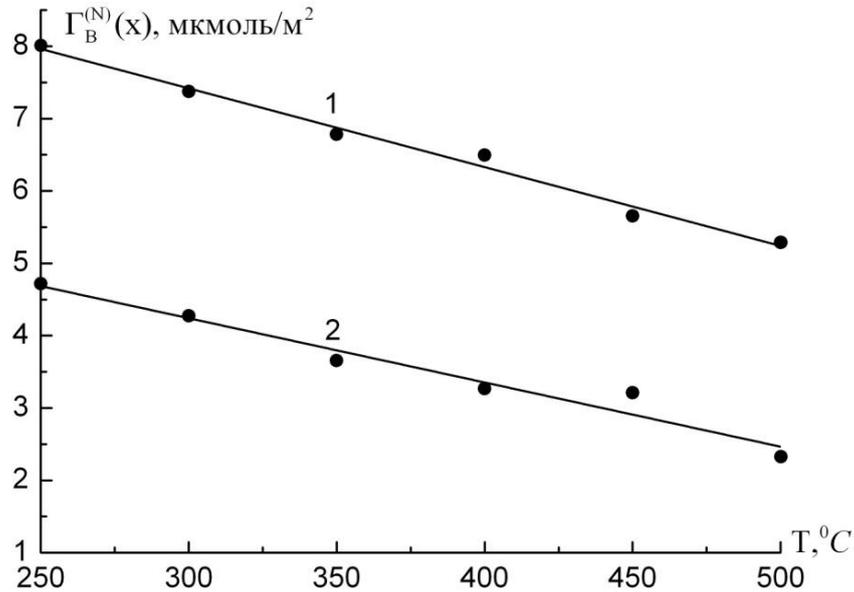


Рисунок 3.20. Температурные зависимости адсорбции висмута и свинца для систем Sn-Bi (кривая 1) и Sn-Pb (кривая 2) при концентрации добавляемого второго компонента около 10 ат. %.

Используя уравнение (3.25), проведём расчеты зависимости поверхностных концентраций x_{Bi}^o от объёмных концентраций для Sn–Bi при $T=350$ и 450 °C. В таблице 3.13 представлены входные данные для расчетов зависимости поверхностных концентраций x_{Bi}^o от объёмных концентраций для Sn–Bi при $T=350$ и 450 °C. На рисунках 3.21 и 3.22 приведены результаты расчётов поверхностных концентраций x_{Bi}^o в зависимости от объёмных концентраций x_{Bi} для Sn–Bi при $T=350$ и 450 °C. Отсюда видно, что с увеличением температуры уменьшается поверхностная концентрация висмута x_{Bi}^o .

Таблица 3.13. Входные данные для расчетов поверхностных концентраций висмута в сплавах Sn–Bi по (3.25)

Система	$V_{01} \cdot 10^6$, М ³ /МОЛЬ	$V_{02} \cdot 10^6$, М ³ /МОЛЬ	ω_{01} , М ² /МОЛЬ	ω_{02} , М ² /МОЛЬ	$\omega_{02} - \omega_{01}$, М ² /МОЛЬ	T, °C
Sn–Bi	17,22	21,05	56312,62	64380,11	8067,49	350
	17,40	21,30	56704,36	64888,85	8184,49	450

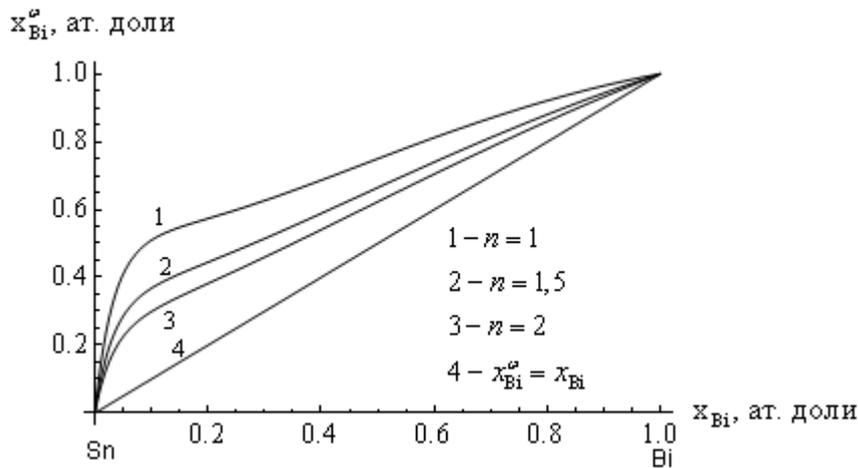


Рисунок 3.20. Зависимость x_{Bi}^{ω} от x_{Bi} в бинарных сплавах Sn–Bi при T=350°C

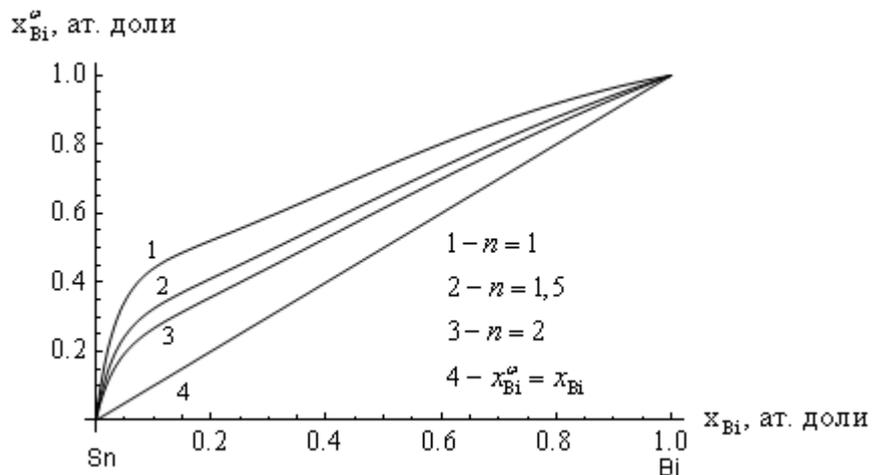


Рисунок 3.21. Зависимость поверхностной концентрации висмута x_{Bi}^{ω} от его объёмной концентрации в бинарных сплавах Sn–Bi при T=450°C

По уравнению (3.25) проведём расчеты зависимости поверхностных концентраций x_{Pb}^{ω} от объёмных концентраций для Sn–Pb при T=350 и 450 °C .

В таблице 3.14 представлены входные данные для расчетов зависимости поверхностных концентраций x_{Pb}^{ω} от объёмных концентраций x_{Pb} для Sn–Pb при $T=350$ и 450 °C. На рисунках 3.23 и 3.24 приведены результаты расчётов зависимости поверхностных концентраций x_{Pb}^{ω} от объёмных концентраций x_{Pb} для Sn–Pb при $T=350$ и 450 °C. Отсюда видно, что с увеличением температуры уменьшается поверхностная концентрация свинца x_{Pb}^{ω} .

Таблица 3.14. Входные данные для расчетов поверхностных концентраций свинца в сплавах Sn–Pb по (3.25)

Система	$V_{01} \cdot 10^6$, м ³ /моль[135]	$V_{02} \cdot 10^6$, м ³ /моль[135]	ω_{01} , м ² /моль	ω_{02} , м ² /моль	$\omega_{02} - \omega_{01}$, м ² /моль	T, °C
Sn–Pb	17,22	19,51	56312,62	61200,53	4887,91	350
	17,40	19,74	56704,36	61680,57	4976,21	450

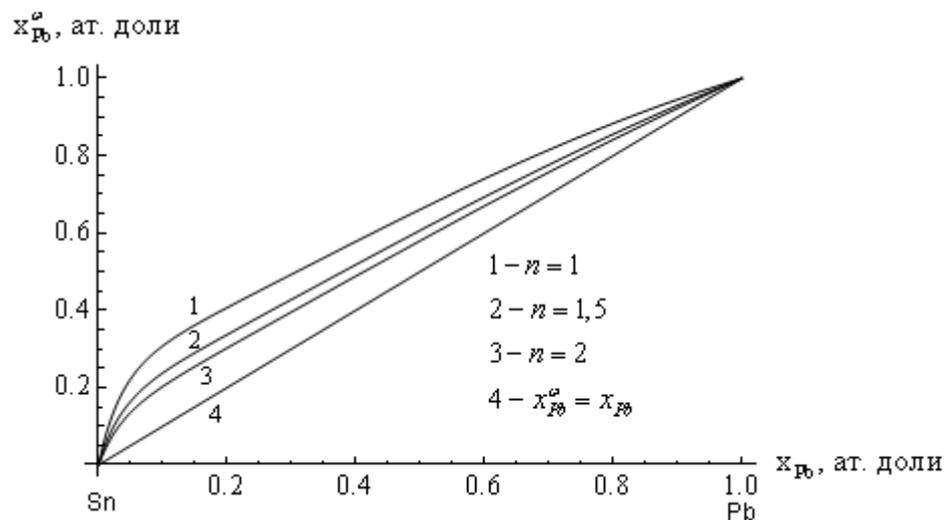


Рисунок 3.23. Зависимость поверхностной концентрации свинца x_{Pb}^{ω} от его объёмной концентрации в бинарных сплавах Sn–Pb при $T=350$ °C

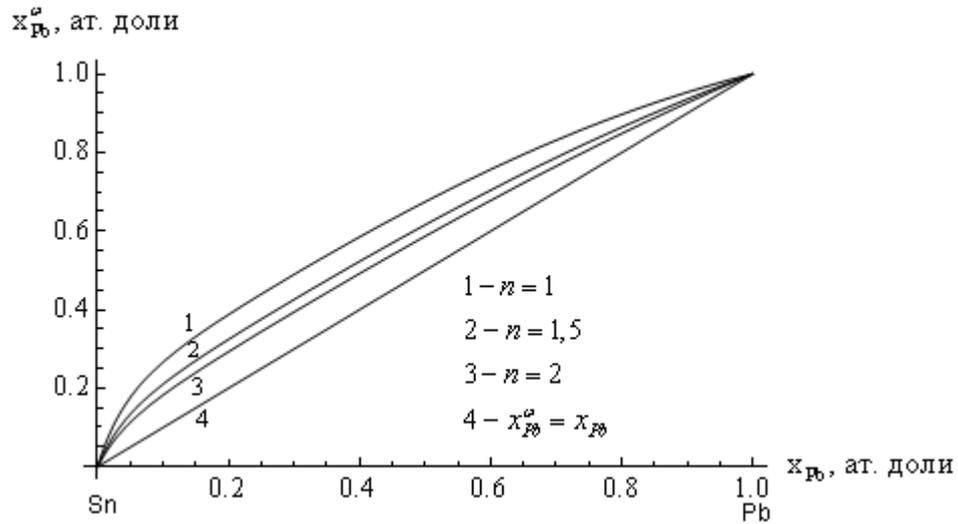


Рисунок 3.24. Зависимость поверхностной концентрации свинца x_{Pb}^{ϕ} от его объёмной концентрации в бинарных сплавах Sn–Pb при $T=450^{\circ}C$

3.4. Расчёт поверхностного натяжения сплавов бинарных систем в твердом состоянии через работу выхода электрона.

Как отмечено выше, во многих работах [51–62 и др.] изучали связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона металлов и сплавов. Установлено, что между $\phi(x)$ и $\sigma(x)$ существует пропорциональная зависимость. Отсюда можно предположить, что уравнение изотерм ПН $\sigma(x)$ по структуре можно использовать для построения уравнения изотерм РВЭ $\phi(x)$. Результаты надежных методов экспериментального определения поверхностного натяжения жидкостей и работы выхода электронов действительно подтвердили наличие связи между ϕ и σ для металлических систем. Для металлов в твёрдом состоянии существует лишь один надёжный метод определения поверхностного натяжения в твердом состоянии вблизи точки плавления – компенсационный метод, разработанный в КБГУ Хоконовым Х. Б., Задумкиным С. Н. и Шебзуховой И.Г. [46] и реализованный в пяти различных схемах приборов [47–51], получивших патенты на изобретения. Однако измерение σ_{TB} для металлов и металлических сплавов представляет значительные трудности, особенно для щелочных металлов (ЩМ) и сплавов с их участием. Для последних пока нет экспериментальных

данных. Отсюда понятно, что и для сплавов Sn-Na, In-Na и других сплавов с участия ЩМ нет экспериментальных данных ПН в твердом состоянии. Поэтому установление обоснованное соотношение между поверхностным натяжением и работой выхода электрона можно применять для построения уравнения изотермы ПН металлов и сплавов через их работы выхода электрона.

По мнению авторов [51] из всех предложенных соотношений между σ и φ чистых металлов наиболее корректными являются формулы в работах [52,53]:

$$\sigma = \frac{281}{R_0^2} \left(\frac{R_{me}}{R_0} \right)^{1/3} \varphi, \quad (3.27)$$

$$\sigma \approx 1,15 \cdot 10^3 \left(\frac{Z\rho}{A} \right)^{5/6} \varphi, \quad [\text{эрг/см}^2] \quad (3.28)$$

где R_{me} и R_0 – атомные радиусы щелочного металла и ртути, Z – число свободных электронов на атом металла, ρ и A – плотность и атомная масса металла (г/см^3 и г/г-атом) и φ – работа выхода электрона в эВ.

Физически обоснованное уравнение связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных металлических систем дано Задумкиным, Ибрагимовым и Хоконовом [62], которые, исходя из формулы Баккера [136] о поверхностном натяжении и используя ячеистую модель расплава, в предположении аддитивности электронных концентраций и мольных объёмов, получили следующее уравнение:

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{0i} V_{0i}^{2/3}}{z_i \varphi_{0i}} \cdot \varphi(x) \frac{\sum \bar{z}_i x_i}{(\sum \bar{V}_i x_i)^{2/3}}, \quad (3.29)$$

приняв $\bar{z}_i = z_i$ и $\bar{V}_i = V_i$, из (3.29) получили:

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{01}}{\varphi_{01}} \varphi(x) x_1^{1/3} \left(1 + \frac{z_2 x_2}{z_1 x_1} \right) \left(1 + \frac{V_2 x_2}{V_1 x_1} \right)^{-2/3}, \quad (3.30)$$

или

$$\sigma(x) = \frac{\sigma_{02}}{\varphi_{02}} \varphi(x) x_2^{1/3} \left(1 + \frac{z_1 x_1}{z_2 x_2} \right) \left(1 + \frac{V_1 x_1}{V_2 x_2} \right)^{-2/3}, \quad (3.31)$$

где V – мольный объем сплава; \bar{V}_i и \bar{z}_i – парциальные величины; x_1 – концентрация основного компонента, x_2 – концентрация добавляемого компонента, σ_{0i} , V_{0i} , φ_{0i} – поверхностное натяжение, мольный объём и работа выхода i -ого компонента.

Используя уравнения (3.30) (или (3.31)), проведем расчет поверхностного натяжения для сплавов Sn–Pb через работу выхода электрона [137] и сравним результаты расчёта с экспериментальными данными [138].

Проведенные расчеты поверхностных натяжений бинарной системы Sn–Pb при выбранных концентрациях свинца x_1 и x_2 $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ дали возможность определить F и β через них по методике [98,117, 119] и построить соответствующие изотермы ПН по известному нам уравнению (3.11).

Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ представлены в таблице 3.15

Таблица 3.15. Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$

σ_{01} , мН/м	φ_{01} , эВ	x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	Z_1	Z_2	$V_1 \cdot 10^6$, м ³ /моль	$V_2 \cdot 10^6$, м ³ /моль
693,7	4,18	0,03	0,83	3,78	3,81	4	4	16,3	18,3

При подстановке входных данных таблицы 3.15 в уравнение (3.30) для расчёта $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ получено следующее уравнение:

$$\sigma(x) = \frac{693,7}{4,18} \varphi(x) x_1^{1/3} \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \right) \left(1 + \frac{18,3x_2}{16,3x_1} \right)^{-2/3}, \quad (3.32)$$

Из уравнения (3.32) $\sigma(0,03) = 625,2$ мН/м и $\sigma(0,83) = 592,1$ мН/м.

Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ бинарной системы Sn-Pb представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16. Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ бинарной системы Sn–Pb

x_1	x_2	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	F	β	σ_{01} , мН/м	σ_{02} , мН/м	T, K
0,03	0,83	625,2	592,1	15,862	-218,8	693	612,9	300

При подстановке входных данных таблицы 3.16 в уравнении (3.11) для построения изотерм поверхностного натяжения бинарной системы Sn–Pb при $T=300\text{ K}$ получено следующее уравнение:

$$\sigma(x) = 693 - 80,1x - 3251,81(1-x)x / (1 + 14,862x), \quad (3.33)$$

На рисунке 3.25 показана изотерма поверхностного натяжения тонких бинарного сплава Sn–Pb при $T=300\text{ K}$, построенная по уравнению (3.33).

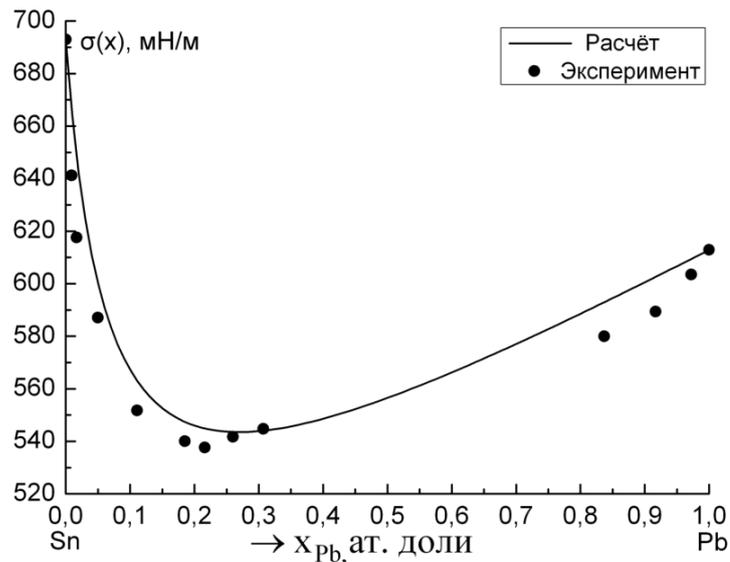


Рисунок 3.25. ПН системы Sn–Pb в твёрдом состоянии при $T= 300\text{ K}$.

● – экспериментальные данные [138], — – расчет по уравнению (3.33)

Из рисунка 3.25 видно, что результаты нашего расчета хорошо согласуются с данными эксперимента, среднее отклонение расчётов от экспериментальных данных составляет около $\bar{\varepsilon} = 1,6\%$.

Используя (3.30) (или (3.31)) проведем расчёты поверхностного натяжения бинарных систем Sn–Na и In–Na при выбранных концентрациях свинца x_1 и x_2

($\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$), определим F и β через $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ по методике [98, 119], построим соответствующие изотермы ПН по известному нам уравнению (3.11).

Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ для тонких плёнок Sn-Na через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17. Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ плёнок Sn-Na через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$

σ_{01} , мН/м	φ_{01} , эВ	x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	Z_1	Z_2	$V_1 \cdot 10^6$, м ³ /моль	$V_2 \cdot 10^6$, м ³ /моль
671	4,00	0,077	0,258	2,67	1,59	4	1	16,3	23,7

При постановке входных данных таблицы 3.17 в уравнение (3.30) для расчёта $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ получено следующее уравнение:

$$\sigma(x) = \frac{671}{4} \varphi(x) x_1^{1/3} \left(1 + \frac{x_2}{4x_1} \right) \left(1 + \frac{23,7x_2}{16,3x_1} \right)^{-2/3}, \quad (3.34)$$

Из уравнения (3.34) $\sigma(0,077) = 412,5$ мН/м и $\sigma(0,258) = 199,8$ мН/м.

Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для тонких плёнок Sn-Na представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18. Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для тонких плёнок Sn-Na.

x_1	x_2	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	F	β	σ_{01} , мН/м	σ_{02} , мН/м	T, K
0,077	0,258	412,5	199,8	6,5403	-809	671	213,82	300

При подстановке входных данных таблицы 3.18 в уравнении (3.11) для построения изотерм поверхностного натяжения тонких плёнок Sn-Na при $T=300$ K получено следующее уравнение:

$$\sigma(x) = 671 - 457,2x - 4483(1-x)x/(1+5,54x). \quad (3.35)$$

На рисунке 3.26 показана изотерма поверхностного натяжения тонких плёнок Sn-Na при $T=300K$, построенная по уравнению (3.35).

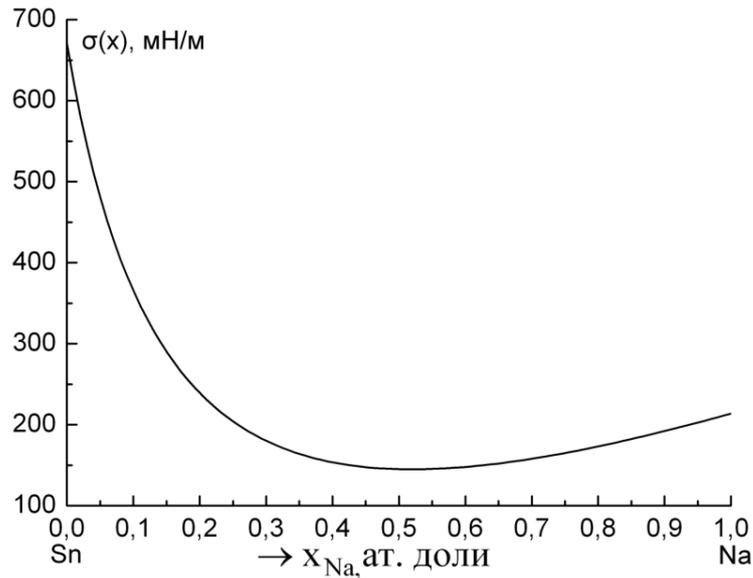


Рисунок 3.26. Изотерма поверхностного натяжения тонких плёнок Sn-Na при $T=300 K$ построена по уравнению (3.35)

Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ для тонких плёнок In-Na через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$ представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19. Входные данные для расчётов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ для плёнок In-Na через $\varphi(x_1)$ и $\varphi(x_2)$

σ_{01} , мН/м	φ_{01} , эВ	x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	Z_1	Z_2	$V_1 \cdot 10^6$, м ³ /моль	$V_2 \cdot 10^6$, м ³ /моль
631	3,85	0,03	0,70	2,78	2,66	3	1	15,7	23,7

При подстановке входных данных таблицы 3.19 в уравнение (3.11) для расчёта $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ получено следующее уравнение:

$$\sigma(x) = \frac{631}{3,85} \varphi(x) x_1^{1/3} \left(1 + \frac{x_2}{3x_1} \right) \left(1 + \frac{23,7x_2}{15,7x_1} \right)^{-2/3}, \quad (3.36)$$

Из уравнения (3.36) $\sigma(0,21) = 306,9$ мН/м и $\sigma(0,848) = 137,4$ мН/м.

Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для тонких плёнок In-Na представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20. Входные данные для построения изотерм поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для тонких плёнок In-Na.

x_1	x_2	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	F	β	σ_{01} , мН/м	σ_{02} , мН/м	T , К
0,03	0,70	435,4	189,6	19,053	-537.39	631	213,8	300

Подставляя входные данные таблицы 3.20 в уравнение (3.11) для построения изотерм поверхностного натяжения тонких плёнок In-Na при $T=300\text{ K}$, получим следующее уравнение:

$$\sigma(x) = 631 - 417,18x - 9701,5(1-x)x/(1+18,053x). \quad (3.37)$$

На рисунке 3.27 приводим изотерму поверхностного натяжения тонких плёнок In-Na при $T=300\text{ K}$, построенную по уравнению (3.37).

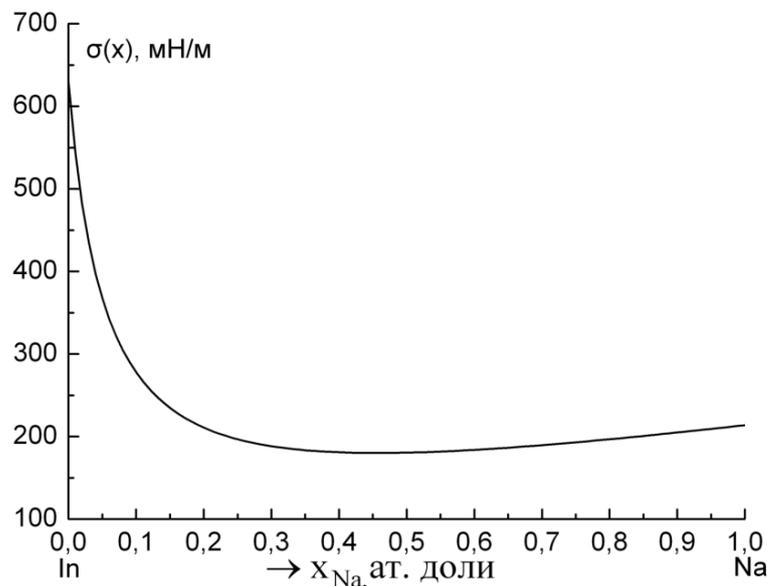


Рисунок 3.27. Изотерма поверхностного натяжения тонких плёнок In-Na при $T=300\text{ K}$, построенная по уравнению (3.37)

Имея изотермы $\sigma(x)$ для бинарных систем Sn–Na и In–Na, проведем расчёты изотерм адсорбции натрия для плёнок Sn–Na и In–Na по уравнению (3.24), используя входные данные таблиц 3.18 и 3.20.

Результаты наших расчётов изотерм адсорбции натрия в тонких плёнках Sn–Na и In–Na представлены на рисунках 3.28 и 3.29.

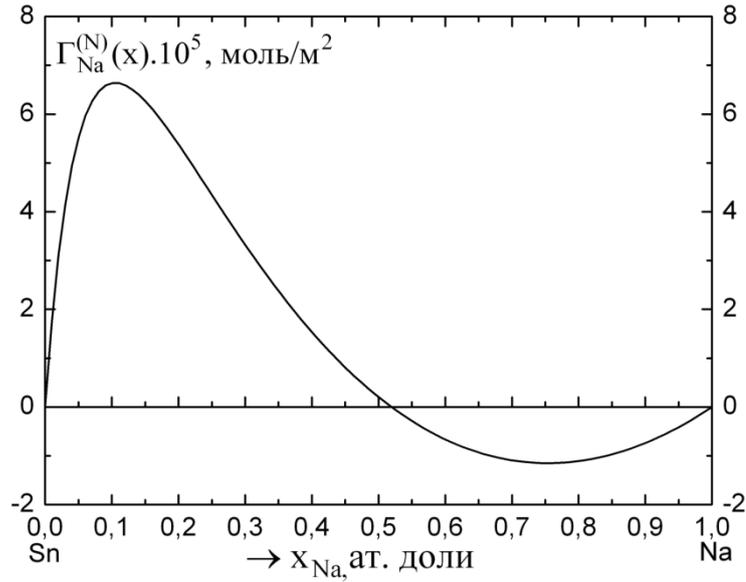


Рисунок 3.28. Адсорбция натрия в тонких плёнках Sn–Na

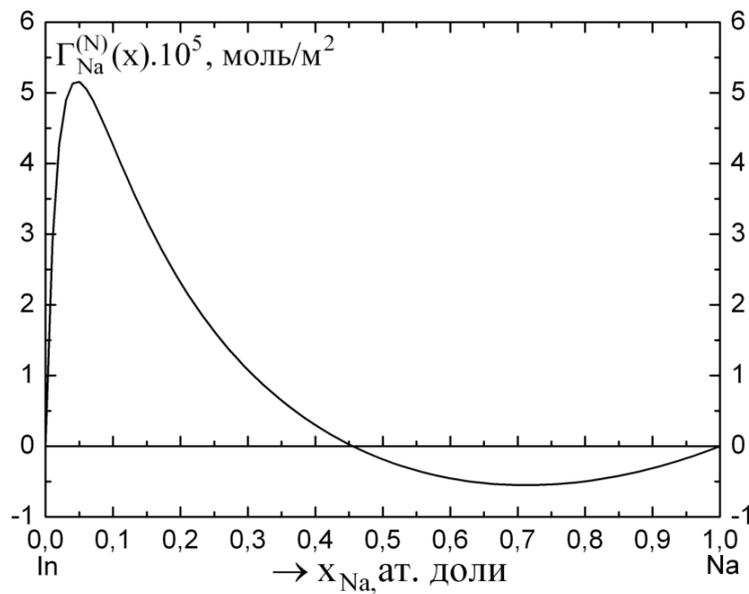


Рисунок 3.29. Адсорбция натрия в тонких плёнках In–Na

Отрицательная значения адсорбций натрия связаны с тем, что изотермы ПН тонких плёнок в области $x_{\text{Na}} \approx 0,5$ ат. доли проходит через минимум, когда производная $\partial\sigma / \partial x$ от отрицательных значений переходит в положительные.

3.5. Расчёт адсорбции добавляемых компонентов в плёнках Sn–Na и In–Na и бинарных сплавах In–Na(K, Rb, Cs) через работы выхода электрона

Адсорбция играет важную роль в различных технологических процессах в металлургии и материаловедении, технике выращивания и при очистке кристаллов от примеси и т. д. В результате адсорбционных процессов могут существенно изменяться механические, электрофизические, оптические и многие другие свойства материалов [64, 129].

Расчет адсорбции компонентов в сплавах, находящихся в твердом состоянии, осложняется тем, что к настоящему времени почти нет надежного способа построения изотерм поверхностного натяжения (ПН, $\sigma(x)$) сплавов бинарных систем в твердом состоянии сплавов и определения значения $\partial\sigma(x) / \partial x_{P,T}$ [139]. Для плёнок бинарных систем типа Sn–Na и In–Na к настоящему времени нет вообще изотерм поверхностного натяжения (ПН, $\sigma(x)$) [103,104], которые необходимы при вычислении $\Gamma_{\text{Na}}^{(N)}$ для твёрдых тел по N– варианту формулы Гуггенгейма– Адама:

$$\Gamma_B^N(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial\sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}, \quad (3.23)$$

где x - концентрация добавляемого компонента B в бинарной системе $A-B$.

Для расчета адсорбции компонента сплавов в твердом состоянии воспользуемся формулой, связывающей ПН $\sigma(x)$ с работой выхода электрона $\varphi(x)$ в твёрдом состоянии [61]:

$$\sigma(x) = \sigma_A + \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B} \varphi(x) - \varphi_A, \quad (3.38)$$

где σ_A , σ_B , φ_A и φ_B – ПН и РВЭ чистых компонентов сплавов системы А–В, $\varphi(x)$ – изотерма РВЭ системы А–В. Продифференцировав (3.38) по x , и имея в виду (3.15), в общем случае получим [140]:

$$\Gamma_2^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B} \left[\alpha \frac{(F-1)(1-2x-(F-1)x^2)}{1+(F-1)x^2} - (\varphi_A - \varphi_B) \right], \quad (3.39)$$

Используя уравнение (3.39), вычислены изотермы адсорбции Na в тонких плёнках Sn-Na и In-Na. Обработаны результаты наших и литературных экспериментальных данных для Sn-Na [94] и для In-Na [95] по методике [102, 121, 123]. Входные данные и полученные значения α и F для тонких плёнок Sn-Na и In-Na приведены в таблицах 3.21 и 3.22.

Результаты расчетов адсорбции натрия в тонких плёнках Sn-Na и In-Na представлены на рисунках 3.30 и 3.31.

Таблица 3.21. Входные данные и параметры α и F для расчётов адсорбции Na в тонких плёнках Sn-Na при $T=300\text{ K}$

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	F_1	α_1
0,077	0,222	2,67	2,16	14,654	-2,561
φ_A , эВ	φ_B , эВ	x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ
4	2,46	0,371	0,724	2,03	2,14
F_2	α_2	\bar{F}	$\bar{\alpha}$	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м
5,761	-3,483	10,207	-3,022	671	213,82

Таблица 3.22. Входные данные параметров α и F для расчетов адсорбции Na в тонких плёнках In-Na при $T=300\text{ K}$

x_1	x_2	$\varphi(x_1)$, эВ	$\varphi(x_2)$, эВ	φ_A , эВ
0,03	0,21	2,78	2,33	3,85
φ_B , эВ	F	α	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м
2,46	57,495	-1,686	631	213,82

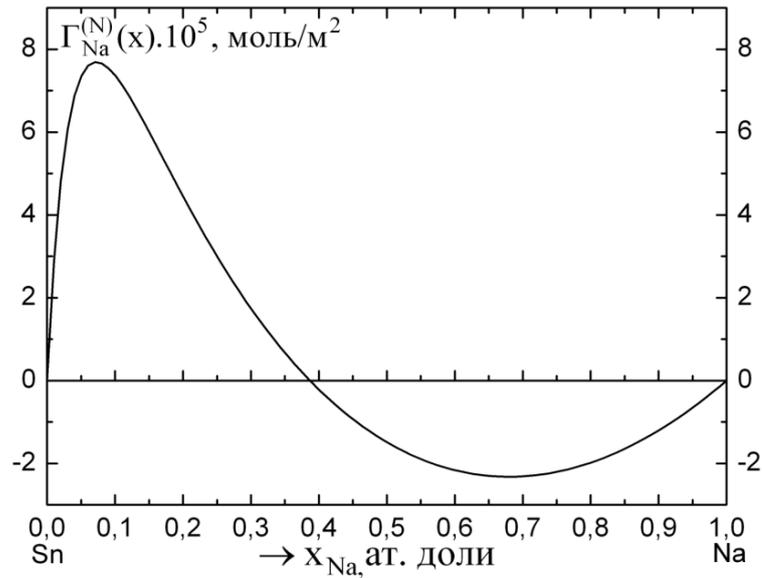


Рисунок 3.30. Адсорбция натрия в тонких плёнках Sn-Na при $T=300$ К

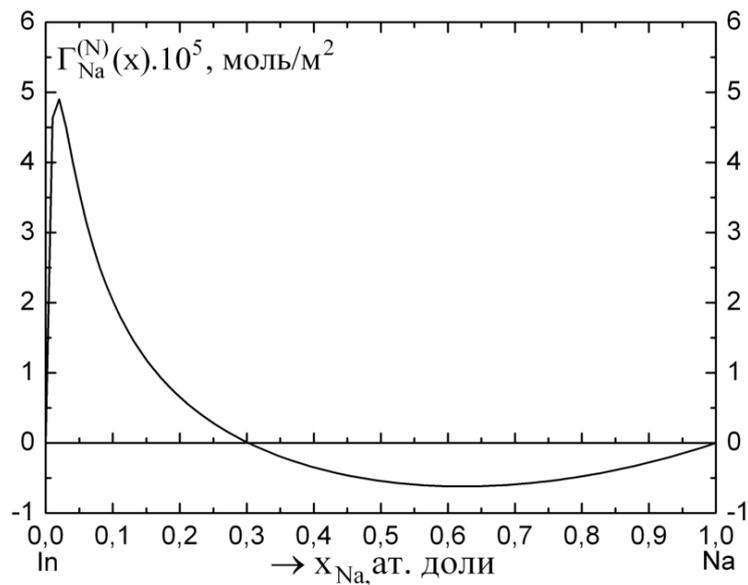


Рисунок 3.31. Адсорбция натрия в тонких плёнках In-Na при $T=300$ К

Из рисунков 3.30 и 3.31 видно, что численное значение адсорбции натрия в плёнках Sn-Na больше чем в плёнках In-Na как в области малых концентраций Na ($\Gamma_{Na}^{(N)} > 0$), так и в области больших концентраций Na ($\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$). Также видно, что адсорбция натрия в плёнках Sn-Na достигает максимум при концентрации (в ат.%) $x_{Na} = 7,2$ ат. %, а в плёнках In-Na – при $x_{Na} = 2,1$ ат. %.

Используя уравнение (3.39), вычислены изотермы адсорбции Na, K, Rb и Cs в системах индий – щелочной металл массивных образцов в интервале

$0 < x_i < 0,14$; были обработаны результаты экспериментальных данных [91] по методике [97, 117, 119].

Входные данные и полученные значения α и F для систем In-Cs, In-Rb, In-K, и In-Na приведены в таблице 3.23.

Результаты наших расчетов адсорбций щелочных металлов по (3.39) представлены на рисунке 3.32.

Таблица 3.23. Входные данные для расчетов адсорбции щелочных металлов по (3.37) в системах индий – щелочной металл

	Система	φ_A	φ_B	σ_A	σ_B	x_1	$\varphi(x_1)$	x_2	$\varphi(x_2)$	α	F
1	In-Cs	3,85	1,94	631	75,12	0,03	1,55	0,090	1,4	-2,48	326,9
2	In-Rb		2,15		96,74	0,03	2,10	0,130	1,9	-2,1	216,4
3	In-K		2,27		121,70	0,05	2,10	0,135	2,0	-2,0	121,7
4	In-Na		2,39		213,82	0,04	2,60	0,130	2,27	-1,67	160,6

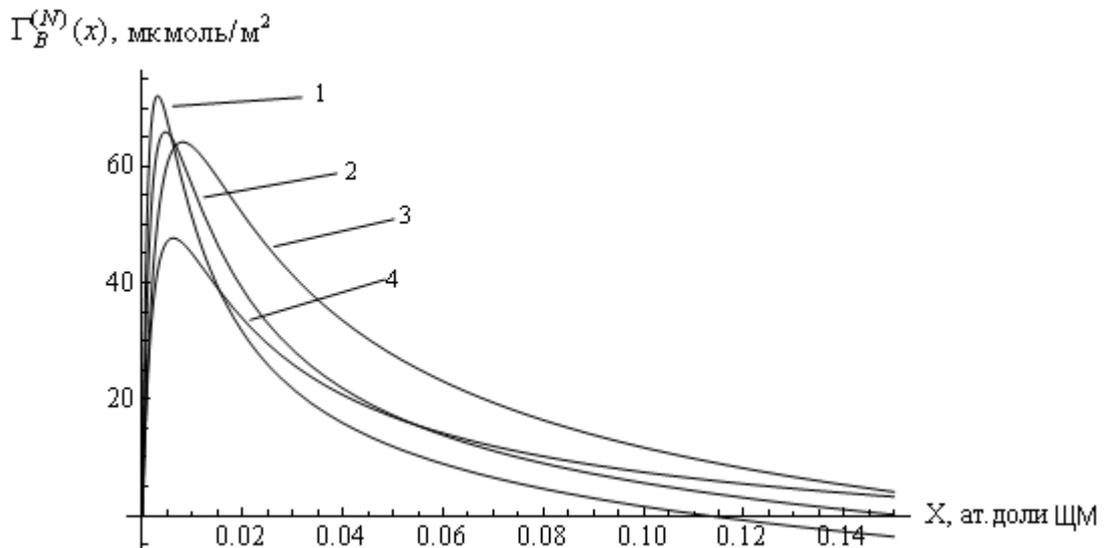


Рисунок 3.32 – Адсорбции компонентов щелочных металлов в сплавах систем индий – щелочной металл: 1–Cs, 2–Rb, 3–K, 4–Na

Из анализа изотерм адсорбции щелочных металлов в системах индий - щелочной металл (рисунок 3.32) видно, что весьма малые добавки щелочных металлов к индию приводят к быстрому увеличению значений адсорбции щелочного металла [139]. Это означает, что концентрация натрия на поверхности много больше чем его концентрация в объёме ($x_{Na}^o \gg x_{Na}$). При малых добавках натрия в раствор In–Na на поверхность сплава переходит большое количество натрия, значительно уменьшая $\sigma(x)$.

Изотермы адсорбции имеют максимумы (Γ_m) при определенных значениях объемных концентраций (x_m). Значения Γ_m , и x_m равны: 51; 48; 47; 37 мкмоль м⁻² и 0,004; 0,006; 0,008; 0,006, ат. доли, соответственно, для систем In-Cs, In-Rb, In-K, и In-Na . Относительные атомные радиусы r_i/r_p этих же систем равны: 1,12; 1,41; 1,50 и 1,63, где r_i – атомный радиус металла-добавки, r_p –радиус атома растворителя индия. Отсюда видно, что максимальная адсорбция Γ_m возрастает с увеличением относительного атомного радиуса. Это говорит о том, что в процессах адсорбции щелочных металлов на поверхности бинарных сплавов систем индий – щелочной металл значительную роль играют энергии деформации кристаллической решетки индия при введении в нее атомов щелочного металла. Чем больше добавляемый атом деформирует кристаллическую решетку металла-растворителя, тем больше вероятность выталкивания атома-добавки на поверхность раствора [139].

Выводы по 3–ей главе

1. Построено уравнение изотерм и проведены вычисления ПН сплавов бинарных систем Sn–Pb при T=350 и 500^oC и Na-Cs при T=100^oC . Сравнение результатов расчетов ПН бинарных систем с экспериментальными данными показало хорошее согласие, что связано с отсутствием на их диаграммах состояния химических соединений или других группировок.

2. Составлены уравнения изотерм и проведен расчет работы выхода электрона для бинарных систем Na-Cs при $T=100^{\circ}\text{C}$ и Pb-Na и In-Na при $T=300\text{ K}$. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными дало удовлетворительное согласие для систем Na-Cs и In-Na; в случае системы Pb-Na, на фазовой диаграмме которой имеется химическое соединение, среднее отклонение результатов достигло $\bar{\varepsilon}=4,54\%$, что в 4–5 раз превышает погрешность определения $\varphi(x)$.
3. Разделение концентрационного интервала системы Pb-Na на две области составов с учетом концентрационного положения экстремума и составление уравнений изотерм РВЭ отдельно для каждой области привели к удовлетворительному согласию данных расчетов и экспериментов; среднее отклонение результатов составило $\bar{\varepsilon}=1,52\%$.
4. Установлено, что составленные аппроксимационные уравнения с достаточной точностью описывают изотермы ПН и РВЭ двойных систем легкоплавких и щелочных металлов.
5. Вычислены адсорбции по N – варианту Гуггенгейма– Адама компонентов K, Rb и Cs в сплавах 6-ти бинарных систем Na – K(Rb, Cs), K–Rb(Cs), Rb–Cs по предложенной нами новой методике. Обнаружено, что величины адсорбции добавляемых компонентов бинарных сплавов тем больше чем дальше находится добавляемый компонент от растворителя в таблице Менделеева. В натриевых системах максимальная величина адсорбции увеличивается с увеличением порядкового номера атома добавляемого компонента.
6. Построены изотермы адсорбции по N – варианту свинца и висмута в системах Sn-Pb и Sn-Bi при температурах от 250 до 500 $^{\circ}\text{C}$. Получено, что адсорбции Pb и Bi положительны, проходят через максимумы около их концентрации $x_i \approx 0,1$ ат.доли в растворе и уменьшаются с увеличением температуры, что, по-видимому, связано с более интенсивным испарением с поверхности адсорбированного компонента в газовую фазу и с

увеличением степени растворения компонентов в растворителе при более высоких температурах.

7. Рассчитаны поверхностные натяжения и адсорбции Na в сплавах плёнок Sn–Na и In–Na через работу выхода электрона. Оказалось, что знак адсорбции Na в плёнках меняется: в области малых концентраций Na адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} > 0$, а в области больших концентраций Na адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$.
8. Вычислены адсорбции Na, K, Rb и Cs в системах индий – щелочной металл через работу выхода электрона. Изотермы адсорбций проходят через максимумы Γ_m , причём величины адсорбций компонентов Γ_m в системах индий – щелочной металл на порядок выше, чем адсорбции этих же компонентов в сплавах бинарных систем из щелочных металлов, достигая около $50 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ в области концентраций $x_i < 1 \text{ ат.}\%$ – максимальная адсорбция Γ_m возрастает с увеличением относительного атомного радиуса r_i/r_p , где r_i – атомные радиусы добавляемых компонентов, а r_p – атомный радиус индия.

Общие выводы

1. Анализ многочисленных методов получения тонких плёнок показал, что для планируемых в работе тонкопленочных систем более подходящими являются варианты термовакuumного напыления. Поэтому подготовлена экспериментальная установка УВН – 2 и отработана методика для получения тонкопленочных систем Sn-Na-Sn и In-Na-In методом термовакuumного напыления в вакууме $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ Па.
2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены элементный состав поверхностного слоя плёнок и величины энергий связи электронов в атомах In, Sn, Na, O и C в изученных системах. Величины энергий связи электронов заметно смещены в сторону больших значений, чем для свободных атомов. На основе полученных данных рассчитаны концентрации основных элементов в плёнках Sn–Na и In–Na после очистки их поверхности от примесей.
3. Измерены работы выхода электрона (РВЭ) тонких плёнок в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера при $T=300$ К. На изотермах РВЭ плёнок Sn–Na и In–Na обнаружены минимумы около $x_{\text{Na}} = 25$ и 15 ат.% Na и пологие максимумы около $x_{\text{Na}} = 70$ и 60 ат.% Na. Они связаны с поверхностной активностью натрия в области малых концентраций натрия и с особенностями фазовых диаграмм указанных систем.
4. Построены уравнения изотерм РВЭ для плёнок Sn–Na и In–Na и бинарной системы Pb–Na в зависимости от x_{Na} без и с учетом особенностей их фазовых диаграмм способом деления концентрационного интервала на две области. Сравнения результатов наших расчетов и экспериментов показали хорошие согласия при учёте химических соединений и других особенностей на фазовых диаграммах, тогда как без учета получены лишь качественное согласие результатов.
5. Построены уравнения изотерм и проведены вычисления ПН сплавов бинарных систем Sn–Pb и Na–Cs, а также РВЭ Na–Cs, In–Na, In–Li и Pb–Li.

Сравнения результатов расчетов ПН и РВЭ бинарных систем с экспериментальными данными дали удовлетворительные согласия. Установлено, что построенные аппроксимационные уравнения с достаточной точностью описывают изотермы ПН и РВЭ изученных двойных металлических систем.

6. Вычислены адсорбции К, Rb и Cs в сплавах 6-ти бинарных систем Na – К (Rb, Cs), К–Rb (Cs), Rb–Cs, используя предложенную нами методику. Обнаружено, что величины адсорбции компонентов бинарных сплавов тем больше чем дальше находится добавляемый компонент от растворителя в таблице Менделеева. В натриевых системах максимальное значение адсорбции увеличивается с увеличением порядкового номера атома добавляемого компонента.
7. Построены изотермы адсорбции свинца и висмута системы Sn-Pb и Sn-Bi при температурах от 250 до 500^oC. Адсорбции Pb и Bi положительные и проходят через максимумы около концентрации $x_i \approx 0,1$ ат.доли в растворе и уменьшаются с увеличением температуры, что связано с ростом интенсивности испарения адсорбированных компонентов в газовую фазу и увеличением степени растворения их в расплаве при более высоких температурах.
8. Рассчитаны поверхностные натяжения и адсорбции Na в сплавах плёнок Sn–Na и In–Na через РВЭ. Оказалось, что в области малых концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} > 0$, а в области больших концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$.
9. Вычислены адсорбции Na, К, Rb и Cs в системах индий – щелочной металл через РВЭ. Изотермы адсорбций проходят через максимумы Γ_m , причём величины адсорбций компонентов Γ_m в системах индий – щелочной металл на порядок выше, достигая около 50 мкмоль·м⁻² в области концентраций $x_i < 1$ ат.%, чем адсорбции этих же компонентов в сплавах бинарных систем из щелочных металлов; максимальная адсорбция Γ_m возрастает с увеличением относительного атомного радиуса r_i/r_p , где r_i – атомные радиусы добавляемых компонентов, а r_p – атомный радиус индия.

Список сокращений и условных обозначений

ВВК – высоковакуумная камера

КРП – контактная разность потенциалов

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

РВЭ – работа выхода электрона

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭС – рентгеновская электронная спектроскопия

СВВ – сверхвысокий вакуум

ПН – поверхностное натяжение

ТП – тонкие плёнки

ТПС – тонкопленочные системы

ЩМ – щелочные металлы

Список литературы

1. Антоненко, С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие / С.В. Антоненко. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
2. Золотарев, М.М. Металлизатор–вакуумщик / М.М. Золотарев. – М.: Высшая школа, 1984. – 168с.
3. Петухов, В.Ю.Ионно–лучевые методы получения тонких плёнок: Учебно – методическое пособие / В.Ю. Петухов., Г.Г. Гумаров. – Казань: КГУ, 2010. –87 с.
4. Панфилов, Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме / Ю. Панфилов. // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №3. – С. 76-80.
5. Лапшинов, Б.А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения: Методическое указание к лабораторной работе по дисциплинам «Технология материалов и изделий электронной техники» и «Технология создания технических систем» / Б.А. Лапшинов. – М.: МГИЭ и М, 2006. – 30с.
6. Григорьев, Ф.И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники: Учебное пособие / Ф.И. Григорьев. – М: МГИЭ и М, 2006. –35 с.
7. Вдовичев, С.Н. Современные методы высоковакуумного напыления и плазменной обработки тонкоплёночных металлических структур: Учебное пособие / С.Н. Вдовичев. – Н. Н.:ННГУ, 2012. –60 с.
8. Парфёнов, О.Д. Технология микросхем: Учебное пособие / О.Д. Парфёнов. – М.: Высшая школа, 1986. – 320 с.
9. Гипельсон, В.Д. Тонкоплёночные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники / В.Д. Гимпельсон, Ю.А. Родионов. – М.: Машиностроение, 1976. – 328 с.
10. Технология тонких плёнок: справочник: В 2–х Т. / под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.

11. Данилин, Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок / Б.С. Данилин. – М.: Энергия, 1967. – 312 с.
12. Березин, В.М. Методы формирования тонкопленочных структур: Учебное пособие / В.М. Березин, Н.С. Забейворота. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 96 с.
13. Скоробогатова, Л.А. Технологии материалов для микро – и наноэлектроники: Учебное пособие / Л. А. Скоробогатова, С. М. Зубрицкий, А.Л. Петров, А. Л. Семёнов. – Иркутск :ИГУ, 2009. – 83 с.
14. Смирнов, В.И. Физико-химические основы технологии электронных средств: Учебное пособие / В.И. Смирнов. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 112с.
15. Тонкие пленки антимонида индия: получение, свойства, применение / Под.ред. Н.Н. Сырбу. – Кишинев: Штиинца, 1989. –162с.
16. Стукова, Е.В. Физика малых частиц и наноструктурных материалов: Учебное пособие / Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2010. – 152 с.
17. Шаскольская, М.П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1984. – 385 с.
18. Лобанов, Д.Н. Метод молекулярно–пучковой эпитаксии и его применение для формирования SiGe наноструктур / Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, З.Ф. Красильник. – Нижний новгород: ННГУ, 2010. – 37 с.
19. Сущенцов, Н.И. Основы технологии микроэлектроники: Лабораторный практикум / Н.И. Сущенцов. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. – 542с.
20. Иванов, Александр. Технология напыления тонких пленок / Александр Иванов // Современная светотехника. – М.: ООО «Группа Море». – 2010. – № 1. –С 45–48.
21. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. – М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2002. – 526с.

22. Царев, Б. М. Контактная разность потенциалов / Б. М. Царев. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 280с.
23. Ривьера, Х. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. – 432 с.
24. Херинг, К. Термоэлектронная эмиссия / К. Херинг, М. Никольс. – М.: ИЛ, 1950. –195с.
25. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник: 4-е изд. / В.С. Фоменко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340с.
26. Добрецов, Л.Н. Эмиссионная электроника / Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. –М.: Наука, 1966. – 564с.
27. Кудинцева, Г.А. Термоэлектронные катоды / Г.А. Кудинцева, А.И. Мельников, А.В. Морозов, Б.П Никонов. – М. –Л.: Энергия, 1966. –386с.
28. Зандберг, Э. Я. Поверхностная ионизация / Э. Я. Зандберг, Н.И. Иванов. – М.: Наука, –1969. – 273с.
29. Елинсон, М. И. Автоэлектронная эмиссия / М. И. Елинсон, Г.Ф. Васильев. – М.: Гос. изд. физ. – мат. лит., 1958. – 272с.
30. Лукирский, П. И. О фотоэффекте / П. И. Лукирский. – М. – Л.: ГТТИ, 1933. – 94с.
31. Арсентьева–Гайль, А. Н. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков / А. Н. Арсентьева–Гайль. – М.: Гостехиздат, 1957. –222с.
32. Фишер, Р. Автоэлектронная эмиссия полупроводников / Р. Фишер, Х. Нойман. – М.: Наука, 1971. – 215 с.
33. Савицкий, Е.М. Электрические и эмиссионные свойства сплавов / Е.М. Савицкий, И.В. Буров, С.В. Пирогова, Л.Н. Литвак. – М.: Наука, 1978. – 294с.
34. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях расплавов и твердых фаз на металлической основе / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков. – М.: Металлургия, 1995. – 272 с.

35. Бродский, А. М. Теория электронной эмиссии из металлов / А.М. Бродский, Ю. А. Гуревич. – М.: Наука, 1973. – 256с.
36. Калажоков, З.Х. Определение работы выхода электрона методом Фаулера: Методические разработки / З.Х. Калажоков, З.Х.(мл) Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 2007. – 23 с.
37. Алчагиров, Б.Б. Эмиссионные свойства металлов и сплавов: Учебное пособие / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 1984. – 114 с.
38. Калажоков, Х.Х. Влияние адсорбции компонентов сплавов и активных газовых сред на работу выхода электрона металлических систем: Дисс. кан. физ. – мат. наук. / Х.Х. Калажоков. – Нальчик: КБГУ, 1989. – 186с.
39. Colin, Lea. Computation of photoelectric work function using the Fowler analysis / Lea Colin, В.Н. Blott, С.Н.В. Mee // *Applied Optics*. –1969. –V. 8, №1. – P. 203–204.
40. Kerr, J. F. Program work function from photoelectric data / J. F. Kerr, С.Н.В. Mee // *Comp. Phys. Commun.* – 1974. –V. 7, № 7. – P. 419 – 427.
41. Алчагиров, Б. Б. Современные методы исследования поверхности твердого тела /Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Х. Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 1986. – 130 с.
42. Batt, K.J. Photoelectric technique for the study of adsorption: Aluminum-oxygen and aluminum-aluminum water systems / K.J. Batt, С.Н.В. Mee // *Appl. Opt.* – 1970. – V. 9, № 1. – P.75–79.
43. Сендецки, С. Фотоэлектрический метод определения быстрых изменений работы выхода / С. Сендецки, Б. Барвински // *ПТЭ*. –1978. – № 4. – С.194–196.
44. Калажоков, Х.Х. Способ определения работы выхода электрона / Х.Х. Калажоков, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. А.с. № 1314862 СССР // *БИ*. – № 20. – 1987.
45. Задумкин, С.Н. Физика межфазных явлений в конденсированных средах / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова. – Нальчик: КБГУ, 2014. – 247 с.

46. Хоконов, Х.Б. Прибор для измерения поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, И.Г. Шебзухова. А.с. № 408198 // БИ. – № 47. – 1973.
47. Таова, Т. М. Способ измерения поверхностного натяжения хрупких металлов / Т.М. Таова, И.Г. Шебзухова, Х.Б. Хоконов. А.с. № 1323930 // БИ. – № 26. – 1997.
48. Хоконов, Х. Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твёрдом состоянии / Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Истница. –1974. – С. 190 – 201.
49. Таова, Т.М. Устройства для определения поверхностного натяжения твёрдого тела / Т.М. Таова, Б.Х. Унежев. Патент РФ № 2200313 // БИ. – №7. – 2003.
50. Таова, Т. М. Методы измерения поверхностного натяжения металлов в твёрдом состоянии: Учебное пособие /Т. М. Таова, Б. Х. Унежев. – Нальчик: КБГУ, 2007. – 53с.
51. Коков, Х.Н. Исследование связи поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем / Х.Н. Коков, С.Н. Задумкин, Х. Б. Хоконов // Физика межфазных явлений. – Нальчик. – 1977. – Вып. 2. – С. 44–49.
52. Лазарев, В.Б. Экспериментальное изучение внешнего фотоэффекта с поверхности разбавленных амальгам калия в жидком и твердом состоянии / В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов // Докл. АН СССР. – 1965. –Т. 161 и 164. – С. 875–877.
53. Задумкин, С.Н. Работа выхода и поверхностная энергия металлов (краткое сообщение) / С.Н. Задумкин, В.Г. Егиев // Физика металлов и металловедение. –1966. – Т. 22, вып. 1. – С. 121–122.
54. Хоконов, Х.Б. Исследование поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности бинарных систем галлия с индием, висмутом и кадмием / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров

- // Изв. Сев. Кавк. научн. центра высшей школы. Ест. наук. –1973. – № 2. – С. 60–65.
55. Задумкин, С.Н. Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // ФММ. – 1961. – Т. 11, вып. 3. – С. 331–345.
56. Демченко, В.В. О связи работы выхода с поверхностным натяжением металла / В.В. Демченко // ФММ. –1966. – Т. 21, вып. 4. – С. 634 – 636.
57. Созаев, В.А. Межфазная энергия и работа выхода на границах раздела «тонкие плёнки сплавов щелочных металлов – диэлектрик» / В.А. Созаев, Р.А. Чернышова // Письма в ЖТФ. –2003. – Т. 29, вып. 2. – С. 62–69.
58. Лазарев, В.Б. О связи между поверхностными и фотоэлектрическими свойствами металлических сплавов. III. Фотоэлектрические свойства сплавов системы свиниц–натрий / В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов // Электрохимия. –1968. – Т. 4, вып. 6. – С. 662 – 664.
59. Ибрагимов, Х.И. Поверхностные явления в расплавах на основе ртути и металлов III–VA групп: Дис. докт. хим. наук / Х.И. Ибрагимов. – Киев: ИПМ АН УССР, 1980. – 388 с.
60. Алчагиров, Б.Б. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью насыщенного пара металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, Р.Х. Архестов, В.Г. Горчханов, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова. Патент 2511277 РФ // МПК G01N13/02. – Бюл. 10. – 2014.
61. Альчагиров, Б.Б. Концентрационные зависимости поверхностной энергии и работы выхода электрона: связь на основе обобщенного уравнения аддитивности / Б.Б. Альчагиров // Физика и технология поверхности. – Нальчик. – 1990. –С. 45 – 51.
62. Задумкин, С.Н. Уравнение, связывающее работу выхода электрона с поверхностным натяжением металлических растворов / С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, Х.Б. Хоконов // ЖФХ. – 1977. – Т. 51, № 1. – С. 133–137.

63. Алчагиров, Б.Б. Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 2011. – 214 с.
64. Алчагиров, Б.Б. Расчёты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов: Учебно – методическое пособие / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, А.М. Чочаева. – Нальчик: КБГУ, 2004. – 58 с.
65. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
66. Задумкин, С.Н. Физика межфазных явлений. Адсорбция / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 1982. – 45 с.
67. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / под ред. Х.Б. Хоконова. – М.: Физматлит, 2007. – 280 с.
68. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Metallurgy, 1994. – 440 с.
69. Бурьлов, Б.П. Изотерм поверхностного натяжения в жидких сплавах на основе скандия, иттрия и редкоземельных элементов / Б.П. Бурьлов, В.В. Вассельев // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: наукова думка. –1971. –С.144 – 149.
70. Калажоков, З.Х. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции сплавов бинарных систем р-металлов / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50, № 6. – С. 781 – 784.
71. Афаунова, Л.Х. Теплофизические и поверхностные свойства лития и сплавов литий – натрий, натрий – калий: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Л.Х. Афаунова. – Нальчик: КБГУ, 2013. – 28 с.
72. Петров, Н.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Методическая разработка / Н.А. Петров, Л.В. Яшина. – М.: МГУ ФН о М, 2011. – 87 с.

73. Филатова, Е.О. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высоких энергий как неразрушающий метод исследования скрытых межфазовых границ / Е.О. Филатова, А.А. Соколов // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52.– С 85–93.
74. Юдин, А.Л. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Учебно – методическое пособие / А.Л. Юдин. – Кемерово: КемГУ, 2004. – 47 с.
75. Николичев, Д.Е. Химический анализ твёрдотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Учебное пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин. – Н.Новгород: ННГУ, 2014. – 73 с.
76. Кузнецов, М. В. Современные методы исследования поверхности твёрдых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ–микроскопия / М.В. Кузнецов. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2010. – 43 с.
77. Осьмушко, И.С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: Учебное пособие / И.С. Осьмушко, В.И. Вовна, В.В. Короченцев. – Владивосток: Дальневост. ун-та, 2010. – 42 с.
78. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 598 с.
79. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник / В.И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 255 с.
80. Зигбан, К. Электронная спектроскопия. / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. – М.: Мир, 1971. – 458 с.
81. Wagner, C.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / C. D. Wagner, W.M. Rigus, e. a. Physical electronics Div., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1979.
82. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. Получение и исследование состава и свойства тонкоплёночных систем Sn–Na–Sn и In–Na–In на поверхности кремния / Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али, С.Ж. Гонов, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Труды международного

- междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2013.– С. 93–96.
83. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. Определение элементного состава поверхностного слоя тонкоплёночных систем Sn-Na-Sn и In-Na-In на поверхности кремния / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, С.Ж. Гонов, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Изв. КБГУ. –2013. – Т. 3, №4. – С. 9–12.
84. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. Работа выхода электрона тонких плёнок олово–натрий и индий–натрий в зависимости от концентрации натрия / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, З. Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2014. – С. 148–153.
85. Leung, W.S. A study of degradation of indium tin oxide thin films on glass for display applications / W.S. Leung, Y.C. Chan, S.M. Lui // *Microelectronic Engineering*. – 2013. – V.101. – P. 1–7.
86. Домашевская, Э.П. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) исследования нанослоев SnO_x / Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, С.Ю. Турищев, В. М. Кашкаров, Ю.А. Юраков, О.А. Чувенкова, А.В. Щукарев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2008. – Т.10, № 2. – С. 92–108.
87. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science*. – 2005. – V.79. – P. 47–154.
88. Соколов, А.В. Оптические свойства металлов / А.В. Соколов. – М: Физ.-мат. лит, 1961. – 464 с.
89. Кацнельсон, Б.В. Электровакуумные, электронные и ионные приборы: Справочник / Б.В. Кацнельсон, А.М. Калугин, А.С. Ларионов. – М.: Энергия, 1976. – 920 с.

90. Онищенко, А.В. Работа выхода электрона двойных металлических сплавов с натрием / А.В. Онищенко, Ю.И. Малов, В.Б. Лазарев // ФММ. – 1981. – Т. 51, вып. 3. – С. 659-661.
91. Малов, Ю.И. Работа выхода электрона бинарных сплавов индий – щелочной металл / Ю.И. Малов, М.Д. Шебзухов // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба. –1977. – С. 200 – 205.
92. Алчагиров, Б.Б. Температурная зависимость работы выхода электрона натрия в твёрдом и жидком состояниях / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Х.Б. Хоконов // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 9. – С 892 – 894.
93. Хоконов, Х.Б. Работа выхода электрона из тонких пленок натрия и калия / Х.Б. Хоконов, Б.Б. Алчагиров, Ш.А. Калмыков// Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики (научные сообщения). – Нальчик. – 1971. – Вып. 1. – С. 39–41.
94. Sangster, J. The Na-Sn (Sodium – Tin) system / J. Sangster and C.W. Bale // Journal of phase equilibria. –1998. – V. 19, №1. – С. 76 – 81.
95. Ерошенкова, И.Г. Диаграмма состояния металлических систем (Итоги науки и техники) / И.Г. Ерошенкова, А.М. Захаров, В. Г. Оленичева. – М.: ВИНТИ, – 1983. – Вып. 27. – 300 с.
96. Зихова, К.В. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов / К.В. Зихова, З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Коложоков // Изв. вузов. Сев. Кав. регион. Естественные науки. – 2010, – №6. – С. 47–49.
97. Калажоков, З.Х. К расчету концентрационной зависимости поверхностного натяжения сплавов металлических систем / З.Х. Калажоков, К.В. Барсокова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (LDC–2). – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2010. – С. 104–107.

98. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. К расчету изотерм поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, З.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Изв. КБГУ. – 2013. – Т. 3, № 3. – С. 5–11.
99. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, –1967. – 388 с.
100. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. Определение адсорбции натрия в тонкопленочных системах олово-натрий и индий-натрий / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, З.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Изв. КБГУ. – 2014. – Т. 4, №2. – С. 5–9.
101. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. Изотерма работы выхода электрона и адсорбции натрия в плёночных системах Sn-Na и In-Na. / Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции. – Нальчик: КБГУ. – 2014. –С. 86–92.
102. Михайлов, В.Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века / В.Н. Михайлов, В.А. Евтихин, И.Е. Люблинский и др. – М.: Энергоатомиздат, – 1999. – 526 с.
103. Петрин, Б.К.. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. Сер. «Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую» (Итоги науки и техники) / Б.К. Петрин. – М.: ВИНТИ, – 1986. – Т. 8. 134 с.
104. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров, В.Б. Лазарев, Х.Б. Хоконов // М.: ТФЦ РАН. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. –1989,–№ 5 (79), 4(90). – С. 76–146.
105. Hüzl, J. Work Function of Metals / J.Hüzl,F.K. Schulte // In: «Solid Surface Physics». –Springer – Verlag - Berlin - Heidelberg – New York: 1979. – V.85. – P. 221–225.

106. Граневский, С.Л. Поверхностная энергия и работа выхода электрона наноструктур металлических сплавов / С.Л. Граневский, Н.В. Далакова, А.З. Кашежев, В.К. Кумыков, В.А. Созаев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 149–153.
107. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона сплавов с участием щелочных металлов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, вып. 11. – С. 76-82.
108. Bogdanow, H. Electronic surface properties of alkali-metal alloys / H. Bogdanow, K.F. Wojciechowski // J. Phys. D: Appl. Phys. –1996. – V. 29. – P. 1310–1315.
109. Anderson, P.A. The work function of the lithium / P.A. Anderson // Phys. Rev. – 1949. – V. 75, № 8. –P. 1205-1207.
110. Хоконов, Х.Б. О работе выхода электрона металлической пленки конечных размеров / Х.Б. Хоконов, Б.Б. Алчагиров // ФММ. –1968. – Т. 25, вып. 1. – С. 185–186.
111. Хоконов, Х.Б. О влиянии диэлектрической подложки и размера металлической пленки на работу выхода электрона / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, Б.Б. Алчагиров. // В кн. «Физика конденсированных сред». – Ростов на Дону, –1970.– С. 40–43.
112. Wong, K. Temperature-dependent work functions of free alkali-metal nanoparticles / K. Wong, G. Tikhonov, V.V. Kresin // Phys. Rev. – 2002. – V. 66, – P. 125401/1-125401/5.
113. Michaelson, H.B. The Work Function of the Elements and its Periodicity / H.B. Michaelson. // J. Appl. Phys. –1977. – V. 48, № 11. – P. 4729–4733.
114. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона поликристаллических плёнок лития / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, Х.Б. Хоконов, Т.М. Таова //Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений,

- межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2013.– С. 5–10.
115. Таова, Т.М. Жидкометаллические теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Поверхностное натяжение в жидкой фазе / Б.С. Карамурзов, Б.Б. Альчагиров, Р.Х. Архестов, Х.Б. Хоконов // Перспективные материалы. – 2009. – № 2. – С. 25–31.
116. Таова, Т.М. К расчёту поверхностного натяжения систем Na-K-Cs с использованием данных для сплавов, лежащих на линиях разрезов, идущих к одной из вершин треугольника составов / Т.М. Таова // Расплавы. – 2007. – №1. – С. 68–75.
117. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. К расчету изотерм поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектив–2013». – Нальчик: КБГУ. –2013. – Т. IV. –С. 94–98.
118. Пригожин, И. химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск: наука, 1966. – 510 с.
119. Альсурайхи, Абдулазиз Салех Али. О расчете изотерм поверхностного натяжения и работы выхода электрона бинарных металлических систем / Абдулазиз Салех Али Альсурайхи // Труды Баксанской молодёжной школы физики – 2012. – Нальчик: КБГУ. – 2013. – С. 24–32.
120. Ибрагимов, Х.И. Исследование поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово- свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих их них твёрдых фазах. – Нальчик: КБ Книгизд. – 1965. – С.269–276.
121. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров. // М.: ТФЦ РАН. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. –1991. № 3(89), 4(90). – С. 3–180.

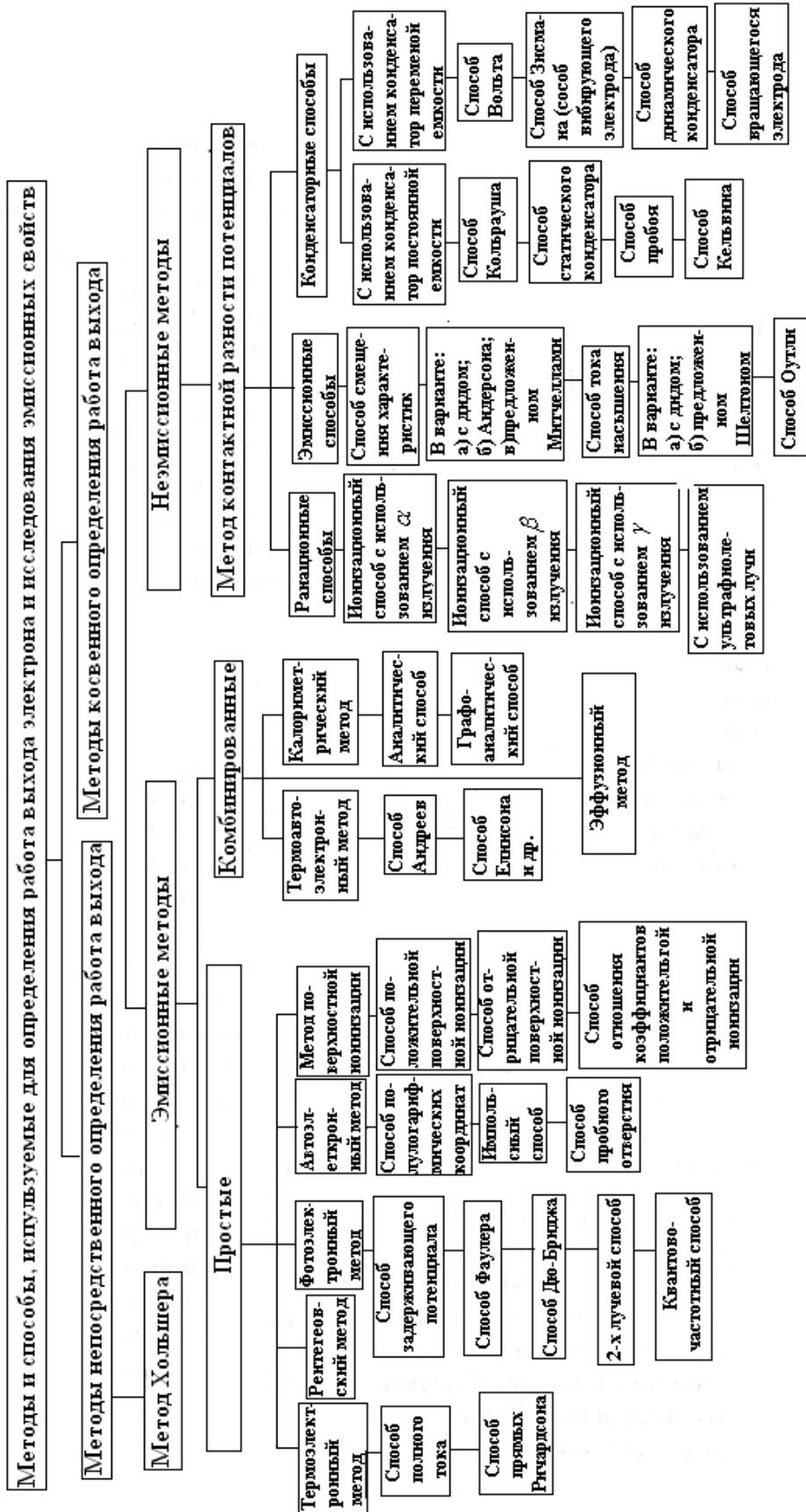
122. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х Т.: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М: Машиностроение, 2001. – 872 с.
123. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.
124. Калажоков, З.Х. Концентрационная зависимость работы выхода электрона сплавов бинарной системы / З.Х. Калажоков, З. Кумышева, М.А. Дзаркуреев, Заур Х. Калажоков //Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.-на-Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2012.–С. 65–67.
125. Лазарев, В.Б. О связи между фотоэлектрическими и поверхностными свойствами сплавов системы свинец-натрий / В.Б. Лазарев, Ю.И. Малов // Известия АН СССР. Серия химическая – 1967. – № 9. – С. 2091–2094.
126. Lamprecht, G.J. The Pb-Na Phase Diagram / G.J. Lamprecht, L. Dicks, P. Crowther // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – P. 1439 – 1441.
127. Онищенко, А.В. О влиянии химического состава на величину работы выхода электрона интерметаллидов/ А.В. Онищенко, Ю.И. Малов // ФММ. – 1982. –Т. 54, вып. 1. – С. 94–96.
128. Шебзухов, А.А. поверхностная сегрегация в разбавленных металлических растворах / А.А. Шебзухов // Поверхность: физика, химия, механика. – 1983. – № 8. – С. 13-22.
129. Алчагиров, Б.Б. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий. Учёт активности компонентов / Б.Б. Алчагиров, Л.К. Афунова, Т.М. Таова, Р.Х. Архестов, З.А. Коков, Л.Г. Алчагирова // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – Нальчик: КБГУ. – 2009. – Вып. 12.– С. 9-11.
130. Калажоков, З.Х. Расчёт изотерм адсорбций компонентов бинарных сплавов систем щелочных металлов / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, З.В. Карданова, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, К.В. Зихова, А.М. Дзакуреев, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова // Труды международного

- междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2013. – С. 100–102.
131. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм адсорбций компонентов бинарных сплавов систем щелочных металлов / З.Х. Калажоков, Заур Х. Калажоков, З.В. Карданова, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, А.М. Дзакуреев, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Сборник трудов участников Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых, 9 – 13 сентября 2013 г., г. Тверь, Тверской государственный технический университет. – С.102 –104.
132. Калажоков, З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции в расплавах металлических систем / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур.Х. Калажоков, Н.С. Реуцкая, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Изв. КБГУ. – 2011. – Т. 1, № 2. – С. 15—22.
133. Калажоков, З.Х. Расчёт поверхностных концентраций и адсорбций компонентов бинарных и трёхкомпонентных металлических сплавов / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Заур.Х. Калажоков, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, Б.С. Карамурзов, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН. – 2012.–С. 39–42.
134. Калажоков, З.Х. Температурная зависимость адсорбция свинца и висмута в системах Sn–Pb и Sn–Bi / З.Х. Калажоков, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, Х.Х. Калажоков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦВШЮФУ. АПСН. – 2013. – С. 87–89.
135. Станкус, С. В. Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состоянии / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин // ТВТ. –2006.– Т. 44, вып. 3. – С. 393 – 400.

136. Bakker, G. Kapillarität und obreflechenspannung. Handb. d. exp. Phys., Bd.VI, –Leipzig, Vion-Harms, 1928. – 190 P.
137. Алчагиров, Б.Б. Исследование работа выхода электрона бинарных систем индий–свинец, индий – олово и олово – свинец / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, Х.Х. Калажиков // Поверхность. – 1982. – №7. – С 59 – 55.
138. Хоконов, Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов и сплавов в твёрдом состоянии / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, Х. Н. Коков // Научные труды № 89 МИСиС «Поверхностные явления в полупроводниках». – М.: Металлургия. – 1976. – С. 24–37.
139. Калажиков, З.Х. Адсорбция щелочных металлов в системах индий – щелочной металл / З.Х. Калажиков, З.Х. (мл.) Калажиков, Абдулазиз Салех Али Альсурайхи, З.В. Карданова, К.В. Зихова, З.А. Кучменова, Х.Х. Калажиков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН.– 2013. –С. 85–86.
140. Калажиков, Заур.Х. Расчёт адсорбции добавляемого компонента в бинарный сплав через работу выхода электрона / Заур.Х. Калажиков, М.А. Дзакуреев, З.В. Карданова, Х.Х. Калажиков // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Р.–на–Д.: Изд. СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН.– 2012.–С. 59–61.

Приложения

Приложение 1
 Методы и способы, применяемые для экспериментального определения работы выхода электрона и исследования эмиссионных свойств [18]



Приложение 2

Результаты вычислений $\sigma(x)$ системы Sn-Pb при $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сравнение их с экспериментальными данными [120]

x , ат. доли	$\sigma_p(x)$, МН/м	$\sigma_{\text{э}}(x)$, МН/м	$\varepsilon = (\sigma_{\text{э}} - \sigma_p) / \sigma_{\text{э}}$	$\bar{\varepsilon}$, %
0,00	535,1	535,1	0	0,171%
0,05	512,29	518	0,011	
0,10	499,24	501	0,004	
0,15	490,63	491	0,001	
0,20	484	484	0,000	
0,25	478,78	478	0,002	
0,30	474,40	474	0,001	
0,40	467,17	467	0,0004	
0,50	461,16	460	0,003	
0,60	455,86	457	0,002	
0,70	451,00	451	0,000	
0,75	448,69	449	0,001	
0,80	446,44	446,5	0,000	
0,90	442,44	442	0,001	
1,00	437,90	437,9	0,000	

Приложение 3

Результаты вычислений $\sigma(x)$ системы Sn-Pb при $T=500$ °C и сравнение их с экспериментальными данными [120]

x , ат. доли	$\sigma_p(x)$, МН/м	$\sigma_{\text{э}}(x)$, МН/м	$\varepsilon = (\sigma_{\text{э}} - \sigma_p) / \sigma_{\text{э}}$	$\bar{\varepsilon}$, %
0,00	527,500	527,5	0	0,223%
0,05	509,010	513,0	0,008	
0,10	497,691	500,0	0,005	
0,15	489,000	490,5	0,003	
0,20	483,017	483,0	0,000	
0,25	477,475	476,0	0,003	
0,30	472,573	471,5	0,002	
0,40	463,926	463,0	0,002	
0,50	456,198	456,0	0,000	
0,60	449,003	449,0	0,000	
0,70	442,147	443,0	0,002	
0,75	438,810	439,5	0,002	
0,80	435,519	436,0	0,001	
0,90	429,051	430	0,002	
1,00	422,7	422,7	0,000	

Приложение 4

Результаты наших вычислений $\sigma(x)$ системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$ и сравнение их с экспериментальными данными [121]

x	$\sigma_p(x)$	$\sigma_\Sigma(x)$	$\varepsilon = (\sigma_\Sigma - \sigma_p) / \sigma_\Sigma$	$\bar{\varepsilon}, \%$
0,00	205,00	205	0,000	0,917%
0,05	123,62	121	0,022	
0,10	106,00	106	0,000	
0,20	93,21	94	0,008	
0,30	87,45	88	0,006	
0,40	83,77	84	0,003	
0,50	80,20	81	0,000	
0,60	78,69	78	0,009	
0,70	76,66	75	0,022	
0,80	74,80	73	0,025	
0,90	73,06	72	0,015	
1,00	71,40	71,4	0,000	

Приложение 5

Результаты вычислений $\varphi(x)$ системы Na-Cs при $T=100^\circ\text{C}$ и сравнение их с экспериментальными данными [104]

x	$\varphi_p(x)$	$\varphi_{\text{э}}(x)$	$\varepsilon = (\sigma_{\text{э}} - \sigma_p) / \sigma_{\text{э}}$	$\bar{\varepsilon}, \%$
0	2,390	2,39	0,000	0,15%
0,05	2,140	2,12	0,020	
0,1	2,060	2,06	0,000	
0,2	2,000	2,00	0,000	
0,3	1,975	1,98	0,000	
0,4	1,961	1,96	0,005	
0,5	1,954	1,958	0,004	
0,6	1,948	1,955	0,007	
0,7	1,945	1,945	0,000	
0,8	1,943	1,943	0,000	
0,9	1,941	1,942	0,001	
1	1,940	1,94	0,000	

Приложение 6

Результаты наших вычислений $\varphi(x)$ системы Pb-Na при $T=300\text{K}$ по уравнению (3.17) и сравнение их с экспериментальными данными [125]

x	$\varphi_p(x)$	$\varphi_{\text{э}}(x)$	$\varepsilon = (\sigma_{\text{э}} - \sigma_p) / \sigma_{\text{э}}$	$\bar{\varepsilon}, \%$
0,000	3,607	3,607	0	4,536%
0,021	3,232	2,929	0,103	
0,043	2,941	2,786	0,056	
0,071	2,669	2,339	0,141	
0,150	2,232	2,232	0,000	
0,243	2,014	2,143	0,060	
0,360	1,931	2,089	0,076	
0,500	1,958	2,053	0,046	
0,686	2,081	2,071	0,005	
0,786	2,188	2,161	0,012	
1,000	2,429	2,429	0,000	

Приложение 7

Результаты вычислений $\varphi(x)$ системы Pb-Na при $T=300K$ и сравнение их с экспериментальными данными [125]

x	$\varphi_P(x)$	$\varphi_{\text{Э}}(x)$	$\frac{ \varphi_{\text{Э}} - \varphi_P }{\varphi_{\text{Э}}}$	$\bar{\varepsilon},\%$
0,000	3,607	3,607	0	1,518%
0,021	2,968	2,929	0,013	
0,043	2,653	2,786	0,048	
0,071	2,439	2,339	0,043	
0,150	2,192	2,232	0,018	
0,243	2,095	2,143	0,022	
0,360	2,057	2,089	0,015	
0,500	2,053	2,053	0,000	
0,686	2,087	2,071	0,008	
0,786	2,161	2,161	0,000	
1,000	2,429	2,429	0,000	

Приложение 8

Результаты наших вычислений $\varphi(x)$ системы In-Na при $T=300K$ и сравнение их с экспериментальными данными [91]

x	$\varphi_P(x)$	$\varphi_{\text{Э}}(x)$	$\frac{ \varphi_{\text{Э}} - \varphi_P }{\varphi_{\text{Э}}}$	$\bar{\varepsilon},\%$
0,00	3,850	3,850	0,000	0,713%
0,03	2,780	2,780	0,000	
0,05	2,525	2,570	0,018	
0,07	2,388	2,360	0,012	
0,10	2,290	2,249	0,018	
0,13	2,254	2,254	0,000	
0,21	2,262	2,274	0,009	
0,25	2,35	2,350	0,000	