

Работа выхода электрона лития. Состояние исследований

© Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004 Нальчик, Россия
email: alchg@kbsu.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2014 г.)

Дан литературный обзор основных результатов исследований работы выхода электрона лития, в том числе и собственных данных авторов, полученных в условиях сверхвысокого статического вакуума абсолютным фотоэлектрическим методом Фаулера на поликристаллических образцах лития различной степени чистоты. Из анализа следует, что в литературе мало данных об эмиссионных свойствах и работе выхода электрона лития. Показано, что с повышением степени чистоты исходных образцов лития марки ЛЭ-1 на один порядок работа выхода электрона повышается на 7–10%, а ее температурный коэффициент уменьшается в 6 раз по абсолютной величине.

Введение

Литий по праву считается материалом XXI века, уникальные свойства которого представляют не только теоретический, но и большой практический интерес в связи с перспективами его применения в новейшей технике и технологии [1–4]. В частности, предполагается его использование в качестве тритий-воспроизводящего материала, теплоносителя для снятия тепла в самоохлаждающихся литий-литиевых бланкетах. Обладая низкой работой выхода электрона (РВЭ), литий и его сплавы могут быть успешно использованы для разработки и создания высокоэффективных фотокатодов, новых мобильных малогабаритных источников энергии для эксплуатации на Земле и в условиях космоса и многое другое [5–8].

Состояние исследований работы выхода электрона лития

В литературе очень мало исследований и экспериментальных данных об эмиссионных свойствах и РВЭ лития и его сплавов [7,9–14], являющихся одними из фундаментальных энергетических характеристик поверхности вещества в конденсированном состоянии [15]. В справочнике по эмиссионным свойствам веществ В.С. Фоменко [7], хронологически охватывающем период с 1916 по 1980 г., данных о РВЭ лития, накопленных в литературе за этот период времени, настолько мало, что они заняли лишь несколько страниц. Среди них экспериментальные данные о РВЭ лития составляют лишь около половины. По-видимому, скудность данных о РВЭ Li заставила автора [7] включить в свой справочник и ссылку на величину РВЭ лития, взятую даже из справочника химика [16]. С сожалением приходится констатировать, что и в настоящее время исследования эмиссионных свойств и РВЭ лития и его сплавов существенным образом не продвинулись вперед [6,9,11,14,17]. В связи с этим в настоящей работе ставится задача обзора состояния экспериментальных исследований РВЭ лития,

в том числе и собственных работ авторов. Для удобства обсуждения результатов исследований по РВЭ лития они сведены в табл. 1.

К наиболее ранним, но основательным исследованиям РВЭ лития, относятся работы П. Андерсона [18,19], в которых методом контактной разности потенциалов (КРП) [15,20] была определена РВЭ лития с высокой относительной точностью: 2.49 ± 0.02 eV. Электродами сравнения служили свеженасыленные пленки бария, РВЭ которых принимались равными 2.52 eV. Исследуемые образцы лития в опытах П. Андерсона представляли собой насыленные (после многократной фракционной перегонки) на стеклянные подложки тонкие пленки лития. Для уменьшения влияния на РВЭ газообразных загрязнений в измерительной ячейке, приводивших со временем к заметным изменениям величины РВЭ лития, измерения начинались по возможности как можно быстрее после получения пленок, что обычно составляло около 30 с.

На наш взгляд, в [18] имеется ряд недостатков, в том числе и методического характера: использование в качестве электрода сравнения пленок бария, а не чистого благородного металла с высокостабильным значением РВЭ и пр. В частности, по результатам измерений П. Андерсона [19], КРП между вольфрамом и пленкой бария оказалась равной 2.13 eV. Но измерение КРП между этими металлами по новым данным [21] показывает более низкое значение КРП (1.95 eV). Несовпадение в значениях КРП на 0.18 eV, полученное в обсуждаемых исследованиях, можно объяснить тем, что П. Андерсон получал пленки лития при одних температурах (при температуре кипения жидкого азота), а последующие измерения КРП выполнялись при комнатной температуре, т.е. увеличением РВЭ пленки бария с повышением температуры подложки от 90 до 300 К. В пользу такого утверждения свидетельствуют и результаты измерений РВЭ авторов [22], показавших, что повышение температуры подложки с пленкой бария от 90 до 300 К приводит к увеличению РВЭ бария на 0.12 eV (при погрешности определения РВЭ методом КРП в сотые доли eV).

Таблица 1. Экспериментальные данные о работе выхода электрона лития

Автор(ы), год публикации, литературный источник	Метод определения РВЭ	РВЭ, eV	$d\phi/dT$, eV/K	Температура, К	Примечания
Olpin A. 1931 [25]	ФЭ	2.28	—	—	[25] Data for 32 elements.
Schulze R. 1934 [26]	ФЭ	2.42	—	—	—
Klein O., Lange E. 1938 [27]	КРП	1.40	—	300	Электрод сравнения — ртуть (РВЭ ртути принята равной 4.50 eV).
Anderson P. 1949 [18]	КРП	2.49 ± 0.02	—	—	Электрод сравнения — свеженапыленная на стеклянную подложку пленка бария (РВЭ бария принята равной 2.52 eV)
Царев Б. 1955 [20]	КРП	2.39	—	—	—
Гаврилюк В.М., Медведев В.К. 1966 [23]	КРП	3.0	—	77–200	Согласно данным работы [23], РВЭ напыленного слоя лития увеличивается на 0.25 eV при повышении температуры подложки от 77 до 112 К
Овчинников А.П., Царев Б.М. 1968 [28]	ПЭ	2.93	—	—	Пленка лития технической чистоты (марки ЛЭ-1), нанесенная термическим испарением на поверхность грани (111) вольфрама. Измерения проводились в вакууме 10^{-7} Pa
Rawlings P., Reiss H. 1973 [29]	ТМ	2.31	—	—	РВЭ грани (001) лития Li
Алчагиров Б.Б., Шнитко Г.Н., Куршев О.И. и др. 1990 [30]	ФЭ	2.35 ± 0.02 $+5.92 \cdot 10^{-4}t$	$5.92 \cdot 10^{-4}$	300–450	Образцы лития ЛЭ-1 (99.8% Li), под- вергнутые длительной термической обработке (573 К) в жидком состоянии и однократной дистилляции в сверхвысо- ком вакууме 10^{-8} Pa; погрешность измерения РВЭ — 15%.
Wong K., Tikhonov G., Kresin V. 2002 [31]	ФЭ	2.90	$-1.96 \cdot 10^{-4}$	—	Измерения при температуре $T_{\text{melt}} = 450$ К Свободные наночастицы лития размерами 3–5 nm
Алчагиров Б.Б. и др. 2008–2009 [32,33]	ФЭ	2.54 ± 0.02	$+9.85 \cdot 10^{-5}$	—	Дважды подвергнутые вакуумной (10^{-7} Pa) дистилляции литий марки ЛЭ-1; термически напыленные пленки (толщиной не менее 0.1 nm) на поли- рованные подложки из нержавеющей стали 12X18P9T или стекла при 300–450 К; погрешность измерения РВЭ — 1.5%
Alchagirov B.B. et al. 2009 [34]	ФЭ	2.54 ± 0.03	—	—	Погрешность измерения РВЭ — 1.5%; образцы Li с содержанием примесей Na (0.04%) и K (0.005%)
Алчагиров Б.Б. и др. 2009 [35]	ФЭ	2.64 ± 0.02	—	300	Массивные образцы лития с исходной чистотой 99.85%, подвергнутые длительной дополнительной термической обработке в жидком состоянии с последующей дистил- ляцией в сверхвысоком вакууме 10^{-7} Pa. Погрешность измерения РВЭ — 1.5%. Оценочная чистота лития — не менее 99.90% основного элемента.

Примечание. Обозначения методов определения РВЭ: КРП — контактная разность потенциалов, ФЭ — фотоэлектрический метод Фаулера, ТМ — термоэлектронный метод, ПЭ — метод полевой эмиссии.

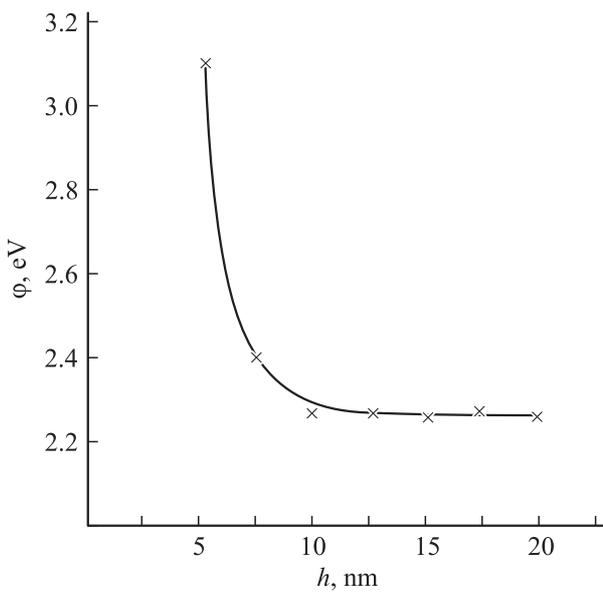


Рис. 1. Зависимость работы выхода пленки бария от толщины слоя [24].

Более того, РВЭ самой пленки лития также может оказаться в зависимости от температуры подложки в момент напыления: согласно данным работы [23], РВЭ пленки лития увеличивается на 0.2 эВ при повышении температуры подложки от 77 до 112 К.

С другой стороны, нельзя также исключить возможное влияние размерных эффектов на РВЭ пленок лития и бария. В экспериментальной работе [24] показано, что в зависимости от толщины тонкой пленки бария РВЭ изменяется на 50% и более (рис. 1).

К сожалению, несмотря на подробное описание методики экспериментов, в работе [18], как и в других исследованиях того времени, часто отсутствуют необходимые и достаточные сведения о чистоте изученных образцов лития, вакуумных условиях проведения экспериментов и т. п. В частности, в [18] отмечается лишь, что основными примесями в литии были натрий и калий. Но известно, что РВЭ Na и K меньше, чем у лития [7]. Поэтому, являясь поверхностно активными примесями по отношению к литию, Na и K способны существенно понижать величину РВЭ лития [35,36], как это имеет место и для поверхностного натяжения [6,37,38], тесно связанного с РВЭ [39,40]. Таким образом, приходится делать вывод о недостаточной надежности и точности результатов, полученных на начальных этапах исследований РВЭ лития.

В работе [30] фотоэлектрическим методом Фаулера (ФЭ) [7,41] с погрешностью, не превышающей 1.5%, измерена температурная зависимость РВЭ лития в твердом состоянии. Измерения РВЭ проводились с шагом 10–15 К в температурном интервале 300–450 К на образцах лития технической чистоты (с содержанием 99.8% основного элемента). Измерительная ячейка представляла собой цельнопаяный стеклянный прибор,

в котором перед отпайкой от сверхвысоковакуумного поста создавался вакуум $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Термообработка с целью дегазации исследуемого образца и самой ячейки производилась в течение 10 h при температуре 740 К. Загрузочный бункер и приемная подложка изготовлялись из стекла, нержавеющей стали или молибдена, не взаимодействующих с литием при температурах исследования. Полученная в [30] температурная зависимость РВЭ лития в твердом состоянии имеет вид

$$\phi(T) = (2.35 \pm 0.02) + 5.92 \cdot 10^{-4}t \text{ (}^\circ\text{C)}. \quad (1)$$

Из данных работы [30] следует, что при комнатной температуре РВЭ лития равна 2.36 эВ. Для сравнения отметим, что рекомендуемое значение РВЭ поликристаллического лития по справочнику В.С. Фоменко [7] составляет 2.38 эВ. По мнению авторов [30], полученные ими результаты и рекомендуемые значения РВЭ лития в [7] являются несколько заниженными, что объясняется недостаточной чистотой лития марки ЛЭ-1 технической чистоты. Более того, в еще большей зависимости от чистоты лития находится и температурный коэффициент РВЭ, о чем свидетельствует положительный коэффициент $d\phi/dT > 0$, полученный в [30], тогда как для остальных щелочных металлов обычно $d\phi/dT < 0$ [42].

Особый интерес в связи с наступлением эпохи нанотехнологий представляет появление работы [31], в которой изучена температурная зависимость РВЭ $\phi(T)$ наночастиц поликристаллических лития, натрия и калия размерами 3–5 нм. Полученные в ней экспериментальные данные $\phi(T)$ в интервале температур 77–450 К, экстраполированные пунктирными линиями до температуры абсолютного нуля, представлены на рис. 2. Метки на оси температур соответствуют температурам плавления Li, Na и K.

Недостатком работы [31] является малое количество экспериментальных точек, по которым построены температурные зависимости РВЭ лития и других щелочных металлов. В частности, на политерме РВЭ лития в обла-

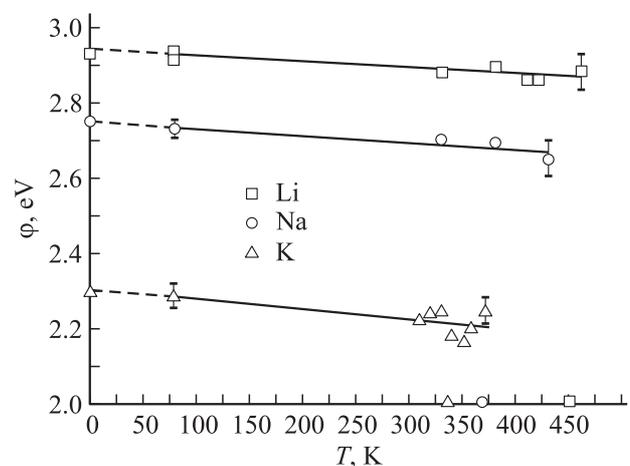


Рис. 2. Температурная зависимость РВЭ микрочастиц Li, Na и K размерами 3–5 нм [31].

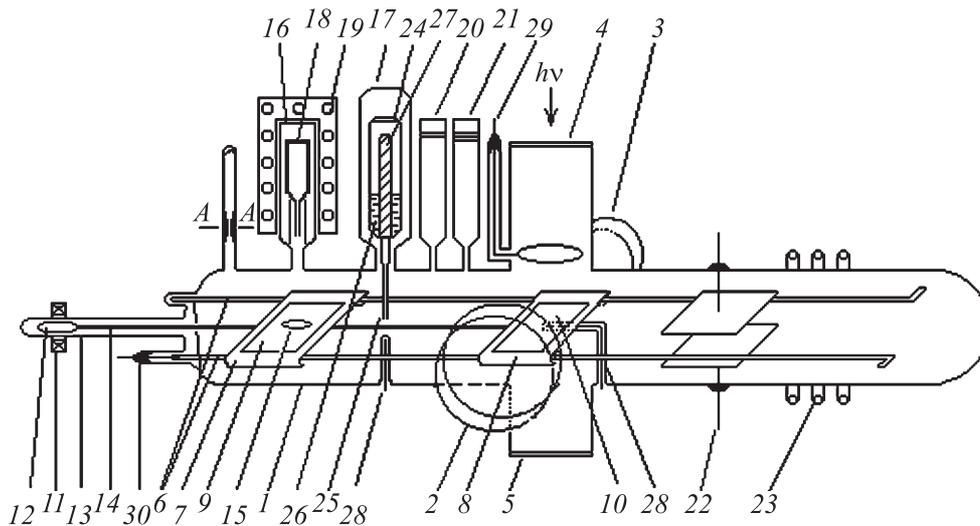


Рис. 3. Схема прибора для получения и измерения работы выхода электрона массивных и пленочных образцов лития: 1 — корпус прибора, 2–5 — оптические окна, из которых 4 — кварцевое, 6 — направляющие рельсы, 7, 8 — подвижные каретки с боковыми „захватами“ рельсов, 9, 10 — закрепленные на каретках плоские подложки, 11 — съемный кольцевой электромагнит, 12 — железный стержень-толкатель, 13 — осесимметричная с трубой 1 стеклянная трубка-направляющая, 14 — стальная игла-сцепка, 15 — чашечка для капли, 16, 17 — загрузочные бункеры, 18 — ампула-испаритель для термического напыления пленки лития, 19 — съемная цилиндрическая печь, 20, 21 — манометрические датчики, 22 — электроды для возбуждения низкотемпературной плазмы, 23 — витки высокочастотного индуктора, 24 — ампула, 25 — капилляр, 26 — жидкометаллический образец, 27 — металлический стержень-затвор, 28 — тонкостенные капилляры-карманы для термопар, 29 — анод, 30 — катод.

сти жидкого состояния имеется только одна экспериментальная точка в непосредственной близости от температуры кристаллизации, а вся температурная зависимость $\varphi(T)$ РВЭ натрия построена по семи экспериментально полученным точкам. Несмотря на малое количество полученных в [31] данных, все же можно заключить, что на температурных зависимостях $\varphi(T)$ Li, Na и K отсутствуют какие-либо особенности в виде перегибов или изломов при фазовом переходе лития из твердого состояния в жидкое. С этим согласуются и данные авторов настоящей работы [42,43], в которых детально были изучены температурные зависимости $\varphi(T)$ Na, K, Rb и Cs, также представляющие собой прямые линии. Однако полученное в [31] значение РВЭ Li (2.86 eV при температуре 450 K) превышает рекомендуемое в [7] значение РВЭ этого элемента на 0.48 eV. Авторы [31] связывают это с трудностями очистки поверхностей исследованных образцов лития. Но необходимо отметить, что существуют также и другие причины для получения в [31] завышенных значений РВЭ щелочных металлов.

Как показано в [44–47] и ряде других работ, у наноразмерных металлических частиц (в форме тонких пленок толщиной h или малых сферических частиц радиусом r), изученных в [31], размерные эффекты могут играть уже существенную роль. При этом теоретически ожидается повышение РВЭ φ_r сферических частиц с уменьшением размера частиц r , согласно соотношению

$$\varphi_r = \varphi_\infty (1 + a/r + b/r^2), \quad (2)$$

в котором φ_∞ — РВЭ массивного металла, $a \approx 0.1$ nm и $b \approx 0.01$ nm, $r \geq 1.5$ nm.

Полученное экспериментально в [48] значение РВЭ $\varphi = 8.5$ eV для угольных частиц размером 10–100 nm является слишком завышенным и не может быть объяснено одним только размерным эффектом, так как формула (2) дает значение РВЭ $\varphi = 8.5$ eV только при $r \leq 0.2$ nm. Авторы полагают, что на опыте реализовалась многократная ионизация частиц, что согласуется с выводами и расчетами по формуле для многократной ионизации исследуемых частиц–образцов, приводимой в работе [44].

Л.А. Рудницкий [49] полуэмпирическим методом рассчитал работу выхода у малых частиц Au и Pt диаметром $d < 14$ nm и установил ее увеличение при уменьшении d . Это повышение работы выхода у малых частиц связано с понижением уровня Ферми. Вычисления, принимающие во внимание вклад в потенциальную энергию сил изображения электрона, находящегося вне металла, показали, что для сферических частиц вольфрама радиусом 10 nm энергия Ферми равна 5.77 eV против значения 5.80 eV для массивного металла, а потому при $T = 1000$ K термоионный ток из таких частиц должен составлять 70% от соответствующего тока из массивного вещества [50].

Таким образом, анализ результатов исследований РВЭ лития показывает, что в литературе недостаточно данных об эмиссионных свойствах и работе выхода электрона лития, в связи с чем необходимо продолжить дальнейшее уточнение величины РВЭ и ее температурного коэффициента на образцах лития более высокой чистоты.

Методика эксперимента по определению работы выхода электрона лития

Работу выхода электрона определяли абсолютным фотоэлектрическим методом Фаулера [41] на поликристаллических образцах Li, которые располагались на подложках из полированной стали 12X18H9T или стекла [33]. Погрешность определения РВЭ составила 1.5%. В продолжение своих работ [30] по изучению РВЭ лития нами был разработан новый, более совершенный прибор [33], позволяющий одновременно получать как пленочные, так и массивные образцы лития в условиях сверхвысокого статического вакуума и в нем же определять РВЭ. Конструкция прибора схематически показана на рис. 3.

Для получения и размещения массивных и/или пленочных образцов лития на рельсах 6 были установлены две подвижные подложки 8 и 9. На подложке 9 смонтирована молибденовая чашечка 15 диаметром 0.03 м для формирования большой капли лития с плоской вершиной. Вторая подложка 8 из полированной нержавеющей стали или плавленого кварца предназначена для нанесения пленочного образца лития. Сверху на корпусе прибора установлены загрузочные бункеры 16 и 17, первый из которых предназначен для размещения в нем ампулы-испарителя 18 для термического напыления пленок лития, а второй, заправочный бункер 17 — для приема и последующей подачи массивного образца металла 26 в чашечку 15 — при измерениях РВЭ массивных образцов лития. Для контроля остаточного вакуума в приборе служат манометрические датчики 20 и 21 (соответственно типа ПМИ-2). Электроды 22 и высокочастотный индуктор 23 предназначены соответственно для очистки подложек и образцов низкотемпературной плазмой и (или) токами высокой частоты в процессе термообработки прибора до ее окончательной отпайки от сверхвысоковакуумного откачного поста. Используя данный прибор, в работах [32,33] были изучены РВЭ предварительно подвергнутых вакуумной (10^{-7} Pa) дистилляции лития марки ЛЭ-1. Пленки толщиной не менее 0.1–0.2 мм (для исключения влияния размерных эффектов на РВЭ лития) были получены термическим напылением лития на полированные подложки из стекла и/или нержавеющей стали 12X18H9T.

Для измерения РВЭ подложка с образцом переводилась в положение, в котором поверхность лития можно было освещать сверху через кварцевое окно 4 монохроматизированными (с использованием зеркального монохроматора ЗМР-3) световыми пучками для получения спектральных зависимостей фототоков.

Результаты измерений работы выхода электрона лития и их обсуждение

Полученные в [33] данные удовлетворительно описываются линейным уравнением с положительным коэф-

фициентом

$$\phi(T) = 2.54 \pm 0.02 + 9.85 \cdot 10^{-5}t \text{ (}^\circ\text{C)}, \quad (3)$$

из которого следует, что при комнатной температуре и температуре плавления РВЭ лития составила соответственно 2.54 и 2.56 eV. Таким образом, сравнение полученной в работе [32] величины РВЭ лития с данными [30] показывает, что однократная вакуумная перегонка лития марки ЛЭ-1 приводит к повышению РВЭ на 0.18 eV, что, по-видимому, обусловлено повышением чистоты лития. С этим же авторы связывают и уменьшение в 6 раз температурного коэффициента РВЭ лития.

В работе [35] измерение РВЭ лития с оценочной чистотой не менее 99.90% основного элемента было осуществлено на массивных образцах лития в приборе [33]. В отличие от методики очистки лития в [30], здесь исходный литий марки ЛЭ-1 в жидком состоянии вначале подвергался в сверхвысоком вакууме длительной термической обработке с последующей фильтрацией через капилляры и тонкую молибденовую сетку. И только после этого производилась финишная очистка лития двукратной перегонкой в сверхвысоком вакууме.

Необходимость в столь тщательной дополнительной очистке лития в сверхвысоком вакууме при температурах около 900 K объясняется тем, что, как показано в работах [51,52], в исходном, достаточно чистом литии (99.90%), использованном авторами [51,52], содержится кислород, не обнаруживаемый при невысоких температурах (до $\sim 423\text{--}473$ K (рис. 4)), в том числе и современными спектроскопическими методами анализа поверхности [53]. На рис. 4 хорошо видно, что уровень содержания кислорода на поверхности лития в жидком состоянии заметно выше, чем в твердом: при зондировании поверхности чистого Li пучком ионов He^+ с

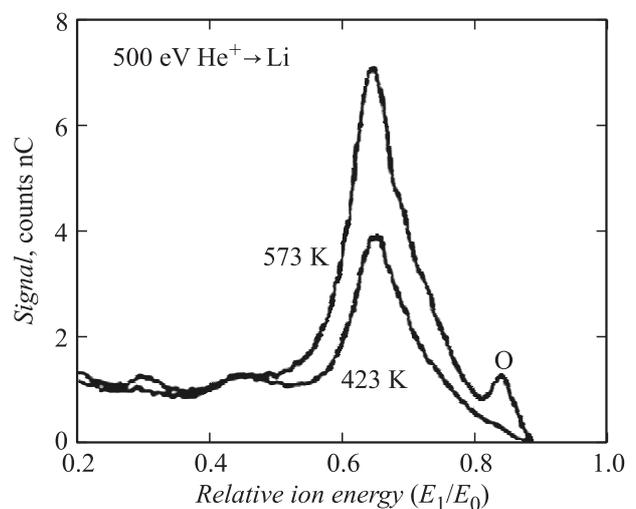


Рис. 4. Энергетический спектр интенсивности рассеяния ионов гелия He^+ (с энергией 500 eV) поверхность лития в твердом (423 K) и жидком (573 K) состояниях [51,52].

Таблица 2. Химический состав лития (по ГОСТ 8774-75) [54]

Литий, %, не менее	Примеси, %, не более								
	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fr	Al	Окись кремния	Азот нитридный
99.9	0.04	0.005	0.03	0.02	0.001	0.005	0.003	0.01	0.05

энергией ~ 1 keV при температуре 573 K становится видимым отдельный пик — слабый сигнал от кислорода, присутствующего в литии в виде малой примеси. Но при повышении температуры от 423 до 573 K, т.е. после расплавления лития, интенсивность сигнала от кислорода растет, достигая максимального значения при температуре 673 K (рис. 4). И только дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению содержания кислорода на поверхности лития, т.е. к его очистке.

Присутствие кислорода начинает достаточно четко проявляться лишь при повышении температуры образца до 523–573 K и выше (рис. 5).

По мнению авторов [30], полученные ими результаты и рекомендуемые значения РВЭ лития [7] являются несколько заниженными. С одной стороны, это можно объяснить тем, что основные примеси в литии — натрий и калий (табл. 2) являются поверхностно-активными по отношению к литию: РВЭ у них меньше, чем у лития, поэтому способны понизить РВЭ лития, как, например, цезий понижает РВЭ калия [36].

Здесь необходимо обратить внимание на следующий вывод, вытекающий из работы [55]: после завершения финишной очистки поверхности чистых металлов современными методами (например, ионной бомбардировкой) до момента начала измерений РВЭ имеется большая вероятность практически мгновенного возобновления поступления примесей на исследуемую поверхность лития.

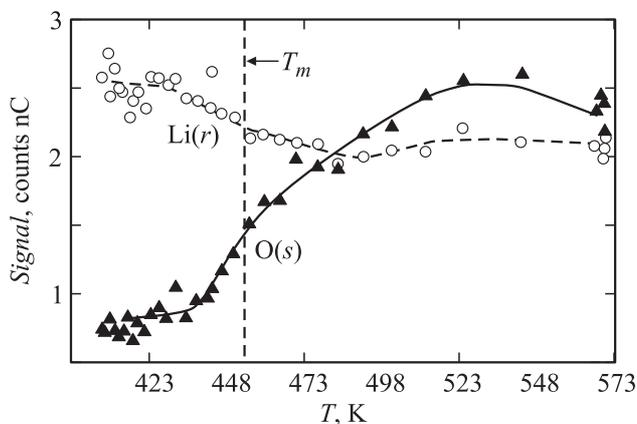


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности сигнала от степени содержания кислорода на поверхности образца Li, полученная методом низкоэнергетической ионно-отражательной спектроскопии [51,52].

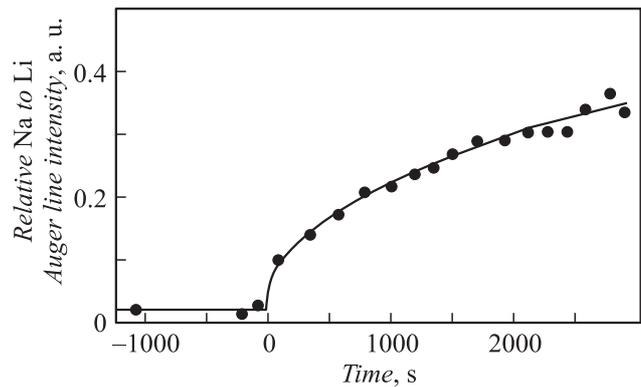


Рис. 6. Сегрегация примесей натрия в литии из объема на чистую поверхность сразу же после завершения процесса очистки образца Li ($\tau = 0$, где τ — время) ионами аргона (с энергией 1 keV и током пучка $\sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ Pa [55].

Об этом свидетельствуют данные работы [55], в которой методом оже-электронной спектроскопии показано, что малые примеси натрия в образце чистого Li (с содержанием 99.97% основного элемента), использованном авторами [55], сразу же по завершении процедуры очистки поверхности лития в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ Pa практически мгновенно возобновляется поступление примесных атомов Na из объема образца на его поверхность, т.е. адсорбция Na на поверхность Li (рис. 6). Поэтому отмеченный фактор также будет способствовать получению заниженных значений РВЭ лития.

С другой стороны, при использовании фотоэлектрических методов для измерения РВЭ поликристаллических образцов обычно получаются также несколько заниженные значения РВЭ [15]. Поверхности таких образцов являются достаточно сложными, состоящими из набора различных кристаллографических граней (hkl), каждая из которых имеет свое значение РВЭ вследствие ориентационной зависимости $\varphi(hkl)$ [55–58]. Поэтому грани с меньшими значениями РВЭ вносят наибольший суммарный вклад в измеряемые интегральные фотоэмиссионные токи, чем грани с большей РВЭ. В результате РВЭ поликристаллической пленки, определяемая методом Фаулера (по экспериментально полученным спектральным зависимостям фотоэмиссионных токов от частоты света), действительно оказывается несколько заниженной [15]. Тем не менее в сравнении с другими методами определения РВЭ металлов, как это видно на

Таблица 3. Рекомендуемые значения работы выхода электрона лития и ее температурного коэффициента

Автор(ы), год публикации, литературный источник	Рекомендуемые значения	$d\phi/dT$, eV/K	Температура, К	Примечания
Langmuir I. 1916 [65]	2.35	—	—	Предложено на основании анализа литературных данных
Michaelson H. 1950 [60]	2.39	—	—	Предложено на основании анализа литературных данных, имевшихся в литературе до 1950 г.
Michaelson H. 1977 [61]	2.9	—	—	Предложено на основании анализа литературных данных, имевшихся в литературе до 1976 г. и графика зависимости РВЭ от атомного номера элементов
Савицкий Е.М., Буров И.В. и др. [12]	2.41	—	—	Из графика зависимости РВЭ от атомного номера элементов
Hölz J., Shulte F.K. 1979 [10]	2.93	—	—	В качестве рекомендуемого автор приводит данные Б. Царева [28]
Sze S.M., Kwok K.Ng 2007 [66]	2.95	—	—	—
Фоменко В.С.	2.38	—	—	На основе анализа имеющихся в литературе до 1980 г. данных о РВЭ поликристаллического лития
Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. 1989 [9]	2.5 ± 0.2	—	—	На основе анализа имеющихся в литературе до 1989 г. экспериментальных данных о РВЭ лития
Hałas S. 2006 [14]	2.9	—	—	—
Настоящая работа	не менее 2.64	—	—	—

рис. 7, фотоэлектрический метод Фаулера позволяет получать надежные результаты и для поликристаллических образцов [59].

Таким образом, после многоступенчатой очистки РВЭ лития стала равной 2.64 eV, т. е. она опять „повысилась“ в сравнении с данными предыдущих опытов [35] на 0.10 eV (3%) или в целом на 0.26 eV ($\sim 10\%$) — в сравнении с данными первых систематических измерений РВЭ лития, начатых авторами настоящей работы в [30].

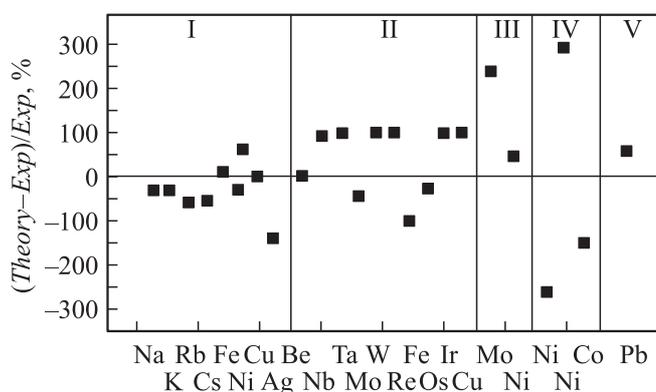


Рис. 7. Относительное нормированное отклонение теоретических результатов работы [59] от экспериментальных, полученное различными экспериментальными методами, выраженное в %: I — фотоэлектрический метод Фаулера, II — термоэлектронный метод, III — метод электронного пучка, IV — метод зонда Кельвина (контактная разность потенциалов) и V — метод полевой электронной эмиссии.

В связи с этим можно отметить, что в литературе имеются примеры подобного „роста“ величины РВЭ лития. В частности, в двух работах одного и того же автора, появившихся с интервалом в 27 лет [60,61], на основе анализа имевшихся на то время литературных данных, в качестве рекомендуемого значения РВЭ лития в 1950 г. приводилось значение $\phi_{Li} = 2.39$ eV, тогда как в 1977 г. оно уже составило $\phi_{Li} = 2.9$ eV, табл. 3.

Отмеченная тенденция становится вполне понятной, если иметь в виду, что экспериментальная техника, в частности сверхвысоковакуумная техника [62], технология очистки и получения высокочистых металлов [63], а также появление и развитие электронно-спектроскопических методов контроля исследуемых поверхностей [64] достигли за последнее время больших успехов.

Из вышеотмеченного следует, что исследования РВЭ лития без его дополнительной термообработки и снижения содержащегося в нем кислорода или примесей остальных щелочных металлов могут привести к искажению истинных значений поверхностных характеристик [67,68]. Таким образом, только с учетом детальных сведений о различных физико-химических и адсорбционных процессах, протекающих на межфазных границах, можно выбрать оптимальный температурный режим термовакуумной обработки исследуемых металлов и сплавов при их подготовке к опытам, а также в целом строить план эксперимента. Более того, без этого невозможна правильная интерпретация получаемых данных и анализ результатов исследований поверхностных свойств металлов и сплавов.

Выводы

1. Показано, что в литературе очень мало достаточно надежных экспериментальных данных о РВЭ лития.

2. По настоящее время детально не изучены РВЭ лития и ее температурный коэффициент не только в широком диапазоне температур, но и в области фазового перехода „твердое–жидкое“.

3. Значительная доля экспериментальных данных о РВЭ лития получены с использованием тонкопленочных образцов, а также на малых наноразмерных частицах, но без должного анализа и учета возможного влияния размерных эффектов РВЭ.

4. Исследования РВЭ лития марки ЛЭ-1 без его глубокой дополнительной очистки и снижения содержащегося в нем кислорода и особенно других щелочных металлов приводят к получению заниженных значений величины РВЭ.

5. Показано, что с повышением степени чистоты исходных образцов лития марки ЛЭ-1 на один порядок работа выхода электрона повышается на 7–10%, а ее температурный коэффициент уменьшается в 6 раз по абсолютной величине.

6. Отсутствуют исследования эмиссионных свойств и РВЭ жидкого лития с одновременным использованием современных электронно-спектроскопических методов очистки и контроля за состоянием поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по Проекту № 13-08-00121_a

Список литературы

- [1] Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. (Справ. изд.). М.: Металлургия, 1986. 248 с.
- [2] Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Чуманов А.Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
- [3] Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Щелочные металлы и сплавы с их участием перспективные материалы современной техники и энергетики. Сб. научн. работ Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: КБГУ, 1998. С. 40–44.
- [4] Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. Литий. М.: ИздАТ, 1999. 263 с.
- [5] Петрин Б.К. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1986. Т. 8. 134 с.
- [6] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 11. С. 76–82.
- [7] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник: 4-е изд. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
- [8] Бондаренко Г.Г., Шишков А.В. // Поверхность. 1995. № 9. С. 35–38.
- [9] Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. Работа выхода электрона щелочных металлов и сплавов с их участием. М.: ТФЦ РАН. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1989. № 5 (79), 4 (90). 146 с.
- [10] Holz J., Schulte F.K. Sol. Surf. Phys. Berlin, Heidelberg, NY: Springer-Verlag 1979. Vol. 85. P. 221.
- [11] Hua T. 1st IFMIF-Task CDA. Technical Workshops on Li-Target System. 1995. P. 219–228.
- [12] Савицкий Е.М., Буров И.В., Пирогова С.В., Литвак Л.Н. Электрические и эмиссионные свойства сплавов. М.: Наука, 1978. 269 с.
- [13] Ривьере Х. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир. 1972. 432 с.
- [14] Halas S. // Mater. Sci. Poland. 2006. Vol. 24. N 4. P. 951–968.
- [15] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [16] Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1951. Т. 1. С. 292.
- [17] Bogdanow H., Wojciechowski K.F. // J. Phys. (D): Appl. Phys. 1996. Vol. 29. P. 1310–1315.
- [18] Anderson P.A. // Phys. Rev. 1949. Vol. 75. N 8. P. 1205–1207.
- [19] Anderson P.A. // Phys. Rev. 1935. Vol. 47. N 12. P. 958.
- [20] Царев Б.М. Контактная разность потенциалов. М.: Гостехиздат. 1955. 280 с.
- [21] Зингерман Я.П., Ищук В.А., Морозовский В.А. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 9. С. 2276–2279.
- [22] Ерманов С.В., Тишин Е.А., Царев Б.М. // Радиотехника и электроника. 1967. Т. 12. № 7. С. 1325–1326.
- [23] Гаврилок В.М., Медведев В.К. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 6. С. 1811–1818.
- [24] Лясников В.Н., Арсеньева-Гейль А.Н. // Ученые записки Ленинградского госуниверситета им. А.А. Жданова № 354. Серия Физич. наук. Вып. 16. Вопросы электроники твердого тела. Сборник 3. 1970. С. 30–33.
- [25] Hughes A.L., DuBridge L.A. Photoelectric Phenomena. NY: McGraw-Hill Book Company, 1932. P. 65–66.
- [26] Schulze R. // Z. Phys. 1934. Vol. 92. N 3/4. S. 212–227.
- [27] Klein O., Lange E. // Electrochem. 1938. Bd. 44. N 8. S. 542–562.
- [28] Овчинников А.П., Царев Б.М. // ФТТ. 1968. Т. 9. С. 2766–2768.
- [29] Rawlings P., Reiss H. // Surface Sci. 1973. Vol. 36. N 2. P. 580–593.
- [30] Алчагиров Б.Б., Шнитко Г.Н., Куршев О.И., Архестов Р.Х. Температурная зависимость работы выхода электрона лития технической чистоты в твердом состоянии. Физика и технология поверхности. Нальчик: КБГУ, 1990. С. 117–121.
- [31] Wong K., Tikhonov G., Kresin V.V. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 125 401/1–125 401/5.
- [32] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М., Сижажев Т.А., Коков З.А. // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. 2008. Вып. 11. С. 3–4.
- [33] Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М., Архестов Р.Х., Мозговой А.Г., Коков З.А. // ПТЭ. 2009. № 2. С. 148–151.
- [34] Alchagirov B.B., Arkhestov R.Kh., Karamurзов B.S., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Proc. of the 6th Int. Conf. High Temperature Capillarity (HTC-2009). Athens, Greece. 2009. P. 112.
- [35] Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Архестов Р.Х., Кегадуева З.А. // Доклады АМАН. 2009. Т. 11. № 2. С. 79–81.
- [36] Алчагиров Б.Б. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 125–127.

- [37] Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ, РАН. 1991. № 3 (89), 4 (90). 180 с.
- [38] Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgia, 1994. С. 81.
- [39] Алчагиров Б.Б. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 11. С. 2983–2987.
- [40] Малов Ю.И., Лазарев В.Б. // ДАН СССР. 1965. Т. 161. С. 875–877.
- [41] Fowler R.H. // Phys. Rev. 1931. Vol. 38. 2. P. 45–56.
- [42] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. // ДАН СССР. 1992. Т. 326. № 1. С. 121–125.
- [43] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 9. С. 1892–1895.
- [44] Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б. // ФММ. 1968. Т. 25. Вып. 1. С. 185–186.
- [45] Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Зависимость работы выхода электрона от размера частиц. Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев: Наукова думка, 1966. С. 304–306.
- [46] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [47] Максименко А.П., Твердохлебов В.И. // Изв. вузов. Физика. 1964. № 1. С. 4–87.
- [48] Shuler K.E., Weber J. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. 491–502.
- [49] Рудницкий Л.А. // ДАН СССР. 1979. Т. 246. С. 1106–1108.
- [50] Sodha M.S., Dubey P.K. // J. Phys.: Appl. Phys. 1970. Vol. 3. P. 139–141.
- [51] Bastasz R. // JAERI-Conf. 2003. 001. P. 12–18.
- [52] Bastasz R., Whaley J.A. // Fusion Eng. Des. 2004. Vol. 72. N 1–3. P. 111–119.
- [53] Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Современные методы исследования поверхности. Нальчик: КБГУ, 1987. 131 с.
- [54] Литий. Технические условия. ГОСТ 8774-75. М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. 8 с.
- [55] Powell G.L., Clausing R.E., McGuire G.E. // Surf. Sci. Lett. 1975. Vol. 49. P. 310–314.
- [56] Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г., Алчагиров Б.Б. // ФММ. 1970. Т. 30. Вып. 6. С. 1313–1315.
- [57] Kiejna A.A. // J. Phys. D. Sol. Stat. Phys. 1982. Vol. 15. P. 4717–4725.
- [58] Дигилов Р.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. Вып. 6. С. 13–18.
- [59] Durakiewicz, Arko A.J., Joyce J.J., Moore D.P., Halas S. // Surf. Sci. 2001. Vol. 478. P. 72–82.
- [60] Michaelson H.B. // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. 6. P. 536–540.
- [61] Michaelson H.B. // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. 11. P. 4729–4733.
- [62] Тренделенбург Э.А. Сверхвысокий вакуум / Пер. с нем. под ред. М.И. Меньшикова. М.: Мир, 1966. 287 с.
- [63] Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Отв. ред. Г.Г. Девятых. М.: Наука, 2003. 236 с.
- [64] Woodruff D.P., Delchar T.A. Modern Techniques of Surface Science. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1986. 564 p.
- [65] Langmuir I. // Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1916. 29. P. 125–182.
- [66] Sze S.M., Kwok K.Ng. Physics of Semiconductor Devices. NY: Wiley, 2007. 764 p.
- [67] Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Эмиссионные свойства металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 1984. 141 с.
- [68] Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 526 с.