

## Работа выхода электрона сплавов системы олово—свинец

© Б.Б. Алчагиров, О.И. Куршев, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов

Кабардино-Балкарский государственный университет,  
360004 Нальчик, Россия  
e-mail: alchhg@kbsu.ru

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

Фотоэлектрическим методом Фаулера определены температурные и концентрационные зависимости работы выхода электрона (РВЭ) сплавов свинца на основе олова. Показано, что добавки свинца к олову приводят к понижению работы выхода электрона, а не к повышению, как ранее отмечалось в литературе. Из анализа имеющихся в литературе и полученных авторами экспериментальных данных о РВЭ системы олово—свинец следует, что интенсивность понижения работы выхода электрона олова по мере добавления свинца зависит от степени вакуума в измерительной ячейке, а особенности на изотермах РВЭ проявляются тем лучше, чем выше степень вакуумирования.

PACS: 61.80.Fe, 79.90.+b

### Введение

Изучение эмиссионных свойств металлических сплавов имеет важное теоретическое и прикладное значение, а измерение работы выхода электрона стало одним из методов физико-химического анализа [1–3]. В литературе имеются сведения о результатах исследований температурных и концентрационных зависимостей работы выхода электрона (РВЭ) системы Sn–Pb [4–7], полученные различными экспериментальными методами [1,5].

Анализ литературных данных о концентрационных зависимостях РВЭ  $\varphi(x)$  бинарной системы Sn–Pb показывает, что они не согласуются не только количественно, но и качественно. Например, изотерма РВЭ  $\varphi(x)$  системы Sn–Pb, полученная в работе [4] методом контактной разности потенциалов (КРП) в атмосфере инертного газа, имеет пологий максимум в области эквиатомных составов, тогда как на изотерме  $\varphi(x)$ , полученной в [5] фотоэлектрическим методом Фаулера [1], наблюдается заметный минимум ( $\Delta\varphi \approx 0.4$  eV). К недостаткам работы [4] следует отнести малое (7) количество сплавов, по политермам РВЭ  $\varphi(T)$  которых была построена изотерма концентрационной зависимости РВЭ в полном интервале составов. В то же время различия результатов по  $\varphi(x)$ , полученные в работах [5–7], являются в основном количественными: в [5] изотермы  $\varphi(x)$  сплавов на основе обоих компонентов имеют достаточно узкие по концентрации, но ярко выраженные минимумы, тогда как в [6,7] на изотерме  $\varphi(x)$  сплавов свинца на основе олова наблюдается лишь небольшой пологий минимум. При этом необходимо заметить, что в [5] измерения РВЭ проводились в условиях сверхвысокого ( $10^{-7}$  Pa) вакуума для твердого и жидкого состояний исследуемых образцов, тогда как в [6,7] — только для сплавов в твердом состоянии и в вакууме  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa.

В данной работе ставится задача исследования концентрационной зависимости РВЭ сплавов бинарной системы Sn–Pb на основе олова. В связи с тем что получае-

мые при разных условиях проведения измерений данные по  $\varphi(x)$  указанными тремя группами авторов [4–7] оказались отличными друг от друга и зависящими от степени вакуумирования, в настоящей работе измерения РВЭ специально проводились в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Pa на тех же образцах Sn и Pb, что и в [5].

### Материалы и методика эксперимента

Использованные для получения сплавов исходные чистые компоненты содержали не менее 99.999% основного элемента. Основные примеси в Sn (марки ОВЧ-000) составили: Pb —  $1 \cdot 10^{-5}$ , Zn — менее  $3 \cdot 10^{-5}$ , Bi — менее  $2 \cdot 10^{-6}$ , Ga —  $1 \cdot 10^{-5}$  и In — менее  $5 \cdot 10^{-6}$  %. В качестве добавки к олову использован свинец марки С00 по ГОСТ 22861-93. Общая погрешность определения РВЭ составила 1.5%. Контроль температуры осуществлялся с точностью  $\pm 0.4$  K, а погрешность определения состава сплавов изученных образцов составила 0.04%. Детальное описание методики эксперимента и ее особенностей приводится в [5,8,9].

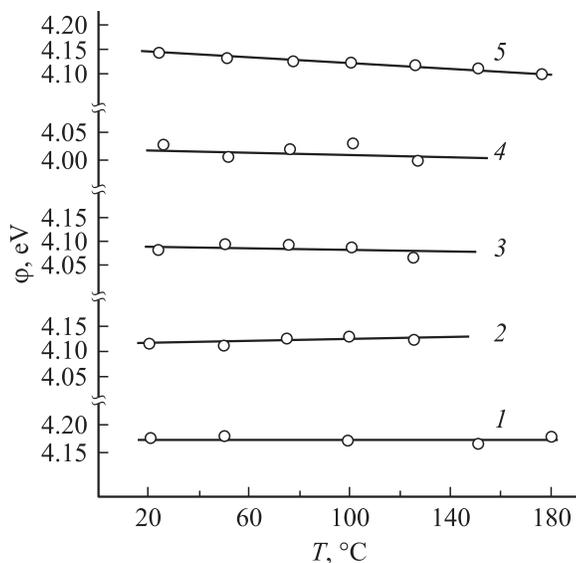
### Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные температурные и концентрационные зависимости чистого олова и десяти его сплавов со свинцом даны в таблице и для четырех сплавов графически представлены на рис. 1. Из них следует, что политермы РВЭ  $\varphi(T)$  представляют собой прямые линии с положительными (линии 1 и 2) или отрицательными (3–5) температурными коэффициентами РВЭ. Отметим, что изученные образцы по составам последовательно охватывают области твердого  $\beta$ -раствора, до- и послеэвтектические сплавы системы Sn–Pb. По-видимому, с этим и связаны наблюдаемые перемены знаков  $d\varphi/dT$  отдельных групп изученных сплавов.

Температурная и концентрационная зависимость работы выхода электрона олова и его сплавов со свинцом

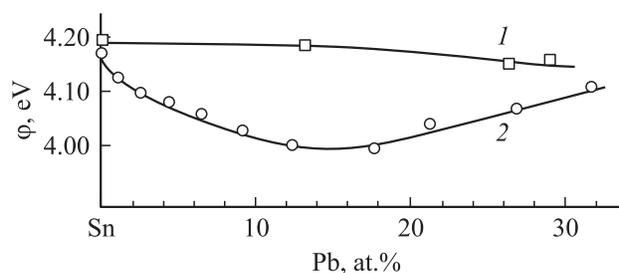
| Сплавы       | Содержание свинца в сплавах с оловом, at.% | Температурная зависимость РВЭ олова и его сплавов со свинцом,<br>$\varphi(T) = \varphi_0 \pm d\varphi/dT \cdot T$ | Температурный интервал измерений РВЭ, К |
|--------------|--|---|---|
| Sn(99.9995%) | $1 \cdot 10^{-5}$                          | $\varphi(T) = 4.18 + 1.12 \cdot 10^{-5} \cdot T$  | 293–453                                 |
| 1            | 1.05                                       | $\varphi(T) = 4.12 + 2.2 \cdot 10^{-5} \cdot T$   | 293–373                                 |
| 2            | 2.54                                       | $\varphi(T) = 4.04 + 1.7 \cdot 10^{-4} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 3            | 4.28                                       | $\varphi(T) = 4.10 - 2.4 \cdot 10^{-5} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 4            | 6.49                                       | $\varphi(T) = 3.96 + 3.3 \cdot 10^{-4} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 5            | 9.20                                       | $\varphi(T) = 4.03 - 11.4 \cdot 10^{-5} \cdot T$  | 293–423                                 |
| 6            | 12.34                                      | $\varphi(T) = 4.06 - 1.3 \cdot 10^{-4} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 7            | 17.69                                      | $\varphi(T) = 4.03 - 3.8 \cdot 10^{-5} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 8            | 21.49                                      | $\varphi(T) = 4.11 - 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot T$   | 293–373                                 |
| 9            | 25.93                                      | $\varphi(T) = 4.01 + 2.7 \cdot 10^{-4} \cdot T$   | 293–398                                 |
| 10           | 31.42                                      | $\varphi(T) = 4.15 - 1.80 \cdot 10^{-4} \cdot T$  | 293–453                                 |

С использованием температурных зависимостей РВЭ изученных сплавов нами построена изотерма работы выхода электрона  $\varphi(x)$  сплавов свинца на основе олова при температуре 300 К (рис. 2). Как видно из рис. 2, изотерма  $\varphi(x)$  в области малых добавок свинца к олову не имеет резкого минимума, отмечавшегося в [5]. Она представляет собой плавную кривую с достаточно пологим минимумом в области составов с содержанием 10–20 at.% Pb в Sn, т.е. по мере добавления компонента с более низкой РВЭ (у Pb — 4.00, у Sn — 4.38 eV) сначала происходит уменьшение  $\varphi(x)$ . Такое поведение полученной изотермы  $\varphi(x)$  напоминает изотерму РВЭ системы Sn–Pb, полученную в [6]: в последней РВЭ олова по мере добавок свинца также сначала монотонно уменьшается и достигает пологого минимума в области сплавов с содержанием  $\sim 40$  at.% Pb.



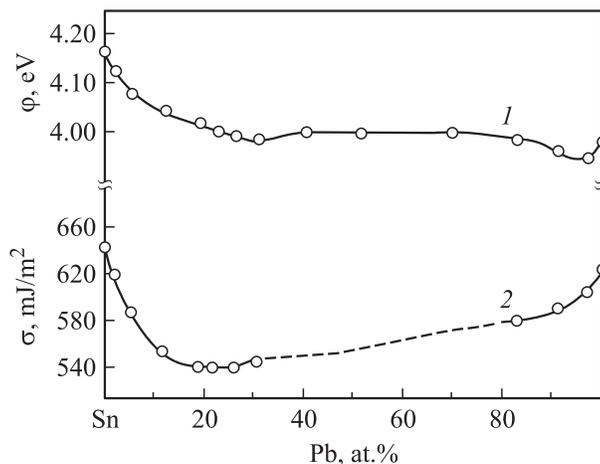
**Рис. 1.** Температурные зависимости работы выхода электрона олова и некоторых его сплавов со свинцом: 1 — Sn; 2 — Sn + 1.05 at.% Pb; 3 — Sn + 4.28 at.% Pb; 4 — Sn + 17.69 at.% Pb; 5 — Sn + 31.42 at.% Pb.

Вместе с тем результаты экспериментальных данных по  $\varphi(x)$ , полученные в [4], качественно отличаются от наших: согласно [4], кривая  $\varphi(x)$  обращена выпуклостью вверх относительно оси составов, тогда как в настоящей работе, наоборот, — выпуклостью вниз. Это означает, что по нашим данным свинец в системе Sn–Pb выступает как поверхностно-активный компонент в области его малых концентраций, тогда как по данным [4] свинец ведет себя в указанной области составов как поверхностно-инактивный компонент.



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость работы выхода электрона сплавов свинца на основе олова при 300 К: 1 — по [4], 2 — наши данные.

Для решения вопроса о том, каким же из вышеперечисленных данных  $\varphi(x)$  системы Sn–Pb следует отдать предпочтение, можно использовать результаты исследований состава поверхностей сплавов олово–свинец современными электронно-спектроскопическими методами [10,11]. В [10] методом оже-электронной спектроскопии были измерены и даны количественные оценки составов поверхностей десяти сплавов Sn–Pb, из которых четыре (с содержанием 6.15, 12.5, 18.6 и 29.03 at.% Pb в Sn) оказались в концентрационной области составов, в которой нами измерялась РВЭ. Из полученных в [11,12] данных следует, что в бинарных растворах свинца с оловом на поверхности сплавов во всем концентрационном интервале составов имеет место положительная адсорбция свинца. При этом наибольшее различие меж-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости работы выхода электрона (1) и поверхностной энергии (2) бинарной системы Sn–Pb при 300 K [7].

ду составами поверхностного слоя и объема сплавов по содержанию свинца в системе Sn–Pb достигается в области эквиатомных составов. Необходимо также отметить, что, согласно данным [10], с повышением температуры не происходит заметного изменения состава поверхности в исследованных растворах. Последнее, на наш взгляд, объясняет линейную зависимость политерм  $\varphi(T)$ , полученных в данной работе (рис. 1).

Таким образом, результаты изучения составов поверхностей сплавов системы Sn–Pb подтверждают полученные в настоящей работе данные об определяющей роли свинца и его поверхностной активности в сплавах на основе олова.

Как отмечалось выше, в работе [5] измерения РВЭ проводились в условиях сверхвысокого вакуума, чем она и отличается от других исследований  $\varphi(x)$  системы Sn–Pb. Обнаруженной в [5] и в данной работе взаимной поверхностной активности компонентов (образование минимума на  $\varphi(x)$ ) можно дать следующее объяснение. При малых концентрациях добавляемый компонент (Pb) с меньшим значением РВЭ, чем у компонента-основы сплава (Sn), адсорбируется на поверхности сплава, уменьшая потенциальный барьер на границе металл–вакуум, что приводит к уменьшению РВЭ. Дальнейшие добавки второго компонента приводят к насыщению исследуемой поверхности адсорбируемым веществом. Степень и скорость насыщения поверхности сплавов атомами металла-добавки (Pb) должны определяться растворимостью компонентов Sn и Pb друг в друге, что может привести к определенной корреляции  $\varphi(x)$  с областями твердых растворов, имеющихся в системе Sn–Pb, что и наблюдалось в [5].

Имеется также весьма серьезный аргумент, свидетельствующий в пользу того, что добавление свинца к олову должно приводить к уменьшению РВЭ сплавов на основе олова. Действительно, теоретически и экс-

периментально установленным фактом является тесная связь между РВЭ металлов и сплавов с их поверхностной энергией (ПЭ) [1,13,14]. В частности, об этом свидетельствует корреляция между концентрационными зависимостями  $\sigma(x)$  и  $\varphi(x)$  бинарной системы Sn–Pb, обнаруженная в [5,6], где изучались ПЭ и РВЭ сплавов как в жидком, так и в твердом состоянии. Сравнение изотерм  $\varphi(x)$  и  $\sigma(x)$  системы Sn–Pb (рис. 3), а также с полученной в настоящей работе изотермой  $\varphi(x)$  обнаруживает корреляцию в ходе изотерм РВЭ и ПЭ, особенно в области составов сплавов на основе олова: в обоих случаях добавки свинца к олову приводят к понижению и РВЭ, и ПЭ [7].

## Заключение

Таким образом, на основе анализа литературных и полученных в настоящей работе данных  $\varphi(x)$  системы Sn–Pb можно заключить, что добавки свинца к олову приводят к понижению РВЭ сплавов, а не к повышению, как ранее утверждалось в литературе. Интенсивность изменения величины РВЭ металлического раствора зависит от степени вакуумирования измерительной ячейки, следовательно, наличие особенностей на концентрационной зависимости  $\varphi(x)$  более четко обнаруживается при измерениях РВЭ в условиях сверхвысокого вакуума.

## Список литературы

- [1] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наукова думка, 1981. 338 с.
- [2] Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 255 с.
- [3] Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: „Интермет Инжиниринг“, 2002. 526 с.
- [4] Малов Ю.И., Корольков В.А., Марков А.А. Работа выхода электрона сплавов двойных систем. Деп. ВИНТИ. М., 1978. 18 с.
- [5] Алчагиров Б.Б., Калажиков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Поверхность. Физика, химия и механика. 1982. № 7. С. 49–55.
- [6] Коков Х.Н., Задумкин С.Н. // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1976. Вып. 1. С. 53–57.
- [7] Коков Х.Н., Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1977. Вып. 2. С. 44–48.
- [8] Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Патент РФ № 2086957. 1997. № 22 (II). С. 380.
- [9] Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Эмиссионные свойства металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 1984. 141 с.
- [10] Аихотов О.Г., Шебзухов А.А., Кармоков А.М. // Поверхность. Физика, химия и механика. 1982. № 10. С. 101–106.
- [11] Berglund S., Somorjai G.A. // J. Chem. Phys. 1973. № 59. P. 5337–5345.
- [12] Bernard J.A., Wynblatt P., Jonson W.C. // Surf. Sci. 1978. Vol. 197. N 3. P. 363–378.
- [13] Алчагиров Б.Б. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 11. С. 2983–2987.
- [14] Задумкин С.Н., Ибрагимов Х.И., Хоконов Х.Б. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 1. С. 133–139.