



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПРИОРИТЕТНЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ
"ОБРАЗОВАНИЕ"



Проект «Инновационная образовательная среда в классическом университете»

Пилотный проект № 22 «Разработка и внедрение
инновационной образовательной программы «Прикладные математика и физика»»

Физический факультет

Кафедра электроники твердого тела

Г.Г.Владимиров

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА
Часть I. Термоэлектронная эмиссия

Учебно-методическое пособие

Санкт Петербург
2007 г.

- Рецензент: доктор физ.-мат. наук Шикин А.М.
- Печатается по решению методической комиссии физического факультета СПбГУ.
- Рекомендовано Ученым советом физического факультета СПбГУ.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА *Часть I. Термоэлектронная
эмиссия* СПб., 2007**

В учебно-методическом пособии приводится часть лекций по курсу «Физическая электроника». Приводятся сведения из физики твердого тела и физики поверхности, необходимые для понимания эмиссионных процессов. Подробно рассматривается механизм термоэлектронной эмиссии, методы исследования, а также физические процессы, сопутствующие таким исследованиям.

Пособие предназначено для студентов 4-7-го курсов, аспирантов, соискателей и других обучающихся, специализирующихся в области физической электроники, физики поверхности, физике наноструктур и их диагностике.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	ВВЕДЕНИЕ	5
1.1.	Модель металла Зоммерфельда	10
1.2.	Химический потенциал	22
1.3	Работа выхода электрона	27
1.3.1.	Поляризационная часть работы выхода	30
1.3.2.	Растекание электронного газа	36
1.3.3.	Эффект сглаживания электронного газа	37
1.3.4.	Влияние внешнего электрического поля на работу выхода металла	44
1.4.	Влияние периодичности решетки на электронные состояния. Зонная модель	45
II.	ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ	51
2.1.	Основные особенности термоэлектронной эмиссии	52
2.2.	Термодинамический вывод основного уравнения термоэмиссии	55
2.3.	Универсальность постоянной Ричардсона	63
2.4.	Статистический вывод основного уравнения термоэмиссии	66
2.5.	Шум термоэмиссионного тока	73
2.6.	Влияние температурной зависимости работы выхода металлов на термоэлектронную эмиссию	78
2.7.	Особенности термоэлектронной эмиссии с полупроводников	82
2.8.	Распределение термоэлектронов по энергиям. Средняя энергия термоэлектронов	93

2.9.	Закон трех вторых (закон Ленгмюра)	101
2.10.	Экспериментальные методы определения термоэмиссионных констант	106
2.10.1.	Метод полного тока	107
2.10.2.	Метод прямых Ричардсона	115
2.10.3.	Калориметрический метод определения работы выхода	117
2.10.4.	Методы контактной разности потенциалов	119
2.10.4.А.	Метод вибрирующего конденсатора (метод Зисмана-Томсона)	119
2.10.4.Б.	Метод сдвига вольтамперных характеристик (метод Андерсена)	122
2.11.	Экспериментальные методы измерения распределения электронов по энергиям	128
2.11.1.	Анализаторы задерживающего поля	129
2.11.2.	Анализаторы электростатического отклоняющего типа	141
2.12.	Адсорбция	144
2.12.1.	Терминология и общие сведения	145
2.12.2.	Электронное состояние адатома	157
2.13.	Работа выхода неоднородной поверхности	161
2.14.	Термоэмиссионные катоды. Эффективные терموкатоды	169
2.14.1.	Пленочные катоды	173
2.14.2.	Оксидный катод	175
2.14.3.	Чистые металлы	182
	Рекомендуемая литература	185
	Цитированная литература	185

ВВЕДЕНИЕ

Физическая электроника представляет собой раздел физики, изучающий процессы появления частиц в свободном состоянии, а также их свойства, особенности их движения, закономерности взаимодействия их с веществом в различном фазовом состоянии.

Условно физическую электронику можно разделить на 4 части:

- Раздел, изучающий *свойства ионов, электронов и нейтральных частиц*.
- Исследование движения заряженных частиц в вакууме - *электронная оптика*.
- Движение ионов и электронов, процессы их возникновения и рекомбинации в газах - *физика газового разряда*.
- Эмиссия частиц с поверхности твердых и жидких тел, а также процессы взаимодействия частиц с такими поверхностями.

Последний раздел часто называют *эмиссионной электроникой*. Это название не вполне адекватно тем физическим явлениям, которые исследуются. На самом деле речь идет не только об эмиссии частиц с поверхности раздела фаз, но и о процессах взаимодействия частиц с веществом. В современной науке часто трудно провести четкую границу между различными областями знания. Это в полной мере относится и к физической электронике, проблемы и задачи которой нередко находятся на стыке с физикой твердого тела, физической химией, биологией и др.

Физическая электроника является областью науки, которой, если можно так выразиться, на редкость повезло. Ее достижения заложили основу современной физики. Действительно, *планетарная модель атома* была сформулирована в результате изучения взаимодействия заряженных частиц с металлическими фольгами. Исследования фотоэлектронной эмиссии дали убедительные доказательства в пользу *квантовой природы*

света. Именно эти эксперименты, явившиеся основой для вывода уравнения Эйнштейна, окончательно решили вопрос, дискутировавшийся на протяжении столетий.

Волновая природа электрона

была обнаружена при изучении взаимодействия электронов с монокристаллическими

образцами. Наконец, возможность

туннелирования частиц сквозь потенциальный барьер

экспериментально была доказана при исследованиях

автоэлектронной эмиссии. Нет ни

одного курса по квантовой механике, который не открывался

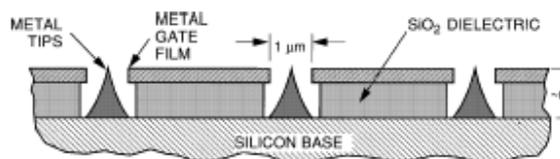
бы перечислением этих

экспериментальных фактов,

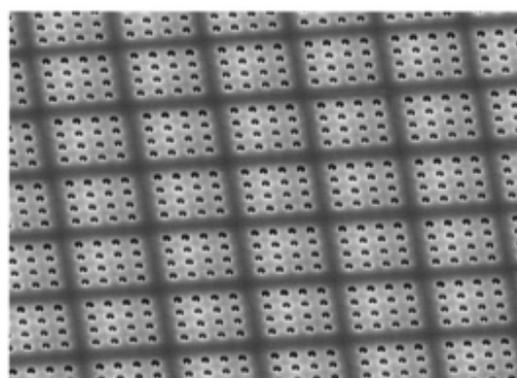
положенных в основу

современной физики.

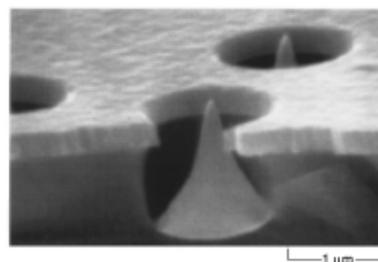
Исследования в области физической электроники дали мощный толчок для развития целого ряда технических направлений. Достаточно упомянуть радиоэлектронную лампу, без создания которой технический прогресс был бы немислим. Естественно, что



(a)



(b)



(c)

Рис.1. Многоострый катод для дисплея. (a) - схематическое изображение катодов в разрезе. На пластине кремния выращивается слой оксида с отверстиями, диаметр которых не превышает 1 мкм. На верхнюю сторону наносится слой металла, являющийся управляющим электродом. (b) - изображение массива острий, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (c)- изображение одного из острий [1].

потребности промышленности стимулировали в свою очередь дальнейшие исследования в этой области.

Физическая электроника продолжает развиваться и в настоящее время. На первый взгляд это может показаться удивительным, поскольку на смену радиолампам пришли полупроводниковые и микроэлектронные приборы, выгодно отличающиеся от первых меньшими габаритами и энергопотреблением. Однако, утверждение: “Мавр сделал свое дело, мавр может уходить” - неприменимо по отношению к физической электронике. И этому есть веские причины. Во-первых, появились признаки пробуждения интереса к электровакуумным приборам. Вызвано это тем, что они способны работать без значительного изменения параметров в более широком интервале температур, чем полупроводниковые, не боятся радиационного облучения. Кроме того, они обладают быстроедействием, на порядки превышающим быстроедействие полупроводниковых приборов. Естественно, что в данном случае речь идет о новом поколении приборов, созданных на базе современной технологии. Размеры таких приборов и степень их интеграции близки к имеющимся у современных микроэлектронных приборов. Это направление получило название *вакуумная микроэлектроника*. В качестве примера на рис.1 приведено изображение катодного узла дисплея, представляющего собой многоострийную систему. Металлические острия размещаются в лунках, сформированных в слое диэлектрика. Сверху располагается металлическая пленка, играющая роль управляющего электрода. Уже небольшого напряжения между острием и пленкой достаточно для появления интенсивной автоэлектронной эмиссии. Как видно (рис.1с), размер одного элемента не превышает 1 мкм, что вполне сопоставимо с размерами элементов в полупроводниковых интегральных схемах. Такого рода устройства формируют, используя современные методы литографии.

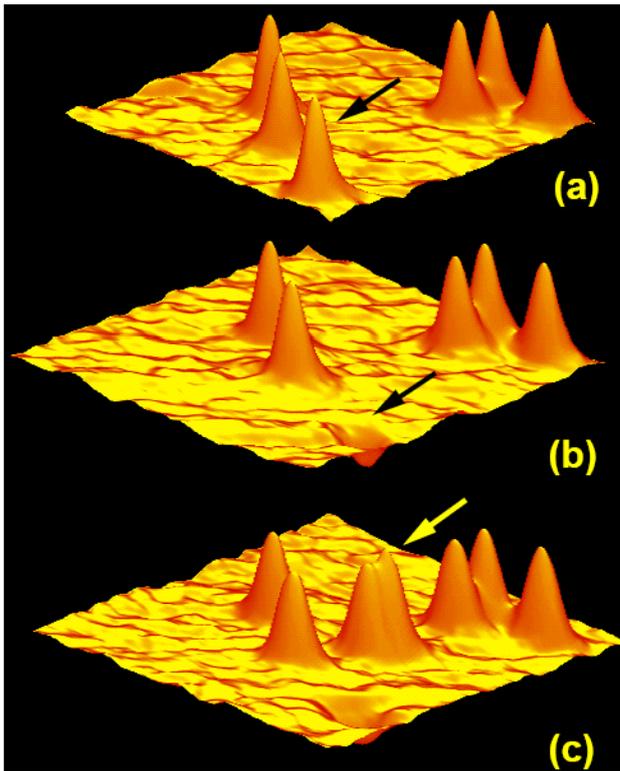


Рис.2. Перемещение отдельных атомов вдоль поверхности острием сканирующего зондового микроскопа. (a) – исходное расположение атомов. Стрелкой указан атом, предназначенный для смещения. (b) – удален атом, стрелка указывает на место, где он ранее находился. (c) – установлены два атома на новое место, обозначенное стрелкой. [2].

Эмиссионные явления и процессы взаимодействия частиц с веществом играют значительную, в ряде случаев ключевую роль во многих физических явлениях. В качестве примера можно привести электрический разряд в газах. Иницировать его появление могут электроны, эмитированные с поверхности электродов в сильных электрических полях. Их эмиссия, а также эмиссия ионов, возникающая вследствие бомбардировки электродов частицами разного сорта (ионы, электроны, фотоны, возбужденные атомы), вследствие поверхностной ионизации существенно

сказываются на кинетике разряда.

В настоящее время интенсивно развивается материаловедение, которое в последнее время выделилось в самостоятельную область науки. Основной задачей этой области является создание новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами, обладающих повышенным качеством и отвечающих требованиям современной энергетики, биологии и медицины, нанoeлектроники, химии, геоэкологии и др. Фантастические возможности в этом направлении появились после

создания сканирующих зондовых микроскопов. Разрабатываемая на их базе нанолитография уже в настоящее время позволяет управлять положением на поверхности отдельных атомов. В качестве примера на рис.2 показано перемещение отдельных атомов, осуществляемое острием зондового микроскопа. Умение управлять положением частиц на поверхности открывает небывалые возможности по-атомного формирования новых материалов и элементов с наперед заданной структурой.

Синтез новых материалов не возможен без наличия средств диагностики состава, структуры и других физико-химических свойств. Большую часть информации в настоящее время получают, используя взаимодействие частиц с веществом, т.е. при помощи методов, разработанных в физической электронике, и с привлечением результатов, полученных при соответствующих исследованиях.

Наибольшее значение на сегодняшний день физической электронике связано с изучением явлений, происходящих на поверхности твердых тел и исследованием свойств малых частиц. Необходимость этого вытекает как из потребностей эмиссионного приборостроения, так и из широкого применения низкоразмерных и адсорбционных систем в современной технике. Особую актуальность приобрели исследования таких процессов в связи с разработкой и использованием *микро-* и, особенно, *нанoeлектронных приборов*. Малые габариты устройств резко увеличивают влияние поверхностных свойств на их характеристики. Кроме того, процессы, развивающиеся на границе раздела фаз в микро- и нанoeлектронных приборах, имеют много общего с тем, что наблюдается на границе вакуум - твердое тело. Это требует как разработки методов точной диагностики, так и детальных исследований происходящих процессов. Именно этими вопросами, находящимися на границе между

атомарным и кристаллическим состояниями, на стыке между физикой и химией и занимается физическая электроника.

Физическая электроника представляет собой динамично развивающуюся область. Ее невозможно охватить в одном курсе. Здесь остановимся лишь на одном из направлений – на процессах эмиссии частиц с поверхности твердого тела и взаимодействии частиц с поверхностью.

Прежде, чем перейти к рассмотрению закономерностей происходящих процессов, целесообразно напомнить основные сведения из области физики твердого тела, без знания которых понимание дальнейшего невозможно.

1.1. Модель металла Зоммерфельда

Физико-химические характеристики твердых тел различны. Обычно их подразделяют, объединяя в отдельные группы тела, обладающие сходными свойствами. Принципы разделения могут быть различными. Например, по атомному строению их можно разделить на кристаллические, имеющие упорядоченную структуру (т.е. обладающие трансляционной инвариантностью), и аморфные, у которых отсутствует *дальний порядок* в расположении атомов. Можно использовать в качестве определяющего признака тип химической связи: молекулярные, ковалентные, ионные, металлические, с водородной связью. Еще один вариант классификации - по величине удельного сопротивления: металлы (удельная проводимость $\sigma > 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) полупроводники ($10^5 > \sigma > 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), диэлектрики ($\sigma < 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Деление не является абсолютно четким, безусловным. Недаром существуют так называемые полуметаллы, иногда не ясно, следует ли относить данное вещество к диэлектрикам или же к полупроводникам и т.п.

Поэтому привлекают другие характеристики, чтобы более четко определить принадлежность материалов к той или иной группе. В качестве такой характеристики может быть использована, например, температурная зависимость проводимости (рис.1.1.1).

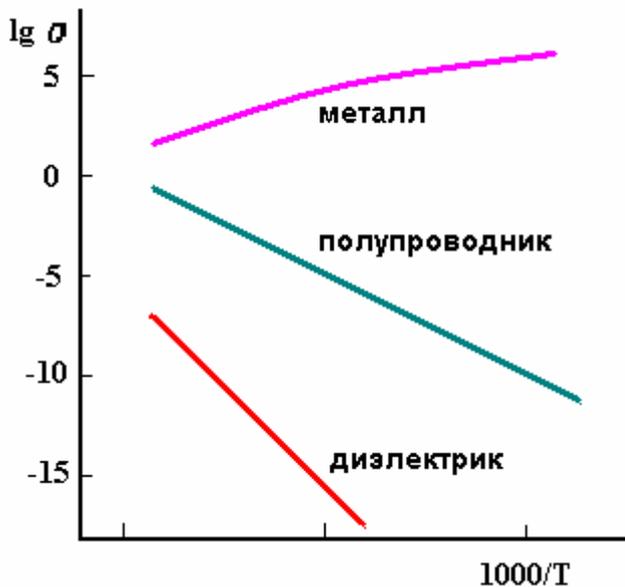


Рис.1.1.1. Схематическая зависимость проводимости от температуры для различных материалов.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что определяющее влияние на свойства твердых тел оказывает их электронное строение. Каковы представления об электронной структуре твердых тел? Начнем с металлов, в случае которых можно использовать наиболее простые модельные представления.

К металлам относятся тела, обладающие большой электропроводностью, высоким коэффициентом отражения электромагнитных волн, пластичностью и рядом других специфических свойств.

Первая электронная теория металлов была предложена *Рикке и Друде*, а затем более детально разработана *Лоренцом и Дебаем*. В ней предполагалось, что металл представляет собой решетку из ионов, погруженную в *газ свободных электронов*, которые компенсируют силы отталкивания между ионами. Число электронов в точности равно числу ионов, умноженному на кратность их заряда, что обеспечивает электронейтральность твердого тела. Электроны находятся в состоянии

непрерывного, неупорядоченного движения. Единственное, что мешает их перемещению и что обуславливает конечное значение проводимости - это столкновения электронов с ионными остовами. В рамках этой модели поведение электронов подчиняется тем же закономерностям, что и в случае идеального газа. Это сразу же приводит к хорошо известному **распределению Максвелла-Больцмана** частиц по импульсам:

$$dn = \frac{n_0}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x,y,z)\right)\right] dp_x dp_y dp_z dx dy dz, \quad (1.1.1)$$

где n_0 - концентрация частиц, m - масса электрона, k - постоянная Больцмана, T - температура, p_i - компонента импульса, $U(x,y,z)$ - потенциальная энергия, x,y,z - координаты.

Классическая теория позволила удовлетворительно объяснить **закон Видемана-Франца**, устанавливающего связь между электропроводностью (σ) и теплопроводностью (χ):

$$\frac{\chi}{\sigma} = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T, \quad (1.1.2)$$

где e - заряд электрона. Был на качественном уровне объяснен факт увеличения сопротивления с ростом температуры, правда по несколько иному закону: теория предсказывала увеличение удельного сопротивления $\rho \sim \sqrt{T}$, а из эксперимента следовало, что $\rho \sim T$.

С непреодолимыми трудностями классическая теория металлов столкнулась при попытках объяснить экспериментальные величины теплоемкости металлов. По классической теории средняя кинетическая энергия электрона:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT \times \text{число степеней свободы} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.1.3)$$

Теплоемкость электронного газа может быть вычислена дифференцированием энергии электронов по температуре. В расчете на один моль имеем:

$$c_{el} = \frac{d}{dT} [Z_e N_A \bar{E}] = \frac{d}{dT} \left[\frac{3}{2} Z_e N_A kT \right] = \frac{3}{2} Z_e N_A k = \frac{3}{2} Z_e R_y \quad (1.1.4)$$

где N_A - число Авогадро, $R_y = kN_A$ - универсальная газовая постоянная ($R_y = 1.986 \text{ кал/град} \cdot \text{моль} = 8,314 \text{ Дж/моль}^1$), Z_e - число электронов проводимости, приходящихся на один атом металла. Таким образом, для металлов, у которых $Z_e = 1$, имеем:

$$c_{el} = \frac{3}{2} R_y \approx 3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (1.1.5)$$

Чтобы вычислить полную теплоемкость металла, необходимо добавить еще теплоемкость решетки ионов c_{\oplus} . Последнюю можно рассчитать, рассматривая решетку как N_A гармонических осцилляторов. В классической теории показано, что в этом случае на каждую степень свободы приходится в среднем энергия, равная kT , т.е. вдвое большая, чем для движения частиц в идеальном газе. Тогда теплоемкость решетки:

$$c_{\oplus} = \frac{d}{dT} [N_A 3kT] = 3R_y \approx 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (1.1.6)$$

В итоге для теплоемкости металлов получаем:

$$c = c_{el} + c_{\oplus} \approx 9 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (1.1.7)$$

Таким же путем может быть рассчитана и теплоемкость диэлектриков. Единственное отличие в этом случае заключается в том, что у диэлектриков отсутствуют свободные электроны и, следовательно, $Z_e = 0$, т.е. $c_{el} = 0$. В результате теплоемкость изоляторов $c_{\partial/\partial} = 6 \text{ кал/мол} \cdot \text{град}$. Экспериментальные исследования, однако, показали, что в области средних и высоких температур величина теплоемкости у металлов такая же, как и у диэлектриков - **закон Дюлонга-Пти** - и равна $\sim 6 \text{ кал/мол} \cdot \text{град}$. Это расхождение между теорией и экспериментом удалось преодолеть только в теории металлов **Зоммерфельда**.

¹ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$

Отличие теории Зоммерфельда от классической заключается лишь в том, что классическая статистика Больцмана заменяется квантовой - **статистикой Ферми-Дирака**. Одно из

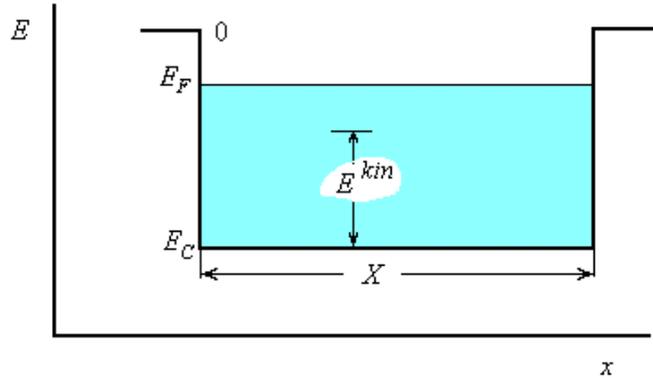


Рис.1.1.2. Энергетическая схема металла в модели Зоммерфельда.

основных положений этой статистики состоит в том, что в

каждом квантовом состоянии не может находиться больше одного электрона с данным направлением спина, и что возможны только два взаимно противоположных направления спина. Таким образом, на каждом энергетическом уровне может быть размещено только два электрона.

Согласно этой статистике даже при $T = 0 \text{ K}$ уровни заняты вплоть до некоторого значения энергии. Этот уровень называют **уровнем Ферми E_F** . В этом кардинальное отличие от классического случая. В последнем случае при $T = 0$ все электроны могут находиться в наинизшем состоянии с $E=0$.

В остальном модель металла Зоммерфельда не отличается от классической: также предполагается, что электроны можно считать свободными. Принципиальное значение имеет величина энергии уровня Ферми. Действительно, если $E_F \ll kT$, где T – температура из интересующей нас области, то результаты применения статистики Ферми-Дирака практически не отличаются от получаемых при использовании статистики Максвелла-Больцмана.

В модели Зоммерфельда достаточно просто можно рассчитать величину E_F и получить зависимость плотности энергетических состояний для электронов от энергии E . Как это можно сделать?

Рассмотрим металл, имеющий размеры X, Y, Z . Для наглядности изобразим его при помощи *энергетической схемы* (рис.1.1.2). На этих схемах по оси ординат откладывается *полная энергия электрона*, по оси абсцисс - координата. Поскольку величина энергии определяется с точностью до постоянной, необходимо выбрать точку отсчета. Чаще всего

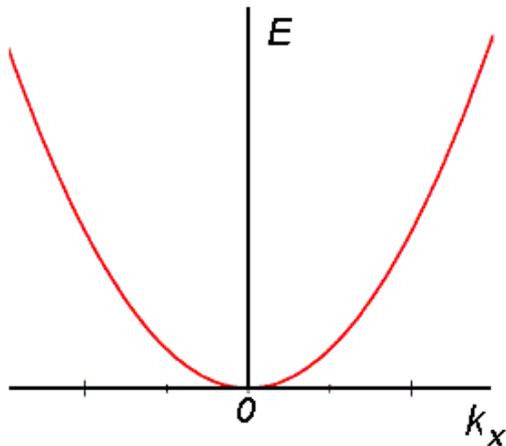


Рис.1.1.3. Зависимость энергии электронных состояний от волнового числа - дисперсионная кривая - для свободных электронов

будем принимать за ноль энергию, которую имеет покоящийся электрон в вакууме. Тогда потенциальная энергия электрона в металле, равная энергии покоящегося в металле электрона, отвечает дну зоны проводимости металла E_c . Расстояние между уровнем, который занимает наш электрон, и E_c соответствует кинетической энергии электрона:

$$E_{kin} = E - E_c. \quad (1.1.8)$$

Рассчитаем зависимость

плотности электронов от энергии. Состояние электрона можно охарактеризовать, задав его координаты $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ и импульс $\vec{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$.

В отличие от случая классических частиц, для электрона все шесть параметров одновременно не могут быть определены точно. Это означает, что в 6-мерном пространстве электрон занимает некоторый конечный объем, причем, согласно *принципу Паули*, в нем может находиться только один электрон с заданным направлением спина. Поскольку электроны свободны, то единственное, что можно утверждать, это то, что они находятся в пределах нашего металла. В реальном пространстве электрону соответствует объем $V = XYZ$.

Размеры, занимаемые ячейкой в пространстве импульсов, могут быть определены следующим образом. Уравнение Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_k(\vec{r}), \quad (1.1.9)$$

где было принято, что потенциальная энергия электрона E_c равна нулю, $\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка.

Удобно потребовать, чтобы искомые волновые функции ψ_k удовлетворяли периодическим граничным условиям, т.е.:

$$\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z) \text{ и т.п.} \quad (1.1.10)$$

Здесь и далее L – размер кристалла вдоль соответствующей координаты ($L \equiv X, Y, Z$). Решение в этом случае хорошо известно - бегущие плоские волны:

$$\psi_k = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (1.1.11)$$

где \mathbf{k} - волновое число. Собственное значение энергии можно получить, если подставить ψ_k в уравнение Шредингера:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (1.1.12)$$

На рис 1.1.3 приведена зависимость E_k от k_x при $k_y = k_z = 0$. Это так называемая дисперсионная зависимость.

Необходимость удовлетворить граничным условиям приводит к тому, что \mathbf{k} не может быть любым числом. Допустимы только следующие значения составляющих волнового вектора:

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{2m\pi}{L}, \dots; \quad (i = x, y, z), \quad (1.1.13)$$

где m - целое число. Компоненты

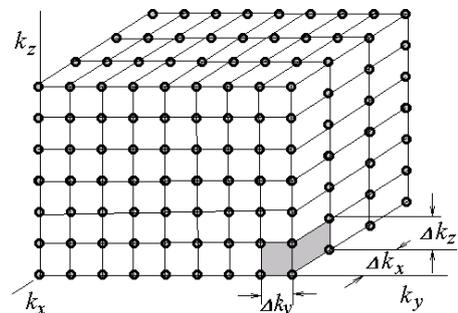


Рис.1.1.4. На одно состояние в пространстве волновых чисел приходится объем $\Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z$.

волнового числа являются квантовыми числами. Значения k_i отстоят друг от друга на величину $\Delta k_i = 2\pi/L$. Поэтому, если размещать разрешенные для электронов состояния в k -пространстве, то они будут находиться в точках, отстоящих друг от друга на величину Δk_i (рис.1.1.4). Как известно, волновое число однозначно связано с импульсом электрона. Импульсу \mathbf{p} отвечает оператор $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Если подействовать этим оператором на ψ_k , соответствующую плоской волне, то получим:

$$\hat{p}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\nabla(\exp(i\vec{k}\vec{r})) = -i\hbar \cdot i\vec{k}\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}). \quad (1.1.14)$$

Отсюда следует, что $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Таким образом, в пространстве импульсов электронные состояния также находятся только в определенных точках, разделенных промежутками Δp_i . Интересно оценить, какова минимальная величина энергетического промежутка между разрешенными состояниями. Положим, что $L=1$ см, тогда, поскольку масса электрона $m=9,1066 \cdot 10^{-28}$ г, $\hbar=1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг·с и 1 эВ= $1,602 \cdot 10^{-12}$ эрг, имеем:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2(\Delta k_i)^2}{2m} = \frac{\hbar^2(4\pi)^2}{2mL^2} = \frac{(1,054 \cdot 10^{-27} \cdot 4 \cdot 3,14)^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28}} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} = 6 \cdot 10^{-14} \text{ эВ}. \quad (1.1.15)$$

Это очень малая величина, что позволяет считать энергетический спектр в макроскопическом кристалле квазинепрерывным. Но следует иметь в виду, что при уменьшении размеров кристалла зазор между разрешенными состояниями возрастает и при малых размерах может стать значительным. Так, при $L=15,5$ нм величина ΔE достигает значения $0,025$ эВ, что равно величине kT при комнатной температуре:

$$kT = 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 / 1,6 \cdot 10^{-12} = 0,0259 \text{ эВ} \quad (1.1.16)$$

$(k=1,38047 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $T=300$ К).

В этом случае необходимо рассматривать энергетический спектр электронов как набор дискретных уровней.

Итак, в пространстве импульсов на каждое состояние приходится объем $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$. Учитывая, что $\Delta k_i = \frac{2\pi}{L}$, имеем:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{h^3}{L^3} = \frac{h^3}{V} \quad (1.1.17)$$

(V – объем кристалла).

Зная размер ячейки, приходящийся на одно состояние, можно получить количество состояний, которые занимают электроны, имеющие импульсы в интервале $p_x, p_x + dp_x; p_y, p_y + dp_y; p_z, p_z + dp_z$:

$$dZ_{x,y,z} = \frac{dp_x dp_y dp_z}{\text{объем ячейки в пространстве импульсов}} = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (1.1.18)$$

В соответствии с принципом Паули в каждой ячейке могут находиться с некоторой вероятностью $f(E) \equiv f(p_x, p_y, p_z)$ два электрона с противоположными спинами, где $f(E)$ - функция распределения электронов по энергиям Ферми-Дирака. В результате для количества электронов, имеющих импульс в заданном интервале, имеем:

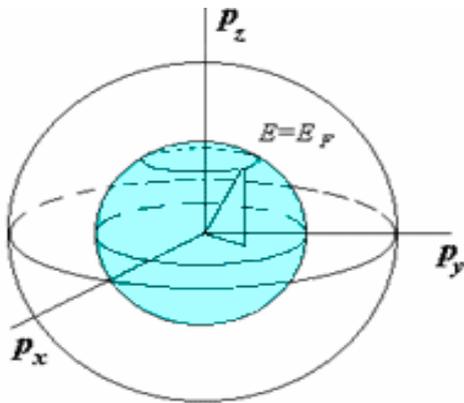


Рис.1.1.5. Расположение электронов в трехмерном импульсном пространстве. При $T=0$ заняты все состояния в пределах сферы, на поверхности которой энергия электронов равна энергии уровня Ферми E_F .

$$dN_{x,y,z} = 2f(E)dZ_{x,y,z} = 2\frac{V}{h^3}f(E)dp_x dp_y dp_z \quad (1.1.19)$$

или, переходя к электронной плотности, получаем:

$$dn_{x,y,z} \equiv \frac{dN_{x,y,z}}{V} = \frac{2}{h^3}f(E)dp_x dp_y dp_z \quad (1.1.20)$$

Рассмотрим пространство импульсов (рис.1.1.5). В этой системе координат в случае *изотропного* металла сферическая поверхность соответствует состояниям, имеющим одинаковую кинетическую энергию E_{kin} :

$$E_{kin} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (1.1.21)$$

Удобно представить E_{kin} в виде суммы, каждое из слагаемых которой соответствует движению только в одном направлении:

$$E_{kin} = E_x + E_y + E_z; \quad E_i = \frac{p_i^2}{2m}. \quad (1.1.22)$$

Следует при этом помнить, что энергия это не векторная величина. Такая запись является только удобным способом выделить соответствующие части.

Из изотропности кристалла в модели Зоммерфельда следует, что состояния, соответствующие заданному значению энергии располагаются на поверхности сферы. Это позволяет перейти к сферической системе координат и получить для распределения электронов по абсолютной величине импульса следующее соотношение:

$$dn_p = \frac{2}{h^3} f(E) 4\pi p^2 dp \quad (1.1.23)$$

Поскольку имеется однозначная связь между импульсом и энергией, то можно написать и выражение для распределения электронов по энергиям, воспользовавшись заменой переменных:

$$p = \sqrt{2mE_{kin}}; \quad dp = \frac{\sqrt{2m}}{2} \frac{dE_{kin}}{\sqrt{E_{kin}}} \quad (1.1.24)$$

$$dn_E = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_{kin}} f(E) dE_{kin}$$

Если ввести плотность состояний по энергии соотношением $\rho(E) = \frac{dn_E}{dE_{kin}}$, то получаем:

$$\rho(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_{kin}} f(E). \quad (1.1.25)$$

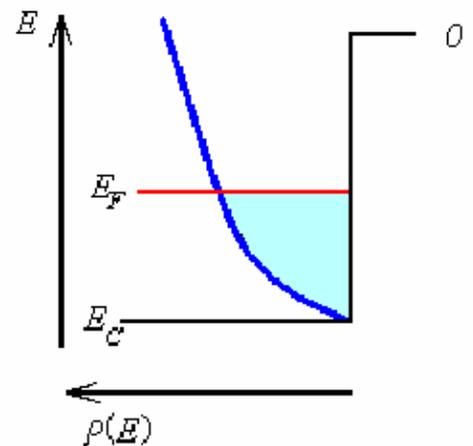


Рис.1.1.6. Распределение электронов по энергиям $\rho(E)$ в металле со свободными электронами

Из полученного выражения следует, что плотность минимальна у дна зоны проводимости металла и *возрастает* по параболическому закону с увеличением кинетической энергии (рис.1.1.6). Следует особо отметить, что такого же характера распределение имеет место и в зоне проводимости у полупроводников. В валентной зоне полупроводников зависимость плотности состояний от энергии иная. Она *возрастает при удалении от верха* валентной зоны E_V , причем тоже по параболическому закону:

$$dn_E = g \frac{4\pi(2|m^*|)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_V - E} f(E) dE_{kin}, \quad (1.1.26)$$

где g – статистический вес зоны, m^* - эффективная масса, E_V – энергия верха валентной зоны полупроводника. (Статистический вес – число электронов, которые могут занимать некоторое состояние с данной энергией. В случае s -зоны $g=2$, в случае p -зоны $g=6$ и т.д)

Пусть $T=0$ К. В соответствии с распределением Ферми-Дирака:

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{при } E < E_F \\ 0 & \text{при } E > E_F \end{cases} \quad (1.1.27)$$

Электроны заполняют все состояния до уровня Ферми. Изоэнергетическую в пространстве импульсов поверхность, соответствующую энергии Ферми, называют *поверхностью Ферми*. Знание распределения электронов по энергиям позволяет определить величину E_F . Воспользуемся очевидным соотношением:

$$n_0 = \int_0^{E_F} dn_E, \quad (1.1.28)$$

где n_0 - концентрация электронов. Используя (1.1.24) получаем:

$$n_0 = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E_{kin}} dE_{kin} = \frac{8\pi}{3h^3} (2mE_F)^{3/2} \quad (1.1.29)$$

или

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (1.1.30)$$

Легко убедиться, что в случае металлов E_F имеет большую величину. Для этого, в качестве примера, рассчитаем, чему равна величина E_F у серебра. Концентрация свободных электронов в этом металле равна $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Подставляя это значение в (1.1.30) получаем, учитывая, что $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$:

$$E_F = \frac{(6.6 \cdot 10^{-27})^2}{2.9 \cdot 10^{-28}} \left(\frac{3 \cdot 6 \cdot 10^{22}}{8 \cdot 3.14} \right)^{2/3} \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-12}} \cong 5.62 \text{ эВ}. \quad (1.1.31)$$

Это огромная величина по сравнению с энергией, которую имеют частицы идеального газа. Результаты таких расчетов с очевидностью показывают, что даже при $T=0 \text{ К}$ электронный газ имеет большую кинетическую энергию. Насколько она велика, ясно из величины средней кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Она может быть рассчитана обычным способом:

$$\bar{E}_0 = \frac{\int E_{kin} dn_E}{\int dn_E} = \frac{\int_0^{E_F} (E_{kin})^{3/2} dE_{kin}}{\int_0^{E_F} (E_{kin})^{1/2} dE_{kin}} = \frac{3}{5} E_F. \quad (1.1.32)$$

Таким образом, в случае серебра даже при 0 К средняя кинетическая энергия составляет 3.37 эВ . Это почти на два порядка превышает ту, которую имеют частицы идеального газа при комнатной температуре:

$$\bar{E}_{ид.газ} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-12}} \cong 0.039 \text{ эВ}. \quad (1.1.33)$$

Такой высокой энергии соответствует и высокая скорость движения электронов:

$$v = \left(\frac{2\bar{E}}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2 \cdot 3.37 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12}}{9.1 \cdot 10^{-28}} \right)^{1/2} \cong 1.08 \cdot 10^8 \text{ см/с}. \quad (1.1.34)$$

Видно, что даже при нулевых температурах электроны движутся с колоссальными скоростями, всего лишь полтора - два порядка уступающими скорости света.

1.2. Химический потенциал

Рассмотрим, что изменится в поведении электронов, если температура металла отличается от нулевой. Согласно статистике Ферми-Дирака вероятность заполнения состояния электронами зависит от энергии E и может быть записана следующим образом:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right)} \quad (1.2.1)$$

где μ - **химический потенциал**. По определению химпотенциал есть изменение энергии системы при изменении числа частиц на единицу, т.е.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (1.2.2)$$

Существует также понятие "**электрохимический потенциал**". Чем он отличается? При наличии внешнего электрического поля энергия заряженных частиц изменяется на величину eV , где V – электростатический потенциал в месте нахождения частицы. Величину $\mu_{э/х} = \mu + eV$ и называют электрохимическим потенциалом.

Важной особенностью распределения Ферми-Дирака является то обстоятельство, что при любой температуре вероятность заполнения состояния с энергией, соответствующей значению химпотенциала, равна $\frac{1}{2}$. На рис.1.2.1 приведены $f(E)$ для нескольких температур.

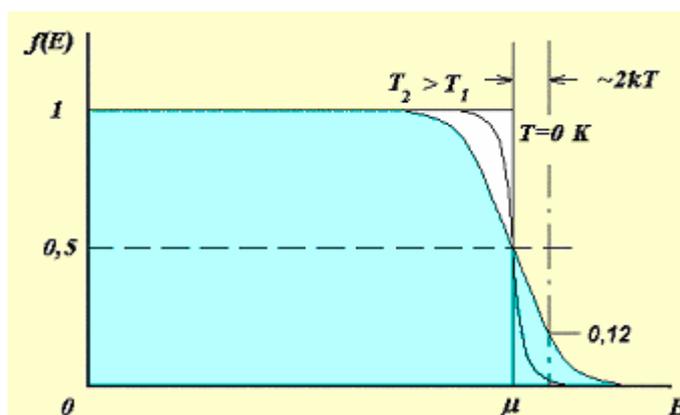


Рис.1.2.1. Функция распределения Ферми-Дирака. При повышении температуры происходит размытие в области уровня Ферми.

Видно, что при $T > 0$ вероятность $f(E)$ изменяется плавно от единицы до

нуля. Однако, область энергий, в которой это происходит, чрезвычайно узка. Расчеты показывают, например, что вероятность заполнения состояний с энергией всего лишь на $2kT$ выше μ (при комнатной температуре это соответствует ~ 0.05 эВ) составляет 12%.

Только при $T=0$ К положение уровня химического потенциала точно совпадает с уровнем Ферми:

$$\mu = E_F \text{ при } T=0 \text{ К.} \quad (1.2.3)$$

При повышении температуры такого совпадения, строго говоря, нет. Несложно получить соотношение между этими величинами. Как и прежде можно воспользоваться очевидным равенством:

$$n(T) = \iiint_{p_x p_y p_z} dn_{x,y,z} \quad (1.2.4)$$

где $n(T)$ - концентрация свободных электронов, а интегрирование ведется по всем значениям импульса от $-\infty$ до $+\infty$. Расчеты могут быть проведены несколькими способами. Один из них заключается в вычислении концентрации электронов, имеющих компоненту импульса вдоль одной из координат, например z , в интервале p_z , p_z+dp_z , и последующем интегрировании по p_z . Это позволяет получить в качестве попутного результата величину потока электронов, пересекающих единичную площадку, знание которого окажется полезным в дальнейшем при расчетах эмиссионных токов.

Для удобства выберем в данном случае за ноль энергию, соответствующую дну зоны проводимости - $E_c=0$. Число электронов, имеющих составляющую импульса вдоль оси z в интервале p_z , p_z+dp_z , можно используя (1.1.20) и (1.2.1) получить после интегрирования по всем возможным p_x и p_y :

$$dn_z = \frac{2dp_z}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{\mu}{kT}\right]}. \quad (1.2.5)$$

При этом было учтено тождество:

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (1.2.6)$$

Введем обозначение:

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \left(\frac{p_z^2}{2m} - \mu \right) \quad (1.2.7)$$

и перейдем к цилиндрической системе координат:

$$p_x = \sqrt{2mkT} \rho \cos \varphi; \quad p_y = \sqrt{2mkT} \rho \sin \varphi; \quad dp_x dp_y = 2mkT \rho d\rho d\varphi. \quad (1.2.8)$$

Тогда

$$dn_z = \frac{4mkT}{h^3} dp_z \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \exp(\rho^2 + \beta)}. \quad (1.2.9)$$

Интегрируя по углу φ и еще раз используя замену переменных:

$$\exp(\rho^2 + \beta) = t; \quad 2\rho d\rho \exp(\rho^2 + \beta) = dt \quad (1.2.10)$$

получаем:

$$\begin{aligned} dn_z &= \frac{4\pi mkT}{h^3} dp_z \int_{e^\beta}^{+\infty} \frac{dt}{t(t+1)} = \frac{4\pi mkT}{h^3} dp_z \int_{e^\beta}^{+\infty} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{1+t} \right) dt = \\ &= \frac{4\pi mkT}{h^3} dp_z \left[\ln \frac{t}{1+t} \right]_{e^\beta}^{+\infty} = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln(1 + e^{-\beta}) dp_z. \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

Итак, возвращаясь к прежним обозначениям, получаем распределение электронов по величине p_z :

$$dn_z = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{1}{kT} \left(\mu - \frac{p_z^2}{2m} \right) \right) \right] dp_z. \quad (1.2.12)$$

Из этого выражения легко получить и распределение электронов по компоненте энергии, соответствующей движению по нормали к поверхности E_z , если учесть, что:

$$E_z \equiv \frac{p_z^2}{2m}; \quad dp_z = \frac{\sqrt{2m}}{2} \frac{dE_z}{\sqrt{E_z}}. \quad (1.2.13)$$

Итак:

$$dn_{E_z} = \frac{(2m)^{3/2} \pi kT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_z}{kT} \right) \right] \frac{dE_z}{\sqrt{E_z}}. \quad (1.2.14)$$

Полученное выражение позволяет определить величину потока электронов, имеющих заданное значение составляющей кинетической энергии E_z в направлении оси z , которое неоднократно будет использоваться в дальнейшем:

$$dv_{E_z} = v_z dn_{E_z} = \frac{4\pi m kT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_z}{kT} \right) \right] dE_z, \quad (1.2.15)$$

где учтено, что компонента скорости вдоль оси z : $v_z = \sqrt{\frac{2E_z}{m}}$.

Чтобы оценить, каков масштаб этой величины, подсчитаем величину потока электронов при $T=300\text{ K}$, имеющих энергию в интервале $dE_z=0,1\text{ эВ}$ около уровня электрохимического потенциала - $\mu-E_z=0$:

$$dv_z = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 9 \cdot 10^{-28} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{(6.6 \cdot 10^{-27})^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_z}{kT} \right) \right] \cdot 0,1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12} \quad (1.2.16)$$

$$\cong 2.6 \cdot 10^{26} \ln 2 \frac{\text{электронов}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} = 1,8 \cdot 10^{26} \frac{\text{электронов}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}.$$

Как видно, получается гигантская величина.

Проинтегрировав (1.2.12) по p_z от $-\infty$ до $+\infty$ можно получить полное число частиц в единице объема, выраженное как функция величины μ . Поскольку концентрация электронного газа считается известной, то это позволяет определить положение уровня химического потенциала. Аналитически получить точное выражение невозможно. Однако, используя малость величины kT/μ , интеграл может быть вычислен в хорошем приближении. Методика расчетов приводится во многих учебниках по статистической физике (например, [3, с.458]). Она заключается в интегрировании по частям, в результате которого в подынтегральном выражении появляется производная функции Ферми.

Последняя имеет ненулевую величину только в области энергии химпотенциала, что позволяет использовать разложение в ряд по малому параметру в области μ . Конечный результат выглядит следующим образом

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (1.2.17)$$

где использовано ранее полученное для величины E_F выражение (1.1.30)

Видно, что положение химического потенциала практически совпадает с уровнем Ферми. Даже при высоких температурах расхождение не превышает нескольких тысячных эВ. (Например, при $T=1150$ К величина $kT=0.1$ эВ. У серебра, как было показано в разделе.1.1, $E_F=5.62$ эВ, что дает $E_F - \mu = 0.0015$ эВ.) Именно это обстоятельство оправдывает широкое использование термина «уровень Ферми» в случае температур, превышающих нулевую. В дальнейшем также будем считать, что *уровень Ферми и уровень химпотенциала практически совпадают*.

Приведенное выше выражение для температурной зависимости химпотенциала получено для металла со свободными электронами, для которого справедливо распределение электронов по энергиям в виде (1.1.24). В случае иного распределения электронов по энергиям можно показать, что:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d \ln \rho(E)}{dE} \right) \Big|_{E=E_F} \frac{(kT)^2}{E_F} + \dots \right]. \quad (1.2.18)$$

Из приведенного выражения следует, что направление и величина изменения μ зависит от вида функции $\rho(E)$. Величина химпотенциала может не только уменьшаться, как в случае металлов со свободными электронами, но и увеличиваться, если в области E_F плотность убывает с ростом энергии.

Нетрудно определить и величину средней кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Действуя таким же способом, которым была получена эта величина в разделе 1.1, при $T \neq 0 K$ можно получить:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (1.2.19)$$

где \bar{E}_0 - средняя энергия при нулевой температуре. Из него следует, что средняя энергия электронов в металле практически не изменяется с температурой. Величина же теплоемкости электронного газа в расчете на 1 моль составляет:

$$c_{el} = \frac{\partial(EN_A)}{\partial T} = E_0 \frac{5\pi^2}{12} \frac{k^2}{E_F} 2TN_A = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{E_F} \right) R_y. \quad (1.2.20)$$

Это значительно меньше, чем требуемые классической моделью идеального газа $3R/2$. Используя величины, приведенные выше при расчете химического потенциала, получим для серебра при комнатной температуре:

$$c_{el} = \frac{(3,14)^2}{2} \left(\frac{0,0259}{5,62} \right) R_y = 0,045 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (1.2.21)$$

Видно также, что $c_{el} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Таким образом, теория Зоммерфельда позволяет объяснить, почему закон Дюлонга-Пти справедлив и в случае металлов. Это, а также некоторые другие полученные при использовании модели Зоммерфельда результаты, позволяет считать модель достаточно реалистичной и использовать ее для описания явлений, имеющих место в металлах.

1.3 Работа выхода электрона

Электроны в металле имеют более низкую потенциальную энергию, чем в вакууме. Это очевидно, поскольку твердые тела в обычных условиях

электронейтральны. Электроны не могут самопроизвольно покидать твердое тело. Следовательно, существуют силы, удерживающие их в металле. На удаление электрона необходимо затратить работу, которую называют *работой выхода электрона*.

Можно дать следующее определение этой величины. *Работа выхода - минимальная энергия, которую необходимо сообщить электрону для удаления его из твердого тела на расстояние, значительно превышающее постоянную решетки*. Следует обратить внимание на то, что речь идет об удалении на большое, но конечное расстояние. Это связано с возможностью влияния на работу выхода так называемой *контактной разности потенциалов*, о природе которой речь пойдет ниже.

Математически величину работы выхода можно записать следующим образом:

$$\varphi = \frac{1}{n} \{E(N_+, N_e - n) + nE_{el}(z = +\infty) - E(N_+, N_e)\} = -\frac{dE}{dn}, \quad (1.3.1)$$

где E – энергия системы, состоящей из N_+ ионов и N_e электронов, n – число удаленных электронов, E_{el} – энергия электрона, находящегося на большом расстоянии от поверхности твердого тела, символически обозначенном как бесконечность. Видно, что с точностью до знака это определение совпадает с определением уровня химического потенциала (1.2.2).

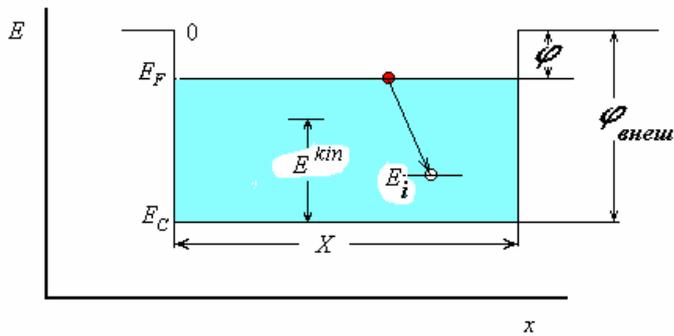


Рис.1.3.1. В случае адиабатического процесса при удалении электрона с уровня E_i вакансия заполняется электронами с более высоко лежащих уровней.

Казалось бы, что поскольку электроны занимают разные энергетические уровни, то величина необходимой для удаления электрона энергии будет зависеть от того, с какого уровня он удаляется. Легко убедиться, что если процесс происходит **адиабатически**, то это не

так. Адиабатичность подразумевает, что время релаксации электронных процессов много меньше времени удаления частицы от поверхности. Удалим электрон с i -уровня, на что затратим работу, равную энергии с обратным знаком $-E_i$, поскольку в данном случае за ноль принята энергия уровня вакуума (рис.1.3.1). Оставшаяся система окажется в неравновесном состоянии. Для нее энергетически выгодно, если образовавшееся свободное состояние заполнится с вышерасположенных уровней. При этом выделится энергия $E_F - E_i$. В результате на удаление электрона будет затрачена энергия

$$W = -E_i - (E_F - E_i) = -E_F \equiv \varphi. \quad (1.3.2)$$

Итак, термодинамическая работа выхода это энергетическое расстояние от уровня Ферми до уровня вакуума. Эту величину иногда называют «внутренней» работой выхода. Тем самым ее отличают от «внешней» работы выхода, под которой понимают работу, необходимую для удаления в вакуум покоящегося в металле электрона, т.е. имеющего нулевую кинетическую энергию. В настоящее время последнее понятие практически не используется. Поэтому зачастую, говоря о

термодинамической работе выхода, опускают прилагательное и говорят просто «работа выхода».

Строгой теории, позволяющей рассчитать точное значение φ и, следовательно, показывающей, какими причинами определяется ее величина, нет. В настоящее время сходятся на том, что φ может быть условно разделена на две части: *поляризационную* - $\Delta\varphi_{\text{пол}}$, связанную с реакцией твердого тела на поле уходящего электрона, и *работу по преодолению двойного электрического слоя* - $\Delta\varphi_{\text{ДС}}$.

1.3.1. Поляризационная часть работы выхода

Рассмотрим электрон, находящийся на большом расстоянии z от металла, т.е. $z \gg a$, где a - постоянная решетки. В этом случае можно не учитывать атомистическую природу твердого тела и рассматривать металл *идеализировано*, как имеющий *гладкую, ровную поверхность*. Будем также считать, что металл обладает *бесконечной проводимостью*.

При таких предположениях легко определить энергию взаимодействия между нашим электроном и твердым телом при больших расстояниях между ними, воспользовавшись результатами электростатики. Из условия эквипотенциальности поверхности металла следует, что в вакууме существует электрическое поле, эквивалентное тому, которое существовало бы в том случае, если бы в точке $-z$ был расположен заряд той же величины, но другого знака (рис.1.3.2). Такое представление соответствует хорошо известному в электростатике методу зеркального изображения. Можно написать выражение для силы, с которой притягивается электрон к металлу:

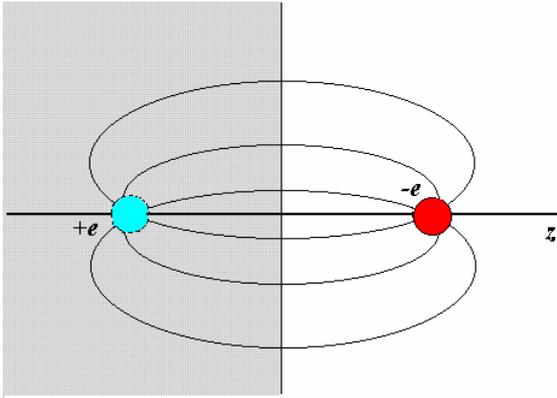


Рис.1.3.2. Распределение силовых линий электрического поля в случае, когда заряд находится у поверхности идеального (с бесконечной проводимостью) металла.

$$\mathfrak{R}_{czi} = \frac{e^2}{4z^2}. \quad (1.3.3)$$

Это позволяет вычислить работу, необходимую для удаления электрона с расстояния z на большое расстояние, которое можно считать бесконечным, учитывая быстрое уменьшение силы взаимодействия с расстоянием:

$$W_{czi} = \int_z^{+\infty} \mathfrak{R}_{czi} dz = \int_z^{+\infty} \frac{e^2}{4z^2} dz = \frac{e^2}{4z}. \quad (1.3.4)$$

Если принять за ноль энергию покоящегося на большом расстоянии от поверхности электрона, то потенциальная энергия электрона в точке z равна работе по удалению электрона с обратным знаком:

$$U_{czi}(z) = -W_{czi} = -\frac{e^2}{4z}. \quad (1.3.5)$$

Почему нельзя рассчитать эту величину, используя просто значения потенциалов? Попробуем сделать это. Расстояние между зарядом и его изображением равно $2z$ и энергия их взаимодействия:

$$U^*(z) = -\frac{e^2}{2z}. \quad (1.3.6)$$

Т.е. получается в два раза большая величина. В чем тут дело? Для того, чтобы стало ясно, в чем заключается ошибка, рассчитаем энергию третьим способом. Метод зеркального изображения заключается в том, что реальное распределение зарядов заменяется неким фиктивным, но таким, которое во внешнем по отношению к металлу пространстве создает реальное распределение поля. Если теперь забыть о наличии металла, то

энергия взаимодействия двух зарядов, находящихся на расстоянии $2z$ друг от друга, может быть вычислена, если известна напряженность электрического поля во всех точках пространства:

$$U^*(z) = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\text{пространство}} |\vec{F}|^2 d\tau = -\frac{e^2}{2z} \quad (1.3.7)$$

где F - напряженность электрического поля, создаваемого этими зарядами. В нашем случае поле существует только в области $z > 0$, т.е. в половине пространства. Во второй половине пространства $F=0$. Вследствие симметрии системы очевидно, что:

$$U_{\text{сзи}}(z) = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\frac{1}{2}\text{пространства}} |\vec{F}|^2 d\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{8\pi^2} \int_{\text{пространство}} |\vec{F}|^2 d\tau \right) = -\frac{e^2}{4z} \quad (1.3.8)$$

Таким образом, при расчетах энергии взаимодействия зарядов с поверхностью металла можно пользоваться потенциалами, если помнить, что поле существует только в половине пространства, и что результат расчета нужно разделить на два. Этот прием существенно упрощает

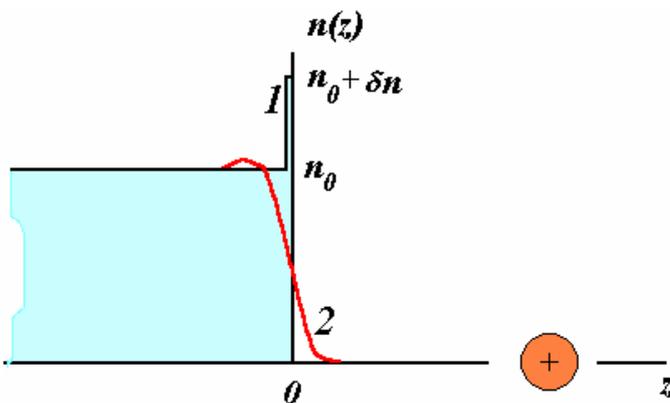


Рис.1.3.3. На поверхности электронная плотность должна изменяться плавно (кривая 2). Ее скачкообразное изменение (кривая 1) энергетически не выгодно. n_0 – концентрация электронной плотности металла в объеме, δn – электронная плотность, наведенная внешним зарядом.

вычисления в тех случаях, когда имеют дело с системой зарядов, находящихся около поверхности.

Закон сил зеркального изображения должен нарушаться при малых расстояниях между зарядом и металлом. Это следует в первую очередь из сингулярности выражения (1.3.5) при $z \rightarrow 0$.

Кроме того, даже в случае металла, близкого к идеальному, наведенный внешними полями

заряд *не может быть локализован в плоскости поверхности*. Другими словами, не может быть ситуации, представленной на рис.1.3.3 (кривая 1), где схематически изображено распределение электронной плотности в случае, когда у поверхности металла находится положительный заряд. Знак заряда выбран исключительно из соображений удобства графического изображения. Электронная плотность должна меняться плавно (кривая 2), поскольку наличие большого градиента концентрации электронов энергетически не выгодно. Качественно это можно понять следующим образом. Каждому электрону металла можно сопоставить соответствующую волновую функцию:

$$\psi_i \sim \exp(ik_i z), \quad (1.3.9)$$

где $k_i = p_i / \hbar$ - волновое число. Длина волны может быть определена из соотношения:

$$\lambda_i = \frac{2\pi}{k_i} \text{ или } \lambda_i = \frac{2\pi\hbar}{p_i}. \quad (1.3.10)$$

В свою очередь, плотность электронного газа в случае независимых электронов можно представить в следующем виде:

$$n(z) = \sum_i |\psi_i(z)|^2. \quad (1.3.11)$$

Для того, чтобы получилось изображенное кривой 1 на рис.1.3.3 распределение электронной плотности в результате суперпозиции ψ необходимо, чтобы имелись ψ , имеющие очень короткие длины волн. В предельном случае δ -образного распределения необходимы бесконечно малые λ . Но это в свою очередь означает, что соответствующие им k должны быть большими, в пределе - бесконечно большими, следовательно, и $E^{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \infty$. Очевидно, что системе это не выгодно. Поэтому должен быть некоторый компромисс. Распределение наведенной внешним зарядом

дополнительной электронной плотности должно описываться плавной зависимостью, например, кривой 2.

Трехмерность распределения наведенного электронного заряда неминуемо должна привести к отклонению U_{czi} от величины,

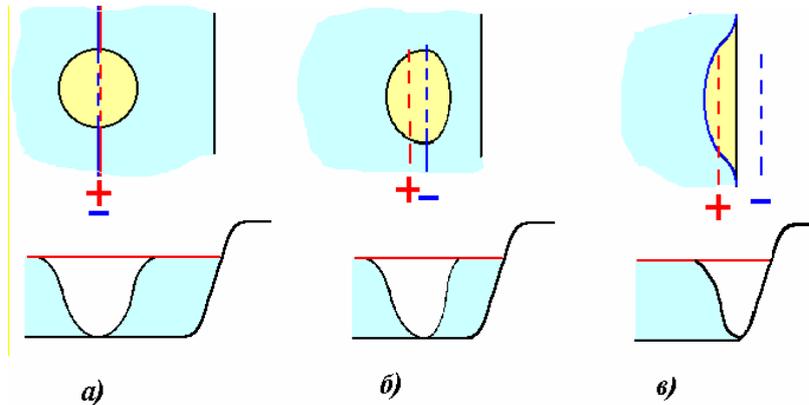


Рис.1.3.4.Изменение формы обменно-корреляционной дырки при движении электрона: **a)** – далеко от поверхности, **б)** – вблизи поверхности, **в)** – после выхода электрона в вакуум. Штриховые линии указывают на положение центров зарядов.

предсказываемой классическим законом сил зеркального изображения, при z , сравнимых с шириной области, которую занимает наведенный заряд.

Вопрос о предельном

расстоянии от

поверхности, до которого можно использовать закон сил зеркального изображения в классической форме (1.3.4) очень важен для многих эмиссионных явлений. Имеющиеся теоретические расчеты и некоторые экспериментальные данные свидетельствуют, что он является справедливым при $z \geq 2\text{Å}$ в случае металлов с высокой электронной плотностью [4].

Оценим величину работы, которую нужно совершить против этих сил, чтобы удалить электрон с такого расстояния на бесконечность:

$$W = -U_{czi}(2A^0) = \frac{(4.8 \cdot 10^{-10})^2}{4 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-12}} = 1.8 \text{ эВ} \quad (1.3.12)$$

Получается заметная величина, но все же она гораздо меньше, чем 4...5 эВ, что типично для работы выхода большинства металлов. Очевидно, что вклад работы, необходимой для удаления электрона из

объема на расстояние 2-3 Å от поверхности металла, является очень важным, во многих случаях преобладающим.

Количественно пока рассчитать эту величину с удовлетворительной точностью не удастся, качественную же картину этой части работы выхода можно представить себе следующим образом [5].

Рассмотрим движение электрона внутри металла. Согласно модели свободных электронов любой из них беспрепятственно перемещается внутри металла, причем это движение не сопровождается переносом заряда. Дело в том, что движение электронов *коррелировано*. Согласно принципу Паули вероятность обнаружить в одной точке два фермиона (электрона) с параллельными спинами равна нулю. Другими словами, независимо от наличия зарядового взаимодействия ферми-частица “выкапывает” вокруг себя “дырку”, если понимать под дыркой область пространства, характеризующуюся недостатком частиц с параллельным спином. Такая дырка носит название *обменной*. Но помимо этого, конечно же, имеется еще и кулоновское взаимодействие, которое приводит к тому, что вероятность найти электроны на больших расстояниях друг от друга выше. Возникает *корреляционная дырка*. Выигрыш энергии в результате существования такой *обменно-корреляционной дырки* достаточно весом. Так, в случае простейшей системы - атом *He* - наличие обменно-корреляционного взаимодействия двух электронов приводит к увеличению среднего расстояния между электронами с 1.3 ат.ед. до 1.42 ат.ед. ($1 \text{ ат.ед.} = 0,529 \text{ Å}$). Если сосчитать соответствующее этому случаю изменение энергии, то получается выигрыш в энергии расталкивания электронов порядка 3 эВ [6].

Размеры обменно-корреляционной дырки в металле таковы, что если считать положительный заряд остовов ионов равномерно распределенным по всему объему (размазанным), то величина положительного заряда, приходящегося на область, занимаемую дыркой, в точности должна быть

равна заряду электрона. Если кристалл *изотропен*, то дырка представляет собой сферу (рис.1.3.4а). В сумме электрон и обменно-корреляционная дырка представляют собой нейтральную систему. Центр тяжести положительного заряда в точности совпадает с положением электрона. Поэтому система может свободно путешествовать по объему кристалла без затраты энергии.

Ситуация изменяется при приближении электрона к поверхности. Дырка изменяет свою форму. Это связано с тем, что на границе металл-вакуум уменьшается электронная плотность. Следовательно, чтобы был вытеснен заряд, равный единичному, дырка должна деформироваться и занять большее пространство. При этом она вытягивается вдоль поверхности и “отстает”, если можно так выразиться, от электрона. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов уже не совпадают (рис.1.3.4б). Возникает сила, действующая на электрон и направленная внутрь металла. При удалении электрона от поверхности дырка продолжает вытягиваться вдоль поверхности и сжиматься в поперечном направлении (рис.1.3.4в). На больших расстояниях распределение плотности наведенного вдоль поверхности заряда соответствует требуемому классической электростатикой.

Энергия, которая затрачивается на преодоление взаимодействия электрона с обменно-корреляционной дыркой, и составляет поляризационную часть работы выхода - $\Delta\phi_{пол}$.

1.3.2.Растекание электронного газа

Вторая часть работы выхода связана с наличием на поверхности *двойного слоя*. В квантовой механике показывается, что с некоторой вероятностью электроны могут находиться в области под потенциальным

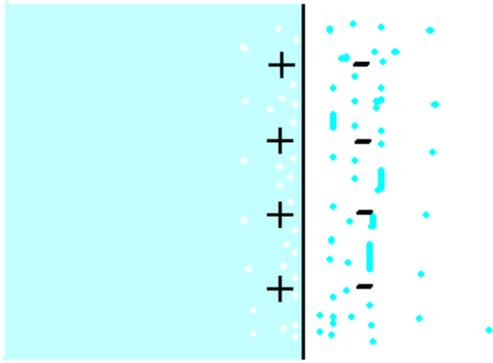


Рис.1.3.5. У поверхности существует электронное облако за счет туннелирующих под потенциальный барьер электронов, что приводит к пространственному разделению зарядов.

или, что то же самое, наличием избытка положительного заряда в прилегающей к поверхности области. В результате образуется своего рода конденсатор, отрицательно заряженная обкладка которого находится на внешней стороне твердого тела. Возникает электрическое поле, препятствующее выходу электронов, что дает соответствующий вклад в величину работы выхода - $\delta\varphi_{\text{раст}}$. Но такое *растекание электронной плотности* не единственная причина, вызывающая появление двойного слоя.

1.3.3. Эффект сглаживания электронного газа

Поляризационная часть φ и величина скачка потенциала, связанного с растеканием электронного газа, сравнительно слабо зависят от кристаллографического строения поверхности. Между тем, эксперименты показывают, что работа выхода разных граней одного и того же материала могут значительно отличаться. В качестве примера в табл.1.3.1 приведены значения φ для некоторых граней вольфрама.

барьером. Кроме того, как уже отмечалось, энергетически невыгоден резкий скачок электронной плотности (раздел 1.3.1). Это приводит к растеканию электронного газа, над поверхностью существует электронное облако (рис.1.3.5). Но система в целом нейтральна. Избыток отрицательного заряда над поверхностью должен быть скомпенсирован его дефицитом

Таблица 1.3.1. Работа выхода отдельных граней вольфрама

(hkl)	(011)	(112)	(001)	(123)	(111)	(012)
$\varphi, \text{эВ}$	5.3-6.0	4.8	4.6	4.5	4.4	4.34

Видно, что изменения достигают почти двух эВ, или ~40%. Интересно сопоставить значения φ с атомным строением граней. Из приведенной таблицы видно, что работа выхода тем меньше, чем ниже **ретикулярная плотность¹** грани. Причем, вольфрам не является исключением. Такого же характера данные были получены и для других материалов.

О важности атомного строения свидетельствуют и исследования влияния дефектов атомной структуры на величину работы выхода. На рис.1.3.6 схематически изображены дефекты, наиболее часто встречающиеся на поверхности – ступени, уступы, вакансии, атомы в адсорбированном состоянии (отсутствуют соседи в плоскости поверхности), кластеры (атомы, объединенные в группу). Был выполнен ряд исследований по изучению влияния контролируемого числа дефектов на величину работы выхода. В частности были проведены измерения φ для

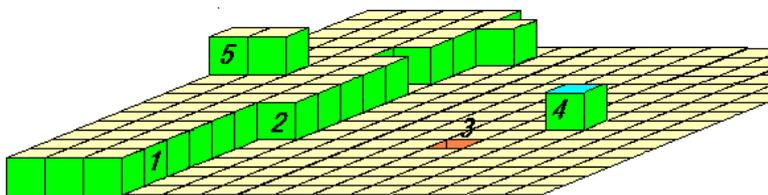


Рис.1.3.6. Схематическое изображение дефектов на поверхности: 1 – ступень, 2 – уступ, 3 – вакансия, 4 – адатом, 5- кластер

поверхностей, имеющих различную концентрацию ступеней, которые представляют собой

¹ Под ретикулярной плотностью в кристаллографии понимают количество узлов (атомов, ионов) плоской решетки, приходящееся на единицу ее площади. Грани с малой ретикулярной плотностью часто называют «рыхлыми».

крупномасштабные дефекты атомного строения. В качестве примера на рис.1.3.7 приведены результаты, полученные для ступенчатых

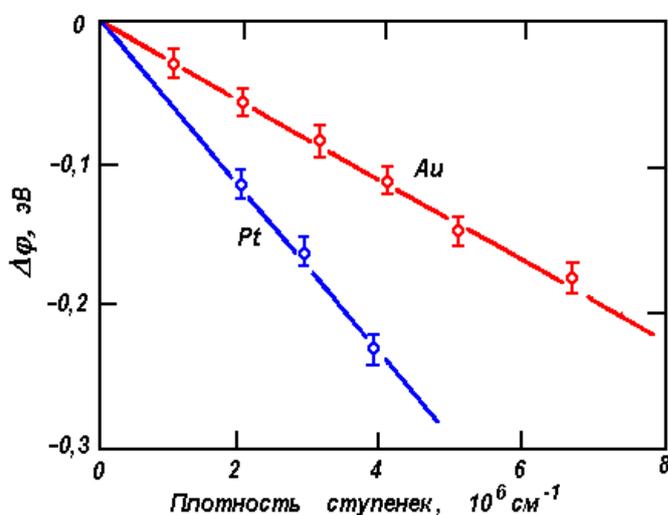


Рис.1.3.7. Зависимость работы выхода ступенчатых граней *Au* и *Pt* от концентрации ступеней [7].

поверхностей *Au* и *Pt* [7]. Наблюдается хорошая прямолинейная зависимость между концентрацией ступеней и величиной $\Delta\phi$, которая является разностью работы выхода грани со ступенями, ориентация террас которых соответствует грани (111) , и работой выхода самой грани (111) .

Аналогичные результаты были получены также для вольфрама [7,8], железа [9], для *Ir* (работа выхода гладкой наиболее плотноупакованной грани (111) оказалась на 0,55 эВ выше, чем у ступенчатой, 5,8 и 5,25 эВ, соответственно).

Один из наиболее ярких результатов был получен при исследовании изменения ϕ в результате осаждения атомов вольфрама на поверхности $W(110)$ [10,11]. Было обнаружено, что работа выхода при этом уменьшается и величина понижения может достигать 0,6-0,7 эВ. Аналогичные результаты были получены и при изучении адсорбции атомов *Fe* на $Fe(110)$ и (001) . При напылении атомов на подогретую подложку изменения оказываются меньше, что естественно, поскольку при повышении T происходит «залечивание» части дефектов из-за увеличения подвижности атомов вдоль поверхности.

Особо следует остановиться на приведенной в табл.1.3.1 величине φ грани $W(011)$, для которой был указан интервал значений, намного превосходящий погрешность современных методов определения работы выхода. По всей видимости, расхождение вызывается атомным строением поверхности. Наибольшая величина (6.0 эВ) была получена в тех случаях, когда обработка поверхности гарантировала отсутствие тепловых дефектов: поверхность была получена испарением в сильных электрических полях без последующего термического отжига [12]. Если же на финишной стадии очистки поверхности применяется высокотемпературный прогрев, то неминуемо образование значительного количества дефектов. Часть атомов покидает свои места, в результате чего образуются **вакансии**, а оказавшиеся на поверхности такие атомы переходят в **адсорбированное состояние** (рис.1.3.6). Следует особо отметить, что **присутствие дефектов обязательно** для термически равновесного состояния поверхности. Их количество должно определяться в соответствии с выражением Больцмана: $N_d \sim \exp(-W_d/kT)$, где W_d - энергия образования дефектов соответствующего типа. Можно полагать, что именно с их наличием связано более низкое значение φ ($5.3 \dots 5.4 \text{ эВ}$) для грани (011), которое получается при экспериментах с кристаллами больших размеров, и очистка поверхности которых невозможна без высокотемпературного отжига.

Качественно различие φ граней с разным кристаллическим строением было впервые объяснено Смолуховским [13], который предложил учесть эффект **сглаживания электронного газа**. Ход рассуждений Смолуховского заключается в следующем. Представим себе твердое тело в виде совокупности **ячеек Вигнера-Зейтца**. Напомним, что ячейки строятся следующим образом.

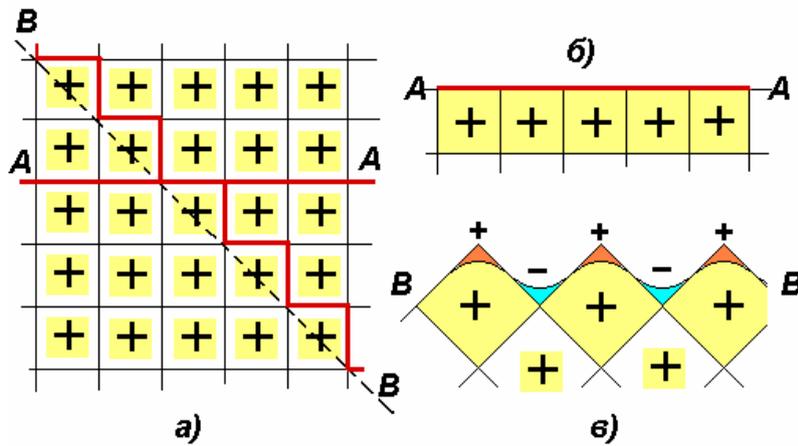


Рис.1.3.9. Формирование электрического двойного слоя на поверхности рыхлых граней. Кристалл, представляющий собой совокупность ячеек Вигнера-Зейтца (а), разрезается по направлению А-А, что приводит к образованию плотноупакованной грани (б), и по направлению В-В (в). В последнем случае электронная плотность «стекает» с вершин в долины, что приводит к появлению двойного электрического слоя.

ячейка Вигнера-Зейтца. Транслируя эту ячейку на постоянную решетки можно построить весь кристалл. Чем интересна эта ячейка? Прежде всего, она нейтральна. Заряд иона полностью скомпенсирован электронной плотностью, заключенной внутри ячейки. Кроме того, она обладает той же симметрией и ее можно рассматривать как миниатюрное представление кристалла. Если найти решение уравнения Шредингера для электронов в

Соединим ион со своими соседями, как с ближайшими, так и с более удаленными, прямыми. Проведем перпендикулярно им через середины отрезков плоскости (рис.1.3.8). В результате получаем ячейку, все точки которой расположены ближе к данному иону, чем к любому другому. Это и есть

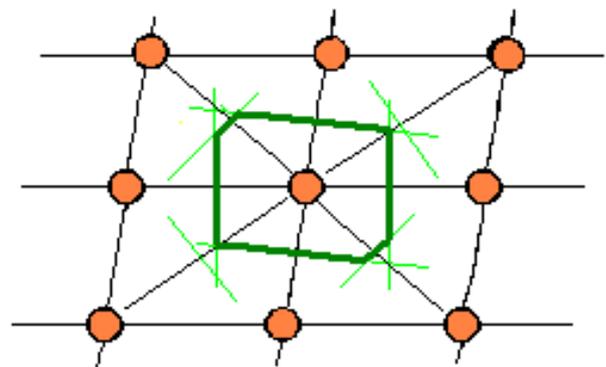


Рис.1.3.8. Метод построения ячейки Вигнера-Зейтца: соединяем данный атом со всеми его соседями и через середины отрезков проводим перпендикулярные им плоскости.

пределах этой ячейки, удовлетворяющие соответствующим граничным условиям на поверхности ячейки, то возможно определение всех свойства кристалла.

Пусть наше тело конечно. Чтобы получить поверхность, необходимо разрезать кристалл (рис.1.3.9а). Сделаем это так, чтобы поверхность была образована плотноупакованной гранью, т.е. по линии *A-A*. Естественно, что разрез должен быть проведен по границам ячеек Вигнера-Зейтца: в противном случае мы не сможем обеспечить электронейтральность твердого тела. Получим таким образом гладкую поверхность *A-A* (рис.1.3.9б), над которой, как говорилось выше, существует электронное облако, препятствующее выходу электронов.

Теперь разрежем кристалл по другому направлению, так, чтобы поверхность была образована гранью с малой *ретикулярной* плотностью, т.е. “рыхлой” гранью. Для этого разрежем кристалл по направлению *B-B*. Опять-таки при этом необходимо следить, чтобы ячейки Вигнера-Зейтца не разрезались на части. В результате получается поверхность, имеющая резкие углы и впадины (рис.1.3.9в). Как уже отмечалось, электронной плотности энергетически крайне невыгодно иметь такую конфигурацию. Она стремится перераспределиться в пространстве таким образом, чтобы получилась более гладкая поверхность. Во впадинах появляется дополнительный электронный заряд, что происходит за счет ухода его с выступов. Уход электронов с выступов можно рассматривать как появление в этих местах положительного заряда. Результатом такого *сглаживания электронной плотности* является образование двойного электрического слоя, положительная обкладка которого обращена в сторону вакуума. Возникающее электрическое поле облегчает выход электронов из твердого тела. Этим эффектом и можно объяснить, почему плотноупакованные грани имеют большую работу выхода, чем рыхлые,

почему наличие дефектов на поверхности приводит к уменьшению величины φ .

Таким образом, работу по преодолению двойного слоя на поверхности можно представить в виде суммы двух величин: части, связанной с растеканием электронной плотности за поверхность твердого тела, и части, вызванной сглаживанием электронной плотности:

$$\Delta\varphi_{DC} = \delta\varphi_{расст} + \delta\varphi_{сгл}. \quad (1.3.13)$$

Приведенное выше рассмотрение механизма формирования работы выхода проведено в адиабатическом приближении. Это подразумевает, что время релаксации электронной системы настолько мало, что она мгновенно реагирует на изменение положения электрона в пространстве. Однако, в действительности скорость перемещения электрона настолько велика, что реакция на смещение электрона должна запаздывать. За время, необходимое на реакцию электронной подсистемы, которое составляет $\sim 10^{-15}$ с, электрон смещается на расстояние порядка $1-10 \text{ \AA}$. Это очень большое расстояние, если учесть быстрое изменение с расстоянием потенциала около поверхности. Строго говоря, это должно отразиться на силе взаимодействия заряда с «отстающим» во времени его зеркальным изображением в твердом теле. Кроме того, вследствие того, что тела имеют конечное (а не нулевое) сопротивление, перераспределение зарядов, формирующих зеркальное изображение, должно сопровождаться и соответствующими затратами энергии на джоулево тепло. В настоящее время убедительных данных о роли этих факторов нет. Молчаливо считается, что они незначительно влияют на величину работы выхода.

1.3.4. Влияние внешнего электрического поля на работу выхода металла

Внешнее электрическое поле изменяет величину потенциального барьера, удерживающего электроны в твердом теле. Пусть у поверхности металла имеется *однородное* электрическое поле напряженностью F , действующее на электроны с силой, направленной от поверхности.

Потенциальная энергия электрона $U_F(z)$ представляет собой сумму двух слагаемых. Одно из них связано с силами зеркального изображения, другое - с потенциальной энергией заряженной частицы в однородном электрическом поле:

$$U_F(z) = -\frac{e^2}{4z} - eFz \quad (1.3.14)$$

На рис.1.3.9 схематически представлена зависимость этой энергии от координаты по нормали к поверхности. Видно, что высота барьера понижается на величину $\Delta\varphi_{ш}$, которое называют *шоттковским*

Таблица 1.3.2. Положение максимума потенциального барьера и величина шоттковского понижения работы выхода в сильных электрических полях

$F, \text{В/см}$	$z_m, \text{А}$	$\Delta\varphi, \text{эВ}$
10^4	189	0.038
10^5	59.8	0.12
10^6	18.9	0.38
10^7	5.98	1.2
10^8	1.89	3.8

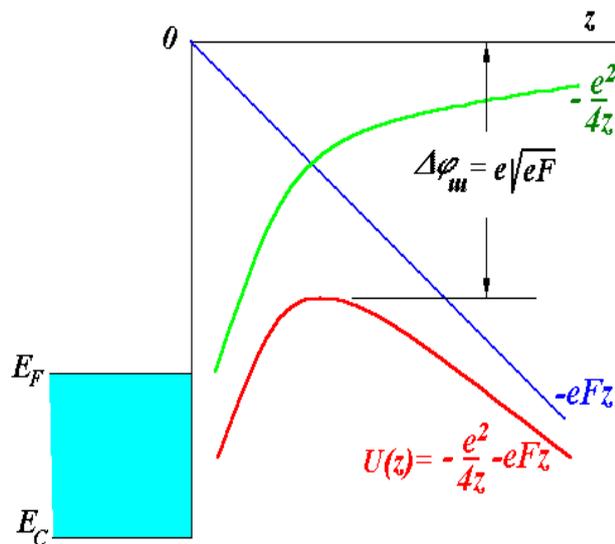


Рис.1.3.9. Понижение работы выхода при наличии у поверхности однородного электрического поля – шоттковское понижение барьера

понижением работы выхода. $\Delta\varphi_{ш}$ может быть вычислена, используя условие:

$$\left(\frac{dU_F(z)}{dz} \right)_{z_m} = 0 = \frac{e^2}{4z_m^2} - eF, \quad (1.3.15)$$

где z_m соответствует максимуму потенциального барьера. Откуда:

$$z_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{F}}. \quad (1.3.16)$$

Подставляя полученное значение z_m в (1.3.14) получаем:

$$\Delta\varphi_{ш} = e\sqrt{eF}. \quad (1.3.17)$$

Если выразить z_m в Å , $\Delta\varphi$ в эВ, F в В/см, то:

$$\begin{aligned} z_m &= 1.89 \cdot 10^4 / \sqrt{F} \\ \Delta\varphi &= 3.8 \cdot 10^{-4} \sqrt{F} \end{aligned} \quad (1.3.18)$$

Рассчитанные величины для некоторых значений напряженности поля приведены в табл.1.3.2. Видно, что при $F < 10^4$ В/см шоттковское понижение потенциального барьера незначительно. При больших полях оно составляет десятые и более электрон-вольта, не учитывать этот эффект уже нельзя.

1.4. Влияние периодичности решетки на электронные состояния. Зонная модель

Модель свободных электронов в потенциальном ящике - модель Зоммерфельда - оказалась полезной для физики металлов. Она позволила объяснить ряд свойств этих материалов. Но реальная картина сложнее. В частности, модель не позволяет понять, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии являются проводниками, а другие - изоляторами, почему у одних кристаллов сопротивление возрастает с температурой, а у других - уменьшается.

Очевидно, что дефект заложен в модели. Первое, что бросается в глаза - полное отсутствие учета кристаллической структуры, не рассматривается взаимодействие электрона с решеткой твердого тела. В связи с этим возникают два вопроса.

1. Почему модель Зоммерфельда оказывается все же работоспособной в целом ряде случаев?

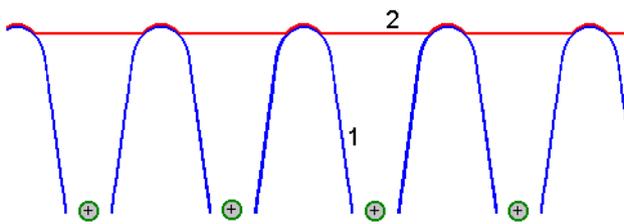


Рис.1.4.1. Ход потенциала в объеме твердого тела без (1) и с учетом (2) псевдопотенциала.

2. Как отразится учет структуры кристаллической решетки на поведении электронов?

Сначала о первом.

Потенциальная энергия электронов в атоме может быть изображена в виде “воронки”,

образованной кулоновским взаимодействием с остовом иона. При сближении атомов вследствие суммирования потенциалов получится картина, схематически представленная на рис.1.4.1 (кривая 1). Она значительно отличается от предполагаемого в модели Зоммерфельда постоянного потенциала. Однако более строгое квантовомеханическое рассмотрение показывает, что валентные электроны испытывают сильное отталкивание от электронов остова иона. Это взаимодействие может быть учтено при помощи введения эффективного потенциала - **псевдопотенциала** (кривая 2, рис.1.4.1) – в виде:

$$U(r) = U_0 - \frac{eZ}{r} \theta(r - r_c), \quad (1.4.1)$$

где Z – заряд остова иона, U_0 и r_c – параметры, величины которых могут быть определены для каждого материала. $\theta(x)$ – функция Хэвисайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (1.4.2)$$

В результате дно потенциального ящика оказывается лишь слабо модулированным. Если пренебречь этими небольшими изменениями потенциала, то и получаем тот, который предполагается в модели Зоммерфельда.

Учет даже слабого возмущения потенциала, имеющего периодичность, определяемую структурой решетки, приводит к изменению электронной структуры. Оно наиболее сильно выражено в области волновых чисел, кратных π/a (a - постоянная решетки). Основным является наличие запрещенных для электронов интервалов энергии ΔE_g (рис.1.4.2).

Их возникновение может быть объяснено следующим образом.

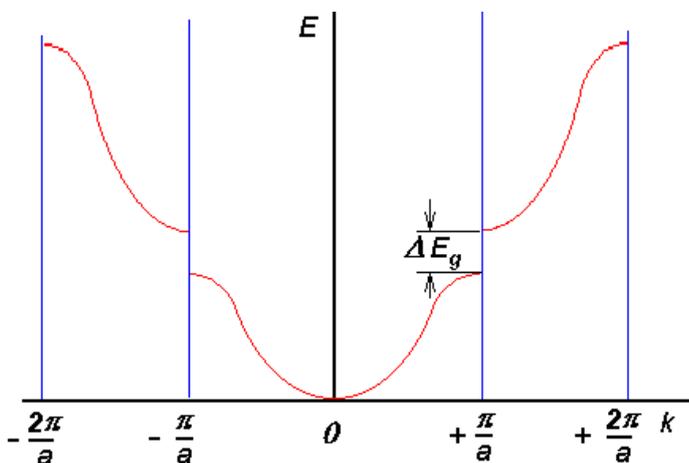


Рис.1.4.2. Дисперсионные зависимости $E(k)$ в случае учета кристаллической структуры твердого тела. В области волновых чисел, кратных π/a имеются запрещенные для электронов энергии.

периодически расположенных центрах рассеяния возможна дифракция

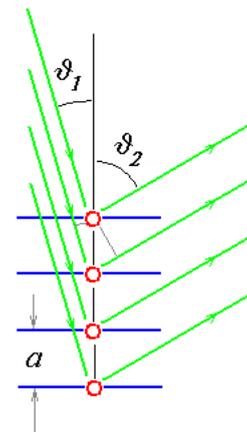


Рис.1.4.3. Рассеяние волны на узлах одномерной цепочки

Рассмотрим одномерную решетку. В простейшем случае поведение электрона может быть описано при помощи плоской волны: $\psi \sim \exp(ikz)$ с длиной волны

$$\lambda = 2\pi/k \quad (1.4.3)$$

Узлы решетки представляют собой центры рассеяния. Известно, что на

волн (рис.1.4.3). При этом должно быть выполнено соотношение Вульфа-Брегга:

$$a \cos \vartheta_1 + a \cos \vartheta_2 = m\lambda \quad (1.4.4)$$

где ϑ_1 - угол падения на отражающую плоскость, ϑ_2 - угол отражения, m - целое число. В одномерном случае $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0$ и из (1.4.3) получим:

$$\lambda = 2a/m \text{ или } k = \pi m/a \quad (1.4.5)$$

При выполнении этого условия волновая функция не может быть представлена в виде, соответствующем бегущей волне. Единственно возможным стационарным состоянием в этом случае является стоячая волна. Скорость ее

распространения равна нулю, что означает $dE/dk=0$. При этом возможны два решения:

$$\psi \sim \sin(\pi z/a), \quad (1.4.6a)$$

$$\psi \sim \cos(\pi z/a)$$

(1.4.6б)

где начало координат совмещено с центром одного из атомов.

Они различаются. В первом случае электронная плотность $|\psi|^2$ преимущественно сосредоточена в промежутке между узлами решетки

(рис.1.4.4). Потенциальная энергия взаимодействия электронов с ионами решетки в этом случае значительно отличается от второго, когда максимум

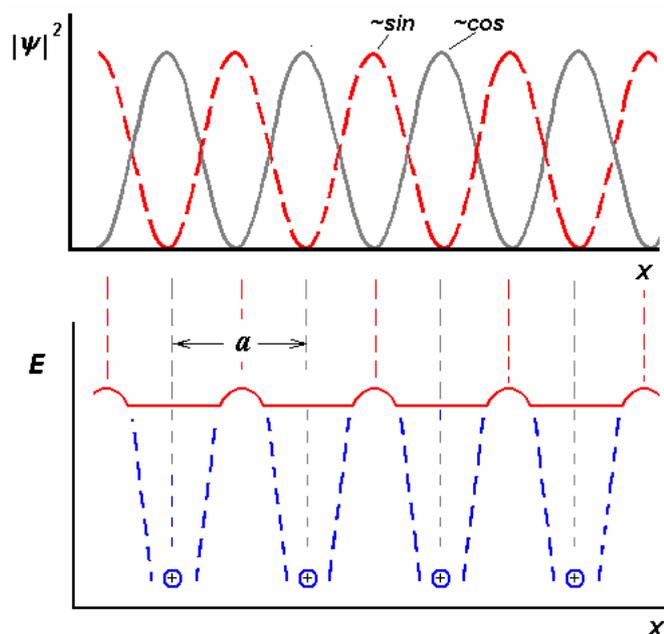


Рис.1.4.4. При $k = \pm \pi/a$ существует два решения $\psi \sim \sin(\pi/a)x$ и $\psi \sim \cos(\pi/a)x$. На верхнем рисунке приведено распределение электронной плотности в этих случаях, их максимумы располагаются в разных местах по отношению к остовам ионов.

$|\psi|^2$ приходится на узлы решетки. Итогом является наличие на зависимости $E(k)$ запрещенного промежутка ΔE_g .

Зонная модель позволила объяснить особенности поведения полупроводников. Ее успехи в описании электропроводности, теплопроводности, фотопроводимости, люминесценции и др. общеизвестны. Тем не менее, она не идеальна. Зонная модель основана на ряде предположений.

Прежде всего, предполагается, что многоэлектронная задача, с которой имеют дело при рассмотрении твердого тела, может быть сведена к *одноэлектронной*. Электроны, населяющие твердое тело, представляют собой систему взаимодействующих частиц. В зонной же теории считается, что электроны “не замечают” друг друга, каждый электрон имеет свою индивидуальную ψ и E . Он живет своей жизнью, как если бы других электронов вовсе не существовало. Единственное, что напоминает ему о присутствии других электронов - принцип Паули, запрещающий электрону занимать квантовые состояния, уже занятые другими электронами. Зонная теория даже не учитывает тенденции электронов оставаться поодаль друг от друга. Не исключается возможность сосредоточения на одном атоме нескольких электронов. Такие состояния фигурируют в зонной теории наравне с прочими, хотя очевидно, что вероятность такого события должна быть мала.

Частично взаимодействие между электронами учитывается в так называемом *методе самосогласованного поля*. В этом методе взаимодействие данного электрона со всеми остальными заменяется введением некоторого *эффективного самосогласованного поля*, образованного размазанным зарядом всех электронов и ионов системы. Рассматриваемый электрон предполагается движущимся в этом самосогласованном поле. Термин “самосогласование” означает, что поведение всех остальных электронов зависит от движения в том числе и

данного электрона. Наиболее серьезные возражения возникают при описании поведения электронов, находящихся в валентной зоне. В этом случае задача явно многоэлектронная.

В зонной теории *игнорируется обмен энергией между электроном и решеткой*. Они находятся в состоянии мирного сосуществования, но не взаимодействуют друг с другом. Тепловое движение ионов также не учитывается при таком рассмотрении. Его приходится вводить в задачу специальным образом. Не описывается и процесс генерации или рекомбинации носителей, фиксируется только начальное и конечное состояния.

Серьезным недостатком является и предположение, что твердое тело представляет собой *идеально-периодический кристалл*. Между тем, кристалл с идеальной периодичностью это экзотика. Более того, в состоянии термодинамического равновесия в нем обязательно должны присутствовать дефекты с концентрациями, соответствующими энергии их образования. Правда, сопоставление экспериментальных результатов с расчетными показывает, что зонная теория хорошо объясняет наблюдаемые факты даже в случае твердых тел, не обладающих идеальной упорядоченностью. Оказывается, что существенен *не дальний, а ближний порядок*. Под последним термином понимают хорошее соблюдение периодичности на расстояниях, не очень сильно превышающих постоянную решетки ($\sim 100 a$).

Подводя итог, можно сказать следующее. В теории твердого тела существует обширная группа задач, которые могут решаться в рамках зонной теории: электропроводность, теплопроводность и т.д. Однако имеются и такие задачи, которые принципиально выходят за рамки зонной теории. Примером является задача о рекомбинации свободного электрона со свободной дыркой. По зонной теории это просто схлопывание дырки, теория дает лишь начальное и конечное состояние, но не способна

раскрыть и описать механизм процесса, являющегося результатом взаимодействия между дыркой и электроном. То же самое в полной мере относится и к процессу ионизации, т.е. рождения свободных носителей тока. Не укладываются в зонную теорию и *экситонные состояния*, плазмоны, дефекты, примеси и т.д. Для их описания приходится привлекать другие соображения: атомная модель, диэлектрическая среда и др.

В дальнейшем будем в основном использовать модель Зоммерфельда, как наиболее простую и в то же время передающую основные особенности наблюдаемых процессов. Зонная теория будет привлекаться лишь в тех случаях, когда невозможно иным путем понять происходящее.

II. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Если возьмем два твердых тела, разделенных вакуумным промежутком и электрически соединенных друг с другом, и нагреем одно из них, то в цепи появится ток. Его направление соответствует движению электронов от нагретого тела к холодному. Это явление называют термоэлектронной эмиссией. *Термоэлектронная эмиссия - испускание электронов нагретыми телами, происходящее в результате теплового возбуждения электронов в этих телах.*

Явление было обнаружено в 1882 г. Эдисоном, хотя и до него были эксперименты, указывавшие на увеличение проводимости газа у поверхности нагретого металла (работы Беккереля, 1853 г.) [14]. К настоящему времени термоэлектронная эмиссия неплохо изучена. Достаточно понятен механизм. Хотя он довольно прост, на нем стоит остановиться подробнее, поскольку на его примере можно показать, с какими проблемами сталкиваются при исследованиях и применении

процессов, связанных с эмиссией заряженных частиц и их взаимодействием с поверхностью.

2.1. Основные особенности термоэлектронной эмиссии

Наблюдать термоэлектронную эмиссию можно при помощи следующего простейшего устройства (рис.2.1.1). Источником электронов или *катодом* служит проволока (K), которая нагревается от источника питания B_H за счет джоулева тепла. Ток накала нити регулируется переменным сопротивлением R , а его величина контролируется амперметром A_M . Катод окружен металлическим цилиндром, исполняющим роль анода (A). Приходящий на анод ток электронов фиксируется гальванометром. Между нитью и анодом имеется регулируемый источник напряжения (V_A), позволяющий изменять разность потенциалов между катодом и анодом.

Устройство позволяет получить зависимости тока от разности потенциалов -

вольтамперные характеристики, и от температуры. Схематически вольтамперные характеристики для нескольких температур приведены на рис.2.1.2 при изменении напряжения на аноде, составляющем несколько вольт. При большой отрицательной разности потенциалов относительно

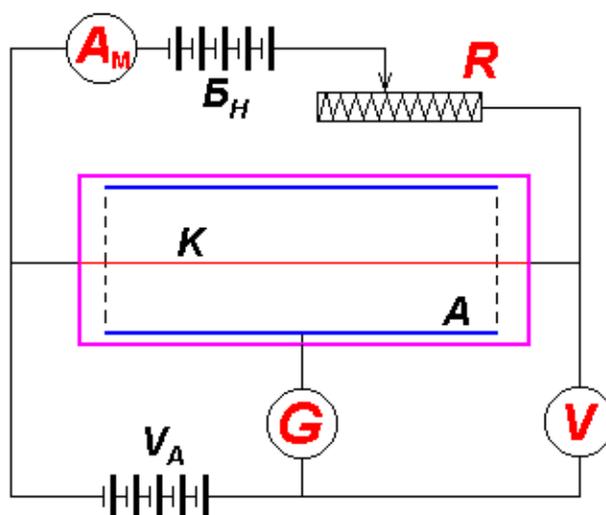


Рис.2.1.1. Простейшая схема для измерения термоэмиссионного тока. K – катод, A – анод, V_A – источник напряжения, V – вольтметр, G – гальванометр для измерения термоэмиссионного тока, B_H – источник тока накала катода, A_M – амперметр, R – сопротивление,

катода эмиссионный ток $i=0$. При увеличении потенциала, в большинстве случаев даже при $V_A < 0$, в цепи появляется ток, причем тем раньше, чем выше температура катода (рис.2.1.2). Наконец, при дальнейшем изменении напряжения, чаще всего при положительных потенциалах достигается практически насыщение эмиссионного тока. После этого повышение

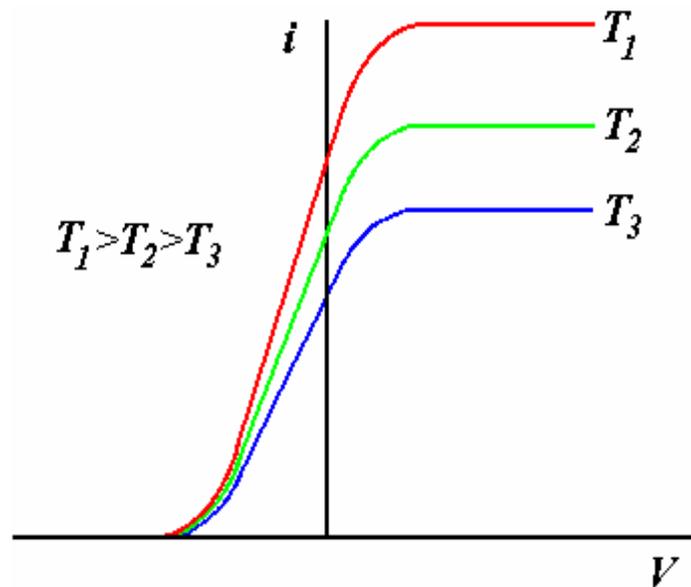
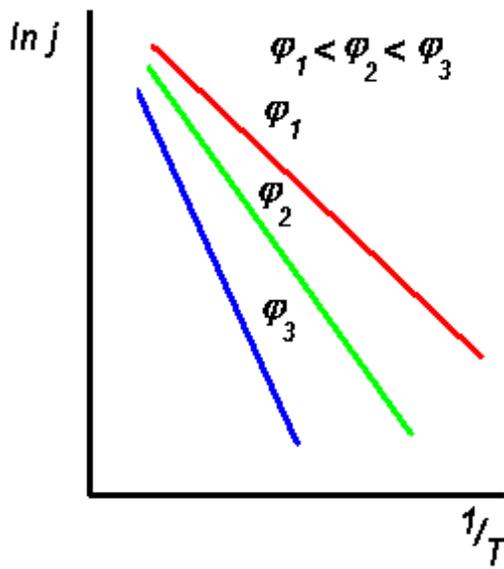


Рис.2.1.2. Вольтамперные характеристики для термоэмиссионного тока при различных значениях температуры катода.



1.3. Зависимости $\ln j$ от обратной температуры для материалов, имеющих разную работу выхода φ .

Причем, наклон прямых тем круче, чем больше работа выхода катода.

анодного напряжения приводит лишь к слабому увеличению тока, практически незаметному в масштабе рис.2.1.2.

Величина тока в насыщении резко возрастает с увеличением температуры катода. Экспериментально было показано, что наблюдается прямолинейная зависимость, если построить температурную зависимость тока насыщения в координатах $\ln j = f(1/T)$ (рис.2.1.3) (j – плотность тока).

Если измерять зависимость термоэмиссионного тока в широком интервале напряженности электрического поля F , то видно, что величина тока все же изменяется и насыщение в обычном понимании этого слова отсутствует. Ток возрастает с увеличением напряжения на аноде, причем наблюдается прямолинейная зависимость логарифма тока от \sqrt{V} (рис.2.1.4) вплоть до $F \sim 10^5$ В/см. При очень больших значениях напряженности поля зависимость несколько усложняется – появляются небольшие осцилляции тока эмиссии около прямой.

К настоящему времени разработана теория этого явления, которая хорошо описывает основные особенности ТЭЭ. Вывод основного

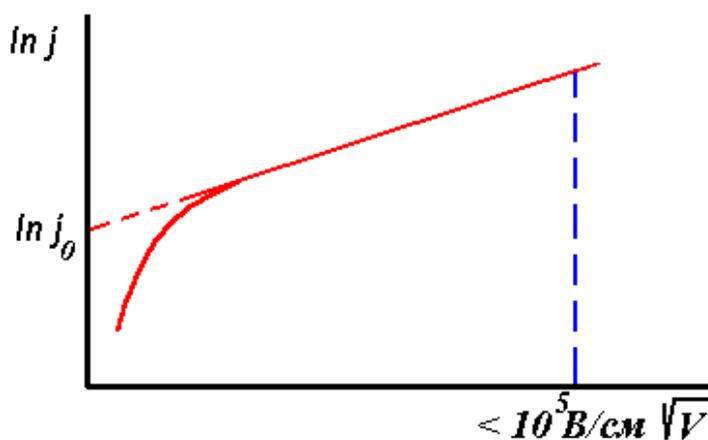


Рис.2.1.4. Зависимость термоэмиссионного тока от внешнего электрического поля.

уравнения, может быть осуществлен двумя способами. Во-первых, к изучению закономерностей явления можно подойти исходя из рассмотрения свойств электронного газа в эмиттере и учитывая процесс прохождения

электронов через поверхность твердого тела, т.е. рассматривая процесс эмиссии электронов как статистический и вероятностный.

Другим путем может быть использование законов термодинамики, основываясь на принципе детального равновесия. При этом центральное место отводится рассмотрению процессов в газовой фазе, находящейся в равновесии с поверхностью твердого тела - термодинамический подход. Как термодинамический, так и статистический выводы не могут быть доведены до конца используя только одни законы термодинамики или, соответственно, статистики. В первом случае для получения выражения

для плотности тока j в явном виде необходимо привлечение квантовой статистики. Во втором - вывод может быть выполнен до конца только в частном случае - для системы свободных электронов.

2.2 Термодинамический вывод основного уравнения термоэмиссии

Экспериментальные исследования показали, что плотность тока термоэмиссии сильно зависит от температуры и внешнего электрического поля. Задачей теории является установление связи между этими величинами. Чтобы упростить расчет, будем считать, что внешнее поле отсутствует ($F=0$).

Рассмотрим полость внутри металла, находящегося при температуре T (рис.2.2.1). В состоянии равновесия полость заполнена газом, состоящим из электронов и атомов металла, а также их ионов, которые испаряются со стенок полости. Если энергия испарения атомов и ионов велика, что обычно и имеет место, то наличием последних можно пренебречь и считать, что газ состоит только из электронов. В стационарном состоянии между электронным газом в полости и электронами твердого тела имеется динамическое равновесие. Это означает, что убыль электронов из газа в полости за счет их входа в стенки должна компенсироваться поступлением электронов вследствие их эмиссии. Поэтому определить величину эмиссионного тока со стенок полости можно исходя из свойств электронного газа в полости.

Электроны в газовой фазе движутся в различных направлениях, в том числе и по направлению к стенкам. Будем считать, что на стенки полости падает поток электронов с плотностью v_n . Часть из них отразится, как это следует из квантово механических расчетов вероятности прохождения частиц над барьером. В общем случае вероятность этого процесса зависит от энергии падающих электронов. Однако учесть это трудно, поскольку величина коэффициента отражения электронов существенно зависит от деталей формы потенциального барьера. Поэтому для простоты полагают, что можно ввести некоторое усредненное значение коэффициента отражения \bar{R} . Такое допущение можно оправдать тем, что энергии электронов в полости не велики и не сильно различаются, как это будет видно из дальнейшего. Тогда для плотности отраженного потока можно написать следующее соотношение:

$$v_{omp} = \bar{R} v_n \quad (2.2.1)$$

Это позволяет получить величину потока электронов, входящих в металл, используя очевидное соотношение:

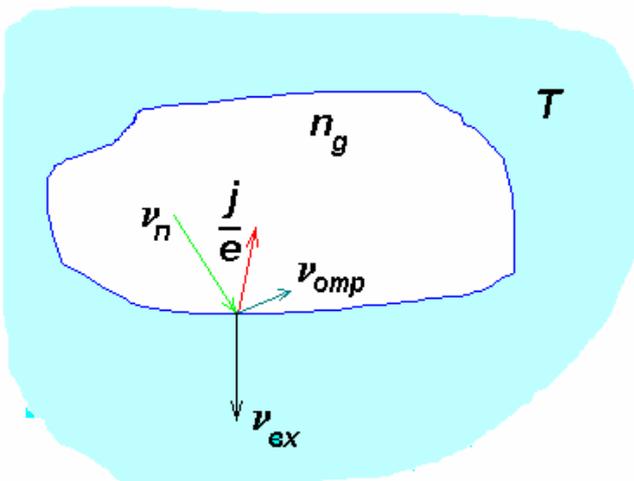


Рис.2.2.1.Полость в металле заполнена газом из свободных электронов, находящимся в динамическом равновесии со стенками полости.

$$v_{ex} = v_n - v_{omp} = v_n(1 - \bar{R}) \quad (2.2.2)$$

В равновесии уход части электронов из полости в металл должен быть полностью скомпенсирован эмиссией электронов. Следовательно, для плотности термоэмиссионного тока j справедливо следующее выражение:

$$j = e v_{ex} = e v_n(1 - \bar{R}) \quad (2.2.3)$$

Таким образом, чтобы

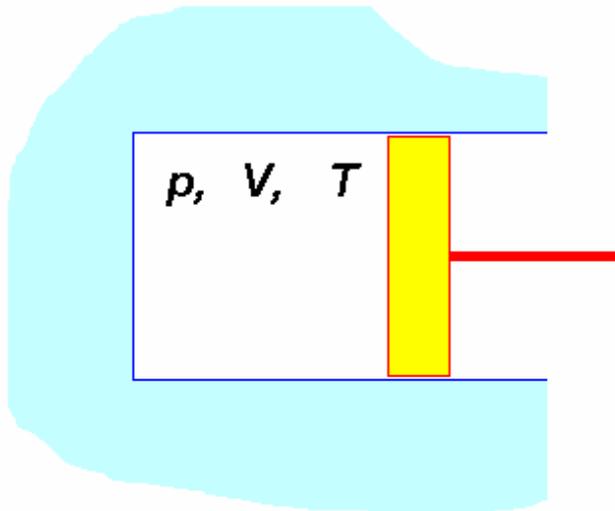


Рис.2.2.2.Машина Карно, в которой рабочим веществом является электронный газ, испаряющийся со стенок камеры.

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.2.5)$$

(m - масса электрона). В свою очередь, концентрация электронного газа связана с величиной давления в полости:

$$n_g = p/kT \quad (2.2.6)$$

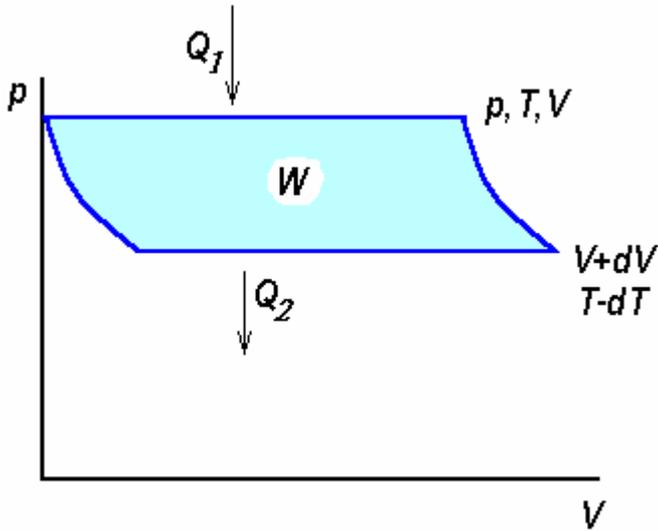
Остается определить только величину давления электронного газа p на стенки полости. Для этого рассмотрим машину Карно (рис.2.2.2). Пусть стенки камеры и поршень изготовлены из нашего материала. В качестве рабочего вещества, создающего давление на поршень, используем электроны, эмитированные из стенок. Цикл Карно состоит из четырех этапов (рис.2.2.3).

вычислить j , необходимо определить v_n . Это можно сделать, если допустить, что заполняющий полость электронный газ является *идеальным*. Из теории идеального газа следует:

$$v_n = \frac{1}{4} n_g \bar{v} \quad (2.2.4)$$

где n_g - концентрация электронов газа, а \bar{v} - средняя скорость их движения:

1. **Изобарическое** и, одновременно, **изотермическое расширение**. Для этого необходимо затратить энергию Q_1 , которая расходуется на испарение необходимого числа χ молей электронного газа:



$$Q_1 = \chi l(T), \quad (2.2.7)$$

где $l(T)$ - энергия испарения одного моля электронов.

Рис.2.2.3. Цикл Карно – изобарическое расширение, адиабатическое расширение, изобарическое сжатие, адиабатическое сжатие. Q_1 – подводимая энергия, Q_2 – энергия, выделяющаяся при сжатии, W – совершаемая работа.

2. **Адиабатическое расширение**, в ходе которого температура газа понижается

на величину dT .

3. **Изобарическое и изотермическое сжатие**, при этом выделяется энергия Q_2 .

4. **Адиабатическое сжатие**, в результате которого система возвращается в первоначальное состояние. Как показано в термодинамике, работа W , совершаемая в результате этого цикла, равна

$$W = V dp = \chi V_1 dp, \quad (2.2.8)$$

где V_1 - объем, приходящийся на 1 моль электронного газа.

Коэффициент полезного действия этой машины, как следует из теоремы Карно:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{dT}{T}. \quad (2.2.9)$$

Подставляя в это выражение величины для энергий из (2.2.7) и (2.2.8) получаем уравнение Клапейрона-Клаузиса:

$$\frac{V_1 dp}{l(T)} = \frac{dT}{T}. \quad (2.2.10)$$

Поскольку выше было сделано предположение об идеальности электронного газа, то можно исключить величину V_1 , воспользовавшись хорошо известным соотношением:

$$R_y T = p[V_1 - V_1(\kappa)] \cong pV_1 \quad (2.2.11)$$

где R_y - универсальная газовая постоянная. Считалось, что объем, занимаемый электронами в конденсированном состоянии, $V_1(\kappa)$, мал, и им можно пренебречь. Подставляя V_1 в (2.2.10) получаем:

$$\frac{dp}{p} = \frac{l(T)}{R_y T^2} dT \quad (2.2.12)$$

Остается только найти явный вид для энергии испарения одного моля электронного газа. Для этого воспользуемся опять-таки результатами термодинамики. Из первого начала следует, что:

$$dl(T) = [c_p(\varepsilon) - c_p(\kappa)] dT, \quad (2.2.13)$$

где $c_p(\varepsilon)$ и $c_p(\kappa)$ - теплоемкость при постоянном давлении идеального газа электронов и она же для электронов в конденсированном состоянии. Для $c_p(\varepsilon)$ хорошо известно следующее соотношение:

$$c_p(\varepsilon) = c_v(\varepsilon) + R_y. \quad (2.2.14)$$

Теплоемкость при постоянном объеме $c_v(\varepsilon)$ равна, как следует опять-таки из теории идеального газа $3R_y/2$. Таким образом, $c_p(\varepsilon) = 5R_y/2$ и, интегрируя по T выражение (2.2.13), получаем:

$$l(T) = l_0 + \frac{5}{2} R_y T - \int_0^T c_p(\kappa) dT, \quad (2.2.15)$$

где l_0 - энергия испарения одного моля электронов при $T=0$ К.

Определение величины $c_p(\kappa)$ затруднено. Однако, как показано в теории Зоммерфельда, эта величина в случае металлов мала, и в хорошем приближении можно пренебречь последним слагаемым. Подставляя (2.2.15) в (2.2.12) получим выражение:

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_0}{R_y} \frac{dT}{T^2} + \frac{5}{2} \frac{dT}{T}, \quad (2.2.16)$$

которое легко интегрируется:

$$\ln p = -\frac{l_0}{R_y T} + \frac{5}{2} \ln T + \ln C. \quad (2.2.17)$$

$\ln C$ - константа интегрирования. Или:

$$p = CT^{5/2} \exp\left(-\frac{l_0}{R_y T}\right). \quad (2.2.18)$$

Подставляя последовательно (2.2.18) в (2.2.6), а затем (2.2.6) и (2.2.5) в (2.2.4) и (2.2.4) в (2.2.3) в итоге имеем:

$$j = e \frac{1}{4kT} CT^{5/2} \exp\left(-\frac{l_0}{R_y T}\right) \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} (1 - \bar{R}). \quad (2.2.19)$$

Поскольку $R_y = N_A k$, где N_A - число Авогадро, и $l_0 = N_A \varphi$, где φ - энергия, необходимая для испарения одного электрона, т.е. работа выхода, то, объединяя постоянные, получим для плотности термоэмиссионного тока следующее выражение:

$$j = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right). \quad (2.2.20)$$

A_0 называют *универсальной постоянной Ричардсона*. Полученное уравнение является *основным уравнением для термоэмиссии*. Иногда его называют *уравнением Ричардсона* в честь его автора.

При термодинамическом выводе одним из основных допущений является предположение об идеальности электронного газа в полости. Можно убедиться в том, что оно удовлетворительно выполняется. Для того, чтобы газ был идеален, необходимо, чтобы:

- 1) газ был не вырожденным при всех разумных температурах;
- 2) кинетическая энергия электронов значительно превышала потенциальную энергию их взаимодействия, так что последнюю можно было бы не учитывать.

Из распределения Ферми видно, что при $E_F \ll kT$ газ можно считать подчиняющимся максвелловскому распределению. Это и является свидетельством отсутствия вырождения. Чтобы убедиться в выполнении первого условия, необходимо рассчитать энергию Ферми E_F , соответствующую возможной концентрации электронного газа в полости. Для вычислений используем величину термоэмиссионного тока $j=10$ А/см², полученную в случае вольфрамового катода при температуре $T=3000$ К, близкой к температуре плавления. Это одно из наибольших значений плотности тока, наблюдавшихся экспериментально. Для простоты будем считать $\bar{R}=0$. Такое предположение приведет к несколько завышенной величине концентрации, что менее выгодно для нашей оценки. Используя (2.2.4) и (2.2.5), получаем, что концентрация электронного газа в полости:

$$n_g = \frac{4j}{eV} = \frac{4j}{e} \left(\frac{\pi m}{8kT} \right)^{1/2} = \frac{4 \cdot (3 \cdot 10^9 \cdot 10)}{4.8 \cdot 10^{-10}} \left(\frac{3.14 \cdot 9 \cdot 10^{-28}}{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 3000} \right)^{1/2} \cong 10^{13} \text{ см}^{-3}. \quad (2.2.21)$$

В свою очередь, энергия уровня Ферми связана с этой величиной соотношением (1.1.30). Итак:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_g}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-27})^2}{2 \cdot 9 \cdot 10^{-28}} \left(\frac{3 \cdot 10^{13}}{8 \cdot 3.14} \right)^{2/3} \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-12}} \cong 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}. \quad (2.2.22)$$

Напомним, что даже при комнатной температуре $kT=0.025$ эВ, т.е. на четыре порядка выше полученной величины. Термоэмиссионный же ток измеримой величины может быть получен только при T в несколько раз превышающей комнатную. Из этого с очевидностью следует выполнение требования об отсутствии вырождения газа.

Бóльшие затруднения вызывает проверка второго условия. Потенциальную энергию взаимодействия электронов друг с другом рассчитать сложно, но можно провести оценку этой величины следующим

образом. Положим, что электроны в среднем находятся на равных расстояниях r друг от друга, которое можно определить из соотношения:

$$r = n_g^{-1/3}. \quad (2.2.23)$$

Тогда энергия взаимодействия двух соседних электронов равна следующей величине:

$$U_{1-2} = \frac{e^2}{r} = e^2 n_g^{1/3} = \frac{(4.8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^{13/3}}{1.6 \cdot 10^{-12}} \cong 0.0031 \text{ эВ}. \quad (2.2.24)$$

Учет взаимодействия с другими электронами, естественно, приведет к увеличению полученной цифры. Но даже если величина $U = \sum_{i \neq j} U_{i-j}$ возрастет на порядок, то и в этом случае энергия взаимодействия окажется примерно в 10 раз меньше средней кинетической энергии электронов при $T = 3000 \text{ К}$:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot 8.6 \cdot 10^{-5} \cdot 3000 = 0.39 \text{ эВ}. \quad (2.2.25)$$

Следует также учесть, что при наших оценках использовался случай чрезвычайно высокого термоэмиссионного тока. Обычно условия менее жесткие. Сказанное позволяет считать, что и второе условие идеальности электронного газа в полости также выполняется.

Наконец, при выводе предполагалось, что теплоемкость электронного газа пренебрежимо мала. На самом деле $c_p(k) \neq 0$. Однако, в настоящее время этот вопрос до конца не решен.

Полученное для плотности термоэмиссионного тока выражение хорошо объясняет экспериментально наблюдаемую прямолинейную зависимость $\ln(j/T^2)$ от обратной температуры. В разделе 2.1. была приведена такого рода зависимость, правда там использовалась несколько другая шкала ординат – просто $\ln j$. Это объясняется тем, что вследствие экспоненциальной зависимости тока от обратной температуры возможно исследование только в очень узком интервале температур. Это делает

нечувствительным ход кривой к изменениям величины T в предэкспоненциальном множителе. Экспериментально величина показателя степени T не проверялась.

Кроме того, при выводе полагались не зависящими от температуры такие величины, как $c_p(k)$, R . Скорее всего, это является только приближением. Однако, учет этих обстоятельств не может существенно изменить основное уравнение, о чем свидетельствует хорошее совпадение предсказываемых зависимостей с результатами опытов.

2.3. Универсальность постоянной Ричардсона

Величину A_0 называют **универсальной** постоянной. Слово “универсальная” подразумевает, что постоянная сохраняет свое значение для всех материалов. Можно показать, что это действительно так.

Рассмотрим равновесную изотермическую систему ($T_1=T_2$), состоящую из двух различных электродов с работами выхода φ_1 и φ_2 (рис.2.3.1). Если существует возможность обмена электронами между ними, например, они электрически соединены, то уровни Ферми в обоих элементах находятся при одной и той же энергии.

Если бы это было не так, то начался бы переход электронов из электрода с более высокой энергией уровня Ферми в электрод с более низким положением этого уровня. Это происходило бы до тех пор, пока они не выровняются. В результате на поверхности электродов появляются дополнительные заряды, создающие в промежутке между электродами электрическое поле. Из энергетической схемы, приведенной на рис.2.3.1 видно, что потенциальная энергия электронов в вакууме в непосредственной близости от каждой из поверхностей различна:

$$U_1 = E_F + \varphi_1 \text{ - у поверхности первого эмиттера} \quad (2.3.1)$$

$$U_2 = E_F + \varphi_2 \quad \text{у поверхности второго эмиттера} \quad (2.3.2)$$

Или, потенциальная энергия электронов у поверхностей различается на величину:

$$U_1 - U_2 = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (2.3.3)$$

Это означает, что даже в случае заземленных электродов в промежутке между ними существует электрическое поле – **контактная разность потенциалов**, напряженность которого в случае плоских электродов $F = (\varphi_1 - \varphi_2)/ed$, где d - расстояние между ними.

Как было показано выше, электронный газ, существующий в промежутке можно считать идеальным. Пусть расстояние между

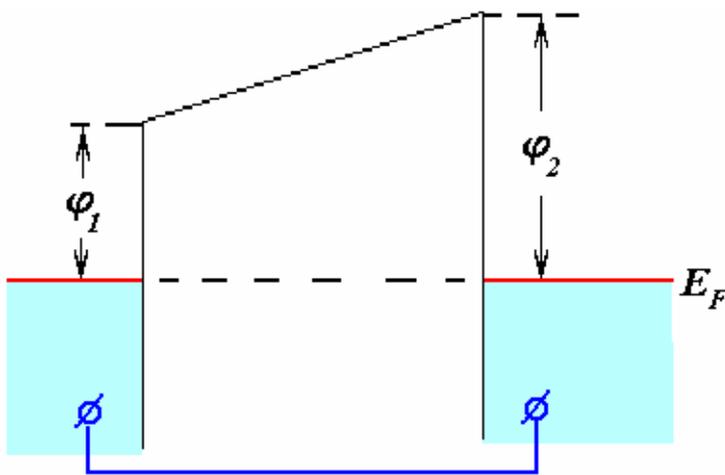


Рис.2.3.1. Энергетическая схема для двух металлов, контактирующих друг с другом. В равновесии уровни Ферми выравниваются.

электродами настолько велико, что концентрация электронного газа в вакууме у поверхности каждого из эмиттеров определяется лишь свойствами соответствующего материала. Поскольку считаем систему термически равновесной,

то должно выполняться распределение Больцмана, согласно которому концентрация электронов в каждой точке пространства зависит от потенциальной энергии частиц:

$$n = C^* \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right), \quad (2.3.4)$$

где C^* - некоторая постоянная. Из этого следует выполнение следующего соотношения между концентрациями электронного газа у поверхностей эмиттеров:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT}\right) \quad (2.3.5)$$

С другой стороны, существует равновесие между электронным газом у поверхности и электронной подсистемой внутри твердого тела, что выражается в равенстве эмитированного поверхностью потока потоку электронов, входящих в твердое тело. Используя (2.2.3) и (2.2.4) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{j_1}{e} &= \frac{1}{4}(1 - \bar{R}_1)n_1\bar{v}_1 \\ \frac{j_2}{e} &= \frac{1}{4}(1 - \bar{R}_2)n_2\bar{v}_2 \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Поскольку температура везде одинакова, то $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$. Поэтому:

$$\frac{j_1}{j_2} = \frac{(1 - \bar{R}_1)n_1}{(1 - \bar{R}_2)n_2} = \frac{(1 - \bar{R}_1)\exp\left(-\frac{\varphi_1}{kT}\right)}{(1 - \bar{R}_2)\exp\left(-\frac{\varphi_2}{kT}\right)} \quad (2.3.7)$$

Последнее выражение можно переписать в виде, в котором каждая из частей зависит исключительно от индивидуальных свойств только одного из электродов:

$$\frac{j_1}{(1 - \bar{R}_1)} \exp\left(\frac{\varphi_1}{kT}\right) = \frac{j_2}{(1 - \bar{R}_2)} \exp\left(\frac{\varphi_2}{kT}\right) \quad (2.3.8)$$

При выводе никаких предположений о природе эмиттера не делалось, а это означает, что полученное соотношение **должно выполняться для любого материала**. Следовательно, каждая из частей равенства должна быть равна некоторой функции, которая может зависеть только от температуры:

$$\frac{j_i}{(1 - \bar{R}_i)} \exp\left(\frac{\varphi_i}{kT}\right) = f(T) \quad (2.3.9)$$

Сравнивая (2.3.9) с (2.2.20) получаем:

$$f(T) = A_0 T^2 \quad (2.3.10)$$

Из этого и следует справедливость утверждения, что A_0 - универсальная постоянная. Следует еще раз подчеркнуть, что в

приведенном рассуждении нигде не использовались характеристики материалов электродов, что означает справедливость сделанного вывода не только для металлов, но и для полупроводников, и для диэлектриков.

2.4. Статистический вывод основного уравнения термоэмиссии

Приведенный выше термодинамический вывод (раздел 2.2) позволил получить зависимость термоэмиссионного тока от температуры. Однако, он не позволяет рассчитать величину j , поскольку остается неизвестной величина универсальной постоянной A_0 в ур.(2.2.20). Статистический вывод опирается на знание состояния электронного газа в эмиттере. Это позволяет вычислить поток электронов, падающих на поверхность изнутри твердого тела и, учтя вероятность преодоления потенциального барьера на поверхности, получить количественное описание тока эмитированных электронов. Проще всего провести такой расчет в рамках модели свободных электронов. В этом случае вывод, в отличие от термодинамического, не имеет общего характера. Он применим только к тем металлам, для которых справедливо используемое приближение. Но это позволяет получить численное значение для универсальной постоянной A_0 , которое может быть использовано в случае других материалов.

Рассмотрим металл, находящийся при высокой температуре. Поскольку электронный газ находится в равновесии с кристаллической решеткой, то распределение электронов соответствует требуемому статистикой Ферми-Дирака. Даже на уровнях с энергией, намного превышающей энергию Ферми, имеется значительное количество электронов. Часть из них двигается по направлению к поверхности.

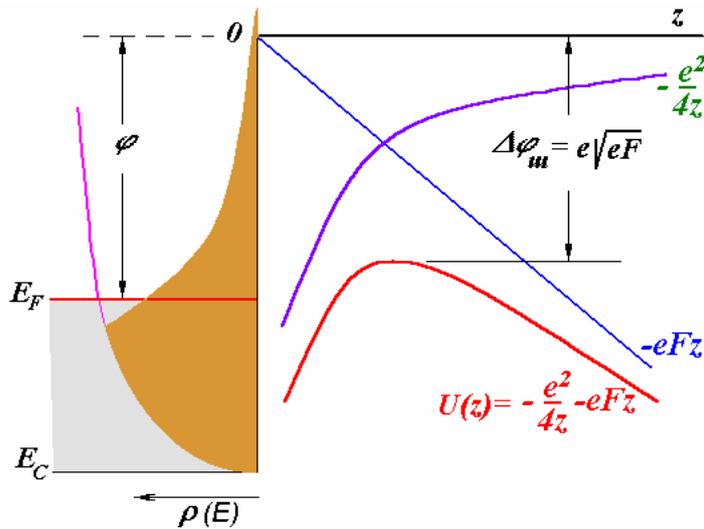


Рис.2.4.1. Распределение электронов по энергиям и вид потенциального барьера при наличии внешнего электрического поля. При $T > 0$ всегда есть электроны, имеющие энергию больше энергии уровня вакуума, которая принята за ноль.

Вероятность преодоления барьера определяется его прозрачностью, для вычисления которой необходимо знать точную форму барьера.

Рассмотрим более общий, чем в разделе 2.2, случай, когда у поверхности имеется однородное, оттягивающее

электроны от поверхности электрическое поле напряженностью F . Как показано в 1.3.4, наличие поля приводит к шоттковскому понижению потенциального барьера (рис.2.4.1) В данном случае предполагается, что потенциал является функцией только одной координаты - по нормали к поверхности. Вдоль остальных координат x и y он неизменен. Соответственно, сила, действующая на выходящий электрон, направлена вдоль оси z :

$$\vec{R} = -\nabla U = -\frac{dU}{dz} \vec{e}_z \quad (2.4.1)$$

где \vec{e}_z - единичный вектор вдоль нормали к поверхности. Эта сила может изменить только z -компоненту импульса электрона p_z . На остальных компонентах импульса наличие потенциального барьера не сказывается. Поэтому для удобства, также как в разделе 1.2, выделим из всей кинетической энергии часть, соответствующую движению вдоль оси z :

$$E_z = \frac{p_z^2}{2m} = E - \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} \quad (2.4.2)$$

Поскольку потенциальный барьер есть функция только координаты z , то очевидно, что его прозрачность является также только функцией E_z и F :

$$D=D(E_z, F) \quad (2.4.3)$$

Если известно аналитическое выражение для прозрачности барьера, то можно вычислить величину эмиссионного тока, создаваемого электронами, имеющими энергию в интервале $E_z \dots E_z + dE_z$:

$$dj_z = eD(E_z, F)dv_z \quad (2.4.4)$$

Величина потока электронов, падающих изнутри на поверхность, была получена ранее (1.2.15). Используя это выражение, получаем для тока электронов, сумевших преодолеть потенциальный барьер на поверхности, следующее выражение:

$$dj_z = eD(E_z, F)dv_z = \frac{4\pi mekT}{h^3} D(E_z, F) \ln\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - E_z}{kT}\right)\right) dE_z \quad (2.4.5)$$

Плотность эмиссионного тока можно получить интегрированием по всем возможным энергиям от дна потенциального ящика E_C до ∞ :

$$j = \int_{E_C}^{\infty} dj_z = \frac{4\pi mek}{h^3} \int_{E_C}^{\infty} D(E_z, F) \ln\left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_z}{kT}\right)\right] dE_z \quad (2.4.6)$$

К сожалению, точная форма потенциального барьера неизвестна. Поэтому упростим задачу. Будем считать, что напряженность внешнего поля невысока ($F < 10^6$ В/см) и можно пренебречь туннелированием электронов сквозь потенциальный барьер. Это означает, что:

$$D(E_z, F) = 0 \quad \text{при } E_z < -e\sqrt{eF}, \quad (2.4.7)$$

где учтено, что за ноль принята энергия покоящегося в вакууме электрона в случае отсутствия внешнего поля.

Для электронов с более высокими энергиями, как и ранее, положим, что прозрачность имеет некоторое усредненное значение, не зависящее от величины E_z :

$$D(E_z, F) = \bar{D}(F) \equiv (1 - \bar{R}(F)) \quad \text{при } E_z > -e\sqrt{eF} \quad (2.4.8)$$

Более точный учет этой величины не продуктивен, поскольку для этого необходимо знание точной формы барьера. Предположения, сделанные относительно прозрачности потенциального барьера на поверхности, позволяют сузить интервал интегрирования. Все же аналитически вычислить интеграл не удастся. Однако можно воспользоваться тем, что в области интегрирования экспонента мала, поскольку $E_z \gg E_F$. Это позволяет разложить логарифм в ряд. Оставляя только главный член разложения, получаем:

$$\begin{aligned} j &= \frac{4\pi m e k T}{h^3} (1 - \bar{R}(F)) \int_{-e\sqrt{eF}}^{\infty} \exp\left(\frac{E_F - E_z}{kT}\right) dE_z = \\ &= \frac{4\pi m e k^2}{h^3} (1 - \bar{R}(F)) T^2 \left[-\exp\left(\frac{E_F - E_z}{kT}\right) \right]_{-e\sqrt{eF}}^{\infty} = \\ &= \frac{4\pi m e k^2}{h^3} (1 - \bar{R}(F)) T^2 \exp\left(\frac{E_F + e\sqrt{eF}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Учитывая, что $E_F = -\varphi_0$, и вводя обозначение:

$$A_0 = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} \quad (2.4.10)$$

приходим к уравнению, которое отличается от полученного ранее (2.2.20) только наличием в экспоненте шоттковского понижения работы выхода и полностью совпадает с ним при $F=0$:

$$j = A_0 (1 - \bar{R}(F)) T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0 - e\sqrt{eF}}{kT}\right). \quad (2.4.11)$$

Таким образом, статистический вывод позволяет получить количественное значение постоянной Ричардсона, которая, учитывая ее универсальность, справедлива и для других материалов, в том числе и для тех, для которых не годится модель свободных электронов.

Подставляя в (2.4.10) константы и выражая ток в амперах, получаем следующую величину универсальной постоянной:

$$A_0 = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 9 \cdot 10^{-27} \cdot 4.8 \cdot 10^{-10} \cdot (1.38 \cdot 10^{-16})^2}{(6.6 \cdot 10^{-27})^3} \cdot \frac{1}{3 \cdot 10^9} \cong 120 \text{ A/cm}^2 / \text{град}^2 \quad (2.4.12)$$

(учитывалось, что $1 \text{ A} = 3 \cdot 10^9 \text{ CGSE}$).

Полученное уравнение позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость величины тока от напряженности электрического поля. Если обозначить ток в отсутствии поля величиной:

$$j_0 = A_0(1 - \bar{R}(0))T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right), \quad (2.4.13)$$

то из (2.4.11) следует:

$$\ln \frac{j}{j_0} = \frac{e\sqrt{eF}}{kT} + \ln \frac{(1 - \bar{R}(F))}{(1 - \bar{R}(0))} \quad (2.4.14)$$

Считая пренебрежимо малым изменение коэффициента отражения в поле, получаем прямолинейную зависимость $\ln j$ от \sqrt{F} , что соответствует экспериментальным данным (рис.2.1.4).

Из (2.4.14) видно, что наличие внешнего электрического поля приводит к увеличению эмиссионного тока, причем тем большему, чем ниже температура катода. В табл.2.4.1 приведены значения j/j_0 при некоторых F . Принималось, что катод находится при $T=2000 \text{ K}$. Видно, что величина эмиссионного тока при небольшой напряженности увеличивается незначительно, на проценты. Однако, при полях порядка 10^4-10^5 В/см прибавка становится достаточно весомой.

Такая простая зависимость справедлива только в ограниченной области внешних полей. Она нарушается при малой разности потенциалов между анодом и катодом, а также при очень высоких напряженностях поля у поверхности катода (рис.2.4.2). Отступление от прямолинейной зависимости в области малых полей объяснимо. При термоэмиссии имеется большое

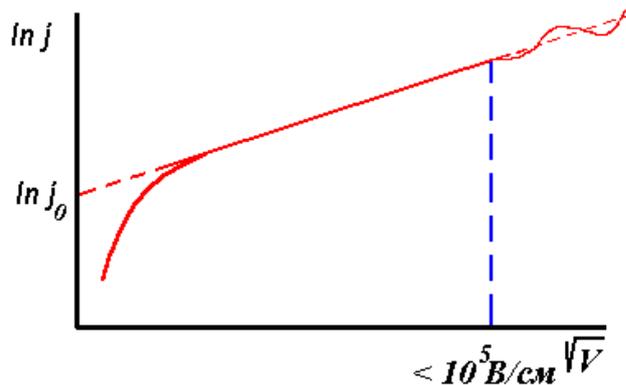


Рис.2.4.2. Зависимость термоэмиссионного тока от внешнего электрического поля. При $F > \sim 10^5 \text{ В/см}$ наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости осциллирующего характера.

число электронов с малыми скоростями. При малой разности потенциалов

Таблица 2.4.1. Влияние внешнего электрического поля на плотность тока термоэмиссии

$F, \text{В/см}$	$e\sqrt{eF}, \text{эВ}$	j/j_0 ($T=2000 \text{ K}$)
1	$3.8 \cdot 10^{-4}$	1.002
10	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1.008
100	$3.8 \cdot 10^{-3}$	1.02
1000	0.012	1.08
10^4	0.038	1.26
10^5	0.12	2.3

их кинетической энергии может быть недостаточно для преодоления поля, существующего между электродами, что приводит к резкому уменьшению термоэмиссионного тока с понижением разности потенциалов. Кроме того, в межэлектродном промежутке возможно образование объемного заряда, также препятствующего эмиссии электронов.

При $F > 10^5$ В/см отклонения от прямолинейной зависимости имеют осциллирующий характер, причем амплитуда осцилляций увеличивается с ростом напряженности поля. Природа осцилляций в области высоких полей до конца не понята. Наиболее вероятным объяснением представляется следующее. Полученное для термоэмиссионного тока выражение не способно предсказать периодические отклонения от шоттковской зависимости, поскольку не учитывает

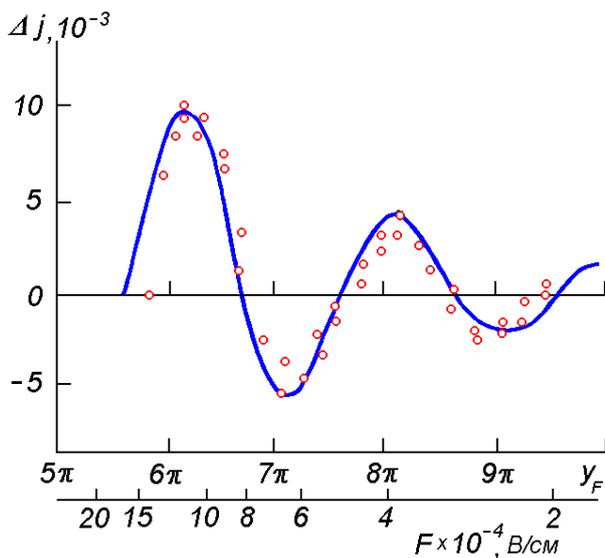


Рис.2.4.4. Теоретическая (линия) и экспериментальная (точки) зависимости отклонения термоэмиссионного тока от шоттковской зависимости. Параметр $y_F = 357,1 \cdot F^{-1/4}$, где F в В/см [15].

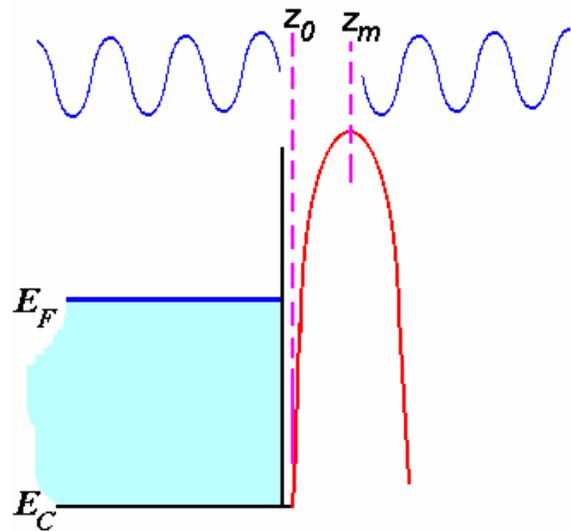


Рис.2.4.3. При преодолении потенциального барьера возможна интерференция электронной волны вследствие отражения в точках z_0 и z_m

возможности надбарьерного отражения электронов. В действительности электрон, имеющий энергию, близкую к вершине барьера, при своем движении из металла испытывает рассеяние. Критическими являются области, расположенные примерно при $z=z_0$ и $z=z_m$. z_0 соответствует точке, в которой $U(z_0)=E_C$, а z_m — положению максимума потенциального барьера, зависящего от

напряженности электрического поля (рис.2.4.3). Результатом является возможность интерференции электронных волн, которая чувствительна к величине $z_m - z_0$. Если эта разность приблизительно кратна средней длине волны электрона, то фазы распространяющихся в сторону вакуума электронных волн совпадают и, следовательно, амплитуда волновой функции увеличивается, что соответствует увеличению эмиссионного тока. Для других значений внешнего поля волны гасят друг друга. В каком-то смысле ситуация аналогична имеющейся при прохождении света сквозь тонкую пластинку.

Более точный учет формы потенциального барьера, основанный на учете при малых z обменных и корреляционных сил, позволяет в ряде случаев добиться хорошего согласия амплитуды и фазы осцилляций с наблюдаемыми в экспериментах. На рис.2.4.4 приведены экспериментальные результаты, полученные при исследовании термоэмиссии из W(111), а также расчетная зависимость [15]. Видно, что в данном случае удается добиться неплохого согласия, как по амплитуде, так и по периоду осцилляций.

2.5. Шум термоэмиссионного тока

Детальные измерения термоэмиссионного тока показывают, что его величина не постоянна, она флуктуирует около некоторого среднего значения. Наблюдается шум тока. В качестве примера на рис.2.5.1 приведена запись изменения термоэмиссионного тока во времени, полученная при помощи широкополосной измерительной системы. Наряду с быстрыми флуктуациями тока, приведенными на рисунке, имеются и сравнительно медленные изменения, происходящие в течение минут и даже часов. Различие в характерных временах флуктуаций тока означает

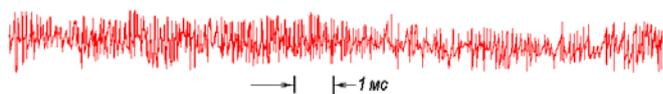


Рис.2.5.1. Запись флуктуаций термоэмиссионного тока, выполненная с использованием широкополосного регистрирующего устройства.

наличие разнообразных причин, приводящих к непостоянству эмиссионного тока.

Одной из наиболее важных является статистический характер

эмиссии электронов. Статистика оперирует с большими количествами частиц и получаемые в рамках этого подхода значения являются усредненными. Это в полной мере относится и к величине плотности термоэмиссионного тока. Реально термоэлектронная эмиссия состоит из большого числа элементарных актов, каждый из которых заключается в выходе из твердого тела единичного электрона. Вообще говоря, допустимо ставить вопрос о коррелированном выходе нескольких электронов одновременно, считая, что возможна ситуация, при которой эмиссия двух или более электронов окажется более вероятной, чем эмиссия того же количества одиночных электронов. Однако, пока нет экспериментальных фактов, которые побудили бы серьезно рассматривать эту возможность.

Вследствие вероятностного характера выхода электронов из твердого тела термоэмиссионный ток флуктуирует - за равные промежутки времени может выходить неодинаковое количество электронов. Пусть вероятность вылета одного электрона за время dt есть $P_1 = \lambda dt$. Тогда вероятность того, что за это же время не вылетит ни одного электрона, равна $(1 - P_1)$. Вероятность того, что за этот же бесконечно малый промежуток времени вылетит два или более электронов, естественно, значительно меньше. Обозначим через $P_n(t)$ вероятность вылета n частиц за время t . Для этой величины можно получить систему уравнений, решение которых позволяет найти P_n как функцию времени и числа частиц. Для этого рассмотрим величину вероятности эмиссии n электронов за время

$t+dt$. Она может быть выражена в виде суммы двух слагаемых. Первое представляет собой вероятность того, что за время t эмитируется $n-1$ частица, а за промежуток dt - одна. Оно равно произведению $P_{n-1}(t)P_1$. Второе слагаемое соответствует случаю, когда за время t эмитируется n частиц, а за интервал dt ни одной: $P_n(t)(1-P_1)$. Другие возможности, например, эмиссия $(n-2)$ электронов за время t и двух за dt и т.п., можно не рассматривать вследствие малости временного интервала dt . Тогда:

$$P_n(t+dt) = P_{n-1}(t)P_1(t) + P_n(t)(1-P_1(t)), \quad (2.5.1)$$

или:

$$dP_n(t) = (P_{n-1}(t) - P_n(t))P_1(t), \quad (2.5.2)$$

где:

$$dP_n(t) = P_n(t+dt) - P_n(t). \quad (2.5.3)$$

Используя выражение для P_1 , получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \lambda[P_{n-1}(t) - P_n(t)]. \quad (2.5.4)$$

Случай, когда за то же время $t+dt$ не эмитируется ни одной частицы, следует рассматривать отдельно. Рассуждая аналогичным образом легко получить:

$$\begin{aligned} P_0(t+dt) &= (1-P_1)P_0(t), \\ dP_0(t) &= -P_0P_1 = -\lambda P_0 dt, \\ \frac{dP_0(t)}{dt} &= -\lambda P_0. \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

В результате имеем бесконечную систему взаимно зацепляющихся уравнений. Начальное условие очевидно:

$$P_n(0) = \begin{cases} 1 & n = 0 \\ 0 & n > 0 \end{cases} \quad (2.5.6)$$

Система имеет решение:

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} \exp(-\lambda t), \quad (2.5.7)$$

в чем легко убедиться прямой подстановкой. Это выражение, определяющее вероятность эмиссии n независимых друг от друга электронов за время t , представляет собой распределение Пуассона.

Найдем среднее число частиц N , эмитируемых за время t . По определению:

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n(t) = \exp(-\lambda t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\lambda t)^n}{(n-1)!} = (\lambda t) \exp(-\lambda t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} = (\lambda t) \exp(-\lambda t) \exp(\lambda t) = \lambda t$$
(2.5.8)

поскольку бесконечная сумма представляет собой разложение экспоненты в ряд. Если использовать это равенство, то выражение для вероятности (2.5.7) может быть записано следующим образом:

$$P_n(t) = \frac{(N)^n}{n!} \exp(-N).$$
(2.5.9)

Таким же образом можно найти и среднюю квадратичную флуктуацию. Для этого вычислим среднее значение квадрата числа частиц:

$$\begin{aligned} \overline{n^2} &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n(t) = \exp(-N) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(N)^n n}{(n-1)!} = \exp(-N) \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (N)^n \frac{1}{(n-1)!} + \sum_{n=2}^{\infty} (N)^n \frac{1}{(n-2)!} \right\} = \\ &= \exp(-N) \left[N \exp(N) + (N)^2 \exp(N) \right] = N + N^2. \end{aligned}$$
(2.5.10)

Поскольку средняя квадратичная флуктуация по определению равна следующей величине:

$$\overline{\Delta n^2} = \overline{(n-N)^2} = \overline{n^2} - 2N \cdot N + (N)^2 = \overline{n^2} - (N)^2$$
(2.5.11)

то, используя полученное выше выражение, имеем:

$$\overline{\Delta n^2} = (N + N^2) - N^2 = N$$
(2.5.12)

Если выразить N через среднее значение тока: $N = \frac{\bar{j}}{e} t$, то для среднеквадратичного изменения тока имеем:

$$\overline{\Delta j^2} = \frac{e^2 \overline{\Delta n^2}}{t^2} = \frac{e^2}{t^2} \frac{N}{e} = \frac{e \bar{j}}{t}$$
(2.5.13)

Такую флуктуацию эмиссионного тока называют **дробовым эффектом**. Как видно, шум пропорционален величине среднего тока и обратно пропорционален времени наблюдения.

Из (2.5.13) следует, что, измеряя флуктуацию тока, можно определить заряд электрона. Полученная таким образом величина $1,591 \cdot 10^{19}$ Кул достаточно хорошо согласуется с табличным значением - $1,602 \cdot 10^{19}$ Кул, что является убедительным подтверждением приведенных выше рассуждений.

При больших плотностях тока наблюдается отклонение от линейной зависимости между среднеквадратичной флуктуацией тока и его средней величиной. В этом случае становится существенной величина объемного заряда у поверхности, создаваемого эмитирующимися электронами. Кулоновское отталкивание препятствует выходу последующих электронов и уменьшает тем самым флуктуацию тока. Этот эффект называют **депрессией дробового шума**.

Спектральный анализ шума показал, что в области частот $f > 100$ Гц амплитуда постоянна и определяется только шириной анализируемого участка спектра. Теоретическая оценка приводит к следующему соотношению:

$$\overline{\Delta j^2} = 2ejAf \quad (2.5.14)$$

В области спектра $f < 100$ Гц ситуация усложняется, например при 10 Гц величина шума в 50 раз превышает теоретическое значение. В этой области помимо дробового эффекта становятся существенными и другие причины нестабильности эмиссионного тока. В частности большую роль играет **фликкер-эффект** или **эффект мерцания**, связанный с изменением состава катода вследствие перемещения и десорбции частиц с поверхности. Некоторый вклад в шум могут давать и ионы, случайно появляющиеся в области эмиттера. Причиной их возникновения может быть ионизация молекул газа, а также выбивание ионов электронами с

поверхности анода и других конструктивных элементов. Каждый ион способствует выходу дополнительного числа электронов из катода. Кроме того, бомбардировка поверхности катода ионами приводит к появлению дефектов и десорбции частиц с поверхности, что изменяет эмиссионную способность.

Наконец, в любом проводнике при повышенных температурах имеются флуктуации тока, вызываемые взаимодействием заряженных частиц между собой. Средняя энергия этих флуктуаций равна $\frac{1}{2}kT$. С другой стороны эта величина может быть выражена через самоиндукцию проводника или его емкость: $\frac{Li^2}{2}$ или $\frac{CU^2}{2}$. При комнатной температуре это может быть значительной величиной. Например, при $L=0,1$ Генри и $i \sim 10^{10}$ А. Этот эффект может быть существенным при высоких плотностях эмитируемых токов.

2.6. Влияние температурной зависимости работы выхода металлов на термоэлектронную эмиссию

Достаточно очевидно, что величина работы выхода зависит от температуры. В случае металлов это следует хотя бы из того, что положение уровня Ферми зависит от концентрации электронов. Если за ноль отсчета принять уровень вакуума, то в модели свободных электронов, как показано в разделе 1.1:

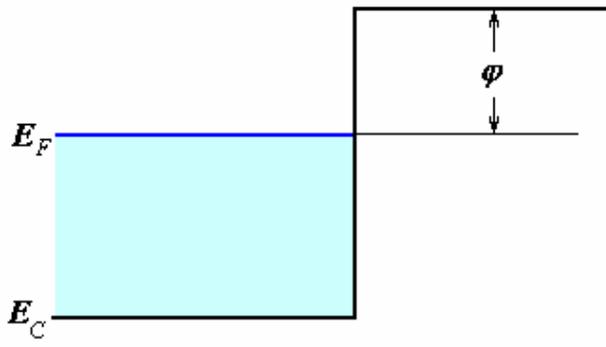


Рис.2.6.1. Энергетическая схема металла по модели Зоммерфельда

$$E_F - E_c = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (2.6.1)$$

При увеличении температуры вследствие ангармонизма колебаний атомов около среднего положения твердые тела расширяются, что вызывает и соответствующее изменение концентрации

электронного газа. Тем самым изменяется и разность $E_F - E_c$. Как это скажется на $\phi \equiv -E_F$, зависит от поведения E_c , которая, в общем случае, также есть функция T . E_c в модели Зоммерфельда является некоторой усредненной величиной потенциала. Увеличение межатомного расстояния естественно должно сказаться на ней. Кроме того, изменение распределения электронов по энергии влечет за собой изменение величины двойного слоя, вызываемого растеканием электронного газа (раздел 1.3.2). Влияет на работу выхода и амплитуда колебаний атомов, возрастающая с ростом температуры. Эксперименты показывают, что возможны варианты,

Таблица 2.6.1.
Температурный коэффициент работы выхода некоторых граней вольфрама.

W	$d\phi/dT, 10^{-4} \text{эВ/град}$ (100-900 K)
(112)	-1.43
(100)	-1.09
(111)	+0.35
(116)	+0.5

когда работа выхода возрастает с увеличением температуры, и когда убывает. Причем разные грани могут вести себя неодинаково.

Рассмотрим небольшой интервал ΔT около некоторого значения T_0 . Это практически интересный случай, поскольку обычно используемый температурный интервал обычно ограничен вследствие сильной зависимости тока термоэмиссии от

T . Работу выхода можно представить в виде разложения в ряд Тейлора в области некоторой температуры T_0 :

$$\varphi(T) = \varphi(T_0) + \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T_0} (T - T_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varphi}{dT^2}\right)_{T_0} (T - T_0)^2 + \dots \quad (2.6.2)$$

Коэффициент перед линейным по температуре членом называют **температурным коэффициентом работы выхода**:

$$\alpha = \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_{T_0}. \quad (2.6.3)$$

Учитывая малость интервала T и незначительность изменения φ , членами второго и более высокого порядков малости можно пренебречь:

$$\varphi(T) = \varphi_0 + \alpha(T - T_0). \quad (2.6.4)$$

У металлов коэффициент α обычно не велик – порядка 10^{-5} эВ/град. В качестве примера в табл.2.6.1 приведены значения этой величины для некоторых граней вольфрама. Однако, поскольку термоэмиссионный ток экспоненциально зависит от φ , ее изменение может заметно отразиться на величине тока.

Подставим выражение (2.6.4) в основное уравнение термоэмиссии (2.2.20):

$$j = A_0(1 - \bar{R})T^2 \exp\left\{-\frac{\varphi_0 + \alpha(T - T_0)}{kT}\right\} = A_0(1 - \bar{R})\exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right)T^2 \exp\left\{-\frac{\varphi_0 - \alpha T_0}{kT}\right\}. \quad (2.6.5)$$

Если ввести обозначения:

$$A^* = A_0 \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right), \quad (2.6.6)$$

$$\varphi^* = \varphi_0 - \alpha T_0,$$

то приходим к уравнению, по виду совпадающему с уравнением Ричардсона:

$$j = A^*(1 - \bar{R})T^2 \exp\left\{-\frac{\varphi^*}{kT}\right\}. \quad (2.6.7)$$

Различие состоит лишь в том, что A^* - не универсальная постоянная, а в экспоненте используется некая эффективная, зависящая от

температурного интервала величина работы выхода. Величину φ^* часто называют ричардсоновской работой выхода, подразумевая при этом, что это величина, которая непосредственно получается из зависимости эмиссионного тока от температуры.

В случае полупроводников величина температурного коэффициента работы выхода может быть значительно, на порядки, выше. Она может достигать значений $\sim 10^{-3}$ эВ/град. При этом ричардсоновская работа выхода, определяемая из температурной зависимости термоэмиссионного тока, может существенно отличаться от термодинамической величины.

Строго говоря, следовало бы еще учесть изменение \bar{K} . Оно может возникать вследствие изменения средней энергии эмитируемых электронов, а также из-за возможного влияния колебаний поверхностных атомов на коэффициент отражения. Однако это эффект второй малости.

Как уже обсуждалось в разделе 1.3, работа выхода зависит от структуры поверхности. Поэтому можно было ожидать, что при плавлении будет наблюдаться скачкообразное изменение φ . Однако эксперименты показали, что, например в случае *Cu*, *Ag*, *Ge*, происходит только скачкообразное изменение α , величина же работы выхода изменяется плавно. Результаты объяснимы. При $T > 0$ на поверхности имеется некоторое количество дефектов (вакансий, атомов в адсорбированном состоянии и т.д.), причем их плотность растет по мере повышения температуры. При T близких к температуре плавления поверхность не имеет упорядоченного атомного строения. Не исключено, что уже при $T < T_{\text{плав}}$ происходит плавление поверхностных слоев. Постепенность перехода от порядка к беспорядку и является причиной отсутствия резкого изменения работы выхода.

При плавлении работа выхода различных граней должна стремиться к одному и тому же значению. Это объясняет различие в величине α для разных граней. Например, в случае вольфрама работа выхода

плотнупакованных граней уменьшается, а рыхлых возрастает с увеличением T .

2.7. Особенности термоэлектронной эмиссии с полупроводников

Определение работы выхода как энергии, необходимой для удаления электрона с уровня химического потенциала, является общим, оно применимо для материалов любого типа. В полупроводниках этот уровень обычно располагается в запрещенной зоне, где нет разрешенных для электронов состояний. Однако это не вызывает затруднений. Например, удаление электрона из зоны проводимости приводит к нарушению термически равновесного распределения. Для его восстановления необходим перевод электронов из энергетически ниже расположенных состояний, на что требуется затратить некоторую порцию энергии. В результате, с какого бы уровня не удалялся электрон, при адиабатическом осуществлении процесса требуется затратить энергию, равную энергии перевода электрона с уровня Ферми на уровень вакуума. Это не зависит от наличия или отсутствия разрешенных для электронов состояний в области химического потенциала.

Можно полагать, что механизмы формирования величины ϕ в случае полупроводников не отличаются от таковых в случае металла. Однако есть особенности. В отличие от металлов проводимость полупроводников нельзя считать бесконечно большой, что приводит к ряду следствий. Прежде всего, изменяется работа по преодолению сил зеркального изображения.

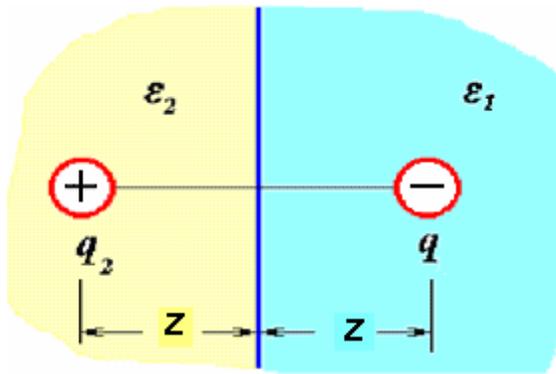


Рис.2.7.1. Взаимодействие заряда q , находящегося у границы раздела двух сред с различными диэлектрическими постоянными, со средой 2 может быть описано введением его зеркального изображения q_2 .

Пусть имеется две среды с разными диэлектрическими постоянными ϵ_1 и ϵ_2 (рис.2.7.1). В классической электростатике показывается, что реакция второй среды на появление заряда q в первой может быть описана в рамках модели сил зеркального изображения. При этом величина зеркального заряда, располагающегося во второй среде на том же удалении от границы z ,

определяется следующим выражением:

$$q_2 = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q. \quad (2.7.1)$$

В случае металлов $\epsilon_2 = \infty$, и получаем обычное для случая металла равенство $q_2 = -q$, а для силы взаимодействия заряда с поверхностью выражение, которое уже приводилось ранее (1.3.3).

Если первая среда вакуум, то $\epsilon_1 = 1$, и для силы зеркального изображения вместо (1.3.3) имеем следующее выражение:

$$\mathfrak{R} = -\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 1} \cdot \frac{q^2}{4z^2}. \quad (2.7.2)$$

Однако использовать в этом выражении хорошо известные значения статических диэлектрических констант нельзя. Дело в том, что диэлектрическую постоянную, характеризующую реакцию среды на внешнее электрическое поле, можно разделить на две части - на ориентационную $\epsilon_{ор}$ и на поляризационную $\epsilon_{пол}$:

$$\epsilon = \epsilon_{ор} + \epsilon_{пол}. \quad (2.7.3)$$

Ориентационная связана с расположением ионов. Время реакции атомов и молекул в твердом теле на изменение внешнего поля должно быть сопоставимо со временем, требуемым на совершение колебания около положения равновесия. Оценить это время можно из простого соотношения, справедливого для гармонического осциллятора:

$$h\nu = kT, \quad (2.7.4)$$

где ν – частота колебаний, которая равна обратному времени, затрачиваемому на одно колебание. Подставляя постоянные получаем, что при комнатной температуре:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ с} \quad (2.7.5)$$

Видно, что реакция атомной системы на изменение внешнего электрического поля является сравнительно медленной.

Вторая часть диэлектрической постоянной, $\epsilon_{пол}$, отражает реакцию электронных оболочек, перестройка которых происходит очень быстро, за времена порядка 10^{-16} с. Эту часть иногда называют **оптической**.

В обычных условиях электрон, покидающий поверхность или приближающийся к ней, обладает высокой скоростью по нормали к поверхности. Энергия, соответствующая движению в этом направлении имеет величину, сравнимую с kT . Из этого следует, что:

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \geq \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \left(\frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{9 \cdot 10^{-28}} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 10^7 \text{ см/с} \quad (2.7.6)$$

Таким образом, за время 10^{-13} с, что соответствует периоду колебаний частиц, электрон способен пройти путь, длина которого превышает 100 \AA . Это означает, что при малых расстояниях между электроном и поверхностью электрическое поле, создаваемое движущимся электроном, меняется настолько быстро, что система ионов не в состоянии отреагировать адекватным способом. Поэтому $\epsilon_{ор}$ должна отличаться от ее

статического значения. Точно учесть влияние этого эффекта пока не удастся. Остается только ввести некоторую константу α такую, что:

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 1} < \alpha < 1. \quad (2.7.7)$$

Тогда сила зеркального изображения может быть записана в виде:

$$\mathfrak{R} = -\alpha \frac{e^2}{4z^2}. \quad (2.7.8)$$

Наличие дополнительного множителя отражается на величине шоттковского понижения работы выхода. Если воспроизвести расчеты, проведенные в 1.3.4, то получим:

$$\Delta\varphi_{ш} = e\sqrt{e\alpha F}. \quad (2.7.9)$$

Таким образом, величина шоттковского понижения работы выхода в случае полупроводников или диэлектриков должна быть несколько меньше, чем у металлов.

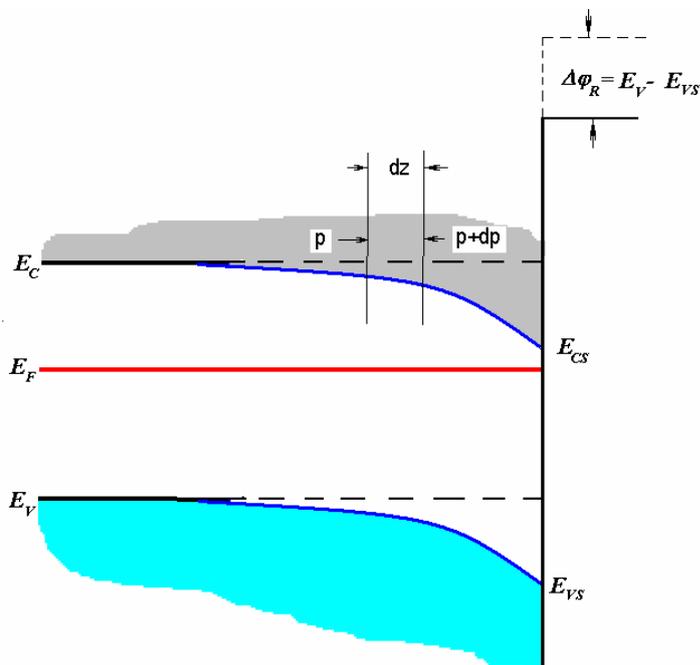


Рис.2.7.2. У поверхности полупроводника возможен загиб зон. Поскольку ни сродство к электрону, ни ширина запрещенной зоны не изменяются, то это приводит к изменению работы выхода на величину $\Delta\varphi_R$.

Вторая причина, которая также вызывает изменение величины работы выхода полупроводников при наличии внешнего электрического поля, связана с загибом зон у поверхности.

Проникновение поля приводит к изменению потенциальной энергии электронов в приповерхностной области и соответствующему

перераспределению их концентрации.

В качестве примера рассмотрим, как изменяется потенциал в приповерхностной области в случае полупроводника n -типа, находящегося в левом полупространстве (рис.2.7.2), при наличии у поверхности электрического поля напряженностью:

$$F_s = -\left(\frac{dV}{dz}\right)_{z=0}. \quad (2.7.10)$$

Если считать электронный газ в зоне проводимости идеальным, то давление, оказываемое им на любую площадку единичных размеров, может быть определено из следующего выражения:

$$p = nkT. \quad (2.7.11)$$

Поскольку концентрация электронов при наличии изменения потенциала зависит от координаты, то имеется и зависимость давления от координаты данной точки в полупроводнике. Из (2.7.11) получаем:

$$dp(z) = kTdn. \quad (2.7.12)$$

В стационарном состоянии это изменение давления должно быть уравновешено электрическими силами, действующими на электронный газ:

$$\mathfrak{R} = -eF_z(z)ndz = endV. \quad (2.7.13)$$

Из равенства сил следует:

$$\frac{dn}{n} = \frac{e}{kT}dV \quad (2.7.14)$$

Уравнение легко интегрируется. Учитывая, что на больших расстояниях от поверхности ее воздействие становится бесконечно малым, т.е. при $z \rightarrow -\infty$ $V(z) \rightarrow 0$ и $n \rightarrow n_0$, (n_0 - концентрация носителей заряда далеко от поверхности в объеме), получаем:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{eV(z)}{kT}\right) \quad (2.7.15)$$

Распределение потенциала в области пространственного заряда может быть получено решением уравнения Пуассона. Поскольку концентрация положительных зарядов должна быть равна концентрации электронов n_0 , имеем:

$$\Delta V(z) = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n(z) - n_0). \quad (2.7.16)$$

Или, используя (2.7.15):

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} = \frac{4\pi e n_0}{\varepsilon} \left(\exp\left(\frac{eV(z)}{kT}\right) - 1 \right). \quad (2.7.17)$$

Если ввести безразмерный потенциал

$$\Phi = \frac{eV(z)}{kT} \quad (2.7.18)$$

и обозначить:

$$L_D^2 = \left(\frac{\varepsilon kT}{4\pi e^2 n_0} \right), \quad (2.7.19)$$

то (2.7.17) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{d^2 \Phi(z)}{dz^2} = \frac{1}{L_D^2} (\exp(\Phi) - 1). \quad (2.7.20)$$

Величину L_D называют **длиной экранирования Дебая**. Ее физический смысл становится понятным, если рассмотреть сравнительно редко встречающийся случай $\Phi \ll 1$, т.е. $eV \ll kT$. Тогда можно разложить экспоненту в ряд и, пренебрегая членами высшего порядка малости, получаем:

$$\frac{d^2 \Phi(z)}{dz^2} = \frac{1}{L_D^2} \Phi. \quad (2.7.21)$$

После интегрирования, учитывая, что $V(0) = V_S$ и $V(-\infty) = 0$, имеем:

$$V(z) = V_S \exp\left(\frac{z}{L_D}\right). \quad (2.7.22)$$

Из приведенного выражения следует, что L_D - длина, на которой потенциал изменяется в e раз. Таким образом, это величина, которая

характеризует глубину проникновения электрического поля в твердое тело. Оценим, каково численное значение L_D . Пусть $T=300\text{ K}$, $\varepsilon=4$, $n=10^{14}\text{ см}^{-3}$, тогда:

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon k T}{4\pi e^2 n_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{4 \cdot 3.14 \cdot 10^{14}} \right) \cdot \frac{1}{4.8 \cdot 10^{-10}} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}. \quad (2.7.23)$$

Т.е. область пространственного заряда может простирается на тысячи и более постоянных решетки. Из выражения следует, что глубина области существенно зависит от концентрации свободных носителей. В свою очередь, это означает, что ширина области пространственного заряда зависит от температуры, на нее существенно может влиять облучение фотонами из области собственного и примесного поглощения полупроводника.

Вернемся к (2.7.20). Введем безразмерную координату, которую определим следующим образом:

$$z = \xi L_D. \quad (2.7.24)$$

Это позволяет получить уравнение для функции $\Phi(\xi)$, в котором отсутствуют какие-либо характеристики материала.

$$\frac{d^2 \Phi(\xi)}{d\xi^2} = \exp(\Phi) - 1. \quad (2.7.25)$$

Другими словами, $\Phi(\xi)$ является *универсальной функцией*. Решение уравнения позволяет определить ход потенциала в приповерхностной области и величину загиба зон на поверхности. Опуская вычисления, приведем конечный результат:

$$E_C - E_{CS} \equiv E_V - E_{VS} = 2kT \operatorname{arcsch} \left(\frac{eL_D}{2\sqrt{2\varepsilon kT}} F_S \right), \quad (2.7.26)$$

где E_{CS} (E_{VS}) – положение дна зоны проводимости (верха валентной зоны) на поверхности.

Загиб зон в приповерхностной области не изменяет ни ширину запрещенной зоны, ни величину сродства к электрону. Это означает, как

видно из схемы, приведенной на рис.2.7.2, что загиб зон, равный $E_C - E_{CS}$, приводит к изменению термодинамической работы выхода на величину $\Delta\varphi_R$. Она увеличивается или уменьшается в зависимости от направления электрического поля. В случае поля, способствующего выходу электронов, с учетом шоттковского понижения барьера имеем:

$$\Delta\varphi_F = \Delta\varphi_{ш} + \Delta\varphi_R. \quad (2.7.27)$$

Внешнее поле не единственная причина, вызывающая загиб зон в поверхностной области. К такому же эффекту приводит наличие на поверхности полупроводников разрешенных для электронов состояний, энергия которых находится в запрещенной зоне. Их появление может быть связано с наличием на поверхности адсорбированных частиц, а также быть результатом обрыва решетки.

Особенность таких состояний заключается в том, что соответствующая им волновая функция электронов локализована в области поверхности, она экспоненциально затухает при удалении от поверхности, как в вакуум, так и в объем твердого тела. Такие состояния называют *поверхностными состояниями*. Теоретически каждый атом, находящийся на поверхности может приводить к появлению по крайней мере одного поверхностного состояния. Следовательно, концентрация поверхностных состояний может достигать значений $\sim 10^{15}$ состояний/см². В действительности, обычно концентрация меньше. Энергия электронов, находящихся на поверхностных состояниях, существенно выше, чем у электронов в валентной зоне. Поэтому система стремится изменить положение атомов на поверхности таким образом, чтобы уменьшить их количество. Тем не менее, плотность поверхностных состояний остается достаточно высокой, и при приложении внешнего электрического поля перезарядка хотя бы части этих состояний может приводить к экранированию поля и, соответственно, к уменьшению глубины его проникновения.

Зная напряженность поля у поверхности, легко оценить, перезарядка какого числа центров достаточна, чтобы полностью предотвратить проникновение поля в полупроводник. Из электростатики известно, что плотность наведенного внешним полем поверхностного заряда σ связана с напряженностью поля F следующим соотношением:

$$F=4\pi\sigma \quad (2.7.28)$$

Пусть $\sigma = eN_{min}$, где N_{min} – минимальное число перезаряжаемых состояний, достаточное для полного экранирования внешнего поля. Тогда:

$$N_{min} = \frac{F(B/см) / 300}{4\pi \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}} = 5,53 \cdot 10^5 F(B/см) \quad (2.7.29)$$

Из приведенной оценки видно, что уже 10^{12} перезаряжающихся центров достаточно, чтобы полностью экранировать поле $F=2 \cdot 10^6 B/см$. Конечно, полное экранирование внешнего электрического поля поверхностными состояниями возможно только при «удачном» расположении их энергии относительно запрещенной зоны. Это имеет место в случае, когда энергия состояний близка к уровню Ферми, и уже небольшой загиб зон приводит к значительному изменению их заполнения.

Таким образом, видно, что зависимость величины барьера для электронов от внешнего электрического поля в случае полупроводников значительно сложнее, чем в случае металлов. К сожалению, детальных исследований влияния поля на работу выхода полупроводников пока не достаточно. Имеющиеся же экспериментальные результаты не демонстрируют существенных отклонений от обычной шоттковской зависимости $\Delta\varphi_{ui} = e\sqrt{eF}$, справедливой для металлических поверхностей.

Еще одним отличием термоэлектронной эмиссии с полупроводников от эмиссии с металлов является более существенное изменение работы выхода от температуры, что связано с возможностью значительного смещения уровня электрохимического потенциала. В качестве примера на

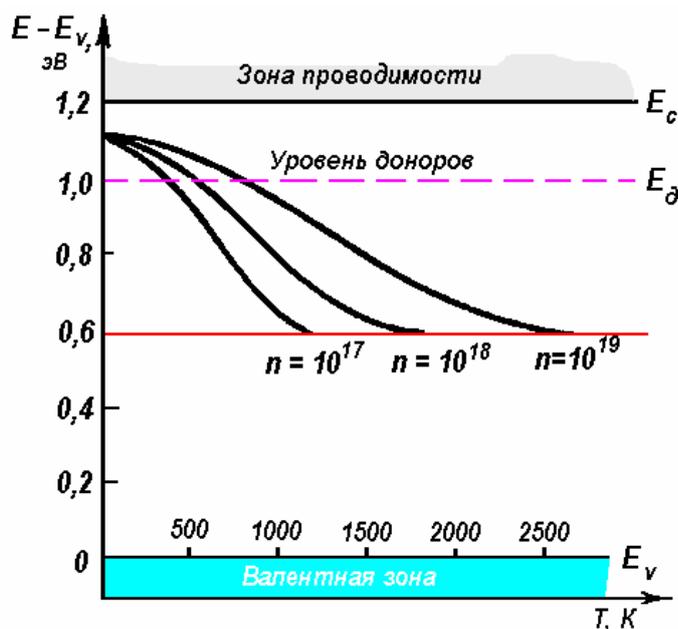


Рис.2.7.3. Зависимость положения уровня электрохимического потенциала от температуры для примесного полупроводника n -типа. При вычислении считалось, что эффективные массы и статистические веса в зонах разрешенных состояний одинаковы [P1].

электронов из валентной зоны. Уровень Ферми смещается по направлению к середине запрещенной зоны. Наконец при высоких температурах, когда все донорные уровни опустошены, уровень химпотенциала располагается примерно посередине запрещенной зоны. Это имеет место при температурах тем более высоких, чем выше концентрация примесных состояний. Общее изменение энергии уровня Ферми может достигать почти половины ширины запрещенной зоны. Для типичных полупроводников это составляет несколько десятых электрон-вольта. Поэтому температурный коэффициент работы выхода может достигать 10^{-3} эВ/град.

Аналитическое выражение для температурной зависимости энергии уровня Ферми может быть написано в двух случаях: в случае собственного

рис.2.7.3 приведены зависимости положения уровня Ферми от температуры для полупроводника n -типа, имеющего различные концентрации примесных состояний. При низких температурах уровень Ферми располагается примерно посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем. При увеличении температуры по мере опустошения донорных состояний все большую роль начинают играть переходы

полупроводника и в случае невысоких температур для примесного. В случае собственного полупроводника:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_n}{m_p} \right)^{3/2}, \quad (2.7.30)$$

где m_n и m_p – эффективная масса электрона и дырки, соответственно. Или:

$$\varphi = \varphi_0 + kT \ln \left(\frac{m_n}{m_p} \right)^{3/4} \quad (2.7.31)$$

где φ_0 – работа выхода при $T = 0$ К. Подставляя это значение в уравнение для термоэмиссионного тока (2.2.20), получаем:

$$j = A_0 (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left[- \frac{\varphi_0 + kT \ln \left(\frac{m_n}{m_p} \right)^{3/4}}{kT} \right] = A_0 \left(\frac{m_n}{m_p} \right)^{3/4} (1 - \bar{R}) T^2 \exp \left(- \frac{\varphi_0}{kT} \right). \quad (2.7.32)$$

Таким образом, в этом случае выражение практически совпадает с тем, которое справедливо для металла. Только несколько изменяется предэкспоненциальный множитель.

В случае примесного полупроводника, например n -типа, когда степень ионизации доноров невелика и практически отсутствуют переходы из валентной зоны (область невысоких температур), положение уровня Ферми можно определить из следующего выражения:

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{h^3 n_d} \right) \equiv -\varphi_0 - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{h^3 n_d} \right), \quad (2.7.33)$$

где E_d – энергия донорных состояний, а n_d – их концентрация. Подставляя эту величину в уравнение для термоэлектронной эмиссии, получаем:

$$j = A_0(1 - \bar{R})T^2 \exp \left[- \frac{\varphi_0 + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{h^3 n_0} \right)}{kT} \right] = \quad (2.7.34)$$

$$= A_0 \frac{h^{3/2} n_0^{1/2}}{(2\pi m_n kT)^{3/4}} (1 - \bar{R})T^2 \exp \left[- \frac{\varphi_0}{kT} \right] = A * n_0^{1/2} (1 - \bar{R})T^{5/4} \exp \left[- \frac{\varphi_0}{kT} \right]$$

По-прежнему, основная зависимость термоэмиссионного тока от температуры определяется экспонентой. Однако, в этом случае ослабляется зависимость от температуры предэкспоненциального множителя, и присутствует зависимость тока от концентрации примесей..

Следует, однако, помнить, что использованные выражения (2.7.30) и (2.7.33) справедливы только в узком интервале температур. Для наиболее интересного диапазона температур, в котором происходит сильное изменение положения уровня Ферми, аналитическое выражение отсутствует.

В случае полупроводников, в отличие от металла, на величине термоэмиссионного тока может сказаться и наличие существенного падения потенциала в объеме, возникающее вследствие большого сопротивления катода. При больших эмиссионных токах величина разности потенциалов между поверхностью катода и коллектором (анодом) может значительно, иногда на сотни вольт, отличаться от величины приложенного напряжения. Между тем, в экспериментах всегда фиксируется величина напряжения между контактом с катодом и анодом.

2.8. Распределение термоэлектронов по энергиям. Средняя энергия термоэлектронов

Важной характеристикой любого эмиттера является средняя энергия эмитируемых частиц. В большинстве случаев заинтересованы в

наибольшей однородности электронов по энергиям, поскольку это позволяет упростить управление пучками, и улучшает условия их фокусировки.

Рассчитать величину средней энергии термоэлектронов можно исходя из их энергетического распределения. Как уже говорилось выше, поток электронов с заданными компонентами импульсов, падающий изнутри на поверхность твердого тела, в рамках модели свободных электронов можно записать следующим образом:

$$dV_{x,y,z}^m = \frac{2}{h^3} \frac{p_z^m}{m} \frac{dp_x^m dp_y^m dp_z^m}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.8.1)$$

где индекс m означает, что величина относится к электрону, находящемуся в твердом теле. E - полная энергия электрона:

$$E = E_c + \frac{(p_x^m)^2 + (p_y^m)^2 + (p_z^m)^2}{2m}. \quad (2.8.2)$$

При выходе электрона на него действует сила, направленная только вдоль нормали к поверхности. Это означает, что преодоление барьера не влияет на движение вдоль поверхности, следовательно:

$$p_x^m = p_x; \quad p_y^m = p_y. \quad (2.8.3)$$

Меняется только компонента импульса, нормальная к поверхности. При этом полная энергия электрона не изменяется: при преодолении барьера он не отдает и не получает энергии. Это позволяет определить величину импульса вдоль оси z в вакууме p_z . Полагая энергию покоящегося в вакууме электрона равной нулю, получаем:

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{(p_x^m)^2 + (p_y^m)^2 + p_z^2}{2m}. \quad (2.8.4)$$

Или:

$$\frac{p_z^2}{2m} = \frac{(p_z^m)^2}{2m} + E_c, \quad (2.8.5)$$

откуда:

$$p_z dp_z = p_z^m dp_z^m \quad (2.8.6)$$

Это позволяет получить выражение для потока эмитированных электронов в вакууме. Из (2.8.1), если учесть, что часть электронов может быть отражена потенциальным барьером:

$$d\nu_{x,y,z} = \frac{2}{h^3} \frac{p_z}{m} D(p_z^m) \frac{dp_x dp_y dp_z}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.8.7)$$

Имея это выражение можно получить и распределение термоэлектронов по полным энергиям. Для этого перейдем к сферической системе координат.

$$d\nu_p = \frac{2}{h^3 m} D(p_z^m) \frac{p^3 dp \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2.8.8)$$

Поскольку $E \gg E_F$, то можно пренебречь единицей в знаменателе. Считая прозрачность не зависящей от нормальной к поверхности составляющей импульса, получим распределение термоэлектронов по энергиям в потоке. Для этого нужно проинтегрировать выражение по углу φ в пределах от 0 до 2π и по углу ϑ от 0 до $\pi/2$. В результате получается следующее выражение:

$$d\nu_E = B \cdot E \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE = B \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.8.9)$$

где B – множитель, включающий в себя постоянные. В результате, распределение термоэлектронов по полным энергиям имеет простой вид:

$$N(E) = d\nu_E / dE \sim E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2.8.10)$$

На рис. 2.8.1 приведена зависимость $N(E)/N_{\max}$ от приведенной энергии E/kT . Не трудно убедиться, что она имеет максимум при $E=kT$. Из кривой видно, что энергия основной массы электронов не превышает 8-

$10kT$. Часто для характеристики дисперсии какой-либо величины вводят понятие, которое на лабораторном жаргоне называют *полушириной распределения*. Под этой величиной понимают ширину пика на полувысоте максимума - Δ . В случае термоэлектронов эта величина равна $2,44kT$. В действительности полуширина должна быть меньше из-за зависимости прозрачности от энергии.

Экспериментально распределение термоэлектронов по энергиям практически не исследовалось. Существует всего лишь несколько работ, в которых приводятся данные по распределению термоэлектронов по некоторым составляющим импульса. В частности, Хатсоном было получено распределение термоэлектронов с некоторых граней вольфрама по составляющей импульса, нормальной к поверхности [16]. Его экспериментальные результаты представлены на рис.2.8.1 (точки). Следует обратить внимание, что для оси ординат использовалась логарифмическая

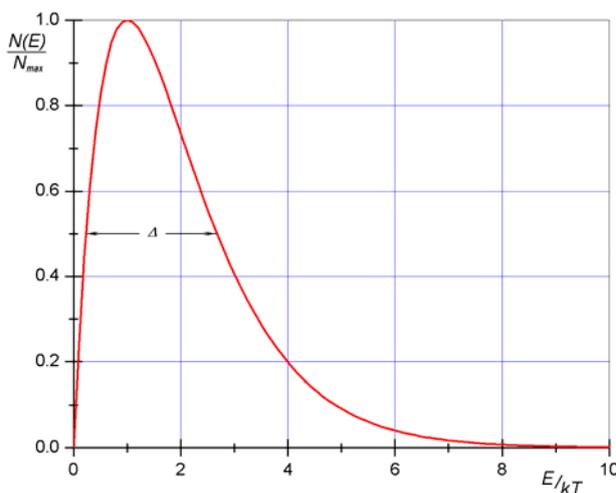


Рис.2.8.1. Распределение термоэлектронов по полным энергиям. Δ – ширина распределения на половине высоты максимума.

шкала, что позволяет сравнение результатов, полученных для разных граней простым смещением кривых по вертикали. Видно, что в данном случае при $T=2000\text{ K}$ $\Delta \sim 0,3\text{ эВ}$.

На этом же рисунке приведено теоретически рассчитанное распределение термоэлектронов по нормальной компоненте

импульса в предположении, что прозрачность барьера не зависит от величины энергии электрона (сплошная линия). Видно, что оно достаточно хорошо соответствует экспериментальной зависимости. Соответствие

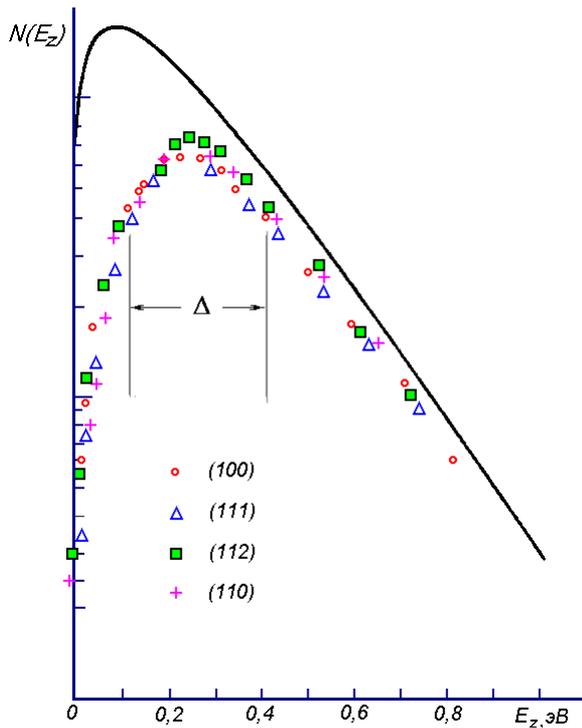


Рис.2.8.1. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальные (точки) зависимости распределения термоэлектронов по нормальным энергиям с некоторых граней W при $T=2000$ К. Δ – ширина распределения на полувысоте максимума [16].

поток электронов тех из них, которые обладают более высокими скоростями.

Из рис.2.8.2 следует, что основная масса электронов имеет энергии, близкие к нулевым, и средняя энергия должна быть невелика. Она может быть вычислена. Для этого удобно вычислить средние значения частей энергии, соответствующих движению вдоль отдельных координат, а затем их просуммировать. Согласно общему правилу вычисления средних значений:

$$\bar{E}_i = \frac{\iiint E_i d\nu_{x,y,z}}{\iiint d\nu_{x,y,z}}. \quad (2.8.11)$$

было бы полным, если бы не два обстоятельства. Во-первых, если бы не было зависимости коэффициента отражения от E_z . В действительности наличие такой зависимости должно сказаться на распределении, причем в наибольшей степени на количестве эмитированных электронов в области малых энергий. Второй причиной, приводящей к некоторому искажению максвелловского распределения, является наличие открытого конца у измерительной системы: эмитированные электроны поглощаются анодом. Это приводит к более быстрому удалению из

Из выражения (2.8.7) видно, что направления не равноценны. Средняя энергия движения вдоль оси z должна отличаться от таковой для движения вдоль осей x и y. Подставляя соответствующие выражения в (2.8.11), получаем для направления вдоль поверхности:

$$\begin{aligned}
 E_x = E_y &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \frac{2}{h^3} D(E_z) \frac{p_z}{m} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{p_x^2}{2m}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \frac{2}{h^3} D(E_z) \frac{p_z}{m} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)} = \\
 &= \frac{\int_0^{+\infty} dp_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{p_x^2}{2m}}{\int_0^{+\infty} dp_z \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right)}.
 \end{aligned} \tag{2.8.12}$$

Фигурирующие в правой части интегралы являются табличными [17,18]:

$$\int_0^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = \begin{cases} \frac{(n-1)! \sqrt{\pi}}{2^{2+n} a^{1+n}} & n - \text{целое четное число} \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}} & n = 0 \\ \frac{n!}{a^{n+1}} & n - \text{целое нечетное число} \end{cases} \tag{2.8.13}$$

Используя этот результат, получаем:

$$\bar{E}_x = \bar{E}_y = \frac{\sqrt{\pi}}{2m} \cdot \frac{1}{4\left(\frac{1}{2mkT}\right)^{3/2}} \cdot \frac{2\left(\frac{1}{2mkT}\right)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} = \frac{2mkT}{4m} = \frac{kT}{2} \tag{2.8.14}$$

Таким образом, средняя энергия, соответствующая движению вдоль поверхности, не отличается от той, которую имеют частицы идеального газа.

Поступая аналогичным образом при вычислении E_z , имеем:

$$\begin{aligned}
\bar{E}_z &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \frac{2}{h^3} D(E_z) \frac{p_z}{m} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{p_z^2}{2m}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \frac{2}{h^3} D(E_z) \frac{p_z}{m} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)} = \\
&= \frac{\int_0^{+\infty} dp_z \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{p_z^3}{2m^2}}{\int_0^{+\infty} dp_z \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{p_z}{m}} = \frac{\int_0^{+\infty} dE_z \exp\left(-\frac{E_z}{kT}\right) \cdot E_z}{\int_0^{+\infty} dp_z \exp\left(-\frac{E_z}{kT}\right)}
\end{aligned} \tag{2.8.15}$$

Опять-таки, в правой части получается табличный интеграл (хотя его нетрудно и проинтегрировать). Итак:

$$\bar{E}_z = \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{kT}\right)^2} \right) / \left(\frac{1}{kT} \right) = kT \tag{2.8.16}$$

В итоге для полной средней кинетической энергии термоэлектронов имеем:

$$\bar{E} = \bar{E}_x + \bar{E}_y + \bar{E}_z = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + kT = 2kT \tag{2.8.17}$$

В качестве примера рассчитаем среднюю энергию электронов, эмитированных катодом, имеющим температуру 1000 K :

$$\bar{E}(1000\text{ K}) = \frac{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16}}{1.6 \cdot 10^{-12}} = 0.17 \text{ эВ}. \tag{2.8.18}$$

Низкая энергия большинства эмитированных электронов требует более внимательного отношения к использованию усредненного значения коэффициента отражения. На рис.2.8.2 приведены зависимости прозрачности от энергии электронов, движущихся над потенциальным барьером. Поскольку точная форма не известна, расчет был проведен для двух случаев. Принималось, что глубина потенциальной ямы составляет 10 эВ . В первом предполагалось скачкообразное изменение потенциала на поверхности. Из квантовой механики известно, что прозрачность в случае

прямоугольной стенки определяется следующим выражением [Р6, с.103]:

$$D = 1 - R = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} = 1 - \left(\frac{\sqrt{E - E_c} - \sqrt{E}}{\sqrt{E - E_c} + \sqrt{E}} \right)^2 \quad (2.8.19)$$

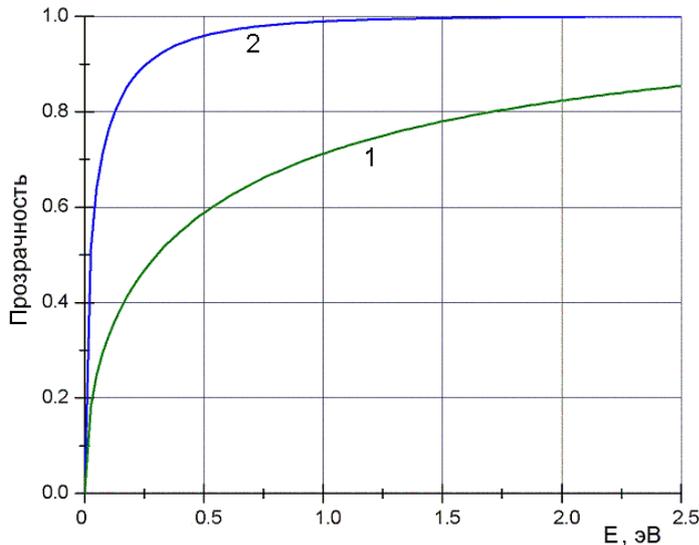


Рис.2.8.2. Зависимость прозрачности от энергии термоэлектронов для двух форм барьера на поверхности. 1 – скачок потенциала, 2 – плавный барьер.

$$U(z) = E_c - \frac{E_c}{1 + \exp(-\gamma z)}, \quad (2.8.20)$$

где γ - параметр, характеризующий «скорость» изменения барьера на поверхности. Для барьера такой формы прозрачность также может быть получена в аналитической форме [Р6, с.105]:

$$D = 1 - R = \left(\frac{\operatorname{sh} \frac{\pi}{\gamma} (k_1 - k_2)}{\operatorname{sh} \frac{\pi}{\gamma} (k_1 + k_2)} \right)^2 \quad (2.8.21)$$

Зависимость, вычисленная при предположении, что область изменения потенциала составляет $\sim 3 \text{ \AA}$ ($\gamma = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) представлена на рисунке (кривая 2). Очевидно, что в области энергий, которую имеют термоэлектроны, в обоих случаях наблюдается быстрое изменение коэффициента прозрачности. Из этого можно заключить, что изменение

где k_1 и k_2 – волновые числа для электронов в металле и в вакууме, соответственно, а отсчет энергии ведется от уровня вакуума. Рассчитанная зависимость представлена кривой 1 на рисунке 2.8.3.

Во втором случае предполагалось, что изменение потенциала на поверхности имеет плавный характер:

температуры, сопровождающееся изменением средней энергии эмитирующих электронов, должно сопровождаться и изменением величины усредненного коэффициента отражения. Это позволяет прогнозировать, что реально предэкспоненциальный множитель в основном уравнении для термоэмиссии должен меняться с температурой быстрее, чем T^2 .

2.9. Закон трех вторых (закон Ленгмюра)

Электроны, покидающие катод при термоэмиссии имеют невысокую начальную скорость. Если их достаточно много, то это приводит к образованию объемного заряда. Действующее на каждый электрон в межэлектродном промежутке поле складывается из внешнего электрического поля, создаваемого разностью потенциалов V между анодом и катодом, и поля объемного заряда.

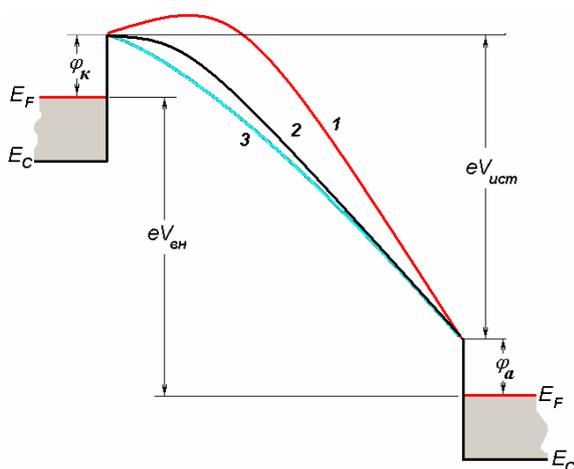


Рис.2.9.1. Возможные варианты изменения потенциальной энергии электрона между электродами при наличии объемного заряда. 1 – имеется поле, тормозящее электроны, 2 – напряженность поля у поверхности равна нулю, 3 – несмотря на объемный заряд везде в промежутке имеется поле, ускоряющее электроны к аноду.

В случае термоэлектронной эмиссии последнее имеет противоположное направление и препятствует движению электронов по направлению к аноду. В зависимости от величины разности потенциалов V и плотности эмиссионного тока возможны три варианта изменения потенциальной энергии электронов в промежутке между электродами (рис.2.9.1). При малых V или высоких значениях плотности тока возможно появление

дополнительного потенциального барьера (кривая 1). В этом случае наиболее медленные из термоэлектронов вынуждены возвращаться на катод. Объемный заряд, таким образом, ограничивает величину эмиссионного тока, который определяется уже не только температурой и работой выхода эмиттера, как этого требует уравнение Ричардсона, но и разностью потенциалов. Увеличение напряжения на аноде приводит к понижению высоты барьера, пока при некотором значении V он не исчезает вовсе (кривая 2). Это сопровождается увеличением тока в цепи, соединяющей электроды. После этого дальнейшее увеличение напряжения уже не должно вызывать изменения эмиссионного тока, поскольку даже самые медленные электроны способны беспрепятственно дойти до анода (кривая 3).

Чтобы установить зависимость между напряжением и током эмиссии в области, в которой сказывается влияние объемного заряда, рассмотрим наиболее простую систему. Пусть катод, эмитирующий электроны, представляет собой бесконечную плоскость, отстоящую от также плоского анода на расстоянии L . Нужно найти соотношение между разностью потенциалов V и величиной тока, протекающего в этой двухэлектродной системе. Естественно, что в данном случае интерес представляют те значения потенциала, при которых хотя бы в каких-то точках промежутка между анодом и катодом сила, действующая на электрон со стороны суммарного поля, направлена в сторону катода. При более высоком V все электроны независимо от начальной скорости способны достигнуть анода, и приводимое ниже рассмотрение не справедливо. Чтобы не усложнять математическое описание, предположим, что все электроны покидают поверхность с нулевой скоростью. Это не является сильным ограничением, если учесть, что средняя энергия термоэлектронов $\bar{E} = 2kT$ значительно меньше интересующих нас в данном случае величин eV , которые составляют десятки эВ.

Если будем увеличивать эмиссионный ток (например, повышая температуру катода), то ограничение тока начнется с тех значений j , при которых непосредственно у поверхности катода сила, действующая на выходящий электрон со стороны суммарного поля, станет равной нулю:

$$\left. \frac{dV}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.9.1)$$

Если бы градиент поля был положителен, то все эмитированные электроны попадали бы на анод, и j равнялась бы плотности тока насыщения. В противоположном случае при сделанном предположении о начальных скоростях электронов ни один из них не мог бы уйти из катода.

Как известно из электростатики, потенциал в каждой точке электрического поля связан с плотностью пространственного заряда уравнением Пуассона. В рассматриваемом нами случае вследствие симметрии задачи уравнение можно записать следующим образом:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -4\pi\rho \quad (2.9.2)$$

где ρ - плотность объемных зарядов. Последняя величина определяется током, протекающим между электродами:

$$j = -\rho(z)v(z) \quad (2.9.3)$$

Знак минус отражает тот факт, что носителями тока являются отрицательно заряженные электроны. $v(z)$ – скорость, с которой движутся электроны. При сделанном предположении о нулевой начальной скорости вся работа, совершенная над электроном электрическим полем, переходит в кинетическую энергию. Это означает, что справедливо следующее соотношение:

$$\frac{mv^2(z)}{2} = eV(z) \quad (2.9.4)$$

или

$$v(z) = \sqrt{\frac{2e}{m}V(z)} \quad (2.9.5)$$

Подставляя это выражение в (2.9.3) можно выразить $\rho(z)$ через j и получить уравнение Пуассона в следующем виде:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = 2\pi \sqrt{\frac{2m}{eV(z)}} j \quad (2.9.6)$$

Умножая обе части уравнения на $2 \frac{dV}{dz} dz$ получаем:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dV}{dz} \right)^2 = 8\pi \cdot j \sqrt{\frac{2m}{e}} \frac{d}{dz} (\sqrt{V(z)}) \quad (2.9.7)$$

Уравнение можно проинтегрировать в интервале от 0 до z . Используя начальные условия:

$$V(0) = 0 \quad u \quad \left. \frac{dV}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.9.8)$$

имеем:

$$\frac{dV}{dz} = \sqrt{8\pi \cdot j} \left(\frac{2m}{e} V(z) \right)^{1/4} \quad (2.9.9)$$

Последующее интегрирование позволяет получить зависимость потенциала от расстояния до катода:

$$V(z) = \left(\frac{81m}{2e} \right) (\pi \cdot j)^{2/3} z^{4/3} \quad (2.9.10)$$

Если анод, на котором напряжение V_a размещается от катода на расстоянии L , то получим для тока эмиссии выражение, которое называют законом Ленгмюра или законом трех вторых:

$$j = \frac{1}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{1}{L^2} V_a^{3/2} \quad (2.9.11)$$

Полученную зависимость называют «законом трех вторых». Из нее видно, что величина тока в случае ограничения объемным зарядом зависит как от разности потенциалов, так и от расстояния между электродами (рис.2.9.2). Увеличение расстояния между электродами приводит к уменьшению напряженности поля, что облегчает формирование объемного

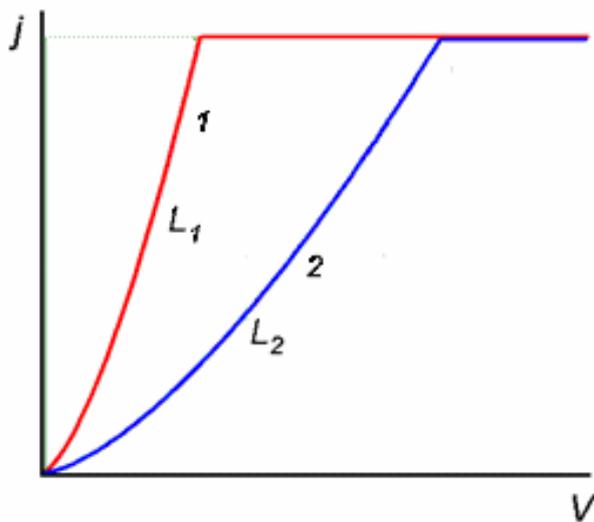


Рис.2.9.2.Схематическая зависимость эмиссионного тока от напряжения в случае ограничения его объемным зарядом для разных расстояний между электродами.

заряда. Соответственно, ток насыщения достигается при больших напряжениях на аноде.

К сожалению, физический смысл полученного результата не ясен. Если все выходящие электроны имеют нулевую скорость, что предполагалось при выводе, то либо они все попадут на анод, либо все вернутся в катод. Более обоснованные с физической точки зрения

расчеты, которые учитывают распределение электронов по энергиям, показали, что, несмотря на явный дефект вывода, закон трех вторых правильно описывает зависимость тока от разности потенциалов в диодной системе.

На распределение поля существенно влияет геометрия электродов, что, соответственно, должно влиять и на зависимость тока от разности потенциалов. В часто встречающемся случае цилиндрической формы катода (проволока) выражение для зависимости тока от напряжения может быть представлено в виде:

$$j = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{1}{L^2 \beta^2} V_a^{3/2} \quad (2.9.12)$$

где β - некоторая функция от радиуса катода и расстояния до анода, которая может быть вычислена численно. Таким образом, и в случае систем с другой геометрией выполняется закон трех вторых.

2.10. Экспериментальные методы определения термоэмиссионных констант

Как следует из основного уравнения термоэлектронной эмиссии (2.2.20), для расчета плотности тока необходимо знание величин φ и R , которые индивидуальны для каждого материала. Причем особенно большое значение имеет работа выхода в силу экспоненциальной зависимости от нее величины j . Роль коэффициента отражения не велика.

Величина φ играет ведущую роль в целом ряде эмиссионных и адсорбционных процессов. Поэтому не случайно, измерениям φ посвящено большое количество экспериментальных исследований, первые из которых были выполнены еще в начале XX века. Однако, достоверные результаты были получены лишь в последние (начиная с 60^х) годы. Насколько велики

Таблица 2.12.1. Работа выхода поликристаллической платины [по 18]

Год публикации и	1921	1922	1924	1930	1947	1950	1960	1969	Настоящее время
$\varphi, \text{эВ}$	6.71	3.87	4.18	5.08	4.72	5.27	6.0	5.46	5.3

были расхождения в экспериментальных значениях φ , видно из табл.2.10.1, где приведены данные, полученные разными авторами для Pt. Платина относится к наиболее химически инертным материалам, поэтому можно было ожидать наибольшего согласия экспериментальных результатов.

Тем не менее, разброс полученных значений φ огромен, он составляет почти 3 эВ, что намного превосходит погрешность использовавшихся методов измерения. Причина такого расхождения результатов заключалась в недостаточно хороших экспериментальных условиях. Только после того, как были освоена техника получения

сверхвысокого вакуума ($p < 10^{-7} \text{Па}$), создана технология получения высокочистых материалов, разработаны методы контроля химического состава поверхности (уже электронная спектроскопия, электронная спектроскопия для химического анализа, вторично-ионная масс-спектрометрия и др.), созданы методы изучения атомного строения поверхности (дифракция медленных и быстрых электронов, рассеяние медленных ионов и др.), стало возможным проведение экспериментов с четко паспортизованной поверхностью, что привело к получению воспроизводимых результатов. Имеющиеся экспериментальные данные по величинам работы выхода для различных материалов собраны в справочнике В.С.Фоменко [19]. Автор приводит также и “рекомендуемое значение φ ”. К сожалению, принцип, по которому определялась “рекомендуемая” величина, не ясен, и к ней следует относиться с осторожностью.

Значительная часть данных по величинам работы выхода различных материалов была получена термоэмиссионными методами, которые и рассмотрим ниже.

2.10.1. Метод полного тока

Это один из наиболее простых методов определения φ . Основой его является уравнение Ричардсона, которое запишем в следующем виде:

$$i = Sj = SA_0(1 - \bar{R})T^2 \exp\left(-\frac{\varphi - e\sqrt{eF}}{kT}\right) \quad (2.10.1)$$

где i – полный ток эмиттера, S - площадь эмитирующей части катода.

Величина термоэмиссионного тока легко может быть измерена стандартными приборами. Но при этом нужно иметь в виду, что реально между анодом и катодом должно быть значительное *электрическое поле*. В противном случае у поверхности эмиттера появится объемный заряд,

увеличивающий высоту потенциального барьера и искажающий истинную величину тока. Наличие электрического поля приводит к шоттковскому понижению работы выхода. Казалось бы, его можно учесть, зная разность потенциалов V между анодом и катодом, а также геометрию электродов. Напряженность электрического поля в случае плоских электродов $F=V/d$, где d - расстояние между катодом и анодом, при цилиндрических -

$$F = \frac{V}{r(\ln R - \ln r)} \quad (r \text{ и } R - \text{ радиусы катода и анода, соответственно), \text{ при}$$

$$\text{сферических - } F = \frac{VR}{r(R-r)}.$$

В действительности, определить F сложно, поскольку получить идеально гладкие поверхности невозможно не прибегая к специальным технологиям. Как пример на рис.2.10.1 приведено изображение «зеркально гладкой» поверхности кремния, полученное с помощью микроскопа атомных сил. Видно, что на ней присутствует большое количество разнообразных выступов и впадин, размеры которых составляют десятки нанометров. Выступы, ямки и другие дефекты приводят к значительному отличию истинной напряженности поля у поверхности от усредненного значения, которое может быть получено из геометрических соображений. Учесть расчетным путем наличие микронеоднородностей не реально. Более того, рельеф может изменяться в ходе экспериментов. Например, в случае прогрева поликристаллической ленты вольфрама образуется блочная структура с наиболее вероятным выходом на поверхность граней (115) и (113), а средняя работа выхода такой поверхности изменяется в пределах от 4,34 до 4,72 эВ. Отжиг при высоких температурах цилиндрических нитей приводит к укрупнению кристалликов, появлению блочной структуры с преобладанием на поверхности плотноупакованных граней. В результате получающаяся форма лишь в очень грубом приближении может считаться цилиндрической. Существенно, что

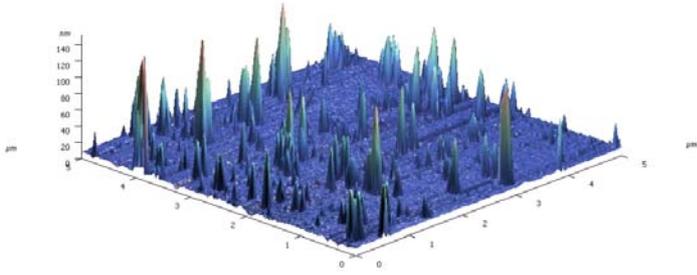


Рис.2.10.1.Изображение «ровной» поверхности кремния, покрытой естественным окислом, полученное с помощью микроскопа атомных сил. Масштаб по нормали к поверхности – 20 нм/деление, вдоль нее – 1 мкм/деление.

результат зависит от способов нагрева, в частности от того, каким видом тока осуществляется нагревание: постоянным или переменным.

Более надежно в этом случае измерить шоттковскую зависимость термоэмиссионного тока -

$i = f(\sqrt{V})$ - и экстраполировать ее прямолинейную часть к нулевому значению разности потенциалов V .

Получив таким образом i_0 , можно рассчитать φ , если известны \bar{R} , S и T . Логарифмируя уравнение Ричардсона, получаем:

$$\varphi = kT \left[\ln A_0 + \ln(1 - \bar{R}) - \ln \frac{i_0}{ST^2} \right] \quad (2.10.2)$$

Последнее уравнение можно переписать в более удобной форме, если подставить численные значения постоянных и выразить i_0 в амперах, S в $см^2$, φ в эВ:

$$\varphi = \frac{T}{5040} \left[2.02 + \lg(1 - \bar{R}) - \lg \frac{i_0}{ST^2} \right] \quad (2.10.3)$$

Как уже говорилось, значение \bar{R} не велико. Так, для поликристаллического вольфрама экспериментально была получена величина $\bar{R} = 0,15$ [P1]. Поэтому в первом приближении ее можно положить равной нулю. Это приводит к некоторому **завышению** получаемого значения φ , но допускаемая при этом ошибка не велика. Например, при $T=1000$ K даже если $\bar{R}=0,5$, что значительно больше наблюдаемых величин, ошибка составляет всего лишь

$$\Delta\varphi = \frac{1000}{5040} \lg 0.5 = 0.06 \text{ эВ} \quad (2.10.4)$$

Следующей величиной, которую необходимо знать для вычисления работы выхода из (2.10.1), является величина эмитирующей площади. Существуют способы измерения реальной площади поверхности катода. Один из них заключается в измерении количества адсорбированного газа. Адсорбируют газ, относительно которого известно, что на данном материале в насыщении он образует монослойное покрытие. Затем образец нагревают до температуры, при которой можно быть уверенным, что весь газ десорбируется, и из увеличения давления в системе рассчитывают количество адсорбированных частиц. Последняя величина прямо пропорциональна площади образца. Очевидно, что метод достаточно сложен и не дает полной уверенности в точности измеренной величины. К счастью φ зависит от S логарифмически, так что даже ошибка в два раза не приводит к большой погрешности.

Основная ошибка при измерении работы выхода методом полного тока связана с определением температуры катода. Существует ряд способов нагревания катода: прямым накалом, с помощью косвенного нагревателя, электронной бомбардировкой, светом и некоторые другие. Во всех случаях обычно строят градуировочную кривую зависимости температуры от подводимой мощности. Получить ее можно несколькими способами. Один из самых точных - измерение реперных точек по **плавлению** кусочков чистых материалов, температура плавления которых известна с высокой точностью. Этот метод достаточно сложен с экспериментальной точки зрения и не безошибочен. Во-первых, необходимо использовать **высокочистые материалы**. Наличие примесей даже в небольших количествах, приводит к заметным изменениям температуры плавления. Во-вторых, наличие кусочков другого материала, особенно если их размеры велики по сравнению с размерами катода, могут

привести к изменению мощности нагрева, требуемой для получения нужной температуры. Наконец, при высокой температуре возможна реакция между ними с образованием сплава или химического соединения, что приводит к необратимому изменению свойств катода. Ввиду указанных причин такой способ определения температуры используется крайне редко.

Более широко применяется *оптическое пирометрирование*. В этом методе температура определяется по яркости свечения образца путем сравнения со свечением эталонной нити, температура которой известна. Пирометр обычно градуируется в шкале температур по черному телу. Поэтому определяется *яркостная* температура, которая, как известно, отличается от истинной вследствие наличия так называемого *коэффициента серости*. Измерение величины этого коэффициента представляет собой нетривиальную задачу. Он известен только для ограниченного круга высокочистых материалов. Изменение состояния поверхности может сопровождаться и изменением величины коэффициента. Кроме того, поскольку образцы находятся внутри экспериментальных приборов, требуется учет поглощения и отражения света окнами, через которые ведется пирометрирование, и оптические характеристики которых могут изменяться в ходе эксперимента.

Наибольшим дефектом пирометрического способа является невозможность измерения низких температур. Обычно достаточно уверенно могут быть определены температуры от 900 K и выше. В настоящее время разработаны пирометры, позволяющие измерять и более низкие температуры. Однако при этом используется инфракрасное излучение, для выведения которого из экспериментального прибора требуются специальные окна, прозрачные в этой области спектра.

Наиболее популярно измерение T при помощи *термопары*, которая закрепляется на образце так, чтобы обеспечивался надежный тепловой

контакт с исследуемой поверхностью. Для изготовления термопар наиболее часто используются проволочки из тугоплавких материалов - вольфрама, молибдена, тантала, рения и др. - малого диаметра (оптимально ~ 40 мкм). Последнее необходимо, чтобы предотвратить понижение температуры на измеряемом участке вследствие теплопроводности проводов термопары, а также потерь энергии за счет их лучеиспускания. Другая погрешность в определении T может быть связана с нагревом вторых концов термопары в месте крепления ее к токовводам в экспериментальный прибор. Это вынуждает использовать длинные провода и предпринимать специальные меры для того, чтобы второй конец находился при постоянной температуре.

В специальном случае, когда в качестве катода используется длинная проволока, могут быть использованы для определения T методы, основанные на *зависимости от температуры электрических характеристик* материалов. Потери тепла у таких катодов имеют место за счет теплопроводности по проволоке и за счет лучеиспускания. При высоких температурах (>1000 K) для центрального участка длиной ($>3\dots5$ см) нити можно пренебречь теплопроводностью вследствие невысокого градиента T в этой области катода. Тогда потери определяются исключительно лучеиспусканием. Последнее является характеристикой данного материала. Обозначая удельную мощность лучеиспускания (мощность излучения с 1 см²) через $w(T)$, получим для потерь по этой причине следующее выражение:

$$W(T) = S_H w(T) = 2\pi r_H L_H w(T) \quad (2.10.5)$$

где r_H - радиус нити, S_H и L_H - площадь и длина центрального участка, температура на котором постоянна. В стационарном случае потери должны компенсироваться джоулевым теплом, величина которого может быть выражена из значения тока накала I или падения потенциала V и сопротивления этого участка нити R_H :

$$W(T) = I^2(T)R_H = I^2(T)\frac{\rho(T)}{\pi r_H^2}L_H \quad (2.10.6a)$$

или:

$$W(T) = \frac{V^2(T)}{R_H} = \pi r_H^2 \frac{V^2(T)}{\rho(T)L_H} \quad (2.10.6b)$$

где $\rho(T)$ – удельное сопротивление. Приравнявая (2.10.5) и (2.10.6) получаем, соответственно:

$$\begin{aligned} I^2(T) &= w(T) \frac{2\pi r_H^3}{\rho(T)} \\ V^2(T) &= w(T) \frac{2L_H^2}{r_H} \rho(T) \end{aligned} \quad (2.10.7)$$

Эти соотношения справедливы для нити любого диаметра. Допустим, что для некоторой эталонной нити единичной длины из того же материала известны $I_{эм}(T)$ или $V_{эм}(T)$, необходимые для достижения заданной температуры. Тогда из (2.10.7) получим:

$$\begin{aligned} I(T) &= I_{эм}(T) \sqrt{\frac{r_H^3}{r_{эм}^3}} \\ V(T) &= V_{эм}(T) L_H \sqrt{\frac{r_{эм}}{r_H}} \end{aligned} \quad (2.10.8)$$

Для некоторых тугоплавких металлов значения $I_{эм}$ и $V_{эм}$ известны. Таблицы приводятся в [20]. Это позволяет, измерив падение напряжения или величину тока, определить температуру центрального участка длинной нити. Этот способ хорош в случае высоких температур и при большой длине катода. В области умеренных температур (в случае вольфрама ~ 1000 K) необходимо вводить поправки на теплоотвод по вводам. Однако это не существенно расширяет интервал температур, в котором можно пользоваться таким методом.

Чаще определяют температуру образца по его сопротивлению, пользуясь тем, что температурная зависимость удельного сопротивления для многих материалов известна. В случае, например, цилиндрической нити:

$$R(T) = \rho(T) \frac{L_H}{\pi r_H^2} \quad (2.10.9)$$

Точность этих методов зависит от двух факторов. Таблицы для значений $V(T)$, $I(T)$ и $\rho(T)$ составлены только для некоторых особо чистых материалов. Наличие примесей может привести к значительному отклонению этих величин. Кроме того, методы пригодны для образцов правильной геометрической формы. На самом деле возможны отклонения от идеализированной формы, которые усугубляются перекристаллизацией при нагревании, о чем упоминалось выше.

Погрешность рассмотренных выше методов обычно составляет

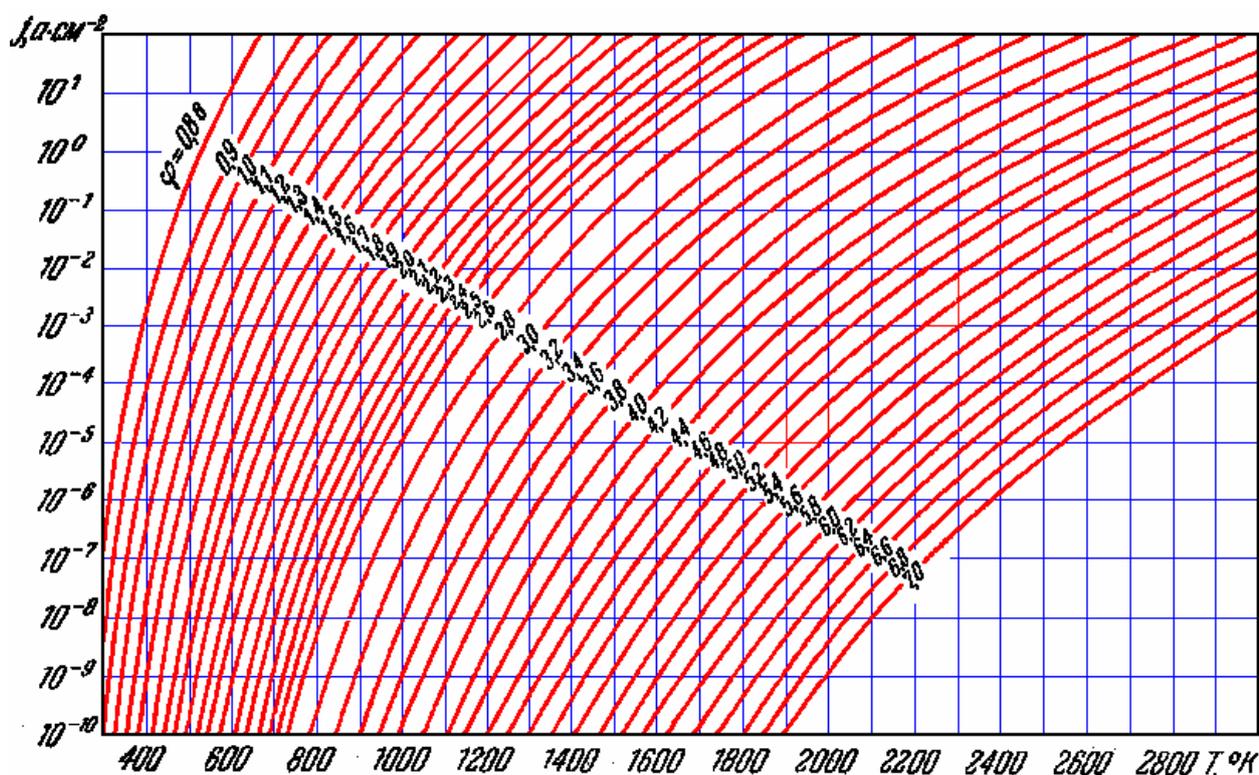


Рис.2.10.2. Зависимости $j(T)$, вычисленные для различных значений работы выхода [P1]

20...30°, что приводит и к значительной ошибке при определении φ методом полного тока:

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi} > \frac{\Delta T}{T} \cong \frac{20}{1000} = 0.02 = 2\% \quad (2.10.10)$$

или, при $\varphi=4.5$ эВ $\Delta\varphi \geq 4.5 \cdot 0.02 = 0.09$ эВ

В результате ошибок, возникающих вследствие погрешности в определении температуры, а также из-за использования приближенных величин среднего коэффициента отражения и эмиссионной площади, вследствие применения теоретического значения для постоянной Ричардсона, не удастся добиться высокой точности определения работы выхода. Причем, получаемая величина φ зависит от использовавшейся температуры катода. Поэтому метод полного тока годится только для экспрессной оценки. В этом случае для простоты можно воспользоваться номограммой, приведенной на рис.2.10.2 и представляющей собой серию рассчитанных зависимостей $j(T)$ для различных φ [P1]. При вычислениях считалось, что температурный коэффициент работы выхода пренебрежимо мал. Если же необходимо более точное знание этой величины, то нужно использовать другие методы. Одним из них является метод *прямых Ричардсона*.

2.10.2. Метод прямых Ричардсона

Из названия этого метода ясно, что его основой является измерение температурной зависимости термоэмиссионного тока, которая в координатах $\ln \frac{i_0}{T^2}$ от $1/T$ представляет собой прямую линию. Как уже говорилось в разделе 2.6, если учесть температурную зависимость работы выхода, величина эмиссионного тока при $F=0$ может быть записана следующим образом:

$$i_0 = SA^*(1 - \bar{R})T^2 \exp\left(-\frac{\varphi^*}{kT}\right), \quad (2.10.11)$$

где

$$A^* = A_0 \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right) \text{ и } \varphi^* = \varphi_0 - \alpha T_0. \quad (2.10.12)$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$\ln \frac{i_0}{T^2} = \ln S + \ln A^*(1 - \bar{R}) - \frac{\varphi^*}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.10.13)$$

или

$$\frac{d \ln(i_0/T^2)}{d(1/T)} = -\frac{\varphi^*}{k}. \quad (2.10.14)$$

Следовательно, значение φ^* может быть определено из наклона прямой Ричардсона (рис.2.10.3), причем с достаточно высокой точностью, порядка нескольких сотых эВ. Преимуществом является то, что на

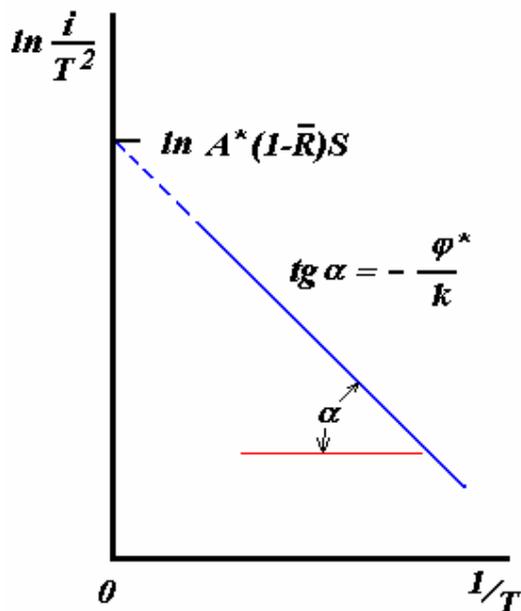


Рис.2.10.3. Прямая Ричардсона. Из наклона может быть определена работа выхода электрона, а пересечение с осью ординат позволяет определить величину предэкспоненты.

определение величины φ^* в данном случае не оказывает влияния предэкспоненциальный множитель. Кроме того, не столь существенны ошибки определения температуры.

Однако необходимо иметь в виду, что при этом определяется эффективное значение работы выхода, зависящее от термического коэффициента α . Эту величину часто называют ричардсоновской работой выхода. В случае металлов величина этого коэффициента невелика, порядка 10^{-4} эВ/град. Поэтому отличие φ^* от истинного значения составляет $\sim 0,01$

ΔV , что меньше погрешности эксперимента. Однако, у полупроводников температурный коэффициент может иметь значения $\sim 10^{-3} \Delta V/\text{град}$ и более. Ошибка определения работы выхода при этом может составлять уже несколько десятых ΔV , а получаемое значение зависит от температурного интервала, в котором проводилось исследование. Ясно, что в этом случае использование такого метода становится нецелесообразным.

Метод прямых Ричардсона позволяет определить величину предэкспоненциального множителя, если известна площадь эмиттера. $A^*(1-\bar{R}) = A_0(1-\bar{R}) \exp\left(-\frac{\alpha}{k}\right)$. Для этого достаточно продолжить прямую до пересечения ее с осью ординат. Эксперименты показали, что значение предэкспоненты близко к теоретическому значению универсальной постоянной Ричардсона. В случае металлов она имеет величину в диапазоне $15...350 \text{ A}/\text{см}^2\text{град}^2$. Это можно считать достаточно хорошим согласием, особенно если учесть возможные ошибки в определении площади. В случае полупроводников отличие величины $A^*(1-\bar{R})$ может быть значительно, на порядки, больше.

2.10.3. Калориметрический метод определения работы выхода

При отборе эмиссионного тока температура катода понижается. Происходит это вследствие того, что эмитируются наиболее "горячие" электроны, т.е. обладающие наибольшей энергией. Их уход вызывает нарушение равновесного распределения. Система стремится его восстановить. Чтобы восполнить дефицит электронов с большой энергией, решетка должна передать часть энергии электронному газу, в результате чего температура образца понижается. Для сохранения прежнего значения

температуры катода необходимо увеличить подводимую мощность. На этом эффекте и основан калориметрический метод определения работы выхода.

Пусть имеется диод. Приложим запирающее напряжение такое, чтобы ток эмиссии был равен нулю. Эмитированные с поверхности катода электроны отражаются от барьера, имеющегося в промежутке катод-анод. В этом случае подводимая энергия расходуется только на лучеиспускание, если удалось устранить потери за счет теплопроводности по арматуре крепления. В случае прямонакального катода (нити) можно написать следующее уравнение для баланса энергии:

$$I_H^2 R(T) = w(T) \cdot 2\pi r_H L_H \quad (2.10.15)$$

Теперь приложим такую разность потенциалов, при которой все эмитированные электроны собираются на аноде. Подводимая мощность расходуется уже не только на лучеиспускание, но и на сообщение необходимой энергии эмитированным электронам. Если среднюю величину этой энергии, приходящейся на один вышедший электрон обозначить через q_e , то для баланса энергии получаем следующее выражение:

$$(I_H + \Delta I_H)^2 R(T) = w(T) \cdot 2\pi r_H L + q_e \frac{i}{e}, \quad (2.10.16)$$

где ΔI_H - добавка к току накала, необходимая для сохранения прежнего значения температуры катода. Величина энергии, которая уносится одним электроном, равна сумме работы выхода и средней кинетической энергии термоэлектрона:

$$q_e = \varphi + 2kT. \quad (2.10.17)$$

Раскрывая скобки в (2.10.16) и учитывая, что лучеиспускание зависит только от температуры и не связано с эмиссией электронов, получаем:

$$I_H^2 R(T) + 2I_H \Delta I_H R(T) + (\Delta I_H)^2 R(T) = w(T) \cdot 2\pi r_H L + \frac{i}{e} (\varphi + 2kT). \quad (2.10.18)$$

Поскольку $\Delta I_H \ll I_H$, а этого всегда можно добиться используя небольшие величины эмиссионного тока, то квадратичным относительно ΔI_H слагаемым можно пренебречь. В результате имеем:

$$\varphi = \frac{2eI_H \Delta I_H R(T)}{i} - 2kT. \quad (2.10.19)$$

Реализовать на практике этот метод трудно. Он пригоден для катодов специфической формы, лучше всего подходят проволоки. Но последние являются поликристаллами, что снижает интерес к такого рода измерениям. Преимуществом калориметрического метода является отсутствие влияния на измерение φ температурного коэффициента, а также величины прозрачности потенциального барьера.

2.10.4. Методы контактной разности потенциалов

Эти методы получили наибольшее распространение. Они не требуют высоких температур, достаточно просты с экспериментальной точки зрения, обладают высокой точностью, хорошо согласуются с другими методиками изучения поверхностных явлений. Существует два варианта:

- (i) метод *вибрирующего конденсатора (метод Зисмана-Томсона)*;
- (ii) метод *сдвига вольтамперных характеристик (метод Андерсена)*.

2.10.4.А. Метод вибрирующего конденсатора (метод Зисмана-Томсона)

Рассмотрим энергетическую схему для системы катод-анод. Если между ними возможен обмен электронами, в частности, например,

электроды электрически соединены, то их уровни Ферми выровнены (рис.2.10.4а). Это неперенное условие равновесия двух металлов. В противном случае будет выгоден переход электронов из состояний с большей энергией в состояния с меньшей энергией, который происходит до тех пор, пока вследствие зарядки не выровняются E_F . Выберем за ноль энергию, соответствующую E_F . Тогда в непосредственной близости у поверхности потенциал равен:

$$V_i = -\varphi_i / e, \quad i = 1, 2 \quad (2.10.20)$$

Таким образом, между поверхностями, если их работы выхода различаются, существует разность потенциалов, которую называют **контактной разностью потенциалов**:

$$\Delta V_{кpn} = V_1 - V_2 = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{e}, \quad (2.10.21)$$

а в промежутке между электродами **имеется электрическое поле**.

Включим теперь между нашими электродами источник ЭДС, генерирующий напряжение V . Положим, что катод заземлен. Тогда

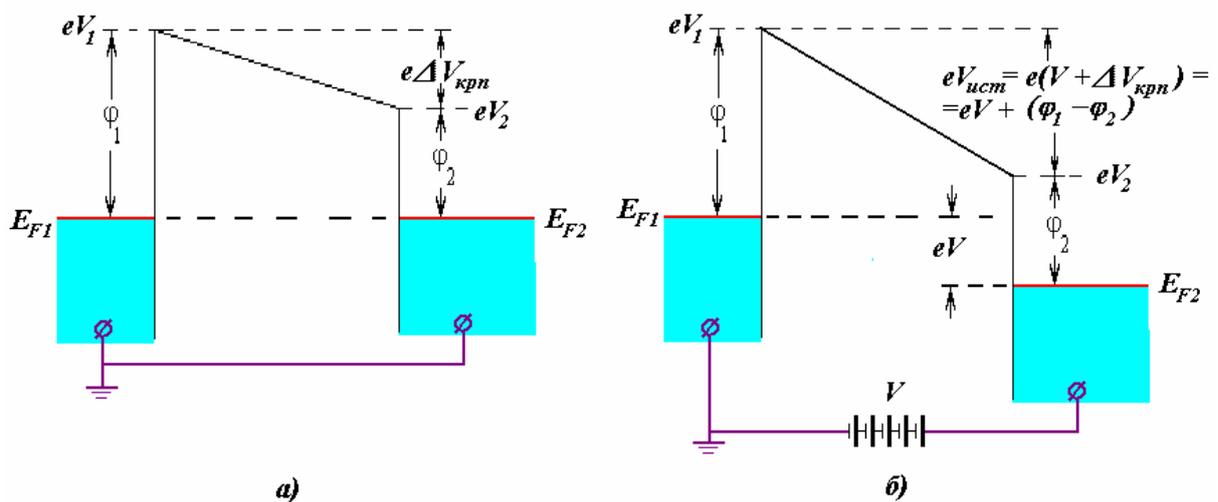


Рис.2.10.4. Энергетическая схема для электродов, находящихся в электрическом контакте друг с другом. *а* – отсутствует источник ЭДС, *б* – между электродами имеется батарея, создающая разность потенциалов V (положительное напряжение на аноде - электроде 2).

уровень Ферми анода будет смещен на величину eV (рис.2.10.4б). Положительное напряжение смещает уровень Ферми на нашей схеме вниз, отрицательное – вверх. Соответственно изменится и разность потенциалов, существующая в вакуумном промежутке. Она изменится на величину поданного напряжения V . Поэтому истинная разность потенциалов:

$$V_{ист} = V + \Delta V_{kpn} \quad (2.10.22)$$

Но наличие разности потенциалов между пластинами означает, что на поверхности электродов имеется поверхностный заряд Q , который может быть определен, если известна емкость системы C :

$$Q = CV_{ист} \quad (2.10.23)$$

Если теперь изменить расположение пластин, например, сблизить их, то емкость системы изменится. Это приведет к перераспределению поверхностных зарядов, если разность потенциалов остается неизменной. Если проделывать это периодически, например смещая одну из пластин то вправо, то влево, во внешней цепи появится ток:

$$\frac{dQ}{dt} \equiv i(t) = \frac{dC}{dt} (V + \Delta V_{kpn}) \quad (2.10.24)$$

Измерив $i(t)$ и зная dC/dt можно было бы определить $V_{ист}$, и, тем самым, разность работ выхода. Однако, такой путь труден и сопряжен с большими ошибками. Поэтому используют другой способ - метод **нулевого тока**. Получить $i=0$ можно в том случае, если:

$$V_{ист} = V + \Delta V_{kpn} = 0 \quad (2.10.25)$$

Таким образом, изменяя напряжение от внешнего источника и добившись нулевого значения переменного сигнала можно определить величину ΔV_{kpn} . Это позволяет определить величину работы выхода одного из электродов, если известна ϕ другого.

Достоинством метода является высокая чувствительность. Его точность достигает 1 мэВ . Но нужно иметь ввиду, что данный метод

измерения работы выхода является сравнительным. Для определения φ необходимо знать точное значение работы выхода электрода, выступающего в роли эталона. Это не просто, так как в ходе эксперимента возможно ее изменение. Причем нужно быть осторожным даже в случае использования казалось бы совсем инертных материалов в качестве эталонных, таких, например, как золото или платина. В частности, вплоть до 60^х-годов идеальным электродом считалось золото с $\varphi = 4.9$ эВ. Но позднее было установлено, что эта величина работы выхода определялась наличием на поверхности ртутной амальгамы золота. Появление ее было связано с применявшимися в то время средствами откачки, неизменным элементом которых был ртутный насос. Только позднее было установлено, что истинное значение φ золота существенно выше - 5.3 эВ.

2.10.4.Б.Метод сдвига вольтамперных характеристик (метод Андерсена)

Метод основан на измерении вольтамперной характеристики (ВАХ) термоэмиссионного тока катода. Простейшая схема такого эксперимента приведена на рис.2.10.5. Пусть катод заземлен, а на анод подается регулируемое напряжение от источника. При больших положительных напряжениях все эмитированные электроны находятся в поле, притягивающем электроны к аноду, и беспрепятственно доходят до него (точка *б* на рис.2.10.6-а). Будем уменьшать разность потенциалов. Из энергетической схемы (рис.2.10.6-б) ясно, что величина тока сохранит свое значение до того значения напряжения V^* (точка *в* на рис 2.10.6-а), при котором градиент потенциала станет равным нулю (рис.2.10.6-в) Это имеет место в случае, если:

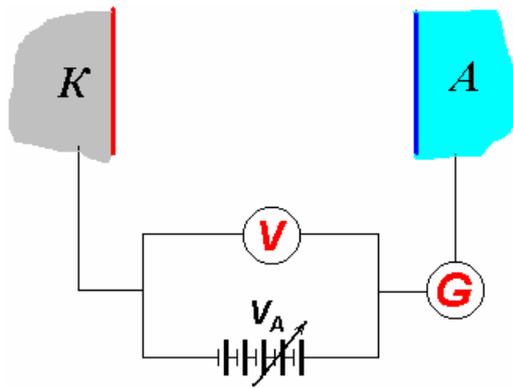


Рис.2.10.5.Простейшая схема для измерения вольтамперной характеристики катода.

$$V_{уст} = V^* + \Delta V_{kpn} = 0 \quad (2.10.26)$$

или:

$$V^* = -\Delta V_{kpn} = \frac{\varphi_a - \varphi_k}{e} \quad (2.10.27)$$

Начиная с этого момента, при дальнейшем уменьшении напряжения у катода появляется тормозящее поле (рис.2.10.6-з), вследствие чего наиболее медленные электроны не способны достичь анода и

возвращаются на катод. Ток уменьшается (точка z на рис 2.10.6-а), причем, поскольку основная масса термоэлектронов имеет небольшую энергию, спад тока происходит достаточно быстро. Понижения потенциала на 0.8...1.0 В обычно бывает достаточно для того, чтобы ток практически стал равен нулю. Форма кривой определяется энергетическим распределением электронов и в полулогарифмическом масштабе близка к прямолинейной. Получив таким образом ВАХ (кривая 1 на рис.2.10.6-а), заменим анод. Пусть он изготовлен из другого материала с другой работой выхода $\varphi_a^{(2)}$. Очевидно, что значение истинной разности потенциалов при том же V изменится вследствие другой контактной разности потенциалов. Соответственно, это приведет и к другому значению напряжения $V_{(2)}^*$ (кривая 2 на рис.2.10.6-а), при котором начнется уменьшение эмиссионного тока:

$$V_{(2)}^* = -V_{kpn} = \frac{\varphi_a^{(2)} - \varphi_k}{e} \quad (2.10.28)$$

Таким образом, если удалось определить начало уменьшения тока и известна φ_a - работа выхода первого, эталонного, электрода, то можно определить и $\varphi_a^{(2)}$ второго:

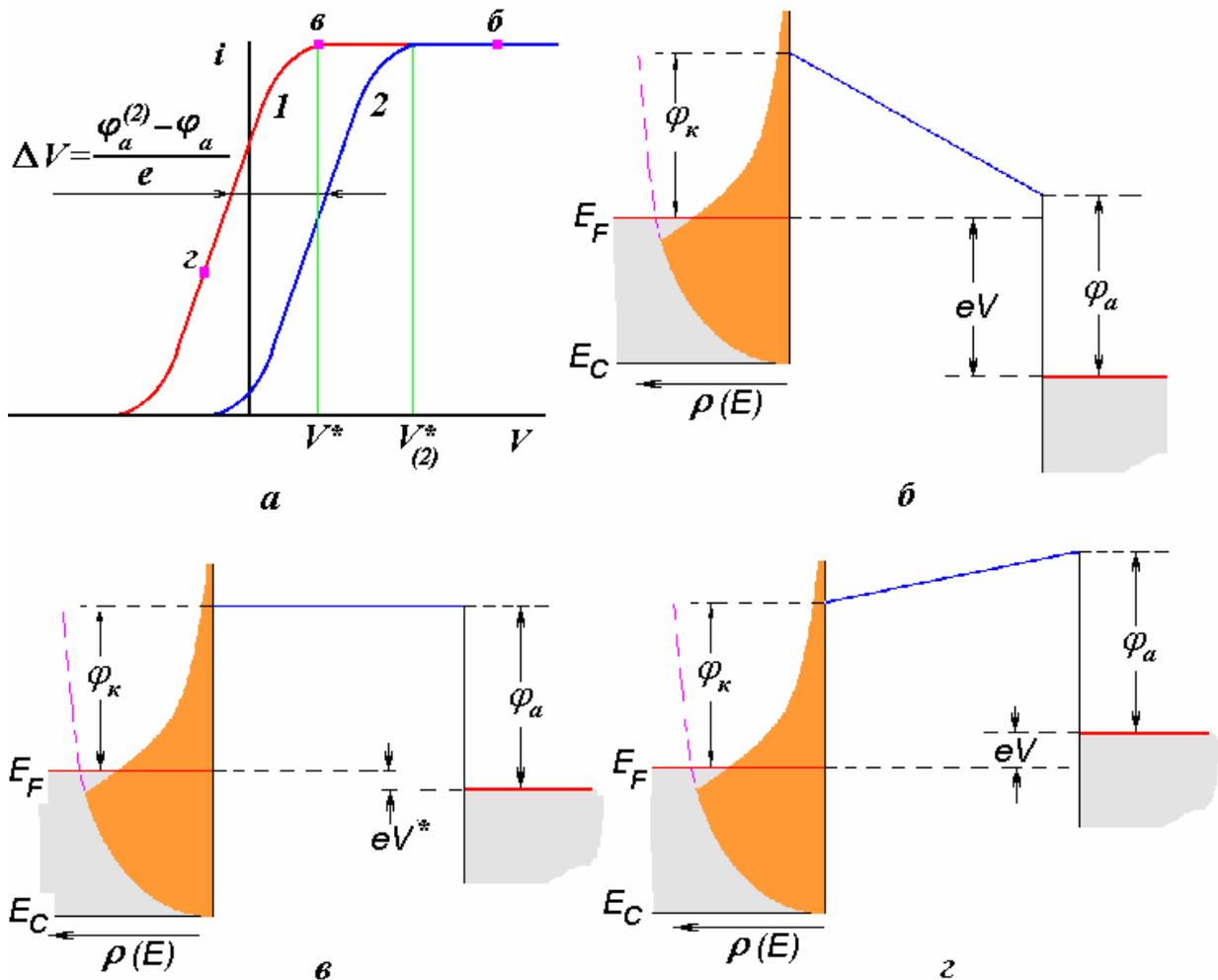


Рис.2.10.6. Вольтамперные характеристики для двух анодов, имеющих разные работы выхода $\varphi_a^{(2)} > \varphi_a$, и энергетические схемы, соответствующие отмеченным на кривой точкам. б – имеется тянущее электроны к аноду поле, термоэмиссионный ток максимален, в – поле между электродами отсутствует, ток еще равен току в насыщении, но даже малое уменьшение напряжения приводит к уменьшению тока, з – имеется тормозящее поле, только наиболее «энергичные» электроны способны достигнуть анода.

$$V_{(2)}^* - V^* \equiv \Delta V = \frac{\varphi_a^{(2)} - \varphi_k}{e} - \frac{\varphi_a - \varphi_k}{e} = \frac{\varphi_a^{(2)} - \varphi_a}{e} \quad (2.10.29)$$

Однако, определить V^* с высокой точностью трудно, так как переход к насыщению происходит обычно плавно. Кроме того, на рис.2.10.6-а приведена несколько идеализированная кривая. Чаще всего отсутствует строгое насыщение тока. Наблюдается либо небольшое

возрастание, либо небольшой спад тока вследствие особенностей поведения коэффициента отражения электронов от анода, а также изменения экспериментальных условий - меняются условия фокусировки электронного пучка из-за некоторого изменения распределения поля в пространстве. Поэтому изменение величины φ при смене электродов регистрируют не по V^* , а по смещению вольтамперных характеристик вдоль оси абсцисс. При этом используют то обстоятельство, что распределение электронов по энергиям, а, следовательно, форма вольтамперной характеристики определяется только свойствами катода, который одинаков в обоих экспериментах. Поэтому во втором случае ВАХ

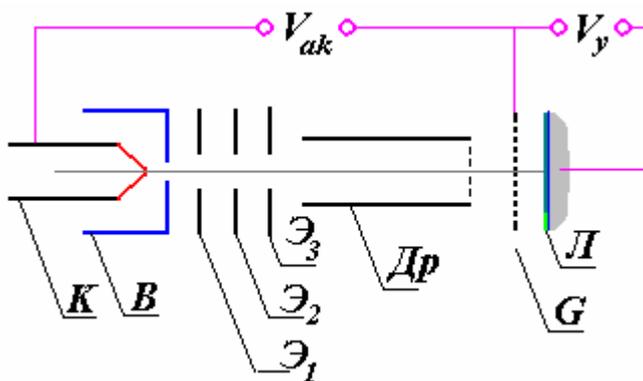


Рис.2.10.7. Схематическое изображение конструкции для определения качества фокусировки пучка, создаваемого электронной пушкой. Электроны, эмитируемые катодом K , вытягиваются через отверстие в цилиндре Венельта (B), фокусируются системой электродов (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_3) и пройдя через дрейфовую трубку ($Др$) попадают на мишень, в качестве которой используется сетка (G) с высокой прозрачностью. После сетки электроны ускоряются источником напряжения V_y до энергий, необходимых для высвечивания люминофора ($Л$).

должна быть просто смещена относительно первой на величину $\Delta V = (\varphi_a^{(2)} - \varphi_a) / e$. Необходимым условием применимости этого метода является сохранение формы характеристики. Какие-либо искажения: изменение наклона, появление особенностей (например, ступенек и т.п.) - означают изменение экспериментальных условий или наличие неоднородных участков на поверхности. В этом случае метод Андерсена не применим.

Точность метода

существенно зависит от распределения эмитированных электронов по энергиям. Чем меньше разброс по составляющим скорости термоэлектронов, по которым проводится анализ в данных условиях эксперимента, тем круче ВАХ и тем точнее можно определить разницу работ выхода. В простейшей системе - плоские катод и анод - получить узкую ВАХ невозможно, поскольку при такой геометрии тормозящее поле действует только вдоль нормали к электродам, т.е. на составляющую скорости v_z . Лучше воспользоваться электронной пушкой, с помощью которой пучок электронов может быть сфокусирован на малый участок поверхности образца. При этом пользуются тем, что полная энергия электрона не изменяется при фокусировке. Меняется только соотношение между отдельными компонентами скорости (v_x, v_y, v_z) . Тем самым удается сузить ВАХ.

Электронная пушка (рис.2.10.7) состоит из катода (К), цилиндра Венельта (В), набора фокусирующих электродов (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_3) и дрейфовой трубки. На цилиндр Венельта обычно подается небольшой отрицательный потенциал относительно катода. За счет провисания поля в отверстие доньшка цилиндра возникает узкий канал, через который электроны могут выходить из катодного узла. Тем самым ограничиваются размеры источника электронов. Далее пучок фокусируется электронными линзами, создаваемыми электродами \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и т.д. Дрейфовая трубка служит защитой от внешних по отношению к пушке электрических полей, которые способны исказить траекторию движения электронов.

Введение дополнительных электродов, входящих в состав пушки, не влияет на энергию электронов, приходящих на анод. Она определяется только разностью потенциалов между катодом и анодом. В качестве примера на рис.2.10.8 приведена энергетическая схема для системы, включающей в себя помимо анода и катода две сетки - G_1 и G_2 . Видно, что если потерь энергии при движении электрона нет (например, рассеяние на

атомах остаточного газа и т.п.), то насколько электрон ускоряется при подходе к сетке, настолько же он тормозится при дальнейшем движении. Высота барьера остается такой же, как и в случае отсутствия сеток (штрихпунктирная линия на рисунке).

Решающим для точности метода является качество фокусировки. Выбор режимов питания электронной пушки и определение диаметра пучка является сложной задачей. Поскольку в методе Андерсена используются медленные электроны, то применение для этих целей экранов с люминофорами возможно только после ускорения электронов.

Для этого перед экраном (как можно ближе к нему) устанавливается сетка с высокой прозрачностью, на которую и фокусируется пучок электронов (рис.2.10.7). Рассеяние медленных электронов на ячейках сетки, на которых, вследствие провисания поля возникают электронные

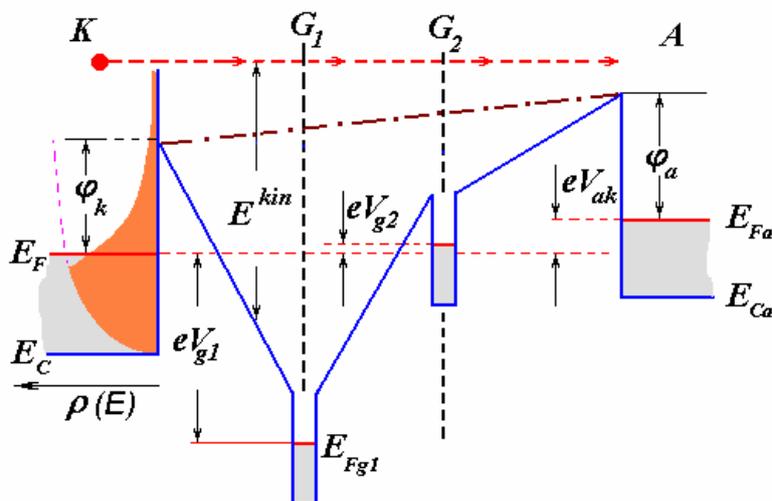


Рис.2.10.8. Энергетическая схема в случае наличия между электродами дополнительных сеток G_1 и G_2 , напряжения на которых V_{g1} и V_{g2} . Видно, что они не влияют на возможность достижения электронами анода, если не создают тормозящего электрического поля. Штрихпунктирная линия – потенциальная энергия электрона в случае отсутствия сеток.

линзы, может вызвать значительное перераспределение электронного пучка. Поэтому желательно иметь ячейки малого размера. Лучшее всего для этого подходят сетки, изготовленные электролитическим методом. Плетеные сетки имеют значительно

большой размер ячеек. Другая возможность определения размеров пучка - использование координатно-чувствительного детектора.

При хороших условиях, когда ширина ВАХ составляет $\sim 0.5...0.8$ В, погрешность определения работы выхода составляет ~ 0.03 эВ. Метод сдвига вольтамперных характеристик широко используется в современных исследованиях. Это вызывается тем, что он хорошо совместим с другими методами изучения поверхности, использующими для получения информации электронные пучки (дифракция медленных электронов, электронная оже спектроскопия и т.п.). Однако, если требуется высокая точность, лучше использовать специализированную пушку, поскольку их конструкции различаются в зависимости от необходимой энергии электронов.

Недостатком метода является то, что он, также как и метод вибрирующего конденсатора, является сравнительным. Измеряется не абсолютная величина работы выхода, а ее отличие от работы выхода эталонной поверхности.

2.11. Экспериментальные методы измерения распределения электронов по энергиям

Одной из важнейших характеристик источника частиц является их распределение по энергиям. С практической точки зрения информация об энергетическом спектре крайне важна. Только обладая ею можно добиваться нужных параметров пучка, таких как размер его сечения, энергия частиц и др. Распределение по энергиям представляет интерес и с теоретической точки зрения, поскольку содержит в себе информацию о механизмах процессов эмиссии, а также о характеристиках поверхностной области эмиттера. Это позволяет исследовать свойства тонкой

приповерхностной области твердых тел, контролировать их изменения при различных воздействиях, что зачастую невозможно осуществить методами, разработанными для изучения объемных характеристик кристаллов. Поэтому не случайно, что большое внимание уделялось разработке методов изучения распределения частиц по энергиям и соответствующей аппаратуры.

К настоящему времени эта задача успешно решена для случая заряженных частиц. Разработано два класса экспериментальных приборов, позволяющих исследовать распределение частиц по энергиям с достаточной точностью. Первый основан на методе задерживающего электрического поля, в котором используется задерживающий переменный потенциальный барьер. В этом случае измеряется величина тока частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера. Ко второму относятся электростатические (а в случае тяжелых частиц и магнитные) отклоняющие анализаторы, полезный сигнал в которых пропорционален числу частиц, имеющих заданное значение энергии.

2.11.1. Анализаторы задерживающего поля

Наиболее простое устройство имеют анализаторы первого класса. Начнем с самого простого случая - одномерного, и выясним, как можно измерить распределение электронов по энергиям. Пусть имеем плоский конденсатор, в котором одной из обкладок является эмитирующая поверхность - катод. Энергетическая схема для такой системы приведена на рис.2.11.1. в случае, когда у поверхности катода имеется тормозящее электроны поле. Из нее следует, что анода достигнут только те электроны, нормальная компонента энергии E_z которых достаточна для преодоления максимума потенциального барьера, т.е. $E_z > eV_{уст}$. Величина составляющей

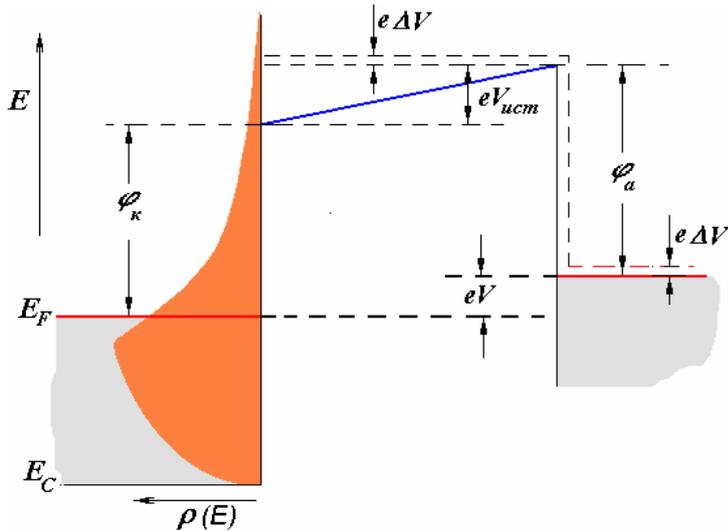


Рис.2.11.1. При изменении напряжения между электродами на величину ΔV эмиссионный ток изменяется на Δj за счет электронов имеющих энергию в этом интервале энергий $e\Delta V$.

достаточно измерить изменение эмиссионного тока при изменении высоты потенциального барьера на величину $e\Delta V$.

При изменении V на небольшую величину ΔV имеем:

$$\Delta j = eN(E_z)\Delta(eV) \quad (2.11.3)$$

или

$$N(E_z) = \frac{d\left(\frac{j}{e}\right)}{d(eV)} \quad (2.11.4)$$

Таким образом, чтобы получить распределение электронов по энергиям, достаточно измерить зависимость $j(V)$ при $V_{уст} < 0$ и затем ее продифференцировать.

Продифференцировать можно несколькими способами. Самый простой, хотя и не очень точный, способ заключается в измерении вольтамперной характеристики и последующем ее графическом дифференцировании. В последнее время для этих целей широко

скорости электронов вдоль поверхности при этом не имеет значения. Чтобы определить распределение электронов в потоке по энергиям $N(E_z) = \frac{dv_z}{dE_z}$ нужно установить, сколько электронов имеют энергию в интервале от E_z до $E_z + dE_z$. Для этого

применяется дифференцирование с помощью ЭВМ – фиксируется изменение тока при изменении разности потенциалов на малую величину.

Существуют также методы электронного дифференцирования, позволяющие непосредственно получить величину, пропорциональную $N(E)$. Технически это можно осуществить модулируя медленно изменяющийся задерживающий потенциал синусоидальным напряжением малой амплитуды δV . При этом возникает ток, имеющий переменную составляющую. Используя разложение в ряд Тейлора, имеем:

$$i(V_0 + \delta V \sin \omega t) = i_0 + \delta V \left(\frac{di}{dV} \right)_{V=V_0} \sin \omega t + \frac{(\delta V)^2}{2!} \left(\frac{d^2i}{dV^2} \right)_{V=V_0} \sin^2 \omega t + \dots \quad (2.11.5)$$

где ω – частота модуляции. Выражение может быть преобразовано, используя элементарные тригонометрические соотношения типа:

$$\sin^2 \omega t = \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} \quad (2.11.6)$$

В результате получим ряд не по степеням синуса, а от тригонометрических функций, в которых аргументами являются величины, кратные частоте модуляции. Коэффициент при $\sin \omega t$ равен:

$$\delta V \left(\frac{di}{dV} \right)_{V=V_0} + \frac{(\delta V)^2}{8} \left(\frac{d^2i}{dV^2} \right)_{V=V_0} + \dots, \quad (2.11.7)$$

при $\cos 2\omega t$:

$$\frac{(\delta V)^2}{4} \left(\frac{d^2i}{dV^2} \right)_{V=V_0} + \frac{(\delta V)^4}{48} \left(\frac{d^4i}{dV^4} \right)_{V=V_0} + \dots \quad (2.11.8)$$

Таким образом, при малой величине амплитуды модулирующего напряжения, что позволяет пренебречь вторым и последующими слагаемыми, измерение переменного сигнала на основной частоте позволяет получить производную тока по напряжению, которая пропорциональна числу электронов, обладающих энергией, задаваемой величиной V_0 . Измерение при удвоенной частоте дает величину $dN(E)/dE$,

интегрирование которой также позволяет получить распределение частиц по энергии. Этот прием оказывается крайне полезным и широко используется в тех случаях, когда интересующая группа электронов располагается на пьедестале из большого по величине, но слабо изменяющегося с энергией фонового сигнала. Дифференцирование устраняет медленно изменяющийся фоновый ток и позволяет использовать более высокие коэффициенты усиления регистрирующей аппаратуры.

Переменный сигнал регистрируется узкополосным усилителем. Оптимальным для этих целей является синхронный детектор, полоса пропускания которого может быть доведена до тысячной Гц, что улучшает соотношение сигнал/шум. В случае плоских электродов может быть исследовано распределение только по одной составляющей энергии, соответствующей нормальной к поверхности компоненте скорости. Величина компоненты скорости вдоль поверхности не влияет на вероятность перехода электрона от катода к аноду.

В настоящее время разработана аппаратура, позволяющая исследовать распределение по полным энергиям. Анализ по отдельным составляющим уже не соответствует современному экспериментальному уровню. Однако, целесообразно рассмотреть прибор, позволяющий исследовать распределение по радиальной составляющей энергии, поскольку на этом примере можно показать, какие проблемы возникают при такого рода исследованиях.

Схема прибора представлена на рис.2.11.2. В центре цилиндра, являющегося анодом, располагается нить-катод, которая разогревается проходящим током. При такой конфигурации задерживающее поле является радиальным, и анализ электронов по энергиям позволяет получить распределение по величинам радиальной составляющей скорости v_ρ (ρ , φ и z – цилиндрические координаты). Из какой бы точки центральной нити ни вышел бы электрон, если ее диаметр мал, можно считать $v_\varphi=0$. В

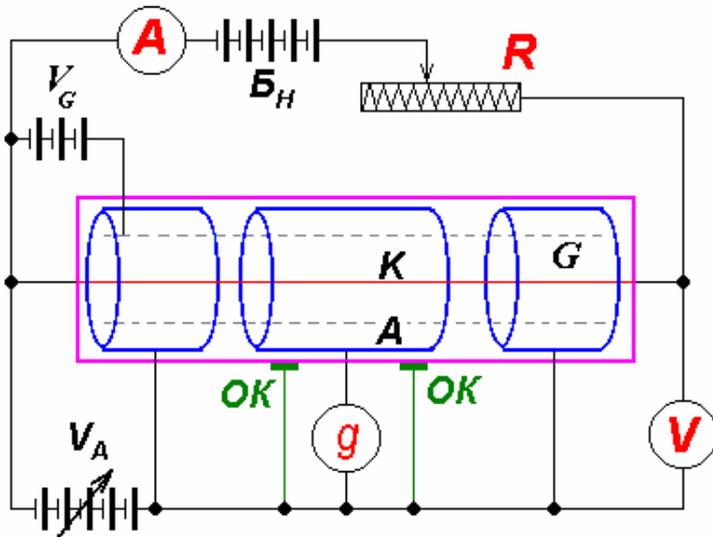


Рис.2.11.2. Схема измерения распределения термоэлектронов по радиальной составляющей энергии. Электроны, эмитированные катодом (K), ускоряются сеткой (G), что позволяет устранить возможность образования объемного заряда, а затем попадают в тормозящее поле, с помощью которого и проводится анализ по энергиям. Ток измеряется гальванометром g с центрального электрода, что позволяет избежать ошибок, связанных с охлаждением концов нити. Периферийные цилиндры играют роль охранных электродов. ОК – охранный цилиндр, предотвращающий от токов утечки по корпусу прибора.

симметрии. Для этого можно использовать оттяжку в виде грузика или пружину.

Другая возможная погрешность связана с **неравномерностью температуры** вдоль нити. Вследствие охлаждающего действия вводов, на которых закрепляется нить, температура у ее концов понижена. Чтобы избавиться от неопределенности, цилиндр делят на три части: центральную, которая и является измерительной, и две охранных, соединенных непосредственно с заземлением, минуя измерительный прибор. Основная часть электронов, эмитируемых с середины нити-катода,

то же время на составляющую V_z , параллельную образующей цилиндра, электрическое поле не влияет.

В приборе должны быть предусмотрены некоторые элементы, позволяющие избежать ошибок при измерениях. Прежде всего, необходимо устранить влияние **расширения катода** при его термическом разогреве, что может привести к провисанию нити и нарушению цилиндрической

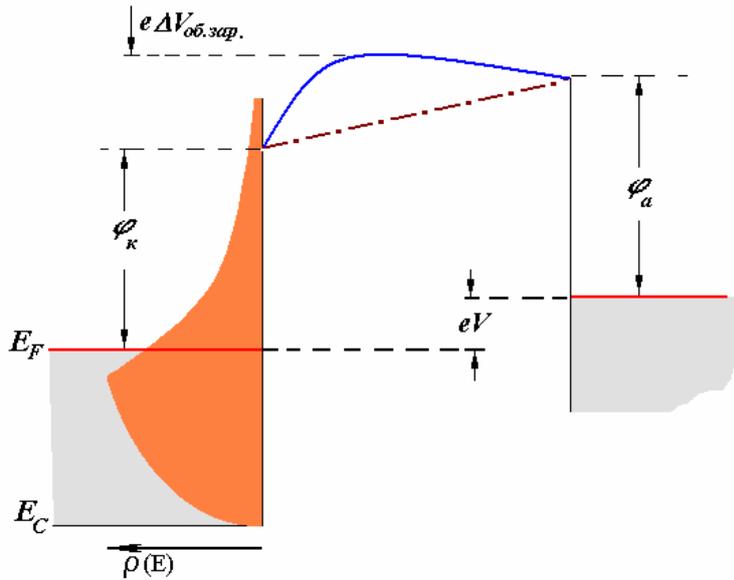


Рис.2.11.3. Ход потенциала в межэлектродном промежутке при наличии у катода объемного заряда. Часть электронов с малой энергией не может достичь анода. Штрихпунктирная линия – потенциальная энергия электрона при отсутствии объемного заряда.

где температура однородна, приходит на центральную часть коллектора. Электроны же с концов поступают преимущественно на боковые части коллектора.

Далее, между катодом и анодом имеется некоторая разность потенциалов. Это может приводить к появлению «паразитных» токов

утечки по конструкционным деталям прибора. Чтобы устранить их используют проводящие охранные кольца (ОК), которыми окружают измерительный вывод из прибора. Они включаются в цепь таким образом, чтобы разность потенциалов между охранным кольцом и измерительным токовводом была равна нулю.

Еще одна неприятность связана с возможностью появления *объемного заряда*. Из нити эмитируется большое количество электронов. Они замедляют свою скорость, а часть из них возвращается обратно вследствие наличия задерживающего поля между катодом и анодом. Это приводит к появлению отрицательного заряда в межэлектродном пространстве. Если нарисовать ход потенциальной энергии электронов в вакууме, то получится картина, схематически представленная на рис.2.11.3. Наличие объемного заряда приводит к тому, что на коллектор

не могут попасть электроны с энергиями $E < e\Delta V_{об.зар.}$, что, естественно, искажает распределение электронов в низкоэнергетической части спектра.

Влияние этого фактора особенно существенно, когда катодом является нить малого диаметра, и получение измеримых токов возможно только в случае высокой плотности эмиссионного тока около поверхности катода. Чтобы устранить влияние объемного заряда, целесообразно ввести сетку (G) между катодом и анодом, на которую подать большое положительное напряжение, оттягивающее электроны от катода. Это позволяет на порядки снизить плотность отрицательного заряда в области торможения электронов. Как уже отмечалось выше, наличие дополнительных сеток не отражается на энергии электронов и, следовательно, на вероятности достижения ими анода.

Наконец, к существенным ошибкам может приводить использование тока накала для нагревания нити-катода. Это связано с двумя причинами. Во-первых, вдоль нити имеется *падение потенциала*, что приводит к различию в потенциальной энергии электронов, эмитируемых разными точками катода. Вторая причина - *магнитное поле*, создаваемое проходящим током накала. Магнитное поле искривляет траекторию движения электронов, изменяя тем самым соотношение между составляющими импульса. Это существенно в данном случае, поскольку анализ в приборе, имеющем цилиндрическую симметрию, может проводиться только по радиальной компоненте импульса электронов.

Избежать связанных с указанными причинами ошибок можно, воспользовавшись инерционностью температуры нити. Если ток накала подавать импульсами (рис.2.11.4а), то в момент прохождения тока T катода повышается, а после окончания импульса - уменьшается (рис.2.11.4б). При достаточно большой частоте импульсов и малой скважности колебания температуры ΔT могут быть настолько малыми, что ими можно пренебречь.

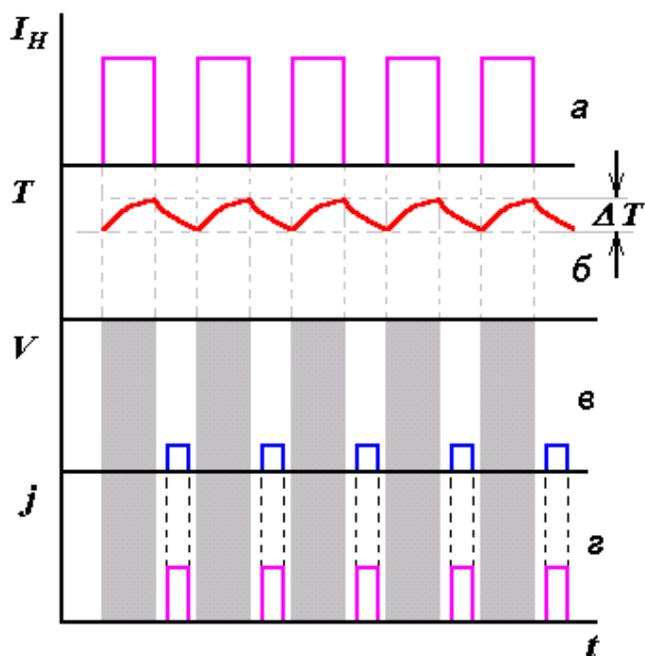


Рис.2.11.4. При нагревании импульсным током I_H (а) температура не успевает существенно измениться в промежутках между импульсами (б), что позволяет измерять ток j в эти моменты (в), избегая тем самым влияния падения напряжения вдоль нити и создаваемого током накала магнитного поля.

дает распределение термоэлектронов по радиальной составляющей энергии.

В случае особо точных измерений необходимо также устранить влияние магнитного поля Земли, а также других деталей, которые могут находиться вблизи от экспериментального прибора. Несмотря на то, что такие поля обычно не велики, они способны оказать сильное влияние на результаты ввиду малой энергии анализируемых электронов. Так, например, даже наличие в нескольких метрах слабо намагниченной отвертки (а инструменты все немного намагничены) может существенно исказить результаты. Чтобы устранить этот источник ошибок можно скомпенсировать магнитное поле при помощи катушек Гельмгольца. Недостатком этого способа является невозможность получить нулевое

Это позволяет измерять величину эмиссионного тока в те моменты времени, когда отсутствует ток накала, синхронизируя соответствующим образом задерживающее напряжение на коллекторе (рис.2.11.4в). Тем самым исключается влияние падения напряжения вдоль катода за счет тока накала, а также создаваемого протекающим током магнитного поля. Варьируя величину амплитуды V можно получить зависимость $i(V)$, производная которой по V

магнитное поле во всем экспериментальном объеме. Полная компенсация достижима только в отдельной точке. Другим способом защиты является размещение прибора в экране с высокой магнитной проницаемостью. Для этих целей используют пермаллой, являющийся сплавом никеля и железа с добавкой некоторых других элементов. После специальной обработки (например, ускоренного охлаждения после отжига при $\sim 600^{\circ}\text{C}$) магнитная проницаемость может достигать величины 100000 и более, что и позволяет устранить влияние посторонних магнитных полей.

Очевидно, что наиболее интересно распределение по полным энергиям. Для этих целей часто используется *сферический конденсатор Лукирского* (рис.2.11.5). В этом приборе эмиттер в идеальном случае представляет собой шарик малых размеров, который помещается в центр

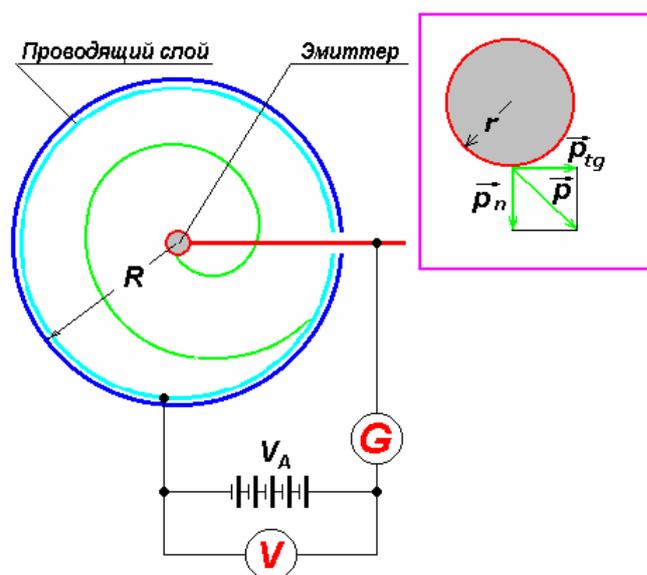


Рис.2.11.5. Конденсатор Лукирского, позволяющий исследовать распределение электронов по *полным* энергиям. Ошибки связаны с неточностью эмиттера. Схематически изображена одна из возможных траекторий движения электрона в задерживающем поле, На вставке изображен эмиттер в более крупном масштабе.

сферического анода. В случае точечного эмиттера в каком бы направлении электрон ни вышел, он двигался бы по радиусу. Если у него энергия достаточно, то он дойдет до анода, если нет - вернется на катод. Это идеализированный случай. Эмиттер всегда имеет конечные размеры, а потому эмитируемый электрон помимо составляющей скорости вдоль радиуса v_n имеет и составляющую v_{tg} , касательную к поверхности сферы. Хуже того, образцы

сферической формы не представляют большого интереса, поскольку на поверхности сферы присутствуют грани с любой кристаллографической ориентацией, следовательно, имеются участки, резко отличающиеся по своим свойствам. Обычно исследуются монокристаллические образцы, имеющие плоскую поверхность. Это значит, что при выходе у электрона помимо составляющей импульса по радиусу имеется и составляющая по касательной к поверхности. Кроме того, электрическое поле около образца не имеет сферической симметрии.

Расчет, проведенный П.И.Лукирским, показал, что при соотношении радиусов коллектора и катода больше 30 ошибка в измеряемой энергии электронов не превышает 0.5%. Удовлетворить этому требованию бывает достаточно трудно. Радиус коллектора обычно не превышает 5-10 см, а размеры эмиттера сложно сделать меньше 0.5 см. Кроме того, заметные искажения вносят отклонения формы эмиттера от сферической и наличие держателя образца. Все это приводит к тому, что считается хорошим достижением, если погрешность по энергии составляет $\sim 0,05$ эВ.

В настоящее время широко применяются полусферические 3^x - или 4^x -сеточные анализаторы с углом раствора 127° или 180° , позволяющие получить разрешение на уровне 0,7-0,3% в области невысоких энергий электронов ($\sim 10-1000$ эВ). На рис.2.11.6 приведена принципиальная схема 4^x -сеточного анализатора. Он состоит из коллектора и четырех полусферических сеток ($G_1 - G_4$).

Образец (1), являющийся источником электронов, располагается в центре. Ближайшая к нему сетка (G_1) поддерживается при потенциале образца. Ее предназначением является создание около образца бесполевого пространства. Контактная разность потенциалов между образцом и сеткой обычно не принимается во внимание. Отсутствие поля обеспечивает прямолинейное движение электронов по направлению их вылета и, следовательно, сохранение соотношения между составляющими импульса электрона. Иногда для уменьшения проникновения поля, создаваемого

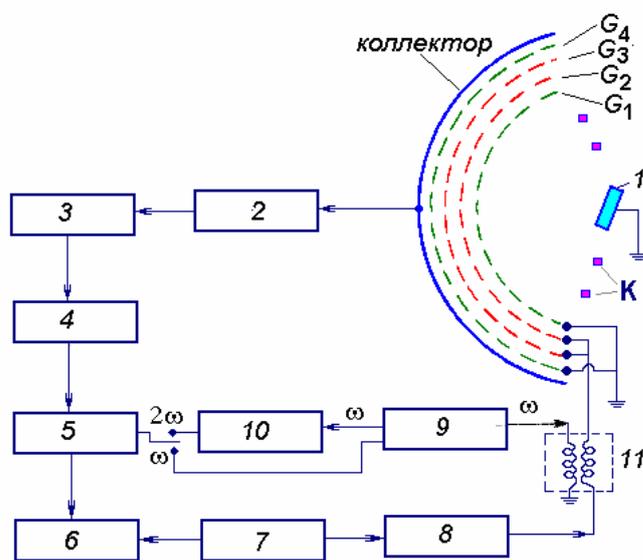


Рис.2.11.6. Четырехсеточный анализатор задерживающего поля. $G_1 - G_4$ – сетки с высокой прозрачностью. К – дополнительные кольца, снижающие влияние полей от внешних элементов установки. 1 – эмиттер, 2 – предварительный усилитель, 3 – усилитель, 4 – фазовращатель, 5 – синхронный детектор, 6 – регистрирующая система (ЭВМ), 7 – источник питания, 8 – генератор пилообразного напряжения, 9 – генератор синусоидального напряжения, 10 – удвоитель частоты, 11 – разделительный трансформатор.

элементами, находящимися вне анализатора, вводят дополнительные кольца (К). Следующие сетки (G_2 и G_3) являются анализирующими. На них подается линейно изменяющееся напряжение задержки, на которое накладывается синусоидальное напряжение малой амплитуды. Напряжение задержки формируется генератором пилообразного напряжения (8). Синусоидальное напряжение, вырабатываемое звуковым

генератором (9), смешивается с пилообразным с помощью разделительного трансформатора (11).

Сетки G_2 и G_3 электрически соединены. Использование двух сеток диктуется стремлением повысить разрешающую способность анализатора. Высокие требования предъявляются не только к сферичности сеток, но и к их прозрачности. С другой стороны, чем больше размеры ее ячеек, тем сильнее провисание поля. Это приводит к отличию величины задерживающего потенциала в центре ячейки от потенциала на ее краях. Наличие еще одной сетки (G_3), имеющей тот же потенциал, значительно уменьшает провисание поля, повышая тем самым разрешающую способность системы. В тех случаях, когда нет необходимости в предельно высоком разрешении, можно ограничиться одной анализирующей сеткой. Четвертая сетка (G_4) располагается перед коллектором и находится под потенциалом земли. Ее назначение – уменьшить емкостную связь между коллектором и анализирующими сетками. В противном случае паразитный сигнал, появляющийся вследствие синусоидальной модуляции задерживающего напряжения, окажется значительно превышающим полезный. Переменная составляющая сигнала усиливается предусилителем (2), а затем узкополосным усилителем и через фазовращатель (4) поступает на синхронный детектор (5), на который подается и сигнал от звукового генератора либо непосредственно, либо после удвоителя частоты в зависимости от того, измеряется ли распределение электронов по энергиям или его производная. Полученный сигнал регистрируется с помощью ЭВМ (6).

Преимуществом таких анализаторов является их большая «светосила» - анализируются все электроны, эмитируемые в пределах угла, близкого к полусферическому. Их разрешающая способность стандартно составляет $E/\delta E = 100 \div 200$. Еще одно важное достоинство такого анализатора заключается в том, что его конструкция не отличается от

имеющейся для исследования дифракции медленных электронов. Это позволяет, используя внешнее переключение напряжений, следить за атомарной структурой поверхности. Именно это обстоятельство и обуславливает популярность использования анализаторов такого типа в современных исследованиях.

2.11.2. Анализаторы электростатического отклоняющего типа

В последнее время все более широко используются энергоанализаторы электростатического отклоняющего типа, с помощью которых можно получить значительно более высокое энергетическое разрешение (до 1 мэВ). Используются анализаторы двух видов: (i) цилиндрическое зеркало (АЦЗ), (ii) полусферический анализатор отклоняющего типа.

АЦЗ представляет собой два коаксиальных цилиндра (рис.2.11.7).

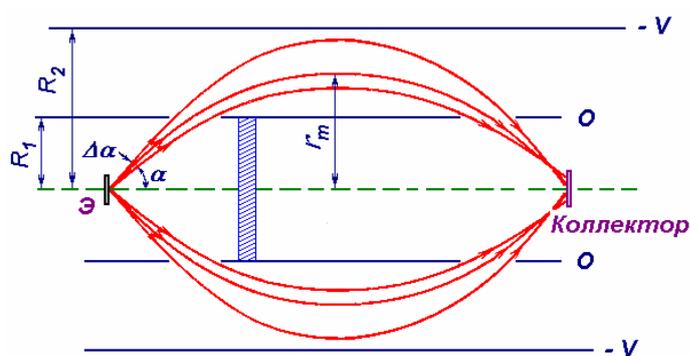


Рис.2.11.7. Анализатор типа цилиндрическое зеркало. Э – образец. Электроны, эмитированные под углом $\alpha \pm \Delta\alpha$, входят через прорезь в область между внутренним и внешним цилиндрами, отражаются и фокусируются на измерительном электроде - коллекторе.

Образец, являющийся источником электронов располагается на оси системы. Во внутреннем цилиндре имеются прорези, через которые электроны попадают в промежуток между стенками цилиндров, где существует отклоняющее поле. Только электроны, имеющие энергию, величина которой

определяется разностью потенциалов, способны пройти во вторую прорезь и сфокусироваться на коллекторе. В качестве измерительного электрода обычно используют вторично-электронный умножитель. Величина энергии электронов, приходящих на коллектор $E_{АН}$, зависит от угла выхода электронов α и радиусов цилиндров:

$$E_{АН} = \frac{K}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} eV. \quad (2.11.9)$$

K – постоянная, зависящая от величины α , при $\alpha = 42,2^\circ$ $K=1,31$. Разрешающую способность АЦЗ приближенно можно определить из соотношения:

$$\varnothing = \frac{E_{АН}}{\delta E} \cong \frac{5,6R_1}{d} \quad (2.11.10)$$

где d – входная апертура. У стандартных приборов она имеет величину ~ 200 . АЦЗ обладает значительно меньшей светосилой, чем анализаторы с задерживающим полем, поскольку анализируются только электроны, эмитируемые в пространстве, заключенном между двумя конусами, угол раствора которых различается на величину $\Delta\alpha$. Однако, возможность использования ВЭУ, коэффициент усиления которого обычно не менее 10^6 , резко увеличивает чувствительность прибора. Существенно более высоким энергетическим разрешением обладают полусферические анализаторы отклоняющего типа. В современном варианте такой анализатор представляет собой две концентрические полусферы радиусом R_1 и R_2 с вакуумным промежутком между ними (рис.2.11.8). Если между полусферами имеется некоторая разность потенциалов $V_{АН}$, то на электрон, влетающий через входное отверстие диаметром d , действует сила, направленная при соответствующем выборе знака потенциала к центру.

Можно показать, что сквозь такую систему могут пройти только те электроны, которые падают на входное отверстие почти перпендикулярно и имеют энергию в интервале:

$$E_{АН} - \frac{\delta E}{2} \leq E \leq E_{АН} + \frac{\delta E}{2}, \quad (2.11.11)$$

где:

$$E_{АН} = eV_{АН} / \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.11.12)$$

(R_1 - радиус внутренней полусферы, R_2 - внешней).

Разрешение прибора по энергии зависит от диаметра входного и выходного отверстий и величины анализируемой энергии. Приблизительно:

$$\delta E \approx E_{АН} \frac{2d}{(R_1 + R_2)} \quad (2.11.13)$$

Разрешающая способность у полусферических анализаторов значительно выше, чем у АЦЗ, она достигает величин 1000÷2000. Видно, что разрешение прямо пропорционально энергии электронов. Это позволяет увеличить разрешение понизив энергию электронов. В связи с трудностями настройки анализатора выгодно замедлять (ускорять) электроны до некоторого фиксированного значения энергии, измеряя при

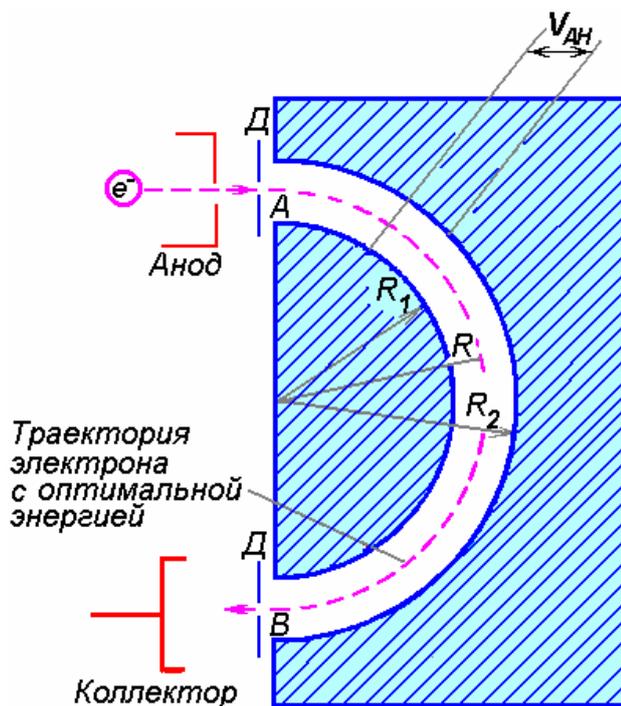


Рис.2.11.8. Анализатор электронов по энергиям отклоняющего типа. Между полусферами имеется разность потенциалов ΔV_H вследствие которой электроны движутся по траектории AB и пройдя диафрагму ($Д$) попадают на коллектор, в качестве которого обычно используется вторично-электронный умножитель.

этом зависимость тока коллектора от величины тормозящего (ускоряющего) потенциала.

Достоинством полусферического анализатора отклоняющего типа является высокое энергетическое разрешение, достигающее нескольких тысячных эВ. Прибор имеет довольно малую апертуру, что резко снижает величину полезного сигнала. Но это имеет и свою положительную сторону. Такой анализатор позволяет проводить исследования с высоким угловым разрешением, менее 1° , что крайне важно в целом ряде случаев, например, при изучении дисперсионных зависимостей методами фотоэлектронной спектроскопии.

2.12.Адсорбция

Поверхность твердых тел в реальных условиях неоднородна. Имеется ряд причин, приводящих к этому. Во-первых, большинство поверхностей, с которыми имеют дело на практике, являются поликристаллами. Поликристалличность означает, что эмиттер состоит из множества кристалликов различным образом ориентированных в пространстве. Поэтому на поверхность выходят различные грани - поверхность напоминает мозаику. Между тем, для одного и того же вещества разница в работах выхода разных граней может быть очень большой.

Вторая причина, которая приводит к появлению неоднородностей на поверхности - дефекты. Уже говорилось, что в случае равновесной поверхности их наличие обязательно. Естественно, что участки поверхности, на которых они расположены, обладают своей атомной и электронной структурами, что определяет и иные физико-химические свойства, в том числе и величину работы выхода.

Третьей и наиболее часто встречающейся причиной неоднородности поверхности является адсорбция чужеродных частиц.

2.12.1. Терминология и общие сведения

Адсорбцией называют концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Адсорбция - частный случай более широкого явления - *сорбции, т.е. поглощения вещества одной фазой из другой фазы.* Она включает в себя не только адсорбцию, но и *абсорбцию*, т.е. поглощение вещества объемом. Адсорбция может иметь место на границе раздела между твердым телом и жидкостью, между двумя фазами твердого тела и т.п. Для нас наиболее интересен случай, когда в качестве одной из фаз выступает твердое тело, а в качестве другой - газ частиц или вакуум.

Твердое тело, на поверхности которого происходит концентрирование вещества, называют *адсорбентом*, а то которое накапливается - *адсорбатом*. Частицы или атомы, из которых состоит адсорбат, для краткости называют *адчастицами* или *адатомами*, соответственно.

Явление адсорбции широко распространено в природе, оно чрезвычайно важно для нормального хода жизненно важных процессов. Достаточно сказать, что любой живой организм состоит из массы многофазных систем с многочисленными поверхностями раздела, обмен между которыми непременно включает в себя в качестве необходимой стадии адсорбцию на границах раздела между ними. Это явление широко используется в современной технике. В качестве примера можно привести катализ, изучением механизма которого и разработкой новых технологических процессов занимается не один десяток институтов.

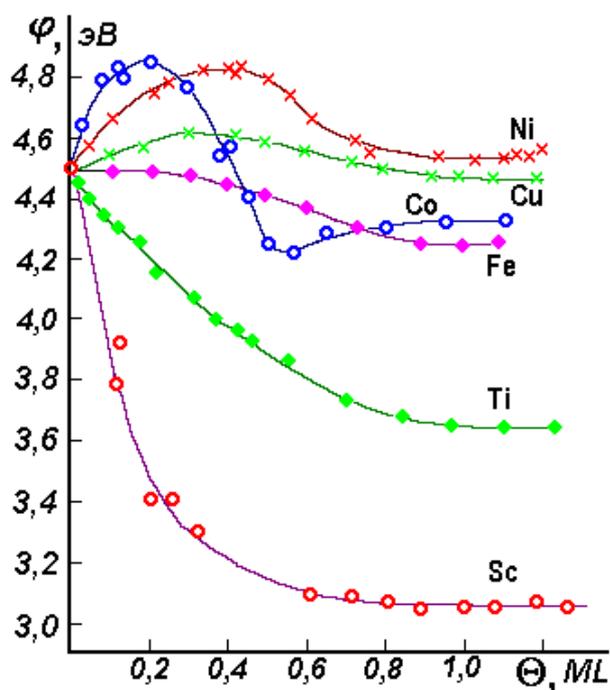


Рис.2.12.1.Изменение работы выхода при адсорбции атомов переходных металлов первого большого периода на поликристаллическом вольфраме. θ - концентрация адсорбата в условных единицах, монослоях (ML),

вольфраме атомов переходных металлов первого большого периода от концентрации адсорбата (рис.2.12.1). Видно, что форма кривых зависит от электронной структуры адсорбирующихся частиц. В ряде случаев наблюдается монотонное изменение φ от значения φ_0 , соответствующего чистой поверхности, к величине φ_f , соответствующей массивному адсорбату. Иногда, это особенно характерно для щелочных, щелочноземельных, редкоземельных адсорбатов, на зависимости $\varphi(n)$ наблюдаются экстремумы.

Важно, что при этом могут быть получены значения φ меньшие, чем у адсорбата и, тем более, у адсорбента. В этом случае минимальное значение φ называют **оптимальной работой выхода** (φ_{opt})

Адсорбция оказывает сильное влияние на физико-химические характеристики твердых тел, на их поверхностные свойства. Особенно сильно адсорбция сказывается на эмиссионных характеристиках и, в первую очередь, на величине работы выхода φ . Насколько разнообразным может быть влияние адсорбированных частиц, можно судить по зависимостям изменения работы выхода при адсорбции на поликристаллическом

адсорбционной системы. Название подразумевает, что такие системы наиболее выгодно использовать в качестве эмиссионных катодов.

Концентрацию адсорбата n можно определить как количество адсорбированных на поверхности частиц, приходящееся на единицу площади. Экспериментально определить абсолютное количество адсорбированных частиц зачастую бывает сложно. Поэтому нередко для величины концентрации используют относительные единицы - *монослой (ML)*:

$$\theta = n/n_0, \quad (2.12.1)$$

где n – количество адсорбированных частиц, а n_0 - количество частиц в одном монослое.

Определение величины n_0 неоднозначно. Ряд авторов принимает за $1 ML$ количество атомов, которое может быть размещено на площади 1 см^2 поверхности адсорбента при их плотной упаковке. Другое определение монослоя исходит из того экспериментального факта, что, по крайней мере в случае металлов, изменение работы выхода прекращается при образовании сплошного слоя адсорбата толщиной, примерно равной размеру одной частицы. Поэтому за монослой можно принять то минимальное количество частиц, при котором достигается стационарное значение φ_s ; не изменяющееся при дальнейшей адсорбции.

Нанесение адсорбционных слоев позволяет управлять эмиссионными свойствами. Естественно, что правильный выбор систем возможен только при ясном понимании происходящих процессов, при наличии детального представления о механизме адсорбции. Концентрирование чужеродных частиц на поверхности происходит вследствие того, что они притягиваются к поверхности. Рассмотрим энергетическую диаграмму для системы, состоящей из атома и твердого тела (рис.2.12.2). Прежде всего, необходимо выбрать уровень отсчета энергии.

Примем за ноль энергию системы, состоящей из твердого тела и атома, удаленного на большое расстояние от поверхности. При уменьшении расстояния становится заметной энергия взаимодействия - энергия системы $E_{\text{ад-м}}$ понижается, что обусловлено притяжением частицы к поверхности. При малых расстояниях, порядка размера частицы, появляются силы отталкивания, препятствующие внедрению частицы в решетку. В результате энергия взаимодействия представляет собой кривую с минимумом при некоторой $z = z_p$. Энергию, которая выделяется при переходе частицы в это равновесное состояние, называют **энергией адсорбции**. В данном случае она совпадает с величиной энергии, которую необходимо затратить для удаления частицы с поверхности – **энергией десорбции**.

Силы притяжения могут быть различного происхождения. Условно по их характеру адсорбцию делят на **физическую (физадсорбция)** и **химическую (хемосорбция)**. В первом случае силы, удерживающие частицу на поверхности, имеют чисто физическое происхождение, между

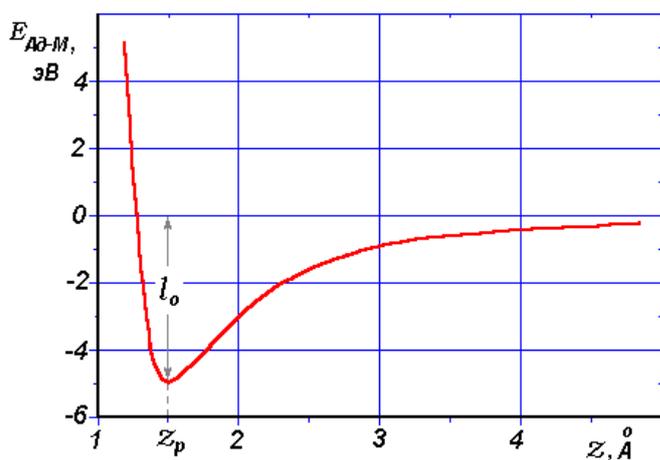


Рис.2.12.2. Энергия взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела. В равновесии частица находится на расстоянии z_p , для ее удаления с поверхности требуется затратить энергию десорбции l_0 .

адчастицей и поверхностными атомами не образуется химической связи. Последнее, в частности, означает, что электронная структура адчастицы не меняется. Именно это обстоятельство и должно отличать физическую адсорбцию от химической.

С точки зрения

теории разница между двумя видами адсорбции достаточно четкая. При физической адсорбции адчастица и твердое тело могут рассматриваться как независимые системы. Их взаимодействие можно трактовать как слабое возмущение, а физические и химические свойства партнеров не изменяются. В случае же хемосорбции образуется единая квантовомеханическая система, которая должна рассматриваться как единое целое.

С экспериментальной точки зрения различие между этими видами адсорбции достаточно условно. Чаще всего в качестве отличительного признака используют энергию связи адчастицы с поверхностью. Если она мала ($l_0 < 0.3$ эВ), то считают, что имеет место физадсорбция. В противном случае - хемосорбция. При этом исходят из того, что силы “физической” природы, действующие между электронейтральной частицей и поверхностью сравнительно слабы. Однако, выбор граничного значения произволен. Кроме того, в случае адсорбции молекул невысокие значения энергии десорбции могут не соответствовать слабой связи адсорбата с поверхностью. Представим себе, что молекула AB находится на поверхности твердого тела (L) в диссоциированном состоянии, т.е. имеет место реакция:



При этом энергия адсорбции, а при обратимом ее характере, и десорбции зависит от энергии связи частиц A и B с адсорбентом l_A и l_B , а также от энергии диссоциации D :

$$l=l_A+l_B-D \quad (2.12.3)$$

Результирующая энергия связи может оказаться малой, несмотря на сильную хемосорбционную связь каждой из составляющих частей.

В качестве другого критерия иногда пытаются использовать изменение электропроводности поверхностной области. При этом полагают, что хемосорбция должна сопровождаться изменением

концентрации основных носителей вследствие обмена зарядами между адсорбатом и адсорбентом. Однако и этот признак является неудовлетворительным, поскольку даже при физадсорбции возможно изменение проводимости вследствие как перестройки атомной и электронной системы, так и вследствие изменения условий рассеяния носителей на поверхности.

Разделение адсорбции на физическую и химическую затруднительно и по принципиальным соображениям. В равновесном положении адчастицы на поверхности силы притяжения и отталкивания уравнивают друг друга. Между тем, силы отталкивания во многом обусловлены перекрытием электронных оболочек адатома и атомов подложки, что по природе ближе к химическим силам, нежели к физическим, имеющим электростатический характер. Тем не менее, в ряде случаев такое деление может оказаться полезным.

Рассмотрим, какова природа сил, действующих в случае физадсорбции. Если наша частица - молекула, имеющая собственный дипольный момент μ , то появление притяжения к поверхности легко объяснить взаимодействием при помощи сил кулоновского характера. Диполь вызывает соответствующее перераспределение зарядов на поверхности. Возникающее при этом во внешнем пространстве поле может быть описано, как известно из электростатики, при помощи зеркального изображения диполя. Это позволяет определить величину энергии взаимодействия на расстоянии z от поверхности:

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{\mu^2}{8z^3} \quad (2.12.4)$$

Однако не все частицы обладают постоянным дипольным моментом. И все же существует притяжение, которое обусловлено *силами Ван-дер-Ваальса*. Причину появления этого взаимодействия проще всего рассмотреть на примере двух атомов. В каждый момент времени атом

электрически не нейтрален. Вследствие движения электронов он обладает перманентным дипольным моментом, который все время изменяется по величине и направлению, так что в среднем его значение равно нулю. Если невдалеке расположен другой атом, то он находится под воздействием поля, создаваемого диполем первого и наоборот. Электронам выгодно перестроиться так, чтобы энергия взаимодействия была минимальной. Это приводит к *коррелированному, согласованному движению* электронов около ядра, в результате чего появляется выигрыш в энергии системы, причем он тем больше, чем меньше расстояние r между атомами. А это как раз и вызывает появление силы притяжения $\left(\mathfrak{R} = -\frac{\partial E}{\partial z}\right)$. В случае двух атомов притяжение за счет сил Ван-дер-Ваальса можно приближенно описать следующим выражением:

$$E_{\text{притяж}} = -\frac{C_6}{r^6} \quad (2.12.5)$$

Но очевидно, что сближение атомов не беспредельно. При малых расстояниях силы отталкивания - *репульсивные силы* – становятся преобладающими. Причиной их появления является кулоновское взаимодействие положительно заряженных ядер, а также перекрытие электронных оболочек атомов. Точный закон взаимодействия не известен. Поэтому пользуются эмпирическими выражениями для описания зависимости энергии взаимодействия от расстояния. Одно из них было предложено *Леннардом-Джонсом*: $E_{\text{rep}} = \frac{B_{12}}{r^{12}}$. Объединяя притяжение и отталкивание, получаем:

$$E_{\text{взаим}}(A-A) = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{B_{12}}{r^{12}} \quad (2.12.6)$$

где C_6 и B_{12} – константы, специфичные для каждого сорта частиц. Это так называемый *потенциал Леннарда-Джонса или потенциал 6-12*. Если теперь перейти к взаимодействию атома с твердым телом, то,

очевидно, нужно просуммировать энергию взаимодействия нашего атома со всеми атомами твердого тела. При этом необходимо решить вопрос, зависит ли энергия взаимодействия данной пары атомов от наличия поблизости других частиц или нет. Чаще всего, что в основном связано с трудностями решения этого вопроса, используют *модель попарного взаимодействия*. Основным положением модели является независимость энергии взаимодействия каждой пары атомов от наличия и расположения соседей. Это позволяет свести энергию взаимодействия атома с поверхностью к простому суммированию выражений типа (2.12.6). Такая операция аналогична интегрированию по трем координатам, что приводит к понижению показателей в знаменателе на 3 единицы:

$$E_{\text{взаим}}(A - \text{поверхность}) = -\frac{C_3}{z^3} + \frac{B_9}{z^9} \quad (2.12.7)$$

где C_3 и B_9 - константы, которые подбираются эмпирически таким образом, чтобы обеспечить согласие с экспериментом. Получаемая таким образом зависимость потенциальной энергии от координаты имеет минимум при некотором значении z_p , которое можно найти обычным способом:

$$\left. \frac{\partial E_{\text{взаим}}}{\partial z} \right|_{z=z_p} = 0 = +\frac{3C_3}{z_p^4} - \frac{9B_9}{z_p^{10}} \quad (2.12.8)$$

Значение энергии в минимуме соответствует наиболее выгодному энергетическому состоянию. Поскольку $E(z_p) = -l_0$, получаем:

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{l_0}{2} \left[3 \left(\frac{z_p}{z} \right)^3 - \left(\frac{z_p}{z} \right)^9 \right] \quad (2.12.9)$$

При хемосорбции силы, действующие на малых расстояниях между частицей и поверхностью, имеют химическую природу. Последнее означает, что связь осуществляется за счет *перестройки электронной структуры атомов* подобно тому, как это имеет место в молекулах,

ионных и ковалентных кристаллах, металлах и т.д. Таким образом, хемосорбция сопровождается обобществлением или обменом электронами.

К сожалению, как и в случае физадсорбции, детальный ход $E_{взаим}(z)$ не известен. Он теоретически рассчитан лишь для некоторых частных случаев, причем численно. Очевидно лишь, что качественно эта зависимость не отличается существенно от представленной на рис.2.12.2. Нередко для описания энергии такого взаимодействия также используется

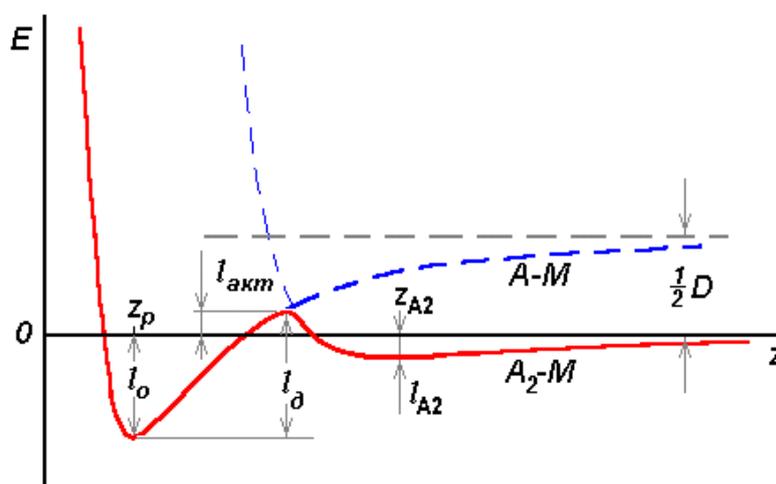


Рис.2.12.3. Схематическая зависимость энергии системы металл-молекула A_2 (A_2-M) в расчете на один атом и металл-атом ($A-M$). За нулевую принята энергия системы металл - молекула, находящаяся на бесконечном расстоянии от поверхности. Энергия системы металл – молекула на бесконечности, приходящаяся на один атом, равна половине энергии диссоциации молекулы D .

зависимостью энергии адсорбционной системы обычно встречаются при адсорбции молекул. Более удаленный от поверхности, обычно неглубокий минимум, связан с физической адсорбцией молекул. При благоприятных обстоятельствах молекула может **диссоциировать** на части, каждая из которых в свою очередь способна образовать химическую связь с атомами подложки (**адсорбция с диссоциацией**), что обеспечивает значительно более прочную связь. Величину потенциального барьера, который должна

потенциал 6-12, или его аналоги (**потенциал Морзе, потенциал Бакингема** и др.).

В некоторых случаях можно встретить кривые потенциальной энергии, имеющие два минимума, разделенные максимумом с $E_{max} > 0$ (рис.2.12.3). Это так называемый случай **активированной адсорбции**. С такой

преодолеть частица для перехода из слабосвязанного состояния в сильносвязанное, называют **энергией активации адсорбции** $l_{акт}$. Такую же зависимость $E_{взаим}(z)$ можно ожидать и в случаях, когда для перехода из физадсорбированного в более прочно связанное хемосорбированное требуется затратить энергию на структурную перестройку поверхностной области или же на обмен зарядами между адчастицей и подложкой.

Если поверхность твердого тела контактирует с газом, имеющим давление p , то спустя некоторое время устанавливается равновесное покрытие адсорбата. Наличие динамического равновесия между адсорбатом и газом над поверхностью означает равенство между количеством адсорбирующихся $dn_{ад}$ и десорбирующихся $dn_{дес}$ частиц:

$$dn_{ад} = dn_{дес} \quad (2.12.10)$$

Число адсорбирующихся частиц пропорционально величине потока, падающего на поверхность v_p :

$$dn_{ад} = s v_p dt \quad (2.12.11)$$

где s - **коэффициент прилипания**, характеризующий вероятность закрепления частицы на поверхности. Если при десорбции частицы не меняют своего состава (в таких случаях говорят, что имеют дело с **реакцией первого порядка**), то число слетающих за это же время dt может быть выражено следующим образом:

$$dn_{дес} = n_{ад} \cdot dt / \tau \quad (2.12.12)$$

где τ - **время жизни** адчастицы на поверхности. Под этой величиной понимают среднее время, которое проводит частица на поверхности. Очевидно, что τ - должно определяться энергией, которую необходимо затратить на десорбцию. Поскольку ансамбль адчастиц подчиняется распределению Максвелла-Больцмана, то эта величина может быть записана следующим образом:

$$\tau = \tau_0 \exp(+l_0/kT) \quad (2.12.13)$$

Уравнение такого вида называют *уравнением Аррениуса*. Из выражения следует, что время жизни экспоненциально зависит от $1/T$ и преимущественно определяется величиной энергии связи частицы с поверхностью. Роль предэкспоненциального множителя обычно менее существенна. В наиболее простом случае τ_0 можно положить равной обратной величине частоты колебаний адчастицы на поверхности по нормали к ней - ν_0^{-1} . Величину ν_0 можно оценить, представив ее как частоту ударов частицы о потенциальный барьер. Рассматривая систему адчастица - поверхность как гармонический осциллятор и учитывая, что средняя энергия, приходящаяся на степень свободы у гармонического осциллятора, равна kT , для ν_0 получаем:

$$\nu_0 = kT/h \quad (2.12.14)$$

При $T=300\text{ K}$:

$$\nu_0 = \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{6.6 \cdot 10^{-27}} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1} \quad (2.12.15)$$

Эксперименты показывают, что это не всегда верно. Предэкспонента может отличаться от приведенного значения на несколько порядков. Следует особо обратить внимание на интересную особенность этой величины. При изменении концентрации адсорбата на поверхности наряду с изменением величины l_0 , что естественно вследствие взаимодействия между адчастицами, меняется нередко и величина τ_0 . В таких случаях часто наблюдается так называемый *компенсационный эффект*. Он заключается в том, что при уменьшении l_0 , что, как видно из (2.12.13), должно приводить к уменьшению времени жизни частицы на поверхности, одновременно увеличивается предэкспонента, и наоборот. Тем самым изменение времени жизни оказывается меньше, чем это можно было бы ожидать только на основании энергии десорбции. Следует отметить, что компенсационный эффект широко распространен в тех случаях, когда физический процесс описывается уравнением Аррениуса. С этим

сталкиваются в поверхностной диффузии, проводимости органических молекул и в ряде других случаев. Физические причины, вызывающие компенсационный эффект до конца пока не поняты.

Как ведут себя частицы на поверхности? Атомарное строение поверхности автоматически подразумевает, что не все места на поверхности равноценны: энергия системы $Ad-M$ при расположении атома в точке А (рис.2.12.4) должна отличаться от энергии в случае В. Это

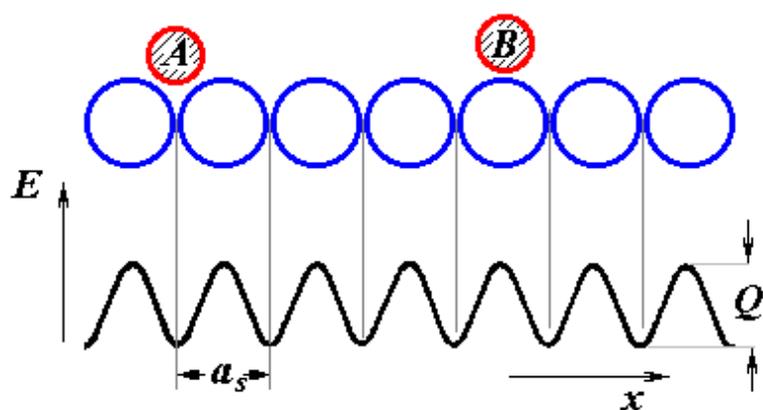


Рис.2.12.4.Изменение энергии системы адатом-подложка E при перемещении адатома вдоль поверхности. Положение A соответствует минимуму энергии, B – энергии при нахождении адатома между адсорбционными центрами. Разность энергий Q (энергия поверхностной диффузии или энергия миграции) соответствует энергии активации, которую необходимо сообщить частице для ее перемещения вдоль поверхности.

наибольшее число соседей, то энергия системы минимальна в положении А, и максимальна в положении В. Места, в которых энергетически наиболее выгодно расположение частиц называют **адцентрами**. Для того, чтобы перейти из одного адцентра в другой, частице необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой Q . Эту величину называют **энергией активации поверхностной диффузии** или **энергией миграции**. Вероятность этого процесса зависит от величины Q и температуры и также может быть описана уравнением Аррениуса:

означает, что потенциальная энергия должна быть функцией координаты вдоль поверхности, причем периодической. Если считать справедливой модель попарного взаимодействия, согласно которой наиболее выгодны положения, обеспечивающие нашему атому

$$P \sim \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.12.16)$$

Если величина $Q \gg kT$, то можно считать, что частицы закреплены в центрах адсорбции. Лишь изредка они перепрыгивают из одного адцентра в другой. Этот случай называют локализованной адсорбцией. При обратном соотношении kT и энергии активации подвижность адчастиц высока, они практически непрерывно перемещаются вдоль поверхности, и тогда говорят о *нелокализованной адсорбции*, а адсорбированный слой можно рассматривать как двухмерный газ.

2.12.2. Электронное состояние атома

При хемосорбции частиц происходит изменение их электронного состояния. Впервые этот процесс, используя квантовомеханический подход, рассмотрел *Герни* еще в 1935 г. Качественная картина, развитая им, не претерпела особых изменений вплоть до настоящего времени.

Рассмотрим атом, находящийся далеко от поверхности металла (рис.2.12.5) Хорошо известна энергетическая схема для электронов в изолированном атоме. Имеется набор дискретных уровней, низшие из которых заполнены. На верхних заполненных уровнях располагаются валентные электроны. Минимальную энергию, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, называют *энергией ионизации* (рис.2.12.5a). Если сближать атом и твердое тела, то, начиная с некоторого расстояния, становится существенным взаимодействие между ними. Это отражается на электронной структуре атома и, в первую очередь, на энергетическом положении валентных уровней. Должно наблюдаться их смещение по энергии. Кроме того, становится возможным электронный обмен вследствие туннелирования, результатом которого является

уменьшение времени жизни электрона на атоме. Но если время перестает быть бесконечным, то, как следует из соотношения неопределенности:

$$\Delta E \Delta t > h \quad (2.12.17)$$

должно наблюдаться расширение энергетических уровней - дискретный уровень превращается в полосу разрешенных состояний (рис.2.12.5б).

Теоретические расчеты показывают, что смещение центра полосы относительно положения уровня в изолированном атоме может достигать нескольких десятых эВ (например, ~ 0.3 эВ в случае адсорбции *K* на *W*), а ширина полосы - 1 эВ и более [21]. Распределение электронной плотности представляет собой колоколообразную зависимость с максимумом у центра полосы.

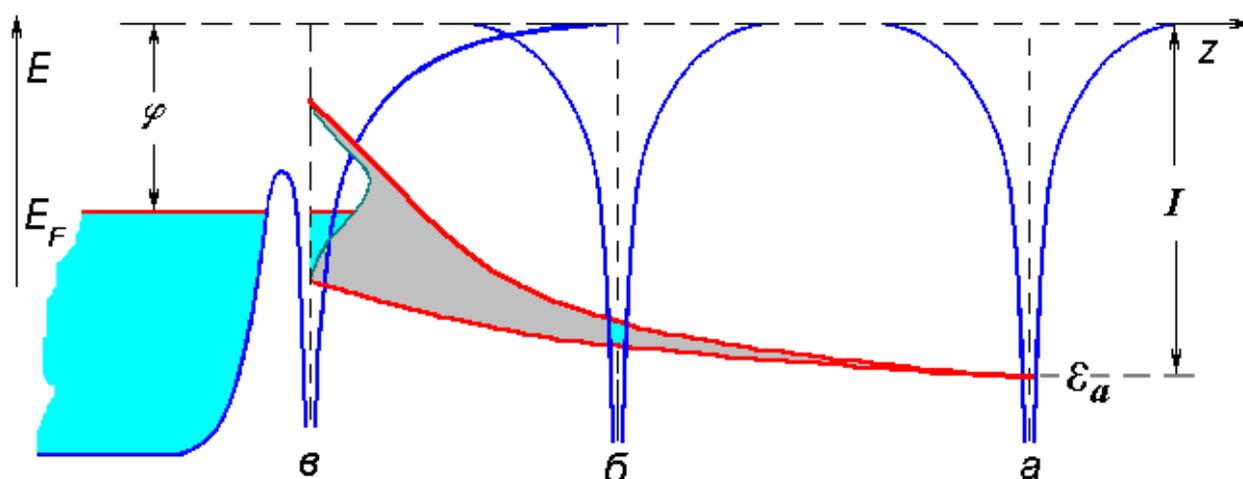


Рис.2.12.5. При приближении атома к поверхности происходит смещение и расширение разрешенных уровней для электрона. В адсорбированном состоянии (соответствует случаю **в**) часть состояний, оказавшихся выше уровня Ферми опустошается, вследствие чего атомом приобретает заряд, причем не обязательно целочисленный.

Ширина и расположение валентных состояний зависят от адчастицы и подложки. В частности, может случиться так, что часть полосы разрешенных состояний, заполненных электронами, окажется выше уровня Ферми. Но система в целом должна находиться в

термодинамическом равновесии. Это означает, что уровень Ферми должен быть единым для всей адсистемы. Поэтому оказывается энергетически выгодным переход электронов с уровней, лежащих выше E_F в металл, где всегда имеется достаточное количество свободных состояний. Это приводит к опустошению части состояний адчастицы, в результате чего адчастица приобретает положительный заряд (рис.2.12.5в). Соответственно это приводит к появлению положительного потенциала, понижающего энергию электронных состояний и увеличивающего вероятность пребывания электрона на адатоме. В итоге установится некоторое равновесное состояние, при котором адатом оказывается частично ионизован. Он имеет некий, не обязательно целочисленный, заряд $+ye$ (y - степень ионизации адатома).

Если потенциал ионизации настолько велик, что валентный уровень располагается ниже дна зоны проводимости, то обмен электронами между ними невозможен. Положение уровня и его ширина не должны отличаться от имеющихся у свободного атома. Однако и в этом случае адатом может находиться в заряженном состоянии. Это возможно, если энергетически более высоко расположенное свободное состояние окажется напротив заполненных электронных состояний металла. Этот уровень также должен смещаться и расширяться вследствие возможности обмена электронами. В результате он может быть частично заполнен, а адатом приобретет отрицательный заряд: $-ye$. Соответственно, такой же по величине, но противоположного знака заряд должен иметь адсорбент - в целом система подложка-адатом должна быть электронейтральна. Происходит пространственной разделение зарядов, которое количественно можно охарактеризовать **дипольным моментом μ** . Использование этой величины удобно и по другой причине. Модель частичного заряда не единственная возможность описания электронного состояния адчастицы. Наличие дипольного момента можно рассматривать как следствие взаимодействия

адчастицы с поверхностью твердого тела. На поверхности частица находится в асимметричных условиях. Под действием эффективного поля со стороны подложки более выгодными становятся орбитали, которые обеспечивают наибольшее перекрытие электронных облаков. Это приводит к поляризации адчастиц и появлению у них дипольного момента.

Наличие μ приводит к возникновению на поверхности скачка потенциала, изменяющего энергию, требуемую для удаления электрона из твердого тела. Оценить изменение работы выхода можно следующим образом. Пусть на поверхности имеется слой адатомов с концентрацией n , каждый из которых обладает дипольным моментом μ . Последняя величина должна зависеть от n , поскольку поле, создаваемое диполями соседних атомов, оказывает влияние на электронное состояние адчастицы. Если концентрация достаточно велика, то это равносильно наличию на поверхности равномерно распределенного двойного электрического слоя, обладающего моментом $\mu \cdot n$. Тогда скачок потенциала в двойном слое равен:

$$\Delta V_{\text{дв.сл}} = 4\pi\mu \cdot n \quad (2.12.18)$$

И, таким образом, изменение работы выхода может быть описано следующим выражением:

$$\Delta\varphi = e\Delta V_{\text{дв.сл}} = 4\pi\mu \cdot ne \quad (2.12.19)$$

Полученное выражение более справедливо в случае малых концентраций адсорбата, когда взаимодействие между адатомами не играет заметной роли. Это на первый взгляд противоречит только что сделанному при выводе выражения (2.12.18) предположению о возможности замены дискретной решетки адатомов двойным электрическим слоем. Однако, можно показать, что учет дискретности не вносит существенных изменений в энергию, необходимую для удаления электрона на расстояния, значительно превышающие расстояния между

адсорбированными частицами. Дипольная модель, хотя ее недостатки очевидны, широко используется для объяснения изменения работы выхода при адсорбции.

2.13. Работа выхода неоднородной поверхности

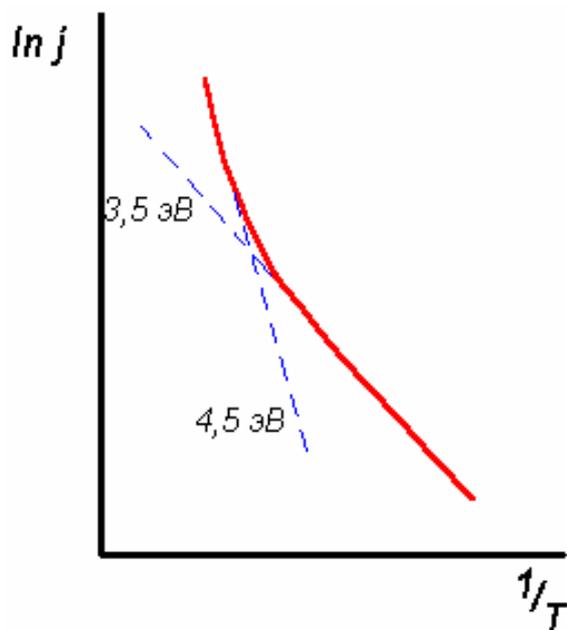


Рис.2.13.1. Зависимость термоэмиссионного тока от температуры в случае пятнистой поверхности (99% поверхности имеет работу выхода 4,5 эВ, 1% - 3,5 эВ) может иметь вид кривых, состоящих из прямолинейных участков с изломом между ними (рис.2.13.1). Следует отметить, что на рисунке приведена теоретически рассчитанная кривая. Экспериментально может быть получена температурная зависимость только в узком температурном интервале. Это не

Неоднородность поверхности означает, что имеются участки, обладающие разными физико-химическими свойствами, в том числе и разной работой выхода, т.е. $\varphi = \varphi(x, y)$. Такую поверхность называют *пятнистой*. В случае высокого контраста φ это приводит к отклонению от обычного поведения. Например, зависимость термоэмиссионного тока от $1/T$

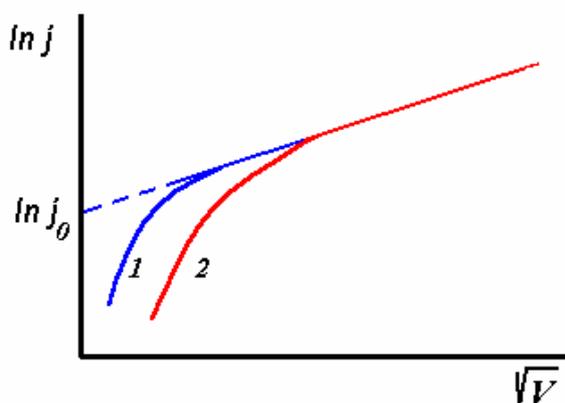


Рис.2.13.2. Зависимость термоэмиссионного тока от электрического поля у поверхности в случае пятнистой поверхности. 1 – эффект Шоттки в случае однородной поверхности. 2 – аномальный эффект Шоттки.

позволяет однозначно выделить прямолинейные участки. Причем, легко допустить ошибку, приняв отклонения от аппроксимирующей прямой за погрешности эксперимента.

Другим проявлением наличия пятнистости может быть отклонение от прямолинейной зависимости $\ln j = f(F)$, предсказываемой эффектом Шоттки, вплоть до высоких значений напряженности поля (рис.2.13.2). Это явление называют **аномальным эффектом Шоттки**.

В случае пятнистой поверхности изменяется форма вольтамперной характеристики тока задержки: на зависимости появляются ступени или же она имеет слишком затянутую форму (рис.2.13.3). Если контраст в работах выхода не велик, то эти эффекты могут быть выражены слабо.

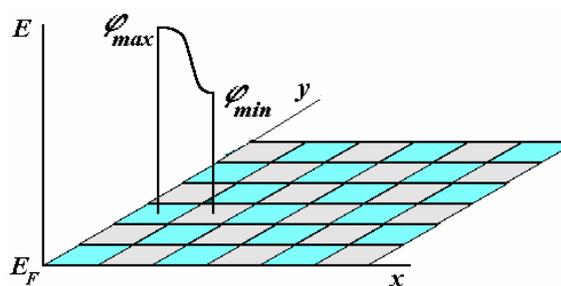


Рис.2.13.4. Пятнистая поверхность, состоящая из участков с большой (ϕ_{max}) и малой работой выхода (ϕ_{min}).

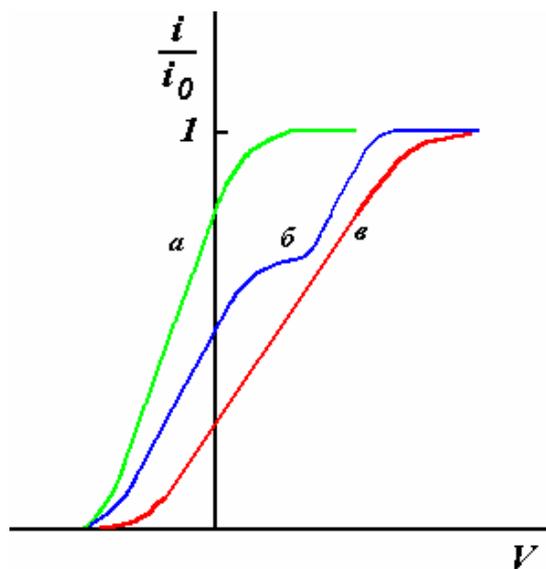


Рис.2.13.3. В случае пятнистой поверхности могут наблюдаться по сравнению со случаем однородной поверхности (а) либо не монотонности (б), либо расширение вольтамперных характеристик (в).

С чем связаны особенности в поведении термоэмиссионного тока,

некоторые из которых были упомянуты выше? Пусть поверхность представляет собой некий аналог шахматной доски: состоит из участков двух типов, имеющих работу выхода ϕ_{max} и ϕ_{min} . (рис.2.13.4)

Очевидно, что потенциальная энергия электронов у поверхностей этих пятен различается. Если за ноль

принять энергию на уровне Ферми, то непосредственно у поверхности в центре пятна она равна φ_{max} и φ_{min} , соответственно. Как видно из рис.2.13.4, различие в потенциальных энергиях вдоль поверхности приводит к появлению градиента потенциала, т.е. силы, которая тянет электрон по направлению к пятну с меньшей работой выхода. Если нарисовать линии сил, действующих на электрон, то получится картина, схематически изображенная на рис. 2.13.5, где стрелки указывают на направление сил, действующих на отрицательно заряженную частицу. Это означает, что электроны, выходящие с участков, имеющих малую φ тормозятся полем, а имеющих φ_{max} - ускоряются.

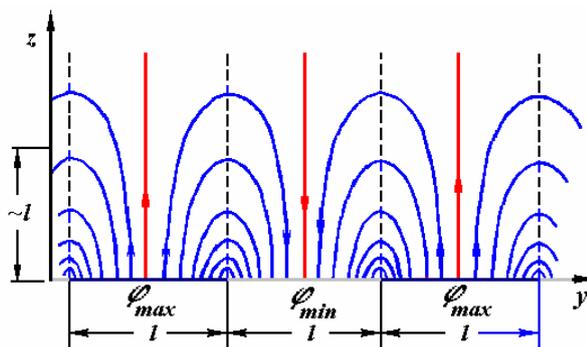


Рис.2.13.5. Силовые линии, действующие на электрон у пятнистой поверхности.

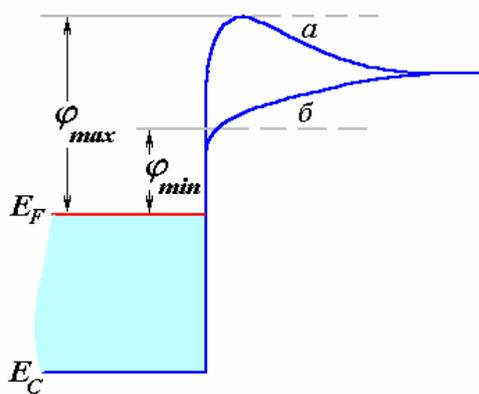


Рис.2.13.6. Потенциальная энергия электрона у пятна с максимальной (а) и минимальной (б) работой выхода. На расстояниях, превышающих размер пятна потенциальная энергия одинакова.

Конечно, на больших расстояниях от поверхности (значительно превышающих размеры пятен) воздействие полей пятен ослабевает. Энергия покоящегося электрона не должна зависеть от координаты вдоль поверхности. Энергетическая схема должна иметь вид, приведенный на рис.2.13.6. Из схемы видно, что контактное поле приводит к увеличению φ_{min} и практически не изменяет φ_{max} .

Внешнее электрическое поле изменяет потенциальную энергию

электрона. Напряженность поля у поверхности равна векторной сумме напряженности поля пятен и напряженности внешнего поля. При достаточной величине внешнего поля контактное поле пятен может быть полностью скомпенсировано. Естественно, что при этом изменяется высота потенциального барьера. Характер его изменения в области поля, недостаточного для компенсации, определяется топографией пятен и особенностями хода потенциала между ними, что является индивидуальной характеристикой каждого образца. Это приводит к сложной зависимости формы барьера и его высоты от напряженности внешнего поля, что и проявляется в появлении аномального эффекта Шоттки. При высоких полях суммарное поле во всем пространстве, в том числе и около поверхности становится тянущим от образца, роль пятен ослабевает. Это приводит к выполнению обычной шоттковской зависимости высоты потенциального барьера от величины F , что и наблюдается на эксперименте при высоких напряженностях внешнего поля.

Рассмотрим, как влияет пятнистость поверхности на термоэмиссионный ток. Пусть имеем единичную площадку. Чтобы избежать непредсказуемого влияния поля пятен, будем считать, что у поверхности существует электрическое поле, достаточное для его компенсации (рис.2.13.7). Термоэмиссионный ток с каждого отдельного пятна определяется в этом случае только его свойствами и не зависит от работы выхода соседних участков:

$$i_m = f_m A_m T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{kT}\right), \quad (2.13.1)$$

где f_m - доля площади, занимаемой m -пятном и

$$A_m = A_0(1 - \bar{R}_m). \quad (2.13.2)$$

Плотность полного тока равна сумме токов с каждого из пятен:

$$j = \sum_m i_m = T^2 \sum_m f_m A_m \exp\left(-\frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{kT}\right) \quad (2.13.3)$$

С другой стороны, как показывают экспериментальные результаты, даже в случае заведомо пятнистых поверхностей наблюдаются удовлетворительные прямолинейные зависимости между $\ln(j/T^2)$ и $1/T$. Это позволяет записать плотность тока в виде:

$$j = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi^* - e\sqrt{eF}}{kT}\right) \quad (2.13.4)$$

где φ^* и A^* - некоторые эффективные величины. Сравнивая (2.13.3) и (2.13.4) для величины A^* получаем следующее выражение:

$$A^* = \sum_m f_m A_m \exp\left(-\frac{\varphi_m - \varphi^*}{kT}\right) \quad (2.13.5)$$

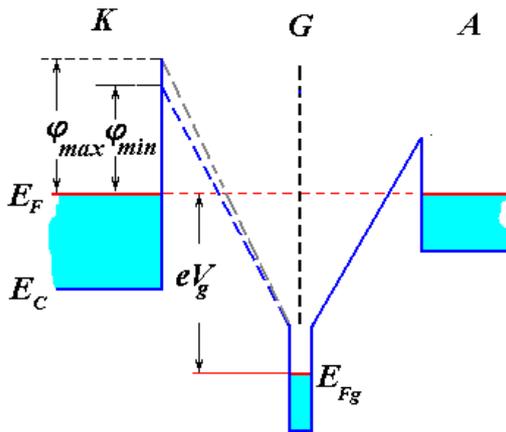


Рис.2.13.7. У поверхности может быть создано электрическое поле, компенсирующее поле пятен

В данном случае A^* уже не является постоянной, ее значение зависит от состава и формы пятен. В

отличие от случая однородной поверхности, A^* является функцией температуры. То, что это не отражается на экспериментальных зависимостях, связано как со статистическим характером, так и с узостью температурного интервала, в котором проводятся такого рода исследования.

Посмотрим, в каком соответствии находится φ^* по отношению к φ_m . Из (2.13.4) следует:

$$\ln \frac{j}{T^2} = \ln A^* - \frac{\varphi^* - e\sqrt{eF}}{kT} \quad (2.13.6)$$

или:

$$\frac{d\left(\ln\frac{j}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\varphi^* - e\sqrt{eF}}{k} \quad (2.13.7)$$

С другой стороны, для этой же производной можно получить из (2.13.3) следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\ln\frac{j}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} &= \frac{d\left[\ln\sum_m f_m A_m \exp\left(-\frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{kT}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \\ &= -\frac{\sum_m f_m A_m \frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{k} \exp\left(-\frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{kT}\right)}{\sum_m f_m A_m \exp\left(-\frac{\varphi_m - e\sqrt{eF}}{kT}\right)} = \frac{1}{k} \frac{\sum_m f_m j_m (\varphi_m - e\sqrt{eF})}{j} \end{aligned} \quad (2.13.8)$$

где j_m – плотность эмиссионного тока с m -пятна.

Приравняв правые части (2.13.7) и (2.13.8) имеем:

$$\varphi^* = \frac{\sum_m f_m j_m \varphi_m}{j} \quad (2.13.9)$$

Таким образом, эффективное значение термоэмиссионной работы выхода является статистическим средним значением φ_m , где в качестве статистического веса выступает плотность тока термоэмиссии с отдельных пятен катода. Это означает, что наибольший удельный вес имеют пятна с наименьшей работой выхода. Итак, измерения термоэмиссии с пятнистых поверхностей дают значение работы выхода, близкое к минимальной φ_m , имеющейся на данной поверхности, но меньшее, чем арифметическое среднее:

$$\varphi_{min} \leq \varphi^* \leq \bar{\varphi} \quad (2.13.10)$$

Величина получаемой эффективной работы выхода зависит от используемого метода измерения. Поэтому можно полагать, что методы контактной разности потенциалов дадут величину, отличающуюся от

получаемой при термоэмиссионных исследованиях. Рассмотрим, какая величина эффективной φ^* получается при использовании метода вибрирующего конденсатора.

Пусть эталонная пластина - катод - однородна с $\varphi = \varphi_k$, а анод имеет пятнистую поверхность с работой выхода пятен φ_m . Приложим внешнее поле V . Очевидно, что плотность поверхностного заряда на каждом пятне различна, поскольку она определяется истинной разностью потенциалов:

$$V_{ucm}^{(m)} = V + \Delta V_{kpn}^{(m)} = V + \frac{\varphi_m - \varphi_k}{e} \quad (2.13.11)$$

Заряд, находящийся на m -пятне, равен:

$$\Delta q_m = C_m V_{ucm}^{(m)} = C_m \left(V + \frac{\varphi_m - \varphi_k}{e} \right), \quad (2.13.12)$$

где C_m - емкость, приходящаяся на данное пятно. Учитывая, что емкость определяется только геометрией системы и пропорциональна площади, можно выразить C_m через величину емкости, приходящуюся на единичную площадь C_1 :

$$C_m = C_1 f_m \quad (2.13.13)$$

В итоге, полный заряд, приходящийся на 1 см^2 :

$$q = \sum_m \Delta q_m = C_1 \sum_m f_m \left(V + \frac{\varphi_m - \varphi_k}{e} \right) = C_1 \left(V + \frac{\sum_m f_m \varphi_m}{e} - \frac{\varphi_k}{e} \right). \quad (2.13.14)$$

Действуя таким же способом, что и в случае однородной поверхности, получим для тока во внешней цепи, появляющегося вследствие вибрации электрода:

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{dC}{dt} \left(V + \frac{\sum_m f_m \varphi_m}{e} - \frac{\varphi_k}{e} \right). \quad (2.13.15)$$

Из этого выражения следует, что эффективное значение работы выхода, определяемое таким способом, равно:

$$\bar{\varphi} = \sum_m f_m \varphi_m \quad (2.13.16)$$

Т.е. в этом случае определяется арифметически среднее по поверхности значение работы выхода.

Наконец, рассмотрим, что получается при измерении работы выхода пятнистой поверхности методом Андерсена. Пусть поверхность анода имеет участки двух типов с работой выхода φ_{min} и φ_{max} . Энергетическая схема, соответствующая такому эксперименту, приведена на рис.2.13.8. Чтобы избежать влияния поля пятен на вероятность входа электронов в участки с разной работой выхода, между катодом и анодом следует расположить сетку, находящуюся под большим положительным потенциалом. На рис.2.13.8-б приведена гипотетическая вольтамперная характеристика, соответствующая этому случаю. При больших положительных напряжениях все электроны без помех дойдут до анода. При уменьшении напряжения первым критическим значением является $V=V^{(1)}$, ниже этой разности потенциалов наиболее медленные электроны не могут преодолеть потенциальный барьер на участках, имеющих φ_{max} . Из энергетической схемы ясно, что это имеет место при:

$$V^{(1)} = \frac{\varphi_k - \varphi_{max}}{e}. \quad (2.13.17)$$

Следующей особой точкой является напряжение, при котором сравниваются потенциальные барьеры у анода и у пятен с минимальной работой выхода:

$$V^{(2)} = \frac{\varphi_{\min} - \varphi_k}{e} \quad (2.13.18)$$

Разность между этими напряжениями:

$$V^{(1)} - V^{(2)} = \frac{\varphi_{\max} - \varphi_{\min}}{e} \quad (2.13.19)$$

называют *контрастностью поверхности по отношению к работе выхода*.

На практике такие четко выраженные зависимости редкость. Значительно чаще наличие пятнистости приводит к расширению

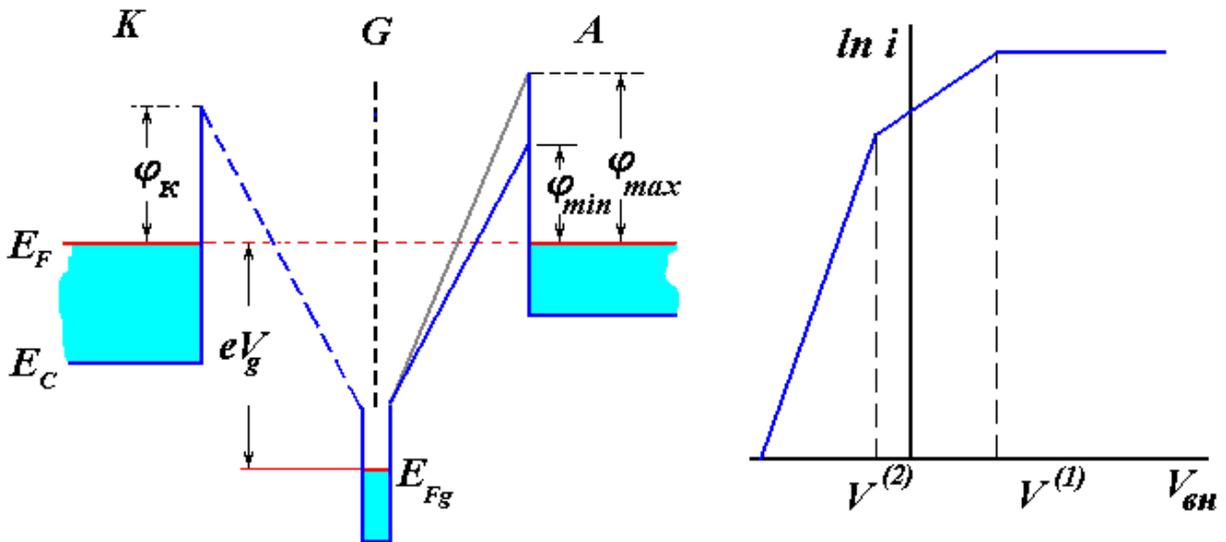


Рис.2.13.8. Энергетическая схема (а) и гипотетическая вольтамперная характеристика (б) в случае пятнистой поверхности анода.

вольтамперной характеристики, к замедленному изменению тока в области напряжений, близких к насыщению. Особенно часто это встречается при исследованиях адсорбционных явлений.

2.14. Термоэмиссионные катоды. Эффективные термокатоды

Имеется ряд устройств, в которых используются электронные пучки. Поэтому одной из важнейших задач является разработка источников

электронов как специального, так и широкого применения. В связи с этим предпринимались и предпринимаются в настоящее время значительные усилия по созданию эффективных эмиттеров, имеющих по возможности простую конструкцию, экономичных и компактных.

Большое разнообразие условий работы предъявляет и разнообразные требования к эмиттерам. Термокатоды можно охарактеризовать рядом параметров. Наиболее важными являются следующие.

- ***Плотность эмиссионного тока.*** От этой величины зависят минимально допустимые размеры катода, что, в свою очередь, определяет возможные размеры пучка электронов.

- ***Потребляемая мощность.*** Энергия, расходуемая на нагревание катода, определяет экономичность прибора. Кроме того, при большой плотности эмиссионных приборов серьезной проблемой является их охлаждение, поскольку большая часть энергии расходуется на нагревание элементов.

- ***Рабочая температура.*** Рабочей называют такую температуру, при которой с одной стороны может быть получена достаточная эмиссия электронов, а с другой стороны, которая обеспечивает длительный срок службы. Низкая температура является предпочтительной не только из соображений экономии энергии, но и поскольку температура определяет распределение электронов по энергиям.

- ***Стабильность тока.*** Величина характеризует флуктуации термоэмиссионного тока, которые могут быть как кратковременными, так и представлять собой постепенное изменение эмиссионных свойств катода.

- ***Время службы катода.*** Под этой величиной обычно понимают время, в течение которого эмиссионный ток уменьшается не более чем на некоторую заданную величину, определяемую в процентах (считается допустимым, например, 10%).

Эффективность катода можно охарактеризовать отношением величины эмиссионного тока к мощности, расходуемой на его нагревание. Эту величину измеряют в мкА/Вт. Под эффективными понимают катоды, обладающие невысокой рабочей температурой, способные эмитировать токи с высокой плотностью длительное время (десятки тысяч часов) без каких-либо изменений характеристик.

Термокато́ды работают в достаточно жестких условиях. Это высокая температура, поступление на поверхность частиц из остаточных газов. Нагрев близкорасположенных конструкционных деталей вызывает дополнительное газоотделение, в результате чего повышается локальное давление. Кроме того, электроны при движении от катода к аноду в большинстве случаев обладают энергией, достаточной для ионизации молекул остаточного газа, что приводит к ионной бомбардировке эмиттеров. Все указанные факторы вызывают изменения в составе поверхностного слоя катода, сопровождающиеся изменением работы выхода, т.е. эмиссионной способности, появлением шумов вследствие адсорбции и перемещения атомов вдоль поверхности, образованием дефектов. На срок службы оказывают влияние устойчивость состава поверхностной области катода по отношению к воздействию высоких анодных напряжений и протекающего тока, по отношению к адсорбции остаточных газов. Кроме того, на эмиссионной способности сказывается поверхностный рельеф, пористость катодов. Важной характеристикой катодов является однородность распределения эмиссии вдоль поверхности. Термоэмиссионный ток подчиняется уравнению Ричардсона (2.4.10), из которого следует, что плотность тока определяется величиной работы выхода. Как видно из построенных на основе этого уравнения зависимостей плотности тока от температуры, приведенных на рис.2.10.2, для практических целей желательно использовать материалы с малой работой выхода. Среди чистых материалов наименьшей величиной φ

Таблица 2.14.1. Работа выхода щелочных и щелочноземельных металлов

Щелочные металлы	ϕ , эВ	Щелочно-земельные металлы	ϕ , эВ
Li	2,38	Be	3,92
Na	2,35	Mg	3,64
K	2,22	Ca	2,8
Rb	2,16	Sr	2,35
Cs	1,81	Ba	2,49

обладают щелочные и щелочноземельные металлы, особенно Cs (см. таблицу 2.14.1). Однако атомы этих металлов имеют малую энергию когезии и, следовательно, обладают высокой упругостью пара. В частности, упругость паров Cs составляет 10^{-3} тор уже при комнатной температуре. Кроме того, они обладают

неудовлетворительными механическими свойствами и высокой реакционной способностью, стабильность их эмиссионных характеристик можно обеспечить только в сверхвысоком вакууме ($p < 10^{-7}$ тор).

Большинство чистых материалов, обладающих достаточной химической стабильностью и удовлетворительными механическими свойствами, имеют большую (> 4 эВ) работу выхода. Это приводит к необходимости использовать высокие рабочие температуры, что не только снижает экономичность катодного узла, но и приводит к довольно широкому энергетическому распределению эмитируемых электронов. Как следует из (2.8.16) средняя энергия термоэлектронов составляет $2kT$ и в интервале $T=1500 \div 2000$ К она равна $0,13 \div 0,17$ эВ. Все это объясняет, почему катоды из чистых металлов не находят широкого применения в промышленности.

Привлекательными материалами являются **гексабориды щелочноземельных и редкоземельных металлов**, демонстрирующие хорошие эмиссионные свойства. Преимуществом этих катодов является низкая величина работы выхода. В зависимости от кристаллографической ориентации поверхности она составляет 2,6-3,3 эВ, что значительно ниже

работы выхода чистых металлов. Но наиболее важным свойством этих материалов является возможность восстановления их эмиссионных характеристик после контакта с атмосферой простым прогревом. Они имеют низкую скорость испарения компонент. При рабочей температуре $\sim 1700-1800^{\circ}\text{C}$ она составляет $10^{-9}-10^{-11}$ г/см²/с. Существенным недостатком боридов являются их механические свойства. Они хрупки, невозможна сварка с металлами. Сложность изготовления из них катодов и трудности с монтажом катодных узлов серьезно ограничивают практическое применение этих соединений.

Отсутствие чистых материалов для катодов, пригодных для промышленного использования, побудило исследовать более сложные системы. Работы проводились по нескольким направлениям. Немаловажное место в этом отношении занимают работы по использованию в качестве эмиттеров пленочных систем.

2.14.1. Пленочные катоды

Одной из возможностей снижения φ является нанесение на поверхность электроположительного адсорбата. Работа выхода может быть понижена на электрон-вольты. Особенно большое снижение наблюдается при адсорбции щелочных, щелочноземельных и редкоземельных атомов. Причем, как уже отмечалось выше, в случае этих адсорбатов на концентрационной зависимости работы выхода наблюдается минимум, величина работы выхода в котором меньше, чем φ массивного адсорбата.

В качестве примера на рис.2.14.1 приведены зависимости изменения работы выхода и энергии десорбции от концентрации атомов La на грани (011) вольфрама и молибдена [22]. Как видно, энергия десорбции адсорбированных атомов значительно выше, чем энергия их испарения,

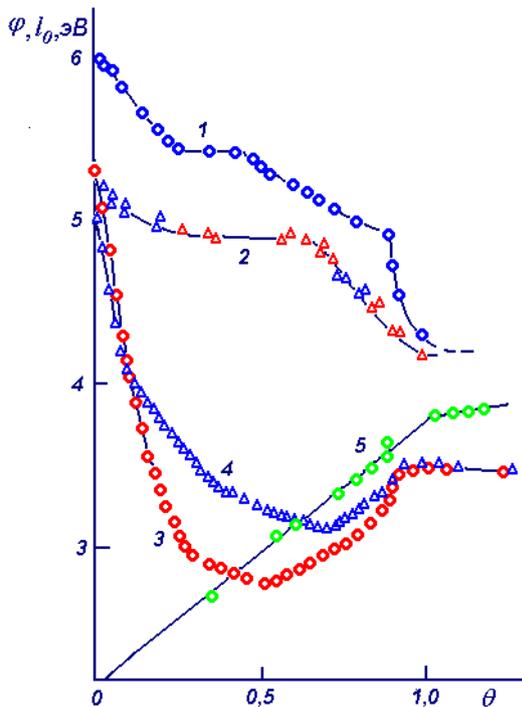


Рис.2.14.1. Зависимости изменения работы выхода ϕ (3,4) и энергии десорбции I_0 (1,2) от концентрации θ атомов La на грани (011) вольфрама (1,3) и молибдена (2,4). 5 – интенсивность оже пика лантана в относительных единицах [22].

которая соответствует величине, достигаемой при монослойном покрытии. И, тем не менее, вследствие небольшого количества адатомов даже незначительная их убыль приводит к существенному изменению работы выхода и, следовательно, к нестабильности эмиссионных свойств катода. Для сохранения рабочих характеристик требуется пополнение адатомов, которое может производиться как допылением из источника адсорбата, так и за счет диффузии, если нужные атомы растворены в объеме катода. Последний вариант предпочтительнее, так как не требует дополнительных элементов.

С этой точки зрения одним из наиболее подходящих является **торированный вольфрам**. Катодом служит таблетка или проволока, изготовленная из вольфрама, содержащего в качестве присадок оксид тория (около 0,5%). Предварительно катод должен быть активирован. Процедура заключается в следующем. Вначале проводят кратковременный отжиг проволоки при $T=2850$ К, в результате которого оксид восстанавливается до металлического тория. Последующий прогрев катода при температуре 2000-2100 К приводит к увеличению эмиссионного тока. Атомы тория диффундируют к поверхности, где образуется монослойное покрытие, понижающее работу выхода до 2,6 эВ. Недостатком является возможность десорбции атомов, как вследствие высокой рабочей

температуры, так и вследствие бомбардировки ионами. Кроме того, велика подвижность атомов тория вдоль поверхности, что приводит к шумам тока. Чтобы увеличить энергию связи атомов тория с поверхностью и, тем самым, уменьшить десорбируемый поток и увеличить срок службы, рекомендуют карбидизировать поверхность. Рабочая температура таких катодов находится в пределах $\sim 1700-1800^{\circ}\text{C}$. Скорость испарения материала сравнительно не велика и составляет приблизительно $1 \text{ мкм}/60 \text{ часов}$. В импульсном режиме можно получить плотность тока до $15 \text{ А}/\text{см}^2$.

Пленочные катоды не получили широкого распространения в промышленных приборах вследствие ограниченного срока службы и невысокой химической стойкости.

2.14.2. Оксидный катод

Большой интерес представляют окислы щелочных и особенно щелочноземельных металлов. В активированном состоянии они обладают меньшей работой выхода, чем чистые металлы, и, кроме того, оксиды значительно прочнее связаны с подложкой. На их основе был разработан

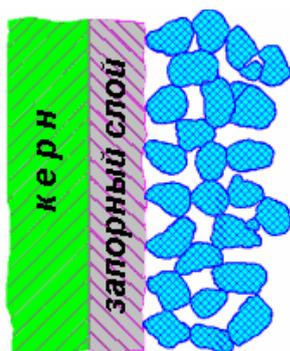


Рис.2.14.2. Слой оксидного катода является пористым. Величина пористости зависит от технологии. Между слоем и керном возможно возникновение запорного слоя [P1].

ряд составов, нашедших применение в промышленности. Выдающаяся роль среди них принадлежит оксиду бария. Использовать его в качестве эффективного катода предложил Венельт еще в 1904 г. С тех пор, вот уже более столетия, катоды на его основе широко используются в практической деятельности. Активно изучаются физико-химические процессы, определяющие рабочие свойства оксидных катодов. Однако, несмотря на

многолетнюю историю, на целый ряд вопросов пока нет удовлетворительного ответа.

Оксидные катоды представляют собой металлическую подложку (кери), на которую нанесен слой оксидов щелочноземельных металлов. Хорошо проявили себя катоды, изготовленные из смеси оксидов бария, стронция, кальция. Например, смесь, состоящая из 30% оксида Ва и 70% оксида Sr, имеет в 10 раз лучшую эмиссионную способность, чем чистый оксид бария. Для получения катодного слоя карбонат бария $BaCO_3$ с добавками карбонатов Sr и Ca ($SrCO_3$, $CaCO_3$) измельчают и приготавливают взвесь в органическом растворителе. Полученную суспензию наносят на подложку кисточкой или пульверизатором, можно также использовать электрофорез или даже просто протяжку через суспензию. При этом образуется слой карбоната толщиной порядка 20-100 мкм. Полученный таким образом катод обезгаживают в вакууме $\sim 10^{-6}$ тор, медленно повышая температуру. При этом вначале испаряются оставшиеся следы связывающего органического вещества (биндера), а при более высоких температурах происходит разложение карбонатов:



Кислород и частично CO десорбируются, оставшаяся часть CO при дальнейшем прогреве восстанавливает оксид бария:



Слой получается пористым, причем пористость зависит от конкретной технологии и меняется от 80 (рыхлые) до 20% (рис.2.14.2). Оксиды являются диэлектриками. Поэтому необходимо их активировать. Активация заключается в прогреве катода при $T=1275^{\circ}C$ при одновременном отборе термоэмиссионного тока. Происходит частичное восстановление ВаО, в результате появляются свободные атомы бария, выступающие в роли примеси. Механизмов, ответственных за восстановление, может быть несколько. Прежде всего, это термическая

диссоциация. Кроме того, восстановление возможно в результате электролиза, поскольку примерно 0,5% тока, протекающего через катод, имеет ионную природу. Наконец, в катоде остается большое количество углерода, реакция с которым молекул оксида также приводит к восстановлению оксидов до атомарного вида. Для облегчения процесса активации часто вводят присадки в виде атомов Si, Ti, Al, W или Mn. Недостаточно активированный катод обладает *p*-типом проводимости. В результате активации на поверхности появляется пленка атомов бария, а в объеме – доноры, которые перекомпенсируют акцепторы.

В качестве кернов используют пассивные материалы, например, чистые Ni или Pt. В случае химически активных подложек существует возможность образования запорного слоя, что может приводить к значительному падению напряжения поперек катодного слоя и увеличивает мощность, выделяющуюся при протекании тока. При работе катода эта прослойка возрастает. Важную роль играет и пористость катода. Прохождение тока через слой оксида приводит также к выделению джоулева тепла. Причем сопротивление возрастает по мере приближения к эмитирующей поверхности. За счет этого температура на поверхности оказывается выше, чем температура подложки, и она неоднородна вдоль поверхности. Последнее является одним из факторов, приводящих к неоднородности термоэмиссии.

Оксид является термодинамически неравновесной системой. Со временем его состав, структура, свойства изменяются. В частности, возрастает толщина запорного слоя на контакте оксида с керном, в результате испарения смесь из оксидов бария и стронция обогащается оксидом стронция, изменяется состав приповерхностных слоев вследствие диффузии и электролиза. Все это приводит к монотонному изменению эмиссионной способности катода.

Помимо этого в оксиде возможны и обратимые изменения при изменении режима его работы. После начала отбора термоэмиссионного тока иногда наблюдается уменьшение эмиссии – это так называемое отравление катода током. Величина понижения

эмиссионного тока может достигать 30-60%. Причем, если прекратить отбор тока, то после «отдыха» восстанавливается первоначальная эмиссионная способность. Возможен ряд причин, приводящих к отравлению катода. Замедленный спад, постоянная времени которого порядка секунды ($0.01-1$ с), связан с бомбардировкой анода электронами. Бомбардировка приводит к выделению кислорода, который, осаждаясь на катоде, вызывает увеличение работы выхода. В недостаточно

хорошем вакууме может наблюдаться также быстрое снижение эмиссии с постоянной времени порядка 10^{-5} с. Эффект можно обнаружить при импульсном отборе тока. Он, видимо, вызывается большим падением потенциала в катоде (до $100-200$ В), что приводит к заполнению поверхностных состояний и увеличению работы выхода.

У оксидных катодов наблюдается ярко выраженный аномальный эффект Шоттки – отклонение от прямолинейности зависимости $\ln i = f\sqrt{V}$ наблюдается вплоть до высоких значений напряженности электрического поля. Причинами его появления могут быть пятнистость поверхности,

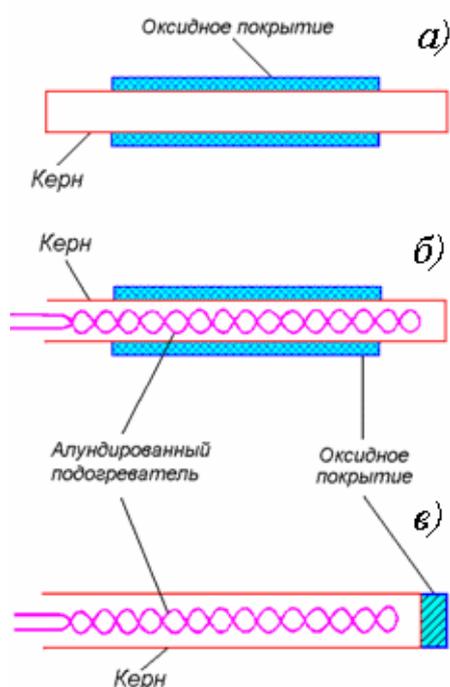


Рис.2.14.3.Конструкции оксидных катодов. а – прямонакальный катод, б – косвенный подогрев, эмиссия с боковых стенок, в – торцевой катод с косвенным подогревом.

неравномерность температуры вдоль катода из-за разогрева наружных слоев проходящим током, пористость слоев.

Конструктивно катоды могут различаться. Они могут быть прямого накала, когда в качестве керна используется проволока или трубка из никеля или вольфрама (рис.2.14.3а). Недостатком прямонакальных катодов является падение потенциала вдоль катода, а также наличие магнитного поля, создаваемого током накала, что сказывается на траектории движения электронов. Эти недостатки отсутствуют у катодов с косвенным накалом. Оксид наносится на боковую или торцевую поверхность трубки, а нагревателем служит спираль из вольфрама или сплава вольфрам-рений, размещаемые внутри трубки (рис.2.14.3б,в). Сплав является более предпочтительным вследствие его большей химической стойкости. Для изоляции спираль покрывают слоем алунда (Al_2O_3).

Нередко используются *полые катоды*. Они представляют собой полость, на поверхность которой наносится оксидное покрытие, а стенки нагреваются спиралью. Электроны, образующие газ в полости, выходят через отверстие. Тем самым удается уменьшить эмитирующую площадь катодного узла, которая лишь на немного превышает размеры отверстия за счет эмиссии с краев отверстия.

Недостатком оксидных покрытий является ограниченный запас рабочего вещества. В ходе эксплуатации барий испаряется, и этот процесс определяет срок службы катода. В связи с этим были предприняты большие усилия по разработке катодов, обладающих большим запасом вещества. Результатом явилось создание *диспенсерных* катодов: металлокапиллярных, металлопористых и импрегнированных.

Металлокапиллярные катоды

Конструкция металлокапиллярного катода, который называют L-катодом (по начальной букве фамилии одного из авторов его изобретения -

Lemmens), приведена на рис.2.14.4. Катод представляет собой резервуар, закрытый пробкой из пористого металла (обычно, вольфрама). Губка изготавливается спеканием металлического порошка. В резервуаре размещается карбонат бария или смесь карбонатов бария и стронция. При нагревании идет химическая реакция разложения. Выделяющийся газ откачивается через поры губки. После этого температуру поднимают, что приводит к появлению щелочноземельных металлов на внешней поверхности в результате диффузии по порам. L-катоды имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными

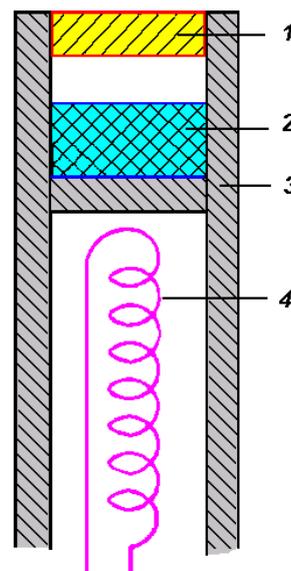


Рис.2.14.4.Металлокапиллярный катод. 1 – пробка из пористого материала, 2 – резервуар с рабочим веществом, 3 - корпус, 4 - подогреватель

оксидными катодами. Прежде всего, отсутствует запорный слой и связанное с ним падение напряжение поперек катода. Кроме того, они обладают большей механической прочностью, более устойчивы к ионной бомбардировке, у них меньше скорость испарения рабочего вещества. С другой стороны, они требуют большей мощности, поскольку имеют более высокую рабочую температуру. L-катоды значительно сложнее в изготовлении. Они также требуют существенно большего времени для их активации, поскольку откачка выделяющихся газов через пористую губку затруднена.

В последнее время появились диспенсерные катоды с контролируемой пористостью. В них капиллярный вольфрам заменяют на пленку, в которой пробивают лазером дырки диаметром 20-30 мкм [P5]

Прессованный или матричный катод, импрегнированный катод

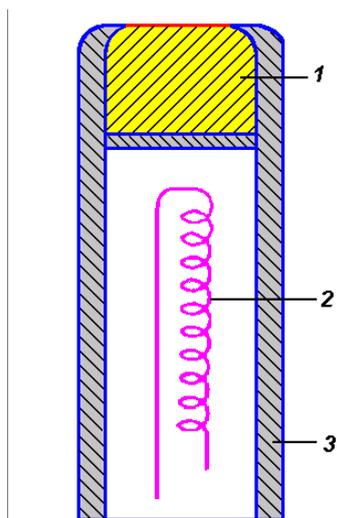


Рис.2.14.5. Матричный катод. 1 – губка с рабочим веществом, 2 - подогреватель, 3 - корпус

В отличие от металлокапиллярного катода матричные катоды не имеют отдельной камеры для активного вещества (рис.2.14.5). Оно находится в порах вольфрамовой или никелевой губки. Для этого смесь порошков губки и активного вещества спрессовывается и затем спекается в вакууме или атмосфере водорода. Чтобы снизить трудности, связанные с газоотделением, иногда используют алюминат бария, который при нагревании разлагается по схеме:



Спекание вольфрама с алюминатом является сложным процессом, поскольку алюминат – легкоплавкий материал. Технологическая операция по внедрению алюмината в вольфрамовую губку может быть осуществлена более простым способом. Вольфрамовую губку пропитывают медью. Это придает губке прочность, что позволяет провести механическую обработку для придания катоду нужной конфигурации. После этого в вакууме медь испаряют, а затем катод погружают в жидкий алюминат, который заполняет пустоты. Катоды, полученные по такой технологии, называют **импрегнированными**.

Эффективным оказалось покрытие поверхности атомами осмия [23]. Это так называемый «магический» катод. Его работа выхода на $0,2-0,3$ эВ ниже, чем у L -катода. Применение таких катодов сдерживает только повышенная токсичность оксида OsO_4 .

Разработанные к настоящему времени эффективные катоды различаются по предельной плотности тока, рабочей температуре, сроку

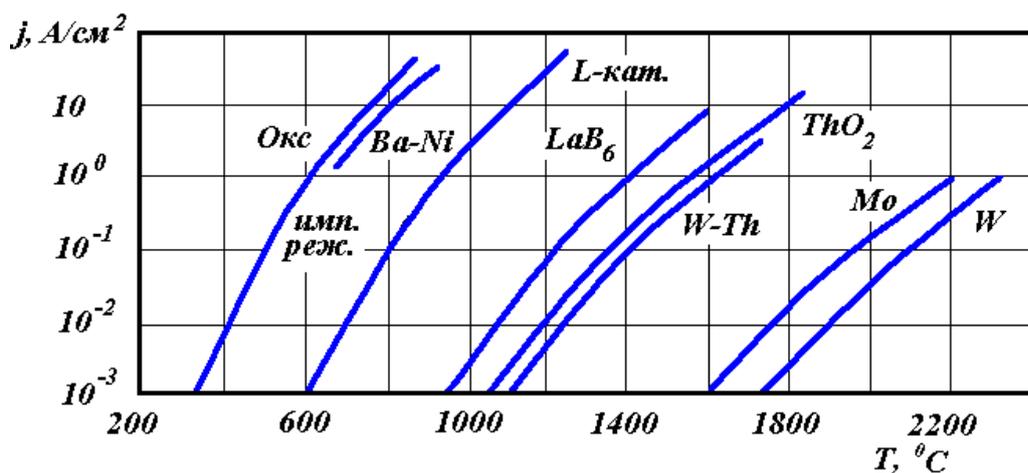


Рис.2.14.6.Зависимости плотности термоэмиссионного тока от температуры для некоторых эффективных катодов [24].

службы и ряду других параметров. Некоторое представление дает сравнение температурных зависимостей плотности тока для некоторых эффективных катодов, приведенных на рис.2.14.6 [24]. Выбор оптимального катода определяется требованиями, которые зависят от конкретного устройства.

2.14.3. Чистые металлы

Термоэмиссионные катоды широко применяются в исследовательских приборах. Требования к ним несколько отличаются от предъявляемых к катодам, используемым в промышленности. Обычно они работают в высоком вакууме и, следовательно, адсорбционные процессы и ионная бомбардировка оказывает меньшее воздействие на их характеристики. Кроме того, величина потребляемой мощности не играет решающей роли. Наиболее существенным требованием, предъявляемым к ним, является возможность восстановления свойств катода после его контакта с атмосферой. Вскрытие экспериментальной установки в процессе ее работы неизбежно. Поэтому использование эффективных катодов, которые на воздухе необратимо утрачивают полезные свойства,

Таблица 2.14.2. Работа выхода поликристаллических тугоплавких металлов, температура, необходимая для предотвращения адсорбции [25], температура T_3 , необходимая для получения плотности тока $j=3 \text{ A/cm}^2$, и скорость испарения материала при этой температуре [24].

Металл	ϕ , эВ	T_p , К	T_3 , К	Скорость испарения при T_3 ($\text{мг/см}^2 \cdot \text{с}$)
Nb	4.02 ± 0.05	1500	2560	0,42
Mo	4.39 ± 0.04	1960	2580	14,0
Ta	4.28 ± 0.05	1800	2585	0,043
W	4.54 ± 0.06	1950	2780	0,043
Re	4.96 ± 0.04	1740	2590	<0,043

снижает вероятность напыления чужеродных частиц на образец, который обычно находится в зоне прямой видимости катода. В этом отношении они выгодно отличаются от эффективных катодов, в состав которых входят щелочные или щелочноземельные атомы, имеющие низкую температуру испарения.

В табл.2.14.2 приведены величины работы выхода наиболее часто используемых металлов, а также температур, выше которых можно считать поверхность катода свободной от адсорбированных газов при давлении в приборе 10^{-7} тор [25].

Конечно, желательно использовать материалы с наименьшей работой выхода. Это связано с возможностью получения нужного тока при меньшей температуре, следовательно, с меньшим разбросом электронов по энергии. Наименьшую ϕ среди тугоплавких металлов имеют Ta и Nb, однако они же и наиболее подвержены воздействию кислорода. Помимо

оказывается не рациональным, поскольку требуют замены.

Предпочитают использовать проволоки из тугоплавких металлов. В этом случае достаточно высокотемпературного прогрева для полного восстановления эмиссионной способности катода. Кроме того, тугоплавкие катоды обладают высокой энергией испарения. Это

изменения работы выхода при адсорбции кислорода происходит образование оксидов. Процесс идет особенно интенсивно при контакте с атмосферой. Оксиды имеют невысокую температуру испарения. В результате происходит утоньшение проволок, что требует изменения режима питания катода, поскольку с уменьшением эффективной площади эмиссии приходится увеличивать температуру для получения прежнего значения тока. Ужесточение температурного режима сокращает срок службы. Поэтому, несмотря на высокую работу выхода наиболее предпочтительным является рений. Он химически наиболее стабилен по отношению к кислороду и обладает хорошими механическими свойствами (не охрупчивается после прогрева в отличие от вольфрама). Это обеспечивает продолжительное время жизни катода и удобство при манипуляциях с элементами приборов. Существенной величиной является и скорость испарения атомов металла при рабочей температуре. Из данных, приведенных в табл.2.14.2, видно, что рений и по этому параметру является наилучшим среди тугоплавких металлов.

Рекомендуемая литература

P1. Л.Н.Добрецов, М.В.Гомоюнова “Эмиссионная электроника”. Изд-во “Наука”, М., 1966.

P2. К.Херринг, М.Никольс “Термоэлектронная эмиссия”. ИЛ, М., 1950.

P3. А.Модинос “Авто-, термо- и вторично-эмиссионная спектроскопия”. Изд-во “Наука”, М., 1990.

P4. Н.А.Капцов «Электроника». Изд-во ГИТТЛ, М., 1956.

P5. Sh. Yamamoto // Fundamental physics of vacuum electron sources.// Rep. Prog. Phys. 69 181–232 (2006)

P6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц «Квантовая механика. Нерелятивистская теория» ГИФМЛ. 1963.

Цитированная литература

1. P.R.Schwoebel, I.Brodie // Surface-science aspects of vacuum microelectronics // J. Vac. Sci. Technol., v.**B 13**, p.1391 (1995).

2. J.T. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt // Low-temperature manipulation of Ag atoms and clusters on a Ag(110) surface // Appl. Phys., v.**A 66**, p.S675–S678 (1998)

3. В.Г.Левич “Введение в статистическую физику”, ГИТТЛ, Москва, 1954, 528 с.

4. J.A.Appelbaum, D.R.Hamann // Variational calculation of the image potential near a metal surface.// Phys. Rev. **B 6**, p.1122 (1972).

5. H.J.Juretschke // Electronic properties of metal surfaces // In “The surface chemistry of metals and semiconductors” Ed.H.C.Gatos, p.38, 1960.

6. Н.Марч, У.Янг, С.Сампантхар «Проблемы многих тел в квантовой механике». Изд-во «Мир». М., 1969.

7. B. Krahl-Urban, Buttiker M., Landauer R. // Dipole moments associated with edge atoms; a comparative study on stepped *Pt*, *Au* and *W* surfaces // Surface Sci., 1977, v.68, N 1, p.39-46.

8. B. Krahl-Urban, E.A.Niekish, H.Wagner // Work function of stepped tungsten single crystal surfaces. // Surface Sci., v.64, N 1, p.52 (1977).

9. Sh.Nakanishi, M.Kanno, T.Horiguchi // Work Function Study of Fe Adsorption on Fe (001) and (110) // Japan J.Appl.Phys., 21, N 7, p.L419 (1982).

10. K.Besocke, H.Wagner // Adsorption of *W* on *W(110)*: work-function reduction and island formation.// Phys. Rev., B 8, p.4597-4600 (1973).

11. K.Besocke, H.Wagner // Adsorption of tungsten on stepped tungsten surfaces studied by work function measurement.// Surface Sci., 1975, v. 53, p.351.

12. E.W.Plammer, T.N.Rhodin // Atomic perfection and field emission from tungsten.// Appl.Phys.Lett., 11, 164 (1967).

13. R.Smoluchowski // Anisotropy of the electron work function of metals // Phys.Rev. 60, p.661-674 (1941).

14. P.A. Redhead // The birth of electronics: Thermionic emission and vacuum.// J. Vac. Sci. Technol., A 16, p.1394 (1998)

15. Stafford D.E., Weber A.H. // Photoelectric and thermionic Schottky deviations for tungsten single crystals // J.Appl.Phys., v. 34, p.2667, (1963).

16. A.R.Hutson // Velocity analysis of thermionic emission from single-crystal tungsten // Phys. Rev. 98, 889 (1955).

17. И.С.Градштейн, И.М.Рыжик “Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений”, ГИФМЛ, М., 1963;

18. А.П.Прудников, Ю.А.Брычков, О.И.Маричев “Интегралы и ряды”, Наука, ФМЛ. М.,1984

19. В.С.Фоменко “Эмиссионные свойства материалов”. Изд-во “Наукова Думка”, Киев, 1981.

20. Л.Иванов “Электрические источники света”, Гостехиздат, М.-Л., 1955

21. P.Nordlander, J.C.Tully // Energy shifts and broadening of atomic levels near metal surfaces. // Phys. Rev. **B42**, 5564 (1990).

22. A.G.Naumovets // Phase transitions in two dimensions. // Contemporary Phys., **30**, 187 (1989).

23. Y.Li, H.Zhang, P.Liu, M.Zhang //A new dispenser cathode with dual-layer.// Appl.Surface Sci. **251**, 126–129 (2005).

24. Н.Д.Моргулис // Современные термоэлектронные катоды.// УФН, **53**, 501 (1954).

25. H.Kawano, T.Takahashi, Y.Tagashira, H.Mine, M.Moriyama // Work function of refractory metals and its dependence upon working conditions. // Appl. Surface Sci., **146**, 105 (1999).