

Предельная электронная активность цезия в сплавах на основе калия

© Б.Б. Алчагиров

Кабардино-Балкарский государственный университет,
Нальчик, Россия
E-mail:alchg@kbsu.ru

(Поступило в Редакцию 25 мая 2000 г.)

Впервые фотоэлектрическим методом Фаулера изучены температурные и концентрационные зависимости работы выхода электрона сплавов цезия на основе калия. В отличие от существующего в литературе мнения, основанного на экстраполированной к чистому калию изотермы работы выхода электрона системы калий–цезий, на основе полученных в работе новых данных делается принципиальный вывод о значительно большей (в 6 раз) предельной электронной активности цезия в сплавах с калием.

Изучение работы выхода электрона (РВЭ) и ее температурного коэффициента (ТК) щелочных металлов и сплавов имеет важное значение для развития теории фотоэмиссии, практики создания эффективных источников заряженных частиц, новых энергоемких химических источников тока и т.д. [1,2]. Анализ литературы показывает, что температурные и концентрационные зависимости РВЭ щелочных металлов и их сплавов изучены слабо [3–6]. В частности, эмиссионные свойства системы К–Cs исследованы только в одной работе [7], в которой впервые была построена изотерма работы выхода электрона по результатам измерения фотоэмиссионных токов одиннадцати сплавов при двух фиксированных температурах $+25$ и -90°C (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что из-за концентрационной неравномерности распределения вдоль оси составов изготовленных в работе [7] сплавов практически остались неизученными РВЭ сплавов в наиболее интересной области составов, примыкающих к чистым компонентам системы К–Cs. В частности, в интервале составов от чистого К до сплавов с содержанием 26 ат. % Cs в К эмиссионные свойства изучены лишь для одного сплава. Таким образом, изотерма РВЭ, полученная в [7] в указанной области составов, является экстраполяционной. Между тем, на наш взгляд, в этой области составов и следовало проводить наиболее детальные измерения РВЭ

в зависимости от температуры и концентрации цезия, так как, исходя из имеющихся критериев поверхностной активности компонентов в сплавах [8], именно здесь можно было ожидать наиболее интенсивных изменений характера изотермы РВЭ. Исходя из этого, в данной работе поставлена и решена задача более детального изучения температурных и концентрационных зависимостей работы выхода электрона калия с добавками цезия. Как и в [7], для ее решения нами использован фотоэлектрический метод изотермических кривых Фаулера, позволяющий определять РВЭ с погрешностью, не превышающей 1% [4]. Исследуемые сплавы готовились из чистых металлов, в которых содержание основного элемента составляло не менее 99.99% К (основная примесь — 0.008% Na) и 99.99% Cs (основные примеси — 0.002% Na, 0.003% К и 0.002% Rb).

Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} Pa), который создавался в цельнопаяной измерительной ячейке [9], специально разработанной для изучения работы выхода электрона жидкометаллических растворов щелочных металлов. Методика приготовления сплавов и измерений РВЭ описана в [10].

В отличие от [7], в которой РВЭ определялась лишь при двух фиксированных температурах, измерение РВЭ нами проводилось через каждые 2–3 градуса в интервале от 20 до 100°C . Более того, в температурной области двухфазного состояния исследуемых сплавов РВЭ определялась через один градус с одновременным увеличением в несколько раз временных выдержек образцов, чтобы гарантировать полное завершение возможных структурных превращений и установления термодинамического равновесия.

Полученные температурные зависимости РВЭ чистого калия и его девяти сплавов с цезием свидетельствуют о линейном характере политерм РВЭ во всем изученном интервале температур (рис. 2). За исключением чистого калия, у которого ТК работы выхода отрицателен $d\varphi/dT < 0$, ТК РВЭ изученных сплавов оказались положительными (рис. 3). Как видно, наблюдается определенная закономерность в ряде значений ТК РВЭ $d\varphi/dT$ сплавов в зависимости от повышения содержания

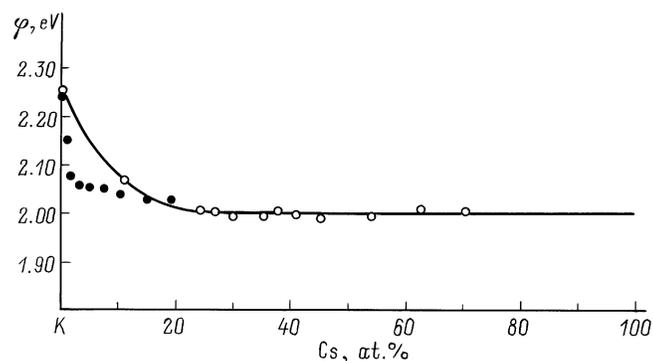


Рис. 1. Изотерма работы выхода электрона сплавов системы калий–цезий при 25°C . \circ — наши данные, \bullet — данные [7].

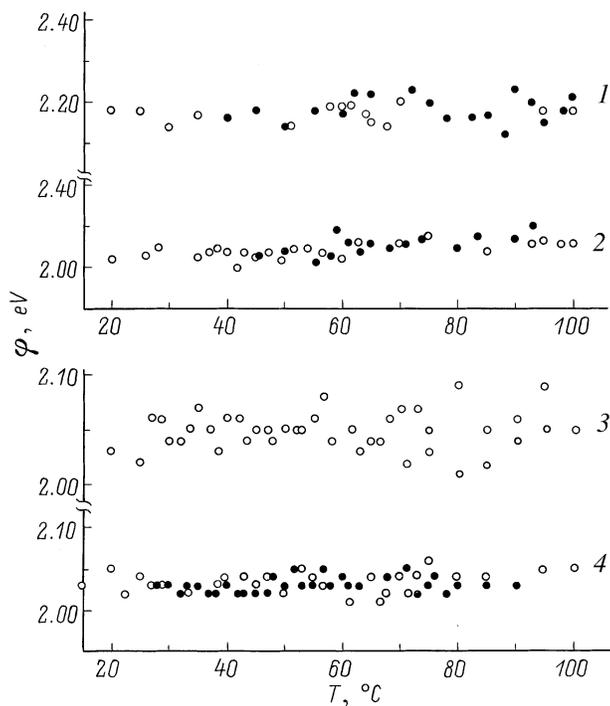


Рис. 2. Температурная зависимость работы выхода электрона некоторых сплавов цезия на основе калия: 1 — 0.66, 2 — 2.37, 3 — 9.77, 4 — 17.56 at. %Cs в К. Светлые кружки — при повышении температуры, темные — при понижении температуры.

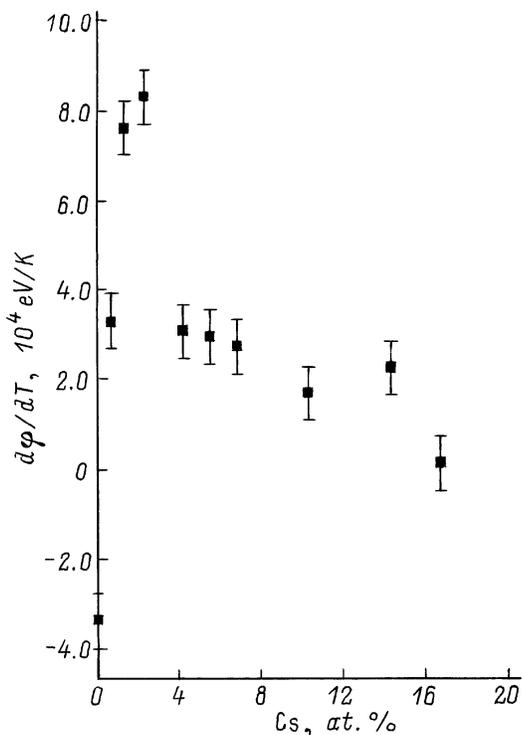


Рис. 3. Концентрационная зависимость температурных коэффициентов работы выхода электрона сплавов цезия на основе калия.

цезия в калии: вначале резкое, почти на порядок, повышение значений величины $d\varphi/dT$ после первых добавок Cs к чистому К и последующее плавное уменьшение ТК РВЭ почти до нулевых значений. Заметим, что отрицательное значение температурного коэффициента РВЭ чистого калия $d\varphi/dT = -3.50 \cdot 10^{-4}$ eV/K, полученное в данной работе, согласуется с выводами теории [11,12] и подтверждает ранее полученное нами значение ТК РВЭ калия [13].

Согласно теории, величина ТК РВЭ чистых металлов определяется многими факторами: тепловым расширением их при повышении температуры и ослаблением межчастичных связей, изменением дипольного электрического момента двойного слоя поверхности и т.д. Расчеты и оценки соответствующих каждому из них вкладов в значение $d\varphi/dT$ дают отличающиеся на порядок величины с противоположными знаками. Но в совокупности все они вместе дают для чистых металлов достаточно малую по абсолютной величине ТК РВЭ порядка $d\varphi/dT \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ eV/K [11,12,14].

Положительные значения температурных коэффициентов РВЭ сплавов калия с небольшими добавками цезия, полученные нами, по-видимому, главным образом обусловлены интенсивным протеканием адсорбционных процессов на поверхности сплавов и можно объяснить следующим образом. С повышением температуры сплавов доминирующую роль в поведении работы выхода электрона сплавов калий-цезий одновременно играют две основные тенденции: с одной стороны, понижение величины РВЭ вследствие ослабления межчастичных связей, т.е. как и у чистых компонентов, и, с другой, постепенное повышение значений РВЭ сплавов по мере десорбции с поверхности сплава поверхностно-активного компонента (цезия), РВЭ которого меньше, чем у калия. Факт концентрирования цезия в поверхностных слоях сплавов К-Cs наглядно продемонстрирован в работе [15] (рис. 4). В зависимости от температуры и соотношения компонентов в сплавах отмеченные конкурирующие факторы и определяют наблюдаемые на опыте значения ТК РВЭ. Отметим, что подобные явления имеют место и при изучении температурных зависимостей поверхностной энергии и натяжения металлических сплавов с участием поверхностно-активных компонентов в концентрационной области малых добавок последних к металлу-растворителю [16].

На основе полученных данных о температурных зависимостях РВЭ сплавов построены изотермы выхода электрона сплавов калия с добавками цезия. Для температуры 25°C одна из изотерм $\varphi(x)$ графически представлена на рис. 1. Из наших данных следует, что уже небольшие (1.5–2 at. %Cs) добавки цезия к калию приводят к быстрому уменьшению РВЭ металла-растворителя, а последующие добавки (до 20 at. %Cs в К) практически не изменяют характер концентрационной зависимости РВЭ растворов. Таким образом, из результатов наших измерений $\varphi(x)$ сплавов калия с небольшими добавками цезия следует, что уменьшение величины РВЭ сплавов с

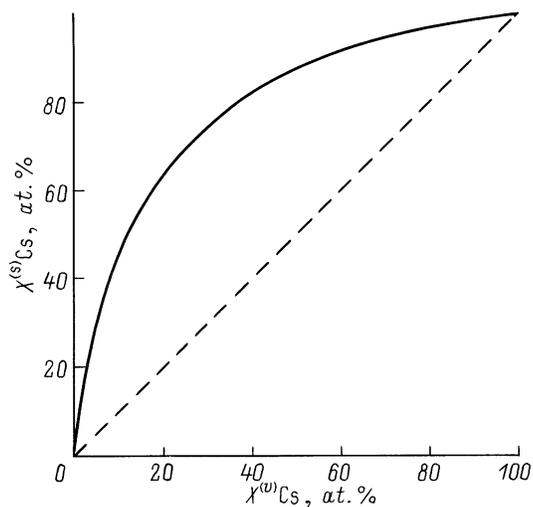


Рис. 4. Сегрегация цезия в растворах бинарной системы калий–цезий: концентрация цезия в поверхностном слое раствора (сплошная кривая) в зависимости от его содержания в объемной фазе (штриховая).

повышением содержания цезия в калии достигается уже при добавках 1.5–2 at. % Cs в K. В этом принципиальное отличие результатов данной работы от ранее полученных в [7] данных, согласно которым концентрационный интервал понижения РВЭ сплавов заканчивается лишь при содержании 20–25 at. % Cs в калии.

Следует отметить, что результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости РВЭ системы K–Cs, выполненные Богдановым и Войцеховским в рамках метода функционала электронной плотности, также свидетельствуют о высокой поверхностной активности цезия в сплавах с калием, особенно в области малых содержаний Cs в калии [15].

Оценка величины предельной электронной активности χ^0 цезия

$$\chi^0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

(χ^0 — величина, характеризующая изменение работы выхода электрона φ сплавов с изменением концентрации x поверхностно-активной компоненты при предельно малых значениях x) по нашим данным $\varphi(x)$ показывает, что она в 6 раз превышает величину χ^0 цезия, рассчитанную по изотерме РВЭ, полученной в работе [7].

Таким образом, в отличие от существовавшего в литературе мнения, что добавки цезия к калию понижают РВЭ сплавов до значения чистого цезия лишь по достижении содержания в калии 20–25 at. % Cs, наши новые, более детальные измерения РВЭ в концентрационной области сплавов, прилегающей к чистому калию, показали, что указанный концентрационный интервал на один порядок меньше, а поверхностная активность цезия в сплавах с калием почти в 6 раз превышает таковую по данным о $\varphi(x)$ системы калий–цезий, полученным ранее в [7].

Список литературы

- [1] Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
- [2] Петрин Б.К. // Итоги науки и техники. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 8. 134 с.
- [3] Ривьера Х. // Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 193–316.
- [4] Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1989. Т. 79. С. 76–146.
- [5] Hözl J., Schulte F.K. // Work Function of Metals (Springer Tracts in Modern 85) / Ed. G. Höhler, E.A. Nickish. Berlin: Springer, 1979.
- [6] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 320 с.
- [7] Malov Iu., Shebzuhov M.D., Lazarev V.B. // Surf. Sci. 1974. Vol. 44. С. 21–27.
- [8] Шебзухов А.А. // Поверхность. 1983. № 8. С. 13–22.
- [9] Алчагиров Б.Б. А.С. № 20086659. БИ. 1994. № 4.
- [10] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 9. С. 1892–1895.
- [11] Kiejna A. // Surf. Sci. 1986. Т. 178. С. 349–358.
- [12] Погосов В.В., Храпак А.Г. // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1231–1233.
- [13] Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Хоконов Х.Б. // ДАН СССР. 1992. Т. 326. № 1. С. 121–126.
- [14] Херринг К., Никольс М. Термоэлектронная эмиссия. М.: ИИЛ, 1950. 114 с.
- [15] Bogdanov H., Wojciechowski K.F. // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 1310–1315.
- [16] Алчагиров Б.Б. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ РАН, 1991. Т. 89, 90. 180 с.